

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η χρήση των πολυμερών πηλών ως υλικό κατασκευής σύγχρονων έργων τέχνης: Αναλυτικός χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων.

ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΣΙΜΙΓΔΑΛΑ ΓΑΒΡΙΕΛΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΦΑΚΟΡΕΛΛΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ & ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Πτυχιακή Εργασία

Τίτλος εργασίας: Η χρήση των πολυμερών πηλών ως υλικό κατασκευής σύγχρονων έργων τέχνης: Αναλυτικός χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων.

Συγγραφέας: Σιμιγδαλά Γεωργία Γαβριέλα

ΑΜ: 18676079

Επιβλέπων: Γεώργιος Φακορέλλης

Αθήνα, Ιούλιος 2022



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF APPLIED ARTS AND CULTURE
DEPARTMENT OF CONSERVATION OF ANTIQUITIES AND
WORKS OF ART

Diploma Thesis

Title: The use of polymer clays as modern art materials. Detailed characterization and study of their properties.

Author: Simigdala Gabriela

AM: 18676079

Supervisor: Yorgos Facorellis

Athens, July 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ & ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Τίτλος εργασίας: Η χρήση των πολυμερών πηλών ως υλικό κατασκευής σύγχρονων έργων τέχνης: Αναλυτικός χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων.

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

Α/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΦΑΚΟΡΕΛΛΗΣ	ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ	
2	ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ ΜΠΟΓΙΑΤΖΗΣ	ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ	
3	ΕΛΕΝΗ ΤΖΙΑΜΟΥΡΑΝΗ	Ε.ΔΙ.Π.	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη **Σιμιγδαλά Γεωργία Γαβριέλα** του **Στυλιανού**, με αριθμό μητρώου **18676079** φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής **Εφαρμοσμένων Τεχνών & Πολιτισμού** του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

**Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι 28 Φεβρουαρίου 2023 και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή*

Η Δηλούσα
Σιμιγδαλά Γεωργία Γαβριέλα



*** Ονοματεπώνυμο /Ιδιότητα**
(Υπογραφή)

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα

Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον κ.Γεώργιο Φακορέλλη που με ενθάρρυνε να παντρέψω την προηγούμενη 8ετή καριέρα μου ως καλλιτέχνης και έμπορος πολυμερούς πηλού με την τωρινή μου ως συντηρήτρια έργων τέχνης. Χωρίς την καίρια συνδρομή του η παρούσα έρευνα δε θα είχε πραγματοποιηθεί ποτέ.

Είμαι ευγνώμων επίσης στον κ. Καραμπότσο, που αφιέρωσε μέρες από τον πολύτιμο του χρόνο για να με βοηθήσει στη μελέτη των δειγμάτων με SEM/EDS και μάλιστα με περίσσεια υπομονή, καλοσύνη και ενθουσιασμό. Οφείλω το πειραματικό μέρος της εργασίας στις καίριες παρατηρήσεις του και τη μακρόχρονη εμπειρία του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Tony Aquino, δημιουργό του κατο polyclay, που μοιράστηκε γενναιόδωρα τις γνώσεις του, προτείνοντάς μου σχετική βιβλιογραφία, πρακτικές πληροφορίες αλλά και ανέκδοτες, διασκεδαστικές ιστορίες του τι σημαίνει να φτιάχνεις έναν πολυμερή πηλό από το μηδέν. Tony η διερευνητική σου διάθεση και η ευφυία σου επηρέασε χιλιάδες ανθρώπους σε όλο τον κόσμο και άλλαξε τη ζωή ενός κοριτσιού στην Ελλάδα, στην άλλη άκρη του κόσμου, πριν μια δεκαετία. Έχεις τον αιώνιο θαυμασμό και την ευγνωμοσύνη μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τις δασκάλες μου, που με μύησαν στην τέχνη του πολυμερούς πηλού ανοίγοντας νέους δρόμους: τη Jana Roberts Benzon, τη Judy Belcher, τη Sue Heaser, την Lindly Haunani, τη Sarah Shriver, τη Julie Picarello, την Ana Belchi, τη Sylvie Peraud, τη Bettina Welker, τη Sandra McCaw, τη Bonnie Bishoff, την Alev Gozonar, την Kathleen Dustin, τη Melanie West, τη Melanie Muir, τη Sage Bray, τη Cynthia Tinapple και αμέτρητες άλλες, αλλά κυρίως και πάνω από όλα, τη Donna Kato. Donna είμαστε όλες παιδιά σου.

Το Τμήμα Συντήρησης Έργων Τέχνης και Αρχαιοτήτων υπήρξε το σπίτι μου για 4 έτη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Σαμπατάκο, την κα Πούρνου, τον κ. Μαστροθεόδωρο, τον κ. Καραμπίνη, την κα. Χατζηδάκη και τον κ. Τζανουλίνο που μου μετέδωσαν την αγάπη τους για το αντικείμενο της συντήρησης. κ. Μπογιατζή χάρη σε εσάς η χημεία μετατράπηκε στην καινούρια μου αγαπημένη θετική επιστήμη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καλύτερο μου φίλο Σταύρο, που μου προσέφερε στέγη και τροφή τον καιρό της πανδημίας, που διάβασε και ξαναδιάβασε τα κείμενά μου, είχε την αντοχή να με βοηθήσει ξανά και ξανά στις διορθώσεις, δεν γκρίνιαξε ούτε μία από τις πολλές νύχτες που τον κράτησα ξάγρυπνο γράφοντας (συμπεριλαμβανομένης της αποψινής) και μου προσέφερε πάντα ψυχική ηρεμία σε κάθε τρικυμία. Δεν ξέρω τι έκανα για να σε αξίζω, αλλά σε ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου.

Αθήνα, 28/6/2022

Ευχαριστίες	5
Πίνακας Περιεχομένων	6
Περίληψη	8
Abstract	9
Εισαγωγή	10
1. Θεωρητικό μέρος	13
1.1. Σκοπός και στόχοι της εργασίας	13
1.2. Ορισμοί βασικών εννοιών	14
1.2.1. Φυσικά και συνθετικά πολυμερή (πλαστικά)	14
1.2.2. Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά, ιδιότητες	15
1.3. PVC	18
1.3.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά του PVC	18
1.3.2. PVC: Ιστορική ανασκόπηση	21
1.3.3. Πρώτες ύλες, μέθοδοι παραγωγής και είδη PVC	29
1.3.4. Πολυμερισμός VCM, τρόποι παραγωγής PVC	33
1.3.4. Δράση πλαστικοποιητή	46
1.4. Πολυμερής πηλός	50
1.4.1. Τι είναι και τι περιέχει ο πολυμερής πηλός	50
1.4.2. Έργα τέχνης από πολυμερή πηλό	53
1.4.3. Χρονολόγιο εξέλιξης της τέχνης του πολυμερούς πηλού	59
1.4.4. Πατέντες	67
1.4.5. Πολυμερής πηλός και φθαλικοί πλαστικοποιητές	85
1.4.6. Βιομηχανική παραγωγή πολυμερούς πηλού	91
2. Πειραματικό Μέρος	93
2.1. Σκοπός και στόχοι της έρευνας	93
2.2. Μέθοδοι και υλικά	94
2.3. Προετοιμασία δειγμάτων	95
2.4. Αποτελέσματα, συζήτηση, συμπεράσματα	99
2.4.1. Cernit White, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 1)	99
2.4.2. Cosclay, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 2)	100
2.4.3. Kato Polyclay white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 4)	101
2.4.4. Sculprey premo white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 8)	102
2.4.5. Sculprey original white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 10)	103
2.4.6. Fimo soft white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 9)	104
2.4.7. Sculprey Ultralight, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 11)	105

2.4.8. Premo white translucent, διαφανής πολυβινυλικός πηλός (δείγμα 3)	106
2.4.9. Kato polyclay translucent, διαφανής πολυβινυλικός πηλός (δείγμα 5).....	107
2.4.10. Wepam incolore, πηλός που σκληραίνει στον αέρα διαφανής (δείγμα 6).....	108
2.4.11. Milliput, εποξικός πηλός (δείγμα 7)	109
2.4. 12. Γενικά συμπεράσματα	110
Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	113
Βιβλιογραφία.....	114
Βιβλία	114
Άρθρα	115
Σύνδεσμοι	118
Εικόνες	121
Πίνακες	123

Η παρούσα εργασία επιχειρηθεί να θέσει τα θεμέλια για έναν καινούριο ερευνητικό κλάδο, αυτό της μελέτης των βινυλικών συνθετικών υλικών (γνωστών ως πολυμερείς πηλοί) για τη δημιουργία έργων τέχνης. Η εργασία υπάγεται στον γενικότερο κλάδο της συντήρησης έργων τέχνης από πλαστικό και συγκεκριμένα από PVC. Απευθύνεται σε συντηρητές, ιστορικούς τέχνης, καλλιτέχνες του μέσου και δυνητικούς παραγωγούς πολυμερών πηλών. Το θεωρητικό μέρος χωρίζεται σε τρία μέρη. Το πρώτο αφορά βασικές έννοιες της χημείας πολυμερών (φυσικά και συνθετικά μακρομόρια, πολυμερή, θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά πλαστικά). Το δεύτερο αφορά το PVC και περιλαμβάνει αναλυτική βιβλιογραφική ανασκόπηση της ιστορίας του PVC, της προέλευσης των πρώτων υλών, της διαδικασίας παραγωγής και των μεθόδων πολυμερισμού. Το τρίτο μέρος αφορά τον πολυμερή πηλό και περιλαμβάνει ιστορική ανασκόπηση αξιοποιώντας προφορικές και βιβλιογραφικές πηγές, παρουσίαση πρωτοπόρων καλλιτεχνών και του έργου τους, ανάλυση πατεντών από το 1956 ως το 2022, ζητήματα τοξικότητας και περιγραφή του τρόπου παραγωγής. Τέλος στο πειραματικό μέρος επιχειρείται μορφολογική και στοιχειακή ανάλυση 11 συνθετικών μέσων γλυπτικής με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία (SEM/EDS).

Λέξεις κλειδιά: συντήρηση πλαστικών, PVC, πολυβινυλοχλωρίδιο, ιστορία του PVC, μέθοδοι πολυμερισμού PVC, πολυβινυλικά πολυμερή, πολυμερής πηλός, πολυμερικός πηλός, πολυβινυλικός πηλός, έργα τέχνης από πλαστικό, συνθετικά υλικά γλυπτικής, συνθετικός πηλός, Kato Polyclay, FIMO, Polyform Sculpture, Cernit, σύγχρονα έργα τέχνης

The present work attempts to lay the foundations of a new research field, that of the study of synthetic vinyl materials (known as polymer clays) for the creation of works of art. The work belongs to the domain of conservation of works of art from plastic materials and specifically from PVC. It is intended for conservators, art historians, artists and potentially polymer clay manufacturers. The theoretical part is divided into three sections. The first section includes basic concepts of polymer chemistry (natural and synthetic macromolecules, polymers, thermoset and thermoplastic plastics). The second section deals with PVC and includes a detailed bibliographic review of the history of PVC, the origin of raw materials, the production process and its polymerization techniques. The third section concerns polymer clay and includes a historical review utilizing oral and bibliographic sources, a presentation of pioneering artists and their work, a patent analysis from 1956 to 2022, toxicity issues and a description of the production method. Finally, the experimental part consists of a morphological and elemental analysis with electronic microscopy (SEM / EDS) of 11 synthetic sculpting materials, currently available on the market.

Keywords: conservation of plastics, PVC, polyvinyl chloride, evolution of PVC, history of PVC, PVC polymerization techniques, E-PVC, S-PVC, MS-PVC, polyvinyl polymer, polymer clay, works of art from plastic materials, synthetic sculpting materials, synthetic clay, polyvinyl clay, polyvinyl modelling compound, PVC modelling compound, Kato Polyclay, FIMO, Polyform Sculpey, Cernit, Cosclay, Premo, polymer clay patents, polymer clays chemical analysis, modern works of art, conservation of plastics

Σήμερα παράγονται περίπου 50 διαφορετικά πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται σε 60.000 διαφορετικούς τύπους πλαστικών. Η ετήσια κατανάλωση πλαστικών αυξήθηκε από 5 εκατ. τόνους τη δεκαετία του '50 σε 100 εκατ. τόνους το έτος 2000. Το 1982 η παραγωγή πλαστικών ξεπέρασε την παγκόσμια παραγωγή ατσαλιού, έτος στο οποίο τοποθετείται η έναρξη της Εποχής των Πλαστικών¹. Πρώτα σε παραγωγή παγκοσμίως το πολυαιθυλένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο (Shashoua 2020). Στις συλλογές του Βρετανικού Μουσείου το 1995 φιλοξενούνταν 3032 αντικείμενα που περιείχαν πλαστικά υλικά. Στο μουσείο V&A στο Λονδίνο φιλοξενούνταν αντίστοιχα 4500 αντικείμενα από πλαστικό το 1993. Έρευνα του 2005 σε σουηδικά μουσεία κατέγραψε 360 αντίστοιχα αντικείμενα εντός οκτώ συλλογών στο πρώτο έτος του εγχειρήματος (Shashoua 2020).

Είναι δύσκολο να εκτιμηθεί συνολικά για τι αριθμό αντικειμένων γίνεται λόγος καθότι πληθώρα αντικειμένων είτε δεν αναγνωρίζονται είτε δεν καταχωρούνται σωστά ως πλαστικά (Shashoua 2020, Chércoles *et al.* 2009, Coxon 1993, Keneghan 2018, Klisińska *et al.* 2019, Lattuati 2013, Lagana 2012, Picollo 2014). Ωστόσο αυτό που μπορεί να εκτιμηθεί με σαφήνεια είναι η αυξανόμενη σημασία του κλάδου κατά τις επόμενες δεκαετίες καθώς ολοένα περισσότερα αντικείμενα από συνθετικά υλικά θα εισάγονται σε μόνιμες συλλογές μουσείων ή θα αποκτούν συλλεκτική αξία².

Καθώς ο τομέας της συντήρησης πλαστικών είναι σχετικά καινούριος η βασική βιβλιογραφία είναι εξαιρετικά περιορισμένη. Κυρίως γίνεται μνεία στα εξής τρία συγγράμματα: «Conservation of plastics» της Yvonne Shashoua (2020), «Conservation of plastics : an introduction to their history, manufacture, deterioration, identification and care» του John Morgan (1991), «Plastics in art : a study from the conservation point of view» της Friederike Waentig (2008) και λιγότερο εκτεταμένα πρακτικά συνεδρίων (π.χ. Althöfer 1977, Baker *et al.* 1993, Beerkens 1999, Bell *et al.* 2019, Bergens *et al.* 2002, Bertrand 2012, Bilz *et al.* 1992, Blank 1990, Pereira *et al.* 2016, Van Oosten *et al.* 2012). Τα συγγράμματα προσπαθούν να καλύψουν σύντομα όλα τα συνθετικά πολυμερή, αφιερώνοντας μόλις λίγες σελίδες στο καθένα. Τα κείμενα επικεντρώνονται στην ιστορία του κάθε πολυμερούς, σε εύκολους τρόπους ταυτοποίησής του και σε ιδανικές συνθήκες προληπτικής συντήρησής για το κάθε πολυμερές.

¹ «Λίθινη Εποχή, Εποχή του Χαλκού, Εποχή του Σιδήρου και τώρα Εποχή του Πλαστικού; Το αρχικό σύστημα των τριών εποχών επινοήθηκε από έναν ανήσυχο κύριο εν ονόματι Christian Jürgensen Thomsen, ο οποίος στις αρχές του δέκατου ένατου αιώνα πρότεινε ότι η ιστορία της ανθρώπινης δραστηριότητας πριν από τον Χριστιανισμό μπορούσε να κατηγοριοποιηθεί από τα υλικά που οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν ως εργαλεία και σκεύη (Thomsen, 1836; Ellesmere, 1848). Αν ο Τόμσεν περιηγηθεί σε οποιαδήποτε συλλογή των μουσείων Smithsonian ή ακόμα και αν βάδιζε στους πίσω διαδρόμους του Εθνικού Ζωολογικού Κήπου, με βάση ποιο υλικό θα καθόριζε το σήμερα; Υποστηρίζω ότι το υλικό είναι το πλαστικό.» (Madden *et al.* 2017). Βλ. επίσης σχετικά (Bigham 1999).

² Βλ. επίσης σχετικά (Blank 1990, Blank 1988 β).

Το αντικείμενο έχει διεγείρει το ενδιαφέρον και ιστορικών τέχνης. Για παράδειγμα το «American Plastic: A Cultural History» του Jeffrey L. Meikle (1995) επικεντρώνεται στην πολιτισμική σημασία των πλαστικών στις Η.Π.Α. και τις ποιοτικές διακυμάνσεις της έννοιας «πλαστικό» στη συλλογική συνείδηση. Ωστόσο εκλείπουν παντελώς εις βάθος μελέτες συγκεκριμένων πολυμερών από τη σκοπιά του συντηρητή ή του ιστορικού, συμπεριλαμβανομένου μελετών για το PVC³. Επιπλέον δεν καταφέραμε να εντοπίσουμε ούτε ένα σχετικό σύγγραμμα που να αφορά συγκεκριμένα τον πολυμερή πηλό, που αποτελεί υποκλάδο των αντικειμένων από PVC.

Σύμφωνα με τα πρακτικά του συνεδρίου που πραγματοποιήθηκε το 2012 στο Smithsonian και φέρει τίτλο «Η εποχή των Πλαστικών: Εφευρετικότητα + Ευθύνη» πολλά πλαστικά αντικείμενα είναι εγγενώς ασταθή κατά τη διάρκεια του χρόνου που αναμένεται από τα μουσεία. Ορισμένες κατηγορίες αντικειμένων γίνονται κολλώδεις, κίτρινα, συρρικνωμένα, παραμορφωμένα ή ραγισμένα και μπορεί να εκλύουν ατμούς που να βλάπτουν τα αντικείμενα πλησίον τους. «Για τους συντηρητές, η αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων ξεκινά με τη γνώση του από τι αποτελείται το τεχνούργημα, που μπορεί να προσδιοριστεί αναλυτικά. Απαιτεί επίσης την κατανόηση των τεχνολογιών που ήταν διαθέσιμες όταν το αντικείμενο δημιουργήθηκε. Η ερμηνεία και η διατήρηση των αντικειμένων απαιτεί επίσης κατανόηση του πλαισίου αναφοράς τους και των ιδιοτήτων που θα έπρεπε να διατηρηθούν. Για παράδειγμα, αισθητικές ιδιότητες όπως η μορφή, το χρώμα, και η υφή μπορεί να έχουν προτεραιότητα για ένα διακοσμητικό αντικείμενο. Η συλλογή μαρτυριών που αφορούν στα πλαστικά είναι σημαντική από ιστορικής άποψης και για τα μουσεία ως διαχειριστές και ερμηνευτές αντικειμένων» (Madden et.al. 2017).

Η παρούσα εργασία επιχειρεί να θέσει τα θεμέλια για την κάλυψη αυτού του γνωστικού κενού και να ανοίξει το δρόμο για πιο εκτεταμένες μελέτες στον κλάδο.

Ο πολυμερής πηλός είναι ένα υλικό για καλλιτεχνική χρήση, εύπλαστο σε θερμοκρασία δωματίου, το οποίο μορφοποιείται με το χέρι και σκληραίνει με όπτηση σε συμβατικό φούρνο στους 110 – 150°C, με αποτέλεσμα ένα μόνιμο στερεό αντικείμενο. Η ειδοποιός του διαφορά από το φυσικό άργιλο, πέρα από τη χημική του σύσταση, είναι ότι το υλικό προσφέρεται σε ευρεία γκάμα χρωμάτων, τα οποία μπορούν να αναμειχθούν ελεύθερα μεταξύ τους.

Περισσότερο από ένα απλό υποκατάστατο άλλων γλυπτικών μέσων, ο πολυμερής πηλός από τη δεκαετία του 1940 που εφευρέθηκε, εξελίχθηκε σε μια ανεξάρτητη μορφή τέχνης από το 1990 και μετά, με δικές της παραδόσεις και με μια παγκόσμια κοινότητα καλλιτεχνών και συλλεκτών. Οι τεχνικές που αναπτύχθηκαν είναι πλέον ιδιόζουσες του μέσου και δε μπορούν να επιτευχθούν με άλλα υλικά. Έργα τέχνης από πολυμερή πηλό, από καλλιτέχνες όπως ο Ashley Hicks, η Bonnie Bishoff, η Kathleen Dustin, ο Jon Stuart Anderson, ο Jeffrey Lloyd Dever και η Alev Gozonar πωλούνται παγκόσμια σε μεγάλους οίκους δημοπρασιών ή φιλοξενούνται σε μόνιμες συλλογές μουσείων.

³ Τα άρθρα που αφορούν στη συντήρηση PVC επικεντρώνονται είτε σε συγκεκριμένα αντικείμενα προς συντήρηση είτε σε μεμονωμένα ζητήματα, π.χ. καθαρισμούς: (Muñoz 2011, Muñoz et al. 2014, Morales et al. 2010).

Απέχοντας κατά πολύ από την εξάντληση του θέματος, η παρούσα εργασία επιχειρεί να προσεγγίσει το θέμα ολιστικά, από άποψη χημική, ιστορική και καλλιτεχνική. Αρχικά τοποθετώντας τον πολυμερή πηλό στην ευρύτερη κατηγορία των πολυμερών, το πρώτο μέρος της εργασίας περιγράφει τις βασικές έννοιες της χημείας των πολυμερών και των πλαστικών. Το δεύτερο μέρος επικεντρώνεται στο PVC, κύριο συστατικό του πολυμερούς πηλού, στην εξέλιξη, τις πρώτες ύλες και τρόπους παραγωγής του και τις διαφορικές του ποιότητες, με βάση τον τρόπο πολυμερισμού του. Το τρίτο μέρος αφορά τον πολυμερή πηλό, το χρονολόγιο της εξέλιξής του, επιφανείς καλλιτέχνες του μέσου και τη μελέτη της σύστασής του μέσα από την ανάλυση πατεντών από το 1956 ως το 2022. Στο τελευταίο, πειραματικό μέρος, αναλύονται μορφολογικά και στοιχειακά 11 δείγματα συνθετικών πηλών της αγοράς, εκ των οποίων 9 πολυβινυλικοί (πολυμερείς), 1 εποξικός και 1 συνθετικός πηλός που σκληραίνει στον αέρα. Τα πειραματικά αποτελέσματα φιλοδοξούν να αποτελέσουν εργαλείο για την ταυτοποίηση των υλικών από συντηρητές και κυρίως έναυσμα για περαιτέρω μελλοντική μελέτη.

1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Σκοπός και στόχοι της εργασίας

Η παρούσα εργασία επιχειρηθεί να θέσει τα θεμέλια για έναν καινούριο ερευνητικό κλάδο, αυτό της μελέτης των βινυλικών συνθετικών υλικών (γνωστών ως πολυμερείς πηλοί) για τη δημιουργία έργων τέχνης. Η εργασία υπάγεται στον γενικότερο κλάδο της συντήρησης έργων τέχνης από πλαστικό και συγκεκριμένα από PVC. Απευθύνεται σε συντηρητές, ιστορικούς τέχνης, καλλιτέχνες του μέσου και δυνητικούς παραγωγούς πολυμερών πηλών. Το θεωρητικό μέρος χωρίζεται σε τρία μέρη. Το πρώτο αφορά βασικές έννοιες της χημείας πολυμερών (φυσικά και συνθετικά μακρομόρια, πολυμερή, θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά πλαστικά). Το δεύτερο αφορά το PVC και περιλαμβάνει αναλυτική βιβλιογραφική ανασκόπηση της ιστορίας του PVC, της προέλευσης των πρώτων υλών, της διαδικασία παραγωγής και των μεθόδων πολυμερισμού. Το τρίτο μέρος αφορά τον πολυμερή πηλό και περιλαμβάνει ιστορική ανασκόπηση αξιοποιώντας προφορικές και βιβλιογραφικές πηγές, παρουσίαση πρωτοπόρων καλλιτεχνών και του έργου τους, ανάλυση πατεντών από το 1956 ως το 2022, ζητήματα τοξικότητας και περιγραφή του τρόπου παραγωγής. Τέλος στο πειραματικό μέρος επιχειρείται μορφολογική και στοιχειακή ανάλυση 11 συνθετικών μέσων γλυπτικής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM/EDX.

1.2. Ορισμοί βασικών εννοιών

1.2.1. Φυσικά και συνθετικά πολυμερή (πλαστικά)

Στην κατηγορία των πολυμερών υπάγονται τα υλικά που αποτελούνται από μεγάλου μεγέθους μόρια, τα μακρομόρια, και έχουν μοριακή μάζα που κυμαίνεται από 10.000 έως 1.000.000 g/mol.⁴⁵

Τα μακρομόρια προκύπτουν με τη συνένωση πολλών μικρών, όμοιων μονάδων που καλούνται "μονομερή" (Van der Vegt 2006). Για παράδειγμα η κυτταρίνη, με χημικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$, είναι ένας πολυσακχαρίτης που αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των φυτικών κυττάρων και την πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού. Σχηματίζεται με τη συνένωση μορίων γλυκόζης, που αριθμητικά κυμαίνονται από 300 έως 10.000, αναλόγως τη μέθοδο επεξεργασίας (Chaudhery 2018).

Οι πολυμερείς ουσίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, με βάση την προέλευσή τους:

1) Φυσικά πολυμερή

Πρόκειται για υλικά που αποτελούσαν μέρη ή παράγονται από έμβιους οργανισμούς (π.χ. βαμβάκι, ξύλο, κάνναβη, μετάξι, κέρας, μαλλί) και αποτελούνται από μακρομόρια όπως οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες.

2) Ημι-συνθετικά πολυμερή

Υλικά που προκύπτουν με χημική μεταποίηση φυσικών πολυμερών. Για παράδειγμα από την κυτταρίνη παραγόταν ο κελλουλοΐτης (celluloid) με νίτρωση και προσθήκη καμφοράς, και από τη βασική πρωτεΐνη του γάλακτος τα πλαστικά καζεΐνης⁶ (Van der Vegt 2006, Morgan *et al.* 1991).

3) Συνθετικά πολυμερή

Παρασκευάζονται εξ ολοκλήρου τεχνητά, με τη συνένωση μονομερών μικρού μοριακού βάρους που προκύπτουν κυρίως με χημική επεξεργασία ορυκτών καυσίμων. Διαχωρίζονται σε καρβοχημικά (από κάρβουνο) και πετροχημικά (από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο) (Van der Vegt 2006).

Η αντίδραση συνένωσης μονομερών για το σχηματισμό μακρομορίων ονομάζεται πολυμερισμός και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με συμπύκνωση (condensation polymerisation) είτε με προσθήκη (addition polymerisation). Στον πολυμερισμό συμπύκνωσης δύο μονομερή συνενώνονται με ταυτόχρονη αποβολή ενός μικρού μορίου (συνηθέστερα H_2O , NH_3 , $-OH$). Το μακρομόριο που προκύπτει δύναται να περιέχει ετεροάτομα όπως το οξυγόνο, σε τακτά διαστήματα κατά μήκος της κύριας αλυσίδας, γεγονός που τείνει να το καθιστά επιρρεπές στην υγρασία, ακόμα και μέχρι πλήρους αποσύνθεσης (Morgan 1991).

Ο πολυμερισμός προσθήκης πραγματοποιείται μέσω μιας αλυσιδωτής (αυτοκαταλυόμενης) αντίδρασης η οποία αποτελείται από τρία στάδια, την έναρξη με προσφορά μικρής ποσότητας αρχικής ενέργειας, τον

⁴ Από τον Warson αναφέρεται ότι ενώ πολυμερή θεωρούνται τα υλικά με MB από 2.000, οι τυπικές ιδιότητες με τις οποίες τα συσχετίζουμε απαντώνται με MB από 5.000 και άνω (Warson 2001).

⁵ Αν λάβουμε υπόψη και το MB πολυμερών που σχηματίζουν τρισδιάστατα πλέγματα με σταυροειδείς δεσμούς μεταξύ μακρομορίων το ανώτατο όριο είναι της τάξεως των εκατομμυρίων (Warson 2001).

⁶ Περισσότερα για τα πλαστικά καζεΐνης στο (Lang 1999).

κατεξοχήν πολυμερισμό και τον τερματισμό της αντίδρασης. Η κύρια αλυσίδα του μακρομορίου προσθήκης αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα (συνηθέστερα κορεσμένα) με τυχόν ετεροάτομα ως διακλαδώσεις. Ο βαθμός πολυμερισμού ή DP (degree of polymerization) εκφράζει τον αριθμό των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στην πολυμερική αλυσίδα και υπολογίζεται διαιρώντας το μέσο MB (μοριακό βάρος) του πολυμερούς προς το MB του αντίστοιχου μονομερούς. Το μέσο MB του πολυμερούς υπολογίζεται με βάση στοιχεία που προκύπτουν από αναλυτικές μεθόδους, όπως η χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (molecular exclusion chromatography). Καθότι τα μήκη των αλυσίδων ποικίλουν σε μέγεθος εντός του ίδιου δείγματος, στην πράξη το αποτέλεσμα εκφράζει το μέσο βαθμό πολυμερισμού· υψηλότερες τιμές σχετίζονται με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Στο παράδειγμα του πολυαιθυλενίου $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ εντός παρενθέσεως σημειώνεται το μονομερές αιθυλένιο και με n εκφράζεται ο βαθμός πολυμερισμού DP.

Ως πλαστικά χαρακτηρίζουμε τα ημι-συνθετικά ή συνθετικά πολυμερή που με τα κατάλληλα πρόσθετα, υπό ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, έχουν μετατραπεί από υγρά σε στερεά με καθορισμένες διαστάσεις, σχηματίζοντας φιλμ, ίνες, αφρούς ή τρισδιάστατα αντικείμενα ανάλογα με τις ανάγκες της κάθε εφαρμογής (Shashoua 2020, Van der Vegt 2006).

1.2.2. Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά, ιδιότητες

Τα πλαστικά διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα. Τα θερμοπλαστικά μπορούν με θέρμανση να υποστούν νέα μορφοποίηση καθότι μαλακώνουν και τήκονται. Πρόκειται για δισδιάστατα μακρομόρια, συνήθως σπειροειδούς μορφής, που μπορούν να μετακινούνται το ένα σε σχέση με το άλλο υπό την επίρροια μικρής εξωτερικής δύναμης (Πιζίκονά 2015). Για αυτό χαρακτηρίζονται από ελαστικότητα.

Αντίθετα τα θερμοσκληρυνόμενα είναι σκληρά και σταθερά σε θερμοκρασιακές αλλαγές (καίγονται πριν τηχθούν) καθώς σχηματίζονται από τρισδιάστατα πλέγματα αποτελούμενα από ενωμένα με σταυροειδείς δεσμούς μακρομόρια (Guo 2012, Shashoua 2020, Van der Vegt 2006, Warson 2001). Και οι δυο κατηγορίες μπορούν να παραχθούν είτε με προσθήκη είτε με συμπύκνωση, στην πράξη ωστόσο τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά προέρχονται σχεδόν πάντα από αντιδράσεις συμπύκνωσης (Morgan 1991). Γενικά τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά βασίζονται σε πολυμερή όπως οι ρητίνες φορμαλδεΐδης, οι εποξικές ρητίνες, οι μη κορεσμένοι πολυεστέρες. (Coady *et al.* 2014, Brydson 2016).

Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι τα άμορφα πολυμερή εμφανίζουν μόνο T_g (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης), τα ημικρυσταλλικά T_g και T_m (θερμοκρασία τήξης) και τα κρυσταλλικά μόνο T_m . Στην πράξη όμως κανένα πλαστικό δεν εμφανίζει πλήρη κρυσταλλικότητα, αλλά χωρίζονται αντίθετα σε ημι-κρυσταλλικά και άμορφα. Στην θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ T_g και T_m τα πλαστικά

συμπεριφέρονται ως ελαστομερή, ενώ κάτω από την T_g εμφανίζονται ως σκληρά και εύθραυστα. Καθότι η περιοχή υαλώδους μετάπτωσης εκφράζει τη θερμοκρασία στην οποία οι αλυσίδες του πολυμερούς αποκτούν κινητικότητα «γλιστρώντας» μεταξύ τους, η προσθήκη πλαστικοποιητή, η οποία αυξάνει τη μεταξύ τους απόσταση, προκαλεί μείωση της T_g (Brydson 2016, Nass *et al.* 1986).

Μετά την παραγωγή τους, τα συνθετικά πολυμερή αποστέλλονται στα εργοστάσια είτε σε διάλυμα είτε αποξηραμένα σε μορφή κονίας, σφαιριδίων (pellets) ή φολίδων (flakes). Στη συνέχεια, για τη μετατροπή τους σε πλαστικά είναι απαραίτητη η ανάμειξη πρόσθετων με ανάδευση ή ζύμωση, υπό ταχύτητα είτε μέσω θέρμανσης πριν την τελική μορφοποίηση (Brydson 2016, Nass *et al.* 1986).

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να κάνουμε ειδική μνεία στους πλαστικοποιητές, το σημαντικότερο ίσως πρόσθετο των πλαστικών. Οι πλαστικοποιητές έχουν την ικανότητα να αυξάνουν την ευκαμψία ή ρευστότητα ενός υλικού. Πρόκειται συνήθως για υγρά, οργανικά πολυμερή με μεσαία μοριακά βάρη ή ενίοτε χαμηλής τήξης στερεά. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων γίνεται λόγος για εστέρες, καρβοξυλικά οξέα ή φωσφορικά οξέα και λιγότερο συχνά για υδρογονάνθρακες, αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, αιθέρες, πολυγλυκόλες και σουλφοναμίδια. Δρούν παρόμοια με την προσθήκη νερού στον άργιλο για τη μορφοποίηση των κεραμικών ή νερού στη ζελατίνη για την παραγωγή βρώσιμου ζελέ. Για την περιγραφή της δράσης τους χρησιμοποιείται ορολογία διαλυτότητας, καθώς ο πλαστικοποιητής θεωρείται «διαλύτης» της ρητίνης του πολυμερούς πλαστικού ή το αντίστροφο. Συνήθως η στερεή ρητίνη αναμειγνύεται με τον υγρό πλαστικοποιητή και θερμαίνεται έως ώτου να υπάρξει διαλυτοποίηση του ενός υλικού στο άλλο. Ακολουθεί μορφοποίηση (για παράδειγμα χύτευση στο επιθυμητό καλούπι) και ψύξη. Εναλλακτικά πλαστικοποιητής και ρητίνη μπορούν να αναμειχθούν με έναν κοινό τους διαλύτη που στη συνέχεια αφαιρείται με εξάτμιση. Το 80% της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικοποιητών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία PVC (Nass *et al.* 1986).

Η T_g , που αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη για τη ταυτοποίηση πολυμερών (Shrivastava 2018). Τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες έχουν σημειωθεί σημαντικές πρόοδοι στις μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής ενός δείγματος πολυμερούς. Συγκεκριμένα προσδιορίζονται (i) η χημική σύσταση της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας (ii) η φύση της τελικής μονάδας του μακρομορίου (iii) η φύση και έκταση των σταυροειδών δεσμών (cross linking), δηλ. των τυχόν χημικών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ μακρομορίων, (iv) η διαλυτότητα και (v) οι αθροιστικές ή προσθετικές ιδιότητες (colligative properties). Στις αναλυτικές μεθόδους συγκαταλέγονται η φασματοσκοπία υπεριώδους, υπέρυθρου και ορατού φάσματος, η φασματοσκοπία Raman και ατομικής εκπομπής, η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και η σκέδαση ακτίνων X μικρής γωνίας (small-angle X-ray scattering), οι οποίες εφαρμόζονται σε στερεά πολυμερή. Η θερμική συμπεριφορά μπορεί να μελετηθεί με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), υψηλής θερμοκρασίας πυρόλυση (high-temperature pyrolysis) σε συνδυασμό με τη χρωματογραφία ισοκατανομής υγρού/αερίου (gas-liquid chromatography). Η ηλεκτρονιακή

μικροσκοπία (SEM) παρουσιάζει ειδικό ενδιαφέρον σε πολυμερή που παράχθηκαν σε γαλάκτωμα (emulsion polymerisation) (Warson 2001).

Όλες οι σημαντικές ιδιότητες των πλαστικών, όπως η αντοχή και η ευθραυστότητα τους, ελέγχονται από το μήκος των αλυσίδων πολυμερούς και τη σχετική κίνηση των συνδεδεμένων ατόμων που τα συνθέτουν. Ορισμένα γραμμικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο και το νάιλον σχηματίζουν ημι-κρυσταλλικές περιοχές κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Αυτό τροποποιεί τις ιδιότητές τους. Για παράδειγμα, οι κρυσταλλικές περιοχές είναι λιγότερο διαπερατές από το οξυγόνο και την υγρασία, και αυτό μπορεί να επηρεάσει τη μακροχρόνια τους σταθερότητα (Morgan, 1991).

Ο παρακάτω πίνακας 1. παρουσιάζει συνοπτικά τη φύση μερικών από τα πιο κοινά συνθετικά πολυμερή, σήμερα διαθέσιμα στην αγορά.

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση κοινών πολυμερών με βάση τη μέθοδο πολυμερισμού (συμπύκνωση ή προσθήκη) και τη θερμική συμπεριφορά τους (θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο) (Brydson 2016, Carraher 2013, Nicholson 2017, Odian 2019, Shrivastava 2018).

	Αντίδραση συμπύκνωσης	Αντίδραση προσθήκης
Θερμοπλαστικό		Πολυαμίδιο (PA)
		Πολυαιθυλένιο (PE)
		Πολυπροπυλένιο (PP),
		Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC),
		Πολυστυρένιο (PS),
		Στυρένιο-ακρυλονιτρίλιο (SAN),
		Ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS),
		Πολυμεθυλακρυλικό (PMMA) γνωστό ως plexiglas, Ναϋπολυκαρβονικά (PC)
Θερμοσκληρυνόμενο	Πολυαμίδια (ναϋλον) (PA)	
	Πολυουρεθάνες	
	Πολυεστέρες	
	Πολυαιθέρες,	
	Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης (PF)	
	Ουρία – φορμαλδεΰδη (UF),	
	Μελαμίνη-φορμαλδεΰδη (MF), Ρητίνες σιλικόνης	

1.3. PVC

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται οι φυσικές ιδιότητες του PVC, η ιστορική του εξέλιξη, οι πρώτες ύλες, οι μέθοδοι πολυμερισμού και οι διαφορετικές ποιότητες που προκύπτουν. Όπως θα περιγραφεί στην πορεία, το συγκεκριμένο συνθετικό πολυμερές αποτελεί το βασικό συστατικό των πολυβινυλικών, συνθετικών υλικών γλυπτικής, γνωστά ως πολυμερείς πηλοί (polymer clays), που αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

1.3.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά του PVC

Το πολυμερές που είναι γνωστό ως πολυβινυλοχλωρίδιο ή PVC ή πολυχλωροαιθάνιο (ονομασία IUPAC) έχει χημικό τύπο $(\text{CH}_2\text{-CHCl})_n$. Πρόκειται δηλαδή για μία ευθεία ανθρακική αλυσίδα στην οποία κάθε δεύτερος άνθρακας είναι ενωμένος με ένα άτομο χλωρίου. Δεδομένου του μεγέθους του ατόμου, το στοιχείο χλώριο συμμετέχει στην ένωση σε αναλογία 56,8% κατά βάρος (Wyrzych G. 2020, Brydson 2016, Nass *et al.* 1986). Το PVC διατίθεται στην αγορά, μεταξύ άλλων, με τις εμπορικές ονομασίες Excelon®, Tedlar®, Trovicel®, Tygon® και Verilon® (Wyrzych 2020).

Κύριο πλεονέκτημα του PVC αποτελεί το μικρό του κόστος και η πολυμορφικότητά του, καθώς χρησιμοποιείται σε ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μπορεί να διαμορφωθεί σε φιλμ, αφρό, ή σωλήνες και να μορφοποιηθεί με θερμότητα, να χυτευθεί με εμφύσηση και να εξωθηθεί. Παραδείγματα χρήσεων:

- Στην άκαμπτη, μη πλαστικοποιημένη του μορφή (PVC-U ή uPVC) χρησιμοποιείται για δομικά στοιχεία όπως κουφώματα και περβάζια παραθύρων, σωλήνες ύδρευσης, υδρορροές ή ως υποκατάστατο ξύλου (Downton 2012).
- Στην ελαστική, πλαστικοποιημένη του μορφή (PVC-P ή pPVC) χρησιμοποιείται για εύκαμπτους σωλήνες, δάπεδα βινυλίου, κουρτίνες μπάνιου, μεμβράνες στέγης, μόνωση ηλεκτρικών καλωδίων, αδιάβροχα και άλλα προστατευτικά ενδύματα, ταπετσαρίες οχημάτων και ιατρικές συσκευές όπως σάκους αίματος και σωλήνες ενδοφλέβιας τοποθέτησης (Wyrzych 2020).

Το PVC-U είναι εύθραυστο. Η ευκαμψία καθώς και πολλές άλλες παράμετροι βελτιώνονται με την προσθήκη πλαστικοποιητή. Αντίστοιχα πιο ελαστικά προϊόντα μπορεί να παράγει ο συμπολυμερισμός με εύκαμπτα μονομερή, όπως το οξικό βινύλιο (π.χ. οι μουσικοί δίσκοι βινυλίου).

Ως προς της οπτικές της ιδιότητες, η ρητίνη χαρακτηρίζεται από διαφάνεια. Έχει δείκτη διάθλασης 1,52 – 1,55⁷ και μετάδοση φωτός⁸ 76 – 82%, αλλά δεν είναι τόσο διαυγής όσο τα ακρυλικά ή οι πολυεστέρες (Shashoua 2020).

Το PVC χαρακτηρίζεται ως θερμοπλαστικό όσον αφορά στις θερμικές του ιδιότητες, με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης να ορίζεται στους 75 – 105 °C και τη θερμοκρασία τήξης T_m στους 212 °C. Το PVC

⁷ Ο δείκτης διάθλασης (αγγλ. refractive index) ορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο υλικό προς την ταχύτητα του φωτός στο κενό, επομένως οι μονάδες αλληλουξουδετερώνονται.

⁸ Η μετάδοση φωτός (αγγλ. light transmission) ορίζεται ως το ποσοστό φωτός που διέρχεται μέσα από το υλικό.

δεν καίγεται, υπό την έννοια ότι η υπερθέρμανσή του δε συνοδεύεται από εμφάνιση φλόγας⁹. Η θερμική του αποδόμηση συνοδεύεται αντίθετα από έκλυση αέριου υδροχλωρίου, το οποίο καθότι εξουδετερώνει τις ελεύθερες ρίζες, εμποδίζει την καύση του πλαστικού. Αφυδροχλωρίωση¹⁰ μπορεί να προκύψει ωστόσο και με έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία ή κατά την έκθεση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (100 έως 120°C) γεγονός που θεωρείται από τους περισσότερους ειδικούς ως το σημαντικότερο μειονέκτημα αυτού του υλικού. Η αντίδραση και στις δύο περιπτώσεις είναι αυτοκαταλυτική. Ο βαθμός της αποδόμησης μπορεί να κριθεί με βάση τον αποχρωματισμό (που οφείλεται στις σχηματιζόμενες μακριές αλυσίδες πολυενίου συζευμένων με διπλούς δεσμούς) και κυμαίνεται σε χρώμα από κίτρινο στα αρχικό στάδιο μέχρι μαύρο στο τελικό (Nass *et al.* 1986, Wyrzych 2020, Rapra *et al.* 2005).

Το PVC είναι ανθεκτικό σε οξέα και βάσεις (γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για σωλήνες ύδρευσης), καθώς και στους περισσότερους υδρογονάνθρακες, αν και οι πολικοί διαλύτες μπορεί να εκχυλίσουν πλαστικοποιητές (εάν υπάρχουν). Οι πλαστικοποιητές είναι συνήθως εστέρες και υφίστανται υδρόλυση σε όξινο και βασικό περιβάλλον με σχηματισμό λευκών κρυστάλλων οξέος ή ανυδρίτη. Το νερό διογκώνει το PVC προσδίδοντας μια αδιαφάνεια που διατηρείται κατά το στέγνωμα. Αντικείμενα από PVC μπορούν να κολληθούν χρησιμοποιώντας κόλλες πολυεστέρα, εποξειδικές ή πολυουρεθάνης (Shashoua 2020).

Επιπλέον φυσικές ιδιότητες του PVC περιγράφονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2 – Φυσικές ιδιότητες του PVC (Shashoua 2020)

Πυκνότητα (g/cm ³)	1.30 – 1.58
Αντοχή σε εφελκυσμό κατά τη θραύση (Mpa)	41-52 (PVC-U), 19 (πλαστ/μενο κατά 35%)
Επιμήκυνση κατά τη θραύση (%)	40 – 80 (PVC-U), 270 (πλαστ/μενο κατά 35%)
Συντελεστής θερμικής διαστολής ¹¹ (°C ⁻¹ x 10 ⁻⁶)	50 -100
Διαπερατότητα ¹² (permeability) οξυγόνου στους 30°C:	1,2 (10 ¹⁰ cm ³ s ⁻¹ mm cm ⁻² cmHg ⁻¹)
Διαπερατότητα νερού στους 30°C	1560 (10 ¹⁰ cm ³ s ⁻¹ mm cm ⁻² cmHg ⁻¹)
Βαθμός κρυσταλλικότητας (%)	5 – 15%
Ειδικό βάρος ¹³ (μάζα υλικού προς μάζα ίσου όγκου νερού στους 4 °C)	1,38 – 1,41 (μη πλαστικοποιημένο)
	1,19 – 1,35 (πλαστικοποιημένο)
Βαθμός κρυσταλλικότητας (%)	5 – 15%

⁹ Ως καύση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε χημική αντίδραση συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας, ίσως και φωτός που συνδυάζεται συχνά με την εμφάνιση φλόγας από θερμά αέρια προϊόντα ή λάμπεις.

¹⁰ Αγγλ. dehydrochlorination.

¹¹ Ο συντελεστής θερμικής διαστολής αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο διαστέλλεται ένα υλικό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

¹² Η διαπερατότητα του οξυγόνου είναι ο βαθμός διάχυσης των μορίων του οξυγόνου μέσα στο υλικό.

¹³ Ως λόγος μάζας προς μάζα οι μονάδες αλληλοεξουδετερώνονται.

Επιπλέον χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι:

A) Το εύρος και η κατανομή μεγέθους σωματιδίων PVC, καθότι επηρεάζει τις δυνατότητες χειρισμού και επεξεργασίας του υλικού. Για τη μέτρηση του μεγέθους και του εύρους των σωματιδίων η ανάλυση με σήτα (sieve) θεωρείται η πιο κοινή μέθοδος. Διαφορετικές ποιότητες ρητινών αιωρήματος δίνουν ποσοστιαία συγκράτηση σε σήτα 0,063 mm, στην περιοχή 90–95% και σε σήτα 0,250 mm, περίπου 1–5%. Η τεχνική είναι ικανή να ανιχνεύσει σωματίδια άνω των 30 μm (0,030 mm) σε μέγεθος και βασίζεται σε μέθοδο με νερό (ISO 1624).

Το PVC προερχόμενο από πολυμερισμό μικροαιωρήματος και γαλακτώματος έχει πολύ χαμηλές τιμές (0,20%) συγκράτησης σε σίτες 0,125 mm σε μέθοδο δοκιμής με μηχανικό ξέπλυμα σήτας (ISO 787-18). Όπου χρησιμοποιείται η εναλλακτική μέθοδος δοκιμής ISO 1624, τυπικά παρατηρείται 1% για μέγεθος σήτας 0,063 mm και 0,05% για 0,106 mm, δηλαδή έχουν αισθητά μικρότερη κοκκομετρία σε σχέση με το S-PVC (Rapra *et al.* 2005).

B) Το πορώδες (porosity), το οποίο μετράει τον κενό χώρο σε έναν κόκκο PVC και, επομένως, την ικανότητα του κόκκου να απορροφά πλαστικοποιητή. Υψηλό πορώδες είναι προφανώς επιθυμητό για εύκαμπτα προϊόντα που απαιτούν υψηλά φορτία πλαστικοποιητή. Για τα άκαμπτα, ένα ορισμένο επίπεδο πορώδους είναι απαραίτητο για την απορρόφηση των πρόσθετων υλικών. Το πορώδες μπορεί να μετρηθεί με διάφορες μεθόδους. Μία μέθοδος είναι ο προσδιορισμός της απορρόφησης του πλαστικοποιητή σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας μια φυγοκεντρική τεχνική (ISO 4608 /ASTM D3367-98) με φθαλικό δι-2-αιθυλεξυλεστέρα (DEHP) ως πλαστικοποιητή. Οι τιμές απορρόφησης πλαστικοποιητή στην περιοχή του 25–35% είναι τυπικές για τις ποιότητες S-PVC που χρησιμοποιούνται σε εύκαμπτα προϊόντα (Rapra *et al.* 2005).

Γ) Ο βαθμός πολυμερισμού, ο οποίος διαφοροποιείται ανάλογα την ποιότητα PVC και σχετίζεται άμεσα με τη μέθοδο πολυμερισμού στην οποία υποβλήθηκε, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 3.

Πίνακας 3 – Περιοχές μοριακού βάρους για διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού PVC (Wyrych, 2020)

Ιδιότητα	Τύπος PVC			
	Εναιώρημα	Γαλάκτωμα	Μικροαιώρημα	Μάζας
Αριθμός K	50 - 90	59 - 86	60 - 90	58 - 60
Εγγενές ιξώδες	0.52 – 1.97	0.73 – 1.54	076 – 1.67	0.70 – 0.75
Σχετικό ιξώδες	1.60 – 4.43	1.89 – 3.40	1.92 – 3.70	1.85 – 1.92
Βαθμός πολυμερισμού	420 - 4000	690 - 2700	700 - 3100	670 - 740
Μέσο μοριακό βάρος ¹⁴ x 10 ³	40 - 200	60 - 155	65 - 170	59 - 67

¹⁴ Αγγλ. weight-average molecular weight.

1.3.2. PVC: Ιστορική ανασκόπηση

Το PVC (polyvinyl chloride) είναι σήμερα το δεύτερο σε παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση μετά το πολυαιθυλένιο και διαγράφει πλέον μια ιστορική πορεία 150 ετών (Wyrzych 2020, Shashoua 2020, Braun 2004). Το παρακάτω χρονολόγιο δίνει έμφαση τόσο στις επιστημονικές ανακαλύψεις που σχετίζονται με το PVC όσο και στη χρήση, τις μεθόδους παραγωγής του και σε ζητήματα τοξικότητας.

1835. Σύνθεση του μονομερούς

Ο Justus von Liebig, καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Giessen, ανακαλύπτει ότι από την αντίδραση του διχλωροαιθυλενίου ($\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$) με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου σε αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{KO}_2$) προκύπτει αέριο που περιέχει χλώριο. Ο Liebig αναθέτει την επιβεβαίωση της αντίδρασης στο μαθητή του, Victor Regnault, επιτρέποντάς του να δημοσιεύσει την ανακάλυψη χωρίς αναφορά του δικού του ονόματος. Έτσι ο Regnault συνηθέστερα αναφέρεται ως ο μοναδικός εφευρέτης του μονομερούς βινυλοχλωρίδιου με χημικό τύπο $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (Nass *et al.* 1986, Braun 2004).

1860. Σύνθεση βινυλικού αλογονιδίου $\text{CH}_2=\text{CHX}$

Πρώτη επιβεβαιωμένη σύνθεση βινυλικού αλογονιδίου (vinyl halide) από τον Hoffman, ο οποίος κατάφερε τη μετατροπή του βινυλοβρωμιδίου $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ σε λευκή μάζα χωρίς μεταβολές στη σύσταση (Nass *et al.* 1986).

1872. Σύνθεση πολυβινυλοχλωριδίου

Ο E. Baumann διαπιστώνει ότι από την έκθεση στο ηλιακό φως βινυλοχλωριδίου ή βινυλοβρωμιδίου εντός σφραγισμένου σωλήνα προκύπτει ένα κωνιώδες στερεό, απρόσβλητο από υδροξείδιο του καλίου ή νερό, το οποίο αποσυντίθεται με τήξη στους 130°C και άνω. Οι ιδιότητες του υλικού που περιέγραψε είναι αυτές που παρατηρούμε και εμείς σήμερα (Nass *et al.* 1986, Waentig 2008, Brydson 2016).

1912. Σύνθεση PVC από ακετυλένιο (αιθίνιο) και υδροχλώριο

Η γερμανική Chemische Fabrik Griesheim-Electron, κοντά στη Φρανκφούρτη, ζητάει από το χημικό Fritz Klatte να βρει χρήσεις για το ακετυλένιο C_2H_2 (Nass *et al.* 1986). Η βιομηχανία παρήγαγε περίσσεια καρβιδίου ασβεστίου (από κωκ και υδράσβεστο), το οποίο σε αντίδραση με νερό παράγει το εύφλεκτο αέριο ακετυλένιο. Η φλόγα ακετυλενίου χρησιμοποιούνταν ευρύτατα για φωτισμό. (Clemmer 1997). Ο Fritz επιτυγχάνει τη σύνθεση πολυβινυλοχλωριδίου από ακετυλένιο και υδροχλώριο. Η αντίδραση αποτελεί μία από τις δύο κυριότερες μεθόδους σύνθεσης του PVC μέχρι σήμερα. Η εταιρεία καταθέτει σχετικές πατέντες το 1914 – 15. Ο Fritz ελπίζει στην εύρεση ενός υποκαταστάτη για τον κελλουοΐτη (celluloid), στο να παράγει δηλ. απομιμήσεις φυσικού κέρατου, φιλμ, ίνες και βερνίκια με χύτευση ή σχηματισμό με θερμό νερό. Δοκιμάζει πλαστικοποίηση με κάμφορα. Οι προσπάθειές του ωστόσο αποτυγχάνουν και εφόσον καμία τεχνική εφαρμογή δεν εντοπίζεται, το PVC χρησιμοποιείται μόνο για την αποθήκευση της περίσσειας χλωρίου από την ηλεκτρόλυση. Το 1926 η εταιρεία αφήνει τις πατέντες της να λήξουν. Την ίδια εποχή ο

Ivan Ostromislensky στη Μόσχα μελετά τα βινυλικά αλογονίδια και οξικά βινύλια σε μια εξίσου ανεπιτυχή προσπάθεια να παράγει ελαστομερή υλικά. Το 1926 καταθέτει σχετικές πατέντες (Nass *et al.* 1986, Waentig 2008, Brydson 2016).

1920. Θεωρία μακρομορίων

Ο H. Staudinger δημοσιεύει άρθρο ορόσημο με τη θεωρία του ότι το καουτσούκ (ελαστικό κόμμα), η κυτταρίνη, το άμυλο και οι πρωτεΐνες αποτελούνται από μακρομόρια, δηλ. μακρές αλυσίδες επαναλαμβανόμενων μονάδων, ενωμένων με ομοιοπολικούς δεσμούς και δεν προκύπτουν από τη συσσωμάτωση ξεχωριστών, μικρών μορίων όπως στα κolloειδή (Staudinger 1920). Το 1953 του αποδίδεται το Nobel για το μακρομοριακή θεωρία του (NPO 2022). Οι έρευνές του έθεσαν τα θεμέλια για το νέο επιστημονικό κλάδο, της χημείας των πολυμερών (Waentig 2008).

1926. Εφεύρεση πλαστικοποιημένου PVC (πλαστιζόλη, οργανόλυμα)

Μετά από χρόνια προσπάθειας να αναπτυχθεί άκαμπτο PVC προς αντικατάσταση του κελλουοΐτη, οι Γερμανοί μηχανικοί αδυνατούν ακόμη να κατασκευάσουν μηχανήματα για την επεξεργασία της ρητίνης από PVC, ούτε έχουν ξεπεράσει το πρόβλημα της θερμικής αστάθειας. Στις ΗΠΑ, η Carbide και Carbon Chemical Corp. αναζητά χρήσεις για την περίσσεια διχλωριδίου αιθυλενίου, ένα παραπροϊόν της παραγωγής χλωροϋδρίνης. Το μετατρέπει σε χλωριούχο βινύλιο μέσω καυστικής αφυδροχλωρίωσης. Την ίδια εποχή ο Waldo L.Semon στις Η.Π.Α. αναζητά ουσία ικανή να συγκολλήσει ελαστικό κόμμα (φυσικό καουτσούκ) σε μέταλλο, για λογαριασμό της B. F. Goodrich. Ο Semon παρατηρεί ότι θέρμανση του PVC στους 150 C σε υγρά όπως το φωσφορικό τρικρεσύλιο (tricresyl phosphate) ή το φθαλικό διβουτύλιο το καθιστά εξαιρετικά ελαστικό, ανακαλύπτοντας έτσι τους πλαστικοποιητές. Μορφοποιεί το υλικό χυτεύοντάς το, εφαρμόζοντάς το σαν συγκολλητική πάστα ή επικαλύπτει σύρμα και μεταλλικά μέρη με πλαστικοποιημένο σε οργανικούς διαλύτες PVC. Εφευρίσκει έτσι τις μεθόδους επεξεργασίας γνωστές ως πλαστιζόλη και οργανόλυμα (plastisol, organosol). Χρησιμοποιεί λευκό μόλυβδο και πυριτικό νάτριο ως σταθεροποιητές θερμότητας. Παράγει βινυλοχλωρίδιο από διχλωροαιθυλένιο και υδροξείδιο καλίου σε διάλυμα μεθανόλης. Ωστόσο η διαδικασία παρήγαγε μη ελεγχόμενα μεγέθη κόκκου, πορώδους, σταθερότητας και ήταν επίσης ακριβή. Εν τέλει επιλέγει την αντίδραση ακετυλενίου με υδροχλώριο με καταλύτη (Semon *et al.* 1981). Κατά τη διάρκεια της καριέρας του, τού αποδίδονται 116 πατέντες.¹⁵ (Brydson 2016, Nass *et al.* 1986).

¹⁵ Σε συνέντευξή του το 1966 αναφέρει (απομαγνητοφωνημένο μεταφρασμένο κείμενο): «Τα συγκολλητικά με τα οποία είχα μέχρι τότε εργαστεί είχαν μεγάλα μοριακά βάρη. Σκέφτηκα ότι εάν μπορούσα να αφαιρέσω το χλώριο από το PVC θα κατέληγα με παρόμοια συγκολλητική ουσία. Ο πολυμερισμός του βινυλοχλωριδίου ήταν εύκολος υπό ηλιακό φως στη στέγη του εργαστηρίου. Ωστόσο η αποχλωρίωση αποδείχτηκε δύσκολη. Επιχείρησα να διαλύσω το PVC σε διαλύτη υπό βρασμό σε υψηλή θερμοκρασία και στη συνέχεια να προσθέσω ψευδάργυρο ή μια ισχυρή οργανική αμίνη. Φανταστείτε την έκπληξή μου όταν κατέληξα με ένα ελαστικό, ανθεκτικό υλικό που αναπηδούσε. (...) Χύτευσα το μείγμα σε καλούπι μπάλας του γκολφ και διαπίστωνα ότι αναπηδούσε. Επίσης ήταν απρόσβλητο από αλκάλια, ισχυρά οξέα και τους περισσότερους διαλύτες. Βρήκα έναν τρόπο να μετατρέπω το PVC σε λεπτόκοκκη

1928. Συμπολυμερισμός PVC με οξικό βινύλιο

Οι αμερικάνικες βιομηχανίες πλαστικών Du Pont Carbide, Carbon Chemical Corporation (αναφέρεται επίσης ως Union Carbide), και η γερμανική IG Farben ανακαλύπτουν ανεξάρτητα ότι τα συμπολυμερή του χλωριούχου βινυλίου με οξικό βινύλιο επεξεργάζονται ευκολότερα (Nass *et al.* 1986). Το πρόβλημα εντοπιζόταν στο γεγονός ότι το ομογενές πολυβινυλοχλωρίδιο τήκεται στην υψηλή θερμοκρασία των 160 °C και αποσυντίθεται στους 180 °C ενώ τα τότε μηχανήματα αδυνατούσαν να διατηρήσουν σταθερή θερμοκρασία με αποτέλεσμα είτε να μη μαλακώνει επαρκώς είτε να καταστρέφεται. Αντίθετα το συμπολυμερές τήκεται σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να προκύπτει ζήτημα θερμοκρασιακής σταθερότητας. Οι εταιρείες καταθέτουν σχετικές πατέντες. Παράγονται επίσης οξικό πολυβινύλιο, πολυβινυλική αλκοόλη και πολυβινυλική ακετάλη (polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol και polyvinyl acetal). Οι κυριότεροι παραγωγοί εντοπίζονται στις Η.Π.Α και τη Γερμανία (Waentig 2008, Brydson 2016).

1930. Έκδοση πρώτου μουσικού δίσκου βινυλίου

Από το 1898 έως τότε οι δίσκοι γραμμοφώνου παράγονταν από γομαλάκα (Brydson 2016). Η εταιρεία RCA Victor εκδίδει τον πρώτο δίσκο από βινύλιο και η γομαλάκα αντικαθίσταται σταδιακά κατά τη διάρκεια και μετά το Β΄ Παγκόσμιο (Gelatt 1977).

1933. Παρουσίαση δίσκου βινυλίου στη World Fair του Σικάγο

Η παρουσία του δίσκου βινυλίου προκαλεί εντύπωση στην έκθεση. Κύριο πλεονέκτημα είναι το μειωμένο κόστος παραγωγής και η δυνατότητα χρωματισμού. (Waentig 2008).

1934. Ίδρυση εργοστασίου παραγωγής συμπολυμερούς στη Γερμανία

Η εταιρεία I.G. Farben είχε συνθέσει το 1927 υλικό που ονόμαζε «Truloid», ένα συμπολυμερές από πολυβινυλοχλωρίδιο και ακρυλικό εστέρα (acrylic ester) το οποίο και άρχισε να παρασκευάζει σε καινούριο εργοστάσιο το 1934, με ετήσια παραγωγή 360 τόνων η οποία είχε αυξηθεί στους 8000 τόνους το 1944 (Waentig 2008).

1936. Ίδρυση εργοστασίου παραγωγής συμπολυμερούς στις ΗΠΑ

Η Carbide και Carbon Chemical Corp. εγκαινιάζει εργοστάσιο παραγωγής συμπολυμερούς PVC στο South Charleston της West Virginia των ΗΠΑ με ετήσια απόδοση 1800 τόνους (4 εκ. λίβρες). Στην B. F. Goodrich διαπιστώνουν μετά από μακροσκελή πειράματα ότι το φθαλικό δι-2-αιθυλεξέλιο (di-2-ethylhexyl phthalate) είναι ο βέλτιστος πλαστικοποιητής του PVC (Nass *et al.* 1986). Το ίδιο έτος ανακαλύπτεται η πολυβινυλοβουτυράλη (polyvinyl butyral).

1937. Εκτεταμένη παραγωγή ξεκινά στη Γερμανία

Παράγονται σωλήνες, πιάτα και ιδιαίτερα πλακάκια δαπέδου, σκληρά και μαλακά φιλμ, φιλμ που συρρικνώνεται, λάστιχα κήπου και άλλα σε πολλαπλά εργοστάσια (Waentig, 2008). Η Μέθοδος

κονία, το οποίο σε ανάμιξη με πλαστικοποιητή μετατρέποταν σε παχύρρευστη πάστα που μπορούσα να απλώσω σε ύφασμα ή σε καλούπι και η διαδικασία ήταν απλούστερη σε σχέση με το μη πλαστικοποιημένο PVC (RWLF 2009)».

πολυμερισμού σε γαλάκτωμα χρησιμοποιείται στη Γερμανία και από τη I. G. Farben Industries. Ο πολυμερισμός σε εναιώρημα εξετάστηκε ως μέθοδος παραγωγής μονώσεων καλωδίων τη δεκαετία του 1940. Ως το 1950 είχε αναδειχθεί ως η κυριότερη μέθοδος πολυμερισμού PVC παγκοσμίως (Nass *et al.* 1986).

1941. Επίταξη PVC για πολεμικές ανάγκες

Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου το PVC στις ΗΠΑ επιτάσσεται για στρατιωτική χρήση, ιδιαίτερα στο Ναυτικό, καταναλώνοντας μεγάλες ποσότητες PVC για μονώσεις καλωδίων, πλαστικοποιημένου με φωσφορικό άλας και με την ιδιότητα του επιβραδυντικού καύσης. Το υλικό προμήθευε η εταιρεία General Electric (Nass *et al.* 1986). Κατά τη διάρκεια του πολέμου η παραγωγή PVC στη Γερμανία, την Αγγλία και τις Η.Π.Α. προσανατολίζεται στις πολεμικές ανάγκες. Σημαντικός παράγοντας η έλλειψη φυσικού καουτσούκ μετά την κατάκτηση της Μαλαγιά από τη Ιαπωνία την ίδια χρονιά. Αμέσως μετά τη λήξη του πολέμου οι Η.Π.Α. στρέφουν το ενδιαφέρον τους στις καταναλωτικές ανάγκες του ευρέως κοινού και σε εμπορικές εφαρμογές (Waentig 2008).

1942-43. Ίδρυση εργοστασίων PVC στη Μ. Βρετανία

Στη Μ.Βρετανία η εταιρεία ICI το 1942 και η Distillers Company το 1943 επίσης ξεκινούν πιλοτική παραγωγή PVC στις βιομηχανικές τους εγκαταστάσεις, ως υποκατάστατο φυσικού καουτσούκ για ηλεκτρικές μονώσεις. Υπό μορφή πάστα ξεκινά να χρησιμοποιείται για την παραγωγή δερματίνης (ύφασμα - απομίμηση δέρματος). Οι ΗΠΑ και η Μ.Βρετανία προσανατολίζονται αυτή την εποχή κυρίως στο πλαστικοποιημένο PVC το οποίο μορφοποιείται με διέλαση¹⁶ (extrusion), κυλίνδρωση¹⁷ (calendaring) ή χρησιμοποιείται ως πάστα (paste) (Nass *et al.* 1986).

1946. Πρώτη κούκλα από PVC

Στροφή προς νέο καταναλωτικό κοινό: τα παιδιά. (Brydson, 2016)

1947. Εύρεση νέων σταθεροποιητών θερμότητας

Ένας ή περισσότεροι εργαζόμενοι διαπιστώνουν ότι συνδυασμοί σαπώνων βαρίου, καδμίου, ασβεστίου και ψευδαργύρου δρουν ως σταθεροποιητές θερμότητας (Brydson 2016). Το πρώτο βινυλικό δάπεδο παράγεται από τη σουηδική Limhams (British Plastics Society 2022).

1950. Η παραγωγή PVC στις ΗΠΑ διευρύνεται

Πέντε αμερικάνικες εταιρείες παράγουν πλέον PVC και αυτός ο αριθμός ανέρχεται σε 20 ως τα μισά της δεκαετίας '60 (Brydson 2016). Οι σακούλες από PVC αντικαθιστούν τις γυάλινες συσκευασίες για την ασφαλή μεταφορά αίματος μεταγγίσεων (British Plastics Society 2022).

¹⁶ Διέλαση ονομάζεται η μορφοποίηση με ισχυρή πίεση με έμβολο μέσω μήτρας – οπής (die) μικρής διαμέτρου ή μικρού πάχους. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασία, όπου το υλικό καθίσταται αρκετά μαλακό χωρίς όμως να τακεί. Τεχνική χρησιμοποιούμενη κυρίως στην παραγωγή μορφοράβδων (προφίλ) αλουμινίου και ορείχαλκου.

¹⁷ Κύλινδρωση ονομάζεται η διεργασία τελειοποίησης (φινιρίσματος) με την οποία ένα υλικό μετατρέπεται σε φύλλα, εξομαλύνεται, γυαλίζεται ή υπόκειται σε εκτύπωση, διερχόμενο από σειρά κυλίνδρων. Το αποτέλεσμα εξαρτάται από την ασκούμενη πίεση, θερμοκρασία και τα σχέδια που υπάρχουν στις επιφάνειες των κυλίνδρων.

1956. Ελαστικές κούκλες και παιχνίδια, ένα νέο συμπολυμερές

Η εταιρεία Union Carbide συνθέτει το συμπολυμερές vinyl chloride-acrylonitrile ειδικά για την παραγωγή παιχνιδιών. (Waentig 2008).

1960. Εκτόξευση παραγωγής PVC

Η παραγωγή PVC στις ΗΠΑ αγγίζει τους 454.000 τόνους (1 δις λίβρες). Τη δεκαετία του 1960 στη Ευρώπη και ιδιαίτερα στη Γερμανία, πραγματοποιούνται πολλές έρευνες πάνω στις πιθανές εφαρμογές του μη πλαστικοποιημένου PVC (PVC-U). Κυρίως προσανατολίζονται στην κατανόηση της μικροδομής του PVC κατά τον πολυμερισμό του. Παράγοντες όπως το μέγεθος του κόκκου, το εύρος και η κατανομή των μεγεθών, το πορώδες, επηρεάζουν καταλυτικά τη συμπεριφορά του κατά την παραγωγή των τελικών προϊόντων και οι σχετικές γνώσεις οδήγησαν στην παραγωγή πολλών νέων, χρήσιμων ποιοτήτων PVC (Brydson 2016).

1970. Ενδείξεις τοξικότητας VC & παραγωγή προϊόντων από πλαστικοποιημένο PVC

Ο Pier Luigi Viola του Regina Elena Institute for Cancer Research στη Ρώμη διαπιστώνει ότι η έκθεση σε υψηλά επίπεδα του μονομερούς χλωριούχου βινυλίου προκαλεί κακοήθεις όγκους σε αρουραίους. Αυτή τη δεκαετία παράγονται κυρίως πλαστικοποιημένα προϊόντα PVC όπως δάπεδα, επιτοιχία καλύμματα, υφάσματα επίπλων, κουρτίνες μπάνιου κτλ. (αναλογία PVC προς UPVC 70:30). Τη στιγμή της ανακάλυψης το PVC ήδη παραγόταν σε πολλές χώρες παγκοσμίως και συναγωνιζόταν το πολυαιθυλένιο για τον τίτλο της μεγαλύτερης παραγωγής στον κόσμο. Ωστόσο όταν διαπιστώθηκε ότι το μονομερές VCM προκαλεί αγγειοσάρκωμα (ASL), μια σπάνια μορφή καρκίνου του ήπατος σε εργάτες που εκτείθονταν σε υψηλές συγκεντρώσεις του αερίου λήφθηκαν μέτρα για τη μείωση της έκθεσης περισσότερο από 1000 φορές. Από τότε καμία περίπτωση ASL δεν έχει διαπιστωθεί. Από τη δεκαετία του '70 και στο εξής το PVC μετατρέπεται σε αγαπημένο στόχο των οικολόγων, οι οποίοι εναντιώνονται στην παρουσία του χλωρίου, της παραγωγής του πολυμερούς, των προσθέτων και επικεντρώνονται επίσης σε ζητήματα ανακύκλωσης. Οι βιομηχανίες PVC στην Ευρώπη αντιδρούν συνάπτοντας συλλογικά οργανισμό που στοχεύει στη βιωσιμότητα του PVC (sustainability), προσέγγιση που υιοθετείται παγκοσμίως (Brydson 2016).

1973. Επιβεβαίωση καρκινογόνου δράσης VCM

Ο Cesare Maltoni, που εργάζεται για λογαριασμό ομίλου ευρωπαϊκών επιχειρήσεων στο Ινστιτούτο Ογκολογίας, στη Μπολόνια της Ιταλίας, διαπιστώνει ότι η εισπνοή χλωριούχου βινυλίου προκαλεί αγγειοσάρκωμα, ένα σπάνιο καρκίνο του ήπατος σε αρουραίους. Στα τέλη του έτους ο γιατρός John L. Creech συνδέει τους θανάτους δύο εργαζομένων της B. F. Goodrich από αγγειοσάρκωμα με την έκθεση σε χλωριούχο βινύλιο στο Louisville, Ky. Τελικά, οι θάνατοι από αγγειοσάρκωμα 36 ανθρώπων παγκοσμίως συνδέονται με την έκθεση σε χλωριούχο βινύλιο (Chiazze *et al.* 1977, Nass *et al.* 1986)

1974. Συμμόρφωση βιομηχανίας με νέες προδιαγραφές ασφαλείας

Ο Goodrich ενημερώνει το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας στις ΗΠΑ (OSHA) για την καρκινογόνα δράση. Η Διοίκηση Ασφάλειας και Υγείας στην Εργασία μειώνει την επιτρεπόμενη

έκθεση σε χλωριούχο βινύλιο σε 50 ppm από 500 ppm και προτείνει ένα "μηδενικό ανιχνεύσιμο όριο." Οι εκπρόσωποι των βιομηχανιών διαμαρτύρονται ότι τους αναγκάζει σε κλείσιμο, ο OSHA συμφωνεί με μια σταδιακή μείωση σε 1 ppm και οι βιομηχανίες συμμορφώνονται με τον κανονισμό (Nass *et al.* 1986).

1980. Ενδείξεις τοξικότητας φθαλικού πλαστικοποιητή & παραγωγή προϊόντων από UPVC

Το Εθνικό Ινστιτούτο Καρκίνου των Η.Π.Α. βρίσκει στοιχεία ότι ο φθαλικός πλαστικοποιητής δι-2-αιθυλεξυλιο προκαλεί καρκίνο σε αρουραίους και ποντίκια (Chiazze *et al.* 1981). Τη δεκαετία αυτή παράγονται κυρίως προϊόντα από μη πλαστικοποιημένο PVC (UPVC) όπως σωλήνες και δομικά υλικά (siding, profiles) σε αναλογία 40:60 (Nass *et al.* 1986). Ένα χρόνο νωρίτερα παράθυρα από UPVC χρησιμοποιούνται στη Μ.Βρετανία για πρώτη φορά (British Plastics Society 2022).

1982. Πιθανή τοξικότητα αερίων PVC σε πυρκαγιές

Απειλούμενοι από την παραγωγή σωλήνων PVC, οι κατασκευαστές μεταλλικών σωλήνων αντεπιτίθενται με εκστρατεία ενημέρωσης των δημόσιων αρχών για την τοξικότητα των αερίων που εκπέμπονται από το PVC όταν φλέγεται (Brydson 2016).

1984. Εκτόξευση παραγωγής στις ΗΠΑ

Η αμερικανική οικονομία καθώς ανακάμπτει εκτοξεύει την παραγωγή PVC στους 2.958.000 τόνους (6,3 δις λίβρες) (Nass *et al.* 1986).

1990. Πιέσεις από οικολογικές οργανώσεις ενάντια στη βιομηχανία PVC

Πιέσεις ασκούνται από οικολογικές οργανώσεις και ιδιαίτερα από την Greenpeace τη δεκαετία του 1990, κυρίως προς τη βιομηχανία παραγωγής χλωρίου. Στη Βρετανία υπήρξαν αντιδράσεις ενάντια σε καταστήματα που πουλούσαν προϊόντα από PVC με σχετική συλλογική οργάνωση να θεμελιώνεται το 1996. Η οργάνωση προσλαμβάνει το Εθνικό Κέντρο Επιχειρηματικότητας και Οικολογίας (National Centre for Business and Ecology (NCBE)), του πανεπιστημίου του Manchester να «εξετάσει τεκμήρια που αφορούν τις επιπτώσεις του PVC στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον στο ισοζύγιο πιθανοτήτων». Το NCBE αποφάνθηκε ότι δεν συντρέχει κάποιος επιστημονικά τεκμηριωμένος λόγος να απαγορευτεί η πώληση προϊόντων από PVC, όσο διάστημα η παραγωγή, χρήση και ανακύκλωσή τους τηρεί «υψηλά στάνταρ». Ως αποτέλεσμα η οργάνωση μετατρέπεται «Ομάδα Συντονισμού PVC» (The PVC Coordination Group) το 1998. Εκπρόσωποι των δύο μεγάλων παραγωγών PVC (EVC και Hydro Polymers) προστίθενται στην οργάνωση, ενώ οι εκπρόσωποι της Greenpeace και του Body Shop παραιτούνται. Από εκεί και πέρα η Ομάδα Συντονισμού επικεντρώνεται σε πρακτικά ζητήματα εντός της βιομηχανίας (Brydson 2016).

2000. Ίδρυση του Vinyl 2010

Οι ευρωπαίοι κατασκευαστές PVC ιδρύουν τη Vinyl 2000, μια πρωτοβουλία για την πιο οικολογική μεταχείριση του PVC ως το 2010. Συμμετέχει το Συμβούλιο Ευρωπαίων Παραγωγών Βινυλίων (European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM)), που εξυπηρετεί τα συμφέροντα της βιομηχανίας, οι Μεταποιητές Πλαστικών Ευρώπης (European Plastics Converters (EuPC)), το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Πλαστικών και Ενδιάμεσων Προϊόντων (the European Council of Plastics and Intermediates (ECPI)) και η Ευρωπαϊκή Ένωση

Παραγωγών Σταθεροποιητών (European Stabilizer Producers Association). Μια σειρά από έρευνες τύπου εκτίμησης κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment) διεξήχθησαν, με πρωτοβουλία της Βρετανικής DEFRA το 2001 και της Ε.Ε. το 2004 και αποφάνθηκαν ότι τα πολυβινυλικά πολυμερή δεν είναι περισσότερο επιβλαβή σε σχέση με τα υπόλοιπα πλαστικά. Πέρα από τις βρετανικές αντιρρήσεις, μια σειρά χωρών, ιδιαίτερα η Δανία και η Σουηδία εναντιώθηκαν στο πόρισμα (Brydson 2016, British Plastics Society 2022).

2003. Ίδρυση του Recovinyl

Ιδρύεται το Recovinyl, ένα ευρωπαϊκό σύστημα ανακύκλωσης PVC (British Plastics Society 2022). Δημοσιεύεται έρευνα που εξετάζει επιπτώσεις στην υγεία εργαζομένων που εκτίθενται σε κονία PVC (Mastrangelo 2003).

2008. Απαγόρευση ορισμένων φθαλικών πλαστικοποιητών σε Η.Π.Α. κ Ε.Ε.

Μέσω του νομοσχεδίου Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA), το Κογκρέσο των ΗΠΑ απαγορεύει μόνιμα τη χρήση τριών φθαλικών πλαστικοποιητών σε συγκεντρώσεις άνω του 0,1% σε βρεφικά παιχνίδια ή προϊόντα βρεφικής φροντίδας. Συγκεκριμένα απαγορεύει τις ουσίες DEHP, DBP και BBP¹⁸. Επίσης επέβαλλε αντίστοιχη προσωρινή απαγόρευση για τους πλαστικοποιητές DINP, DIDP και DNOP. Στις 25 Απριλίου 2018 μονιμοποιείται η απαγόρευση για τον DINP και άρεται για τους τελευταίους δύο. Επίσης επεκτείνεται σε 4 τέσσερις ακόμη φθαλικούς πλαστικοποιητές, το DIBP, το DPENP, το DHEXP και το DCHP. Το πρόβλημα έγκειται στο υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι ορισμένες φθαλικές ενώσεις δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (Gray *et al.* 2000, Kohn *et al.* 2000, Blount *et al.* 2000, Brock *et al.* 2002). Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες δρουν παρεμβαίνοντας στη βιοσύνθεση, την έκκριση, τη δράση ή το μεταβολισμό των φυσικών ορμονών (ACEO 2017).

2010. Πορίσματα Vinyl 2010, ίδρυση VinylPlus

Το Vinyl 2010 καταθέτει τα τελικά αποτελέσματα του εγχειρήματος: έχει επιτύχει ανακύκλωση 260.842 τόνων PVC ξεπερνώντας το στόχο των 200.000 τόνων, δημιουργώντας μια καινούρια βιομηχανία ανακύκλωσης στην Ευρώπη. (Brydson, 2016). Οι ευρωπαϊκές βιομηχανίες παρατείνουν εθελοντικά το πρόγραμμα στα πλαίσια της βιωσιμότητας, ονομάζοντας τη νέα πρωτοβουλία VinylPlus. Σκοπός ήταν, σε συνεργασία με τη σουηδική, μη κερδοσκοπική οργάνωση Natural Step, να ορίσει πρωτόκολλα αειφορίας εστιάζοντας σε πέντε τομείς: α) επαναχρησιμοποίηση πρώτων υλών και ανακύκλωση, β) ασφαλής μεταφορά πρώτων υλών, γ) βιωσιμότητα προσθέτων, δ) βιωσιμότητα ενέργειας και πρώτων υλών, στ) ενημέρωση ευρέως κοινού για θέματα βιωσιμότητας (VinylPlus 2021). Η πρόοδος του VinylPlus ανακοινώνεται σε ετήσια πορίσματα. Αρκετοί διεθνείς οργανισμοί εργάζονται για τους ίδιους σκοπούς: α) το Ινστιτούτο Βινυλίου (The Vinyls Institute) στις ΗΠΑ, β) το Αυστραλιανό Συμβούλιο Βινυλίου (Vinyl Council Australia), γ) το Περιβαλλοντικό Συμβούλιο Βινυλίου (Vinyl Environmental Council) στην Ιαπωνία, δ) το Instituto do PVC στη Βραζιλία, ε) το Φόρουμ Αειφορίας του Συμβουλίου Βινυλίου ASEAN (Vinyl Council

¹⁸ BBP: Φθαλικός βενζυλ βουτυλεστέρας (Benzyl butyl phthalate),

Sustainability Forum) που διοργανώθηκε στην Ταϊλάνδη το 2014, στ) η Ένωση Βινυλίου Νότιας Αφρικής (South African Vinyl Association (SAVA)), ι) Η Καναδική Ένωση Βιομηχανίας Πλαστικών (Canadian Plastics Industry Association) και η Ένωση PVC Αργεντινής (Asociacion Argentina del PVC (AAPVC)) (Vinyl Plus 2022).

2012. Λάβαρα Ολυμπιακών Λονδίνου

143,000 m² υφάσματος από PVC χρησιμοποιούνται για τα ολυμπιακά λάβαρα στους Ολυμπιακούς του Λονδίνου (British Plastics Society 2022).

2013. Το PVC τρίτο παγκοσμίως σε όγκο παραγωγής πλαστικό

Η παγκόσμια παραγωγή PVC αγγίζει τα 5 εκατομ. τόνους, πλέον το τρίτο σε όγκο παραγωγής παγκοσμίως πολυμερές (Brydson 2016).

2015. Αντικατάσταση προσθέτων PVC που περιέχουν κάδμιο ή μόλυβδο

Στην Ε.Ε απαγορεύονται 27 διαφορετικοί σταθεροποιητές με βάση το κάδμιο και αντικαθίσταται το 75,9% των μολυβδούχων στοχεύοντας σε σταδιακή πλήρη αντικατάσταση. Διεξάγονται πολλαπλές έρευνες από τη EU Risk Assessment σχετικά με τη υπεύθυνη χρήση των πλαστικοποιητών, με σταδιακή μετάβαση από χαμηλού μοριακού βάρους φθαλικούς πλαστικοποιητές σε αντίστοιχους υψηλού μοριακού βάρους (Brydson 2016).

2022. Μεγάλης έκτασης χρήση PVC στην οικοδόμηση σταδίου FIFA στο Qatar

Η κατασκευή του σταδίου της FIFA World Qatar Showcase προβλέπεται να καλύπτεται από υπερ-ανακλαστικό ύφασμα από PVC (British Plastics Society 2022).

1.3.3. Πρώτες ύλες, μέθοδοι παραγωγής και είδη PVC

Το PVC είναι ένα εξ ολοκλήρου τεχνητό υλικό, από την προέλευση των πρώτων υλών αιθυλένιο ή ακετυλένιο και χλώριο, ως τον τελικό πολυμερισμό. Για την παραγωγή του, η οποία πραγματοποιείται σε πολλαπλά στάδια, απαιτούνται μια σειρά βιομηχανιών που δρουν ανεξάρτητα, προμηθεύοντας η μία την άλλη (Saeki *et al.* 2002). Τα στάδια και οι αντίστοιχες βιομηχανίες που τους αναλογούν περιγράφονται παρακάτω:

1) Εξαγωγή χλωριούχου νατρίου NaCl

Το χλωριούχο νάτριο (κοινό επιτραπέζιο αλάτι) εξάγεται στις αλυκές με τρεις διαφορετικούς τρόπους, με μηχανικά μέσα ως στερεό ορυκτό (halite), με εξάτμιση από ορυκτή άλμη¹⁹ (brine) ή με εξάτμιση από θαλασσινό νερό (Mahatmanti *et al.* 2021, Schoenberger 1990). Ο δεύτερος τύπος αντιπροσωπεύει το 60% της παραγωγής στην Ευρώπη, με κύριους παραγωγούς τη Γερμανία, την Ολλανδία, τη Μ.Βρετανία, την Πολωνία και την Ελβετία (Eusalt, 2021). Το αλάτι στη συνέχεια μεταφέρεται σε εργοστάσια υδρόλυσης.

2) Υδρόλυση χλωριούχου νατρίου - βιομηχανία «chlor-alkali»

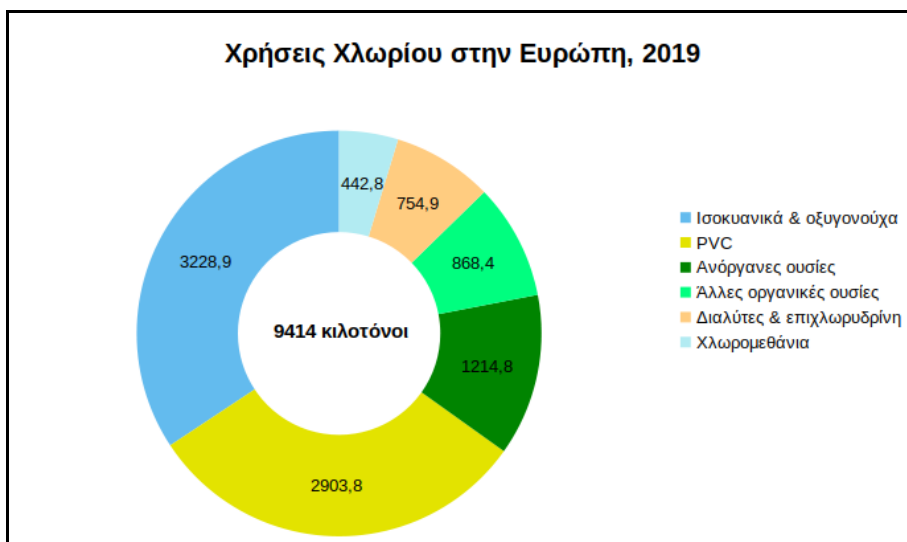
Το NaCl υπόκειται σε υδρόλυση για το διαχωρισμό του σε Cl₂, H₂ και καυστικό νάτριο NaOH (πρώτη ύλη για την παραγωγή γυαλιού) (Moussallem *et al.* 2008). Τα πρώτα δύο εξάγονται ως αέρια και το τρίτο ως ίζημα του υδατικού διαλύματος. Το χλώριο μεταφέρεται στις διάφορες μεταποιητικές βιομηχανίες σε δεξαμενές, υπό τη μορφή υπό πίεσης υγρού. Τυχόν διαρροές κατά τη μεταφορά του ενέχουν σοβαρούς κινδύνους καθώς το αέριο Cl₂ μετατρέπεται μετά από εισπνοή στο εξαιρετικά διαβρωτικό οξύ HCl στις βλεννογόνους, οδηγώντας σε σοβαρά εγκαύματα ή θάνατο. Η τυχαία επαφή του δέρματος με το υγρό κατά την εξαέρωση οδηγεί σε σοβαρό έγκαυμα λόγω κρουπαγήματος (Squadrito *et al.* 2010). Πιο βαρύ από τον ατμοσφαιρικό αέρα το Cl₂ τείνει να συγκεντρώνεται χαμηλά (NLM 2022, Samal *et al.* 2010).

Η μεταφορά του, στην Ευρώπη τουλάχιστον, τείνει να αποφεύγεται και η μεταποίηση σε υδροχλωρικό οξύ, VCM, PVC κ.α. πραγματοποιείται στο 95% των περιπτώσεων κοντά ή in situ στις βιομηχανίες υδρόλυσης. Στην Ε.Ε. παράγονται ετησίως 10 εκατομ. τόνοι χλωρίου από 34 εταιρείες σε 68 υποσταθμούς. Σε αυτές συμπεριλαμβάνεται η ελληνική εταιρεία ΚΑΠΑΧΗΜ στα Οινόφυτα Βοιωτίας. Περίπου 35% της ευρωπαϊκής παραγωγής χλωρίου καταναλώνεται για την παραγωγή PVC (Eurochlor 2018).

Όπως παρατηρούμε, η μεγαλύτερη πυκνότητα εργοστασίων εντοπίζεται στην ευρύτερη περιοχή της

¹⁹ Διάλυση υπόγειου αλατιού και άντληση της άλμης στην επιφάνεια : Το αλάτι που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διαδικασία εξάγεται από στρώμα αλατιού σε βάθη έως και 400 μέτρα με εισροή νερού και εξώθηση της άλμης που προκύπτει. Το συμπυκνωμένο διάλυμα άλμης διοχετεύεται με σωλήνες στη δεξαμενή συλλογής και στη συνέχεια στην αλυκή για μαλάκωμα και όπου κρυσταλλώνεται με εξάτμιση Η μέθοδος αποδίδει υψηλή καθαρότητα αλατιού που μπορεί να είναι εξαιρετικό για χημικές εφαρμογές (Eusalt 2021) ή η μέθοδος αποδίδει πολύ υψηλή καθαρότητα αλατιού που μπορεί να είναι εξαιρετικό για χημικές εφαρμογές.

Γερμανίας, γνωστή για την παραγωγή πετροχημικών (Scheme 2010). Το 2019 από τους 9414 κιλोटόνους χλωρίου που καταλώθηκαν από τις ευρωπαϊκές βιομηχανίες, οι 2903,8 χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή PVC (εικ. 1).



Εικόνα 1: Χρήσεις του χλωρίου στην Ευρώπη το 2019. Από τους 9414 κιλोटόνους, οι 2903,8 καταναλώθηκαν για την παραγωγή . Στοιχεία από (Eurochlor 2020).

3) Παραγωγή αιθυλενίου $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Το αιθυλένιο ή αιθένιο παράγεται με πυρόλυση από νάφθα (ένα παράγωγο πετρελαίου) ή από φυσικό αέριο (μεθάνιο ή αιθάνιο – Gao *et al.* 2019). Το αιθυλένιο αποτελεί μη τοξική ουσία, αέρια σε θερμοκρασία δωματίου (Winek *et al.* 1978). Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει κατάλυση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις με ταυτόχρονη δημιουργία άλλων υποπροϊόντων όπως το προπυλένιο και το βουταδιένιο. Το αιθυλένιο υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία για την απομάκρυνση των άλλων ουσιών και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (Rapra *et al.* 2005).

Από το 2008 και μετά, η υδραυλική ρωγμάτωση (fracking) οδήγησε στην εξαγωγή υπόγειων κοιτασμάτων αιθανίου στις ΗΠΑ και μεταγενέστερα στην Ευρώπη και ως συνέπεια, στην κατασκευή νέων εγκαταστάσεων πυρόλυσης αιθανίου (Gandossi 2013). Έτσι για πρώτη φορά ήταν φθηνότερη η μέθοδος παραγωγής αιθυλενίου από αιθάνιο από ότι από νάφθα, γεγονός που οδήγησε σε πτώση των τιμών του αιθυλενίου κατά 40% ανά τόνο μεταξύ 2008 και 2013, με σημαντικό αντίκτυπο στις τιμές του PE και των διαφόρων βινυλικών πλαστικών. Γνωρίζοντας ότι οι φυσικοί υδρογονάνθρακες είναι πεπερασμένοι, υπάρχει μια γενική στροφή προς αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών για πολλά βιομηχανικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένου των πολυμερών (Nicholson 2014). Έντονο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αφυδάτωση αιθανόλης (που παράγεται με ζύμωση από παράγωγα κυτταρίνης) προς μετατροπή της σε αιθυλένιο (Brydson 2016). Επομένως η διαδικασία μπορεί μελλοντικά να

υποκατασταθεί με μία που δεν βασίζεται καθόλου σε ορυκτά κοιτάσματα για την παραγωγή διαφόρων πλαστικών.

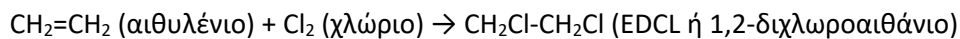
4) Παραγωγή του μονομερούς (VCM)

Το VCM, με χημικό τύπο $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, παράγεται μέσω α) χλωρίωσης του αιθυλενίου (αντιπροσωπεύοντας το 90% της παραγωγής) β) μέσω χλωρίωσης ακετυλενίου ή γ) με έναν συνδυασμό των δύο αντιδράσεων (Saeki *et al.* 2002). Η διαδικασία είναι πλήρως αυτοματοποιημένη με τον ανθρώπινο ρόλο να περιορίζεται στον έλεγχο των μηχανημάτων από το κέντρο ελέγχου και τις αναγκαίες συντηρήσεις των μηχανημάτων. Η παραγωγή VCM είναι συνεχόμενη (όλο το 24ωρο) ενώ η παραγωγή PVC γίνεται σε παρτίδες.²⁰

Παραγωγή VCM, μέθοδος #1 - Χλωρίωση αιθυλενίου

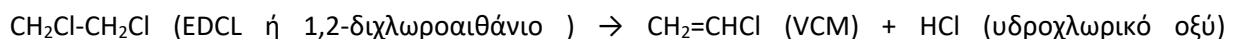
Για την παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου, αιθυλένιο αντιδρά με χλώριο για την παραγωγή του ενδιάμεσου προϊόντος γνωστού ως EDC ή EDCL (αιθυλικό διχλωρίδιο ή 1,2-διχλωροαιθάνιο). Το EDCL στη συνέχεια μετατρέπεται σε βινυλικό χλωρίδιο. Η παραγωγή του VCM από αιθυλένιο πραγματοποιείται σε τρία διακριτά στάδια:

Πρώτο στάδιο



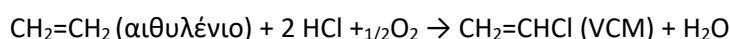
Τα αντιδραστήρια, αναλόγως τις εγκαταστάσεις, βρίσκονται είτε σε υγρή είτε σε αέρια φάση. Στη δεύτερη περίπτωση η αντίδραση είναι έντονα εξώθερμη και απαιτείται προσεκτικός θερμοκρασιακός έλεγχος για την αποφυγή εκρήξεων. Το EDCL είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου σε φυσιολογικές πιέσεις. Επομένως είναι σχετικά εύκολη η μεταφορά του σε βυτία αν και εφόσον η περαιτέρω επεξεργασία πραγματοποιείται σε διαφορετική τοποθεσία (απαιτείται διύλιση του προϊόντος για απομάκρυνση ακαθαρσιών όπως χλωρίδια σιδήρου που προκύπτουν από μικρής έκτασης αλληλεπίδραση με τα μεταλλικά τοιχώματα του αντιδραστήρα). Ως καταλύτες χρησιμοποιούνται συχνά χλωρίδια χαλκού, χλωρίδια καλίου και άλλα χλωρίδια αλκαλίων καθώς και στερεοί καταλύτες όπως αλουμίνα, πυρίτιο κ.α.

Δεύτερο στάδιο



Η μετατροπή πραγματοποιείται μέσω πυρόλυσης (θερμική αποσύνθεση υπό μεγάλη θερμοκρασία και πίεση).

Τρίτο στάδιο

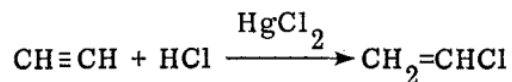


²⁰ Πηγή: οπτικοακουστικό υλικό με τίτλο «The PVC production process explained» (VinylPlus 2021).

Στη συνέχεια εισάγεται εκ νέου αιθυλένιο στον αντιδραστήρα μαζί με οξυγόνο ή ατμοσφαιρικό αέρα, το οποίο αντιδρά με το HCl, που αποτελεί υποπροϊόν της προηγούμενης αντίδρασης. Προσθέτοντας και ισορροπώντας όλες τις αντιδράσεις μαζί η διαδικασία περιγράφεται ως εξής:
 $2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (ethylene) + $\text{Cl}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (VCM) + H_2O (Nass *et al.* 1986, Rapra *et al.* 2005).

Παραγωγή VCM, μέθοδος #2 - Χλωρίωση (oxychlorination) ακετυλενίου

Αποτελούσε μέχρι το 1960 την κύρια μέθοδο παραγωγής VCM, αξιοποιώντας χλωρίδια μολύβδου ως καταλύτες της αντίδρασης. Σε ορισμένα εργοστάσια εφαρμόζονταν τρόποι μετατροπής του ακετυλενίου με περαιτέρω στάδια αλλά η πλειοψηφία τους χρησιμοποιούσε μόνο έναν τύπο αντιδραστήρα στον οποίο πραγματοποιούνταν η παρακάτω αντίδραση:

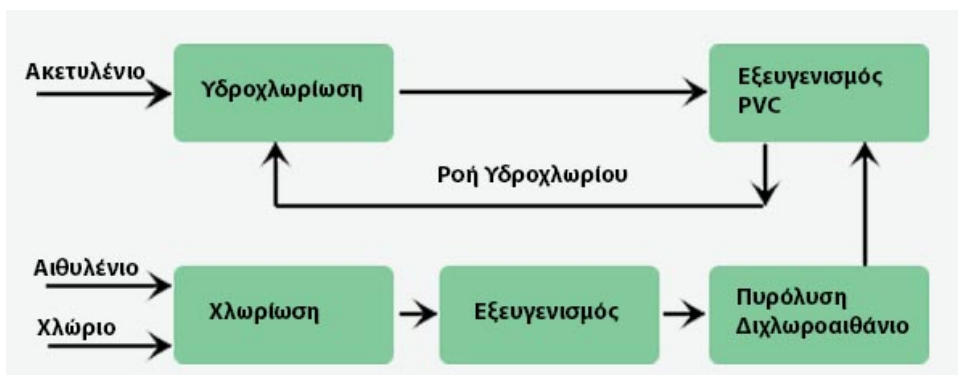


Ορισμένα εργοστάσια στην Ευρώπη ακόμα προτιμούν την ίδια διαδικασία, με απόδοση 95 – 99%. Μέχρι τη δεκαετία του 1980, το ακετυλένιο παραγόταν από την αντίδραση ανθρακικού ασβεστίου με νερό²¹, ωστόσο πλέον παράγεται από πυρόλυση υδρογονανθράκων ή διαδικασίες μερικής οξειδωσης. Παρότι η παραγωγή VCM από ακετυλένιο και υδροχλώριο είναι σχετικά απλή, με εγκαταστάσεις που δεν απαιτούν μεγάλο κεφάλαιο ή μεγάλο όγκο παραγωγής δεν είναι η προτιμώμενη μέθοδος λόγω του κόστους του ακετυλενίου. Το ακετυλένιο συμπιέζεται σε πίεση 2 atm και στη συνέχεια ξηραίνεται με θειικό οξύ ως παράγοντα έκπλυσης (scrubbing agent). Στη συνέχεια διέρχεται από μια στρώση ενεργού άνθρακα για να αφαιρεθούν οι τοξικοί καταλύτες και αναμειγνύεται με εξευγενισμένο υδροχλώριο σε αναλογία 1:1 mol. Το αέριο μείγμα εισάγεται στον αντιδραστήρα υπό πίεση 1,5 με 1,6 atm (Brydson 2016).

Παραγωγή VCM, μέθοδος #3 - Χλωρίωση μείγματος αιθυλενίου και ακετυλενίου

Σε αυτή την περίπτωση υδρογονάνθρακες προερχόμενοι από νάφθα, φυσικό αέριο ή ακόμα και αργό πετρέλαιο υπόκεινται σε πυρόλυση για να παράγουν ισάριθμα mol ακετυλενίου και αιθυλενίου. Ακολουθεί ανάμειξη με υδροχλώριο με αποτέλεσμα σχεδόν όλο το ακετυλένιο να μετατραπεί σε VCM το οποίο στη συνέχεια διαχωρίζεται εύκολα από το υπόλοιπο μείγμα. Τα εναπομείναντα αέρια αναμειγνύονται με αέριο χλώριο με αποτέλεσμα το αιθυλένιο να παράγει 1,2 – διχλωροαιθάνιο, το οποίο στη συνέχεια εξάγεται και πυρολύεται παράγοντας υδροχλώριο και VCM. Στο παρακάτω σχήμα πραγματοποιείται μια οπτική σύνοψη των διαφορετικών μεθόδων παραγωγής VCM (εικ. 2).

²¹ Σε αυτή την περίπτωση το ακετυλένιο παράγεται από οπτάνθρακα και άσβεστο μέσω καρβιδίου του ασβεστίου.

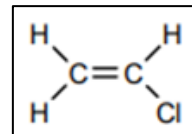


Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής VCM από ακετυλένιο ή αιθυλένιο και χλώριο (Σιμιγδαλά 2022)

Σε αυτό το σημείο αξίζει να γίνει μνεία στα χαρακτηριστικά του μονομερούς, πρώτον γιατί σχετίζεται με ζητήματα τοξικότητας και κατά δεύτερον γιατί επηρεάζει καταλυτικά τη διαδικασία παραγωγής PVC.

Χαρακτηριστικά VCM

Το βινυλοχλωρίδιο ή VCM ή χλωροαιθάνιο (IUPAC) είναι ένα εύφλεκτο, άχρωμο αέριο με γλυκιά οσμή σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης απαντάται με τις ονομασίες χλωροαιθυλένιο ή αιθυλικό μονοχλωρίδιο. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται επίσης οι κωδικοί ταυτοποίησης CAS # - 75-01-4, EC # - 200-831-0, EXHA # - 618-338-8, UN # - 1086, RTECS - KU9625000, NIOSH # - KV0350000 και transportation # - 49 057 92. Το VCM είναι διαλυτό σε αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, αιθέρες, ανθρακικό τετραχλωρίδιο και βενζίνη.



Ισχυρά τοξικό, προκαλεί σοβαρές φλεγμονές στο δέρμα, τα μάτια και τις βλεννογόνους. Προκαλεί εγκαύματα λόγω γρήγορης εξάτμισης και κρουοπαγήματα. Προσβάλλει το ήπαρ, το κεντρικό νευρικό σύστημα, το αίμα, το αναπνευστικό, το λεμφατικό σύστημα και είναι επίσης καρκινογόνο (ARC - 1; NTP - K; ACGIH - A1). Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή του PVC και συμπολυμερών αλλά επίσης ως ψυκτικό (Wyrzych 2020).

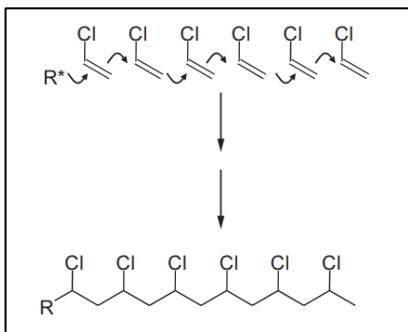
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά του μονομερούς βινυλοχλωρίδιου (VCM). Στοιχεία: (Wyrzych 2020)

Μοριακό βάρος, g/mol	62,5
Σημείο τήξης, σημείο βρασμού	-153,8 C°, -13,37 C°
Θερμοκρασία αποσύνθεσης	450 C°

1.3.4. Πολυμερισμός VCM, τρόποι παραγωγής PVC

Υπάρχουν πέντε διακριτοί τρόποι πολυμερισμού του VCM, για την μετατροπή του σε PVC: ο πολυμερισμός σε αιώρημα (suspension), ο πολυμερισμός μάζας (bulk), ο πολυμερισμός σε γαλάκτωμα (emulsion), ο πολυμερισμός με μικρο-αιώρημα (microsuspension) και ο εργαστηριακός, μικρής κλίμακας πολυμερισμός που δε θα αναλύσουμε (Brydson, 2016, Rapra *et al.* 2005, Nass *et al.* 1986).

Μια σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας πολυμερισμού:



Εικ. 3: Μετατροπή του VCM (μονομερές) σε PVC (πολυμερές).

Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ερμητικά κλεισμένο αντιδραστήρα τύπου αυτόκλειστο (autoclave) σε θερμοκρασία 40 – 70°C και πίεση 7-12 bar. Το αυτόκλειστο επιτρέπει να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις υπό πίεση, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο ζέσεως του πλέον πτητικού συστατικού του αντιδρώντος μίγματος (του VCM στην προκειμένη περίπτωση). Ουσίες προστίθενται στον αντιδραστήρα οι οποίες δημιουργούν ελεύθερες ρίζες, δρώντας ως εκκινήτες.

Το παραγόμενο PVC δεν είναι ποτέ ομοιόμορφο, πρόκειται αντίθετα για μείγμα που περιέχει διαφορετικού μήκους μακρομόρια καθώς και πιθανές διακλαδώσεις. Ο βαθμός πολυμερισμού αποτελεί απλώς ένα μέσο όρο μήκους των μακρομορίων στο μείγμα. Όσο υψηλότερη η θερμοκρασία και η πίεση τόσο μικρότερος ο βαθμός πολυμερισμού, καθώς εξαρτάται απόλυτα από τις δύο αυτές συνθήκες. Ο βαθμός πολυμερισμού καθορίζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τη σκληρότητα, τη θερμοκρασιακή αντοχή και την ελαστικότητα του παραγόμενου PVC. Όσο υψηλότερος ο βαθμός πολυμερισμού, τόσο πιο παχύρρευστο το μείγμα σε θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τόσο πιο σκληρό και άκαμπτο το τελικό προϊόν, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για την επεξεργασία του και τόσο πιο πολύ η θερμοκρασία επεξεργασίας θα πλησιάζει τη θερμοκρασία αποσύνθεσης του PVC. Χωρίς την προσθήκη πλαστικοποιητών είναι αδύνατη η επεξεργασία PVC με βαθμό πολυμερισμού 70 – 74, ενώ είναι εφικτή στο εύρος 54 – 68 χωρίς προσθήκη πλαστικοποιητών (Schiller 2015).

Επομένως οι σημαντικές ποιοτικές διαφορές μεταξύ πολυμερών πηλών διαφορετικών εταιρειών σε μεγάλο βαθμό οφείλονται στην επιλογή διαφορετικών ποιοτήτων PVC. Μπορούμε π.χ. να υποθέσουμε ότι ένας πολυμερής πηλός πιο άκαμπτος και ανθεκτικός στη θλίψη μετά την όπτηση περιέχει PVC με υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού. Θα εξετάσουμε σύντομα τις διάφορες διαδικασίες πολυμερισμού καθώς και τα παραγόμενα προϊόντα με σκοπό την ταυτοποίηση εκείνων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή πολυμερούς πηλού.

a. Πολυμερισμός σε εναιώρημα (suspension), S-PVC

Πρόκειται για μια «ετερογενή μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών» στην οποία το υδρόφοβο VCM, στην υγρή του φάση, αναμειγνύεται με νερό. Η φύση των δύο συστατικών θα τα ανάγκαζε φυσιολογικά να διαχωριστούν αλλά η συνεχής ανάδευση τα μετατρέπει σε μείγμα στο οποίο το VCM αιωρείται στο νερό υπό τη μορφή σταγονιδίων διαμέτρου 10 – 1000 μm. Αρχικά η πρώτη ύλη, το μονομερές βινυλοχλωρίδιο, συμπιέζεται και υγροποιείται πριν διοχετευτεί σε αυτόκλειστο (το μέγεθος κυμαίνεται, με μέγιστο όγκο ανώτερο των 100 m³).

Για να αποφευχθεί η ένωση μεταξύ δύο ή περισσότερων σταγονιδίων VCM, που θα οδηγούσε σε κρεμοποίηση (διαχωρισμό) του διαλύματος γίνεται προσεκτική, έντονη και συνεχής ανάμειξη του διαλύματος. Προστίθενται αντικαθιζητικά/παχυντικά μέσα όπως πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH, [CH₂CH(OH)]_n), συμπολυμερή της με οξικό βινυλεστέρα (poly(vinyl alcohol)/(vinyl acetate), (PVA/PVAc)) ή υδροδιάλυτα παράγωγα κυτταρίνης. Επίσης μπορεί να προστεθούν ρυθμιστικοί παράγοντες (π.χ. 1% διττανθρακικό νάτριο) για να προλάβουν την ανάπτυξη οξύτητας. Το σχήμα και το μέγεθος του κόκκου μπορεί να τροποποιηθεί διαφοροποιώντας το μηχανισμό διασποράς και την ταχύτητα ανάδευσης.

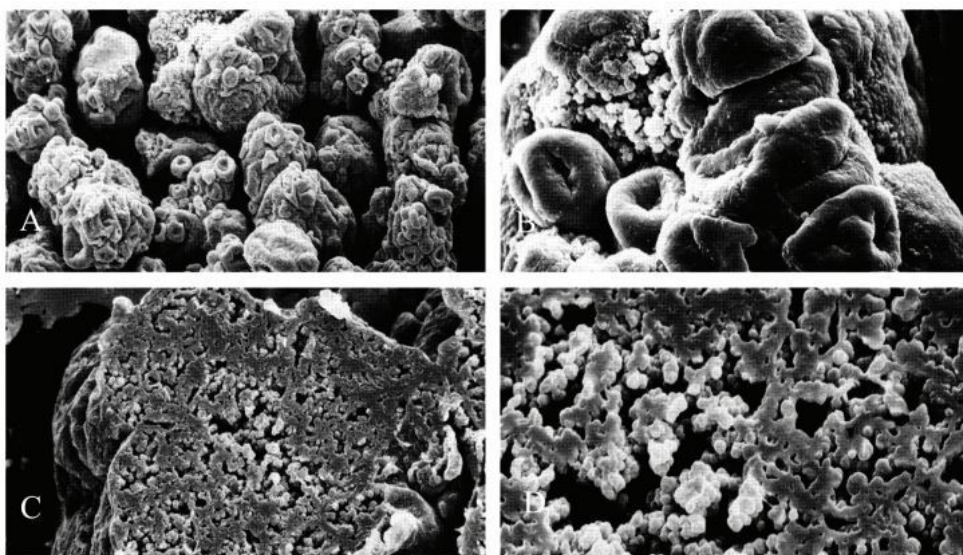
Στη συνέχεια εκκινητής της αντίδρασης πολυμερισμού ελευθέρων ριζών διοχετεύεται στον αντιδραστήρα. Ο εκκινητής σε αυτή τη μέθοδο είναι διαλυτός στο μονομερές (π.χ. αζοβιαισοβουτυρονιτρίλιο (azobisisobutyronitrile) (AIBN)) και ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα εντός των σταγονιδίων, αποτρέποντας υπερβολική θέρμανση του συστήματος λόγω εξώθερμης αντίδρασης. Το PVC παράγεται στην πίεση ατμών μονομερούς VCM που αντιστοιχεί στην επιλεγμένη θερμοκρασία πολυμερισμού, δηλ. σε εύρος μεταξύ 40 – 75°C, με μέγιστο τους 80 C (πίεση 1,5 MPa). Καθώς η αντίδραση προχωράει, η θερμοκρασία διατηρείται έως ότου η πίεση αρχίσει να πέφτει, λόγω κατανάλωσης του μονομερούς. Όταν η απόδοση αγγίζει το 80-90% (εύρος απόδοσης στην πράξη είναι 75-95%) η αντίδραση σταματά με εξαέρωση και αφαίρεση του εναπομείνοντος μονομερούς. Καθώς το PVC είναι αδιάλυτο στο VCM, παράγεται ένας πολτός (πηκτό εναιώρημα) που περιέχει σωματίδια PVC διαμέτρου 50–200 μm αιωρούμενα σε νερό. Τα υπολείμματα VCM αφαιρούνται με περαιτέρω εξάτμιση, είτε στο αυτόκλειστο είτε σε ξεχωριστή μονάδα. Η διαδικασία ονομάζεται αναδιάλυση (stripping) και συνοδεύεται από απαέρωση (sparging) με ατμό. Επιτυγχάνει μείωση της περιεκτικότητας VCM σε κάτω από 1 ppm.

Το PVC στη συνέχεια αφυδατώνεται με φυγοκέντριση, ξηραίνεται με θερμό αέρα και διέρχεται από ηθμό ώστε να ελεγχθεί το μέγεθος του κόκκου. Το τελικό προϊόν είναι PVC υπό μορφή λευκής κονίας. Τελικώς το εναπομείνων VCM συλλέγεται και μετά από καθαρισμό, ανακυκλώνεται ως πρώτη ύλη για χρήση στην αντίδραση. Το νερό επίσης επαναχρησιμοποιείται. Το PVC που παράχθηκε σε εναιώρημα αναφέρεται ως S-PVC.

Με την εξέλιξη της μεθόδου είχε επιτευχθεί έως το 1985 αύξηση 300% στο πορώδες του παραγόμενου PVC με ταυτόχρονη μείωση των υπολειμμάτων VCM από 1000 ppm σε λιγότερο από 10

ppm (πλέον κάτω από 1 ppm). Ο πολυμερισμός σε εναιώρημα αντιπροσωπεύει το 75% της παγκόσμιας παραγωγής PVC, με κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου το ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού χωρίς εξάτμιση του μονομερούς. Το S-PVC είναι υψηλής καθαρότητας, έχει χαμηλή απορρόφηση υγρασίας και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες.

Το μέσο σωματίδιο (κόκκος) S-PVC έχει διαστάσεις 100-180 μm (απόκλιση 50-250 μm). Το σχήμα τους είναι πολύπλοκο και ακανόνιστο και περιβάλλονται από μια πυκνή ημιπερατή μεμβράνη (βλ. εικ.4 – Darvishi 1977). Είναι η πιο συνηθισμένη μορφή ρητίνης (περίπου 80% της παγκόσμιας παραγωγής PVC παγκοσμίως) με πολλές ποιότητες, από το δύσκαμπτο στο εύκαμπτο, που αξιοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών. Π.χ. η υψηλή απορρόφηση πλαστικοποιητή είναι επιθυμητή για εύκαμπτα προϊόντα ενώ η υψηλή μαζική πυκνότητα (bulk density) και η ροή κόνιας είναι επιθυμητή για την εξώθηση ενός άκαμπτου προϊόντος. Οι ποιότητες του PVC πολυμερισμένου σε εναιώρημα ή αλλιώς S-PVC λαμβάνουν τιμές του K (βαθμός πολυμερισμού) από 50 έως 80 (Rapra et al., 2005).



Εικόνα 4: Εικόνες SEM από PVC πολυμερισμένο σε εναιώρημα. Μεγεθύνσεις A: 150X, B: 375X, C:750X, D: 1500X. Το ακανόνιστο και πολύπλοκο σχήμα των κόκκων είναι χαρακτηριστικό της μεθόδου πολυμερισμού. Πηγή: (Wyrzych 2015)

Το S-PVC παράγεται από τις εταιρείες Anwil, Axiall, Formosa plastics, Ineos, OxyChem, Shin-Etsu, Solvay, Vestlit και Vinnolit. Τα προϊόντα που παράγουν φέρουν τις εξής εμπορικές ονομασίες: Evipol SH5730, SH6030, SH6520, SH6521, SH6530, SH6630, SH6830, SH7020, SH7020M, SH8020, Formolon, 608, 614, 616K, 622, 622F, 622R, 622S, 622W, 676, 676H, 680, 680H, 685, 690, 690F; Norvil S5736, S6030, S6261, S6550, S7050, S8060; OxyVinyls 155, 155F, 185, 185F, 190F, 195F, 200F, 216, 216S, 220F, 225, 225P, 226F, 240, 240F, 255, 255F, 280, 310, 355, 450F, 500F, Polanvil S-58, S-67HBD, S-70, S-58, S60, S-67, S-70, Solvin 250SB, 257RF, 258RD, 260RF, 263RB, 264GC, 264PC, 266SC, 266SF, 267RC, 271DF, 271GA, 271PC, 275SC, 460SL, Vestolit S 6058, S6558, S 6858; Vinnolit C 100 V, C 12/62 V και C 65 V.

Το S-PVC είναι κατάλληλο για μεθόδους επεξεργασίας που περιλαμβάνουν εξώθηση με εμφύσηση, χύτευση με εμφύσηση, καλαντάρισμα, εξώθηση, και χύτευση με έγχυση (Wyrzych 2020). Χαρακτηρίζεται από αντοχή στην τριβή, σταθερή κατανομή μεγέθους σωματιδίων, εξαιρετική ξηρά ροή, έλλειψη πηκτωμάτων, καλές ιδιότητες σύντηξης, υψηλό πορώδες, ματ επιφάνειες, μηχανική αντοχή, ταχεία απορρόφηση πλαστικοποιητών και διαφάνεια. Είναι κατάλληλο για επαφή με τρόφιμα, ιατρικές εφαρμογές και πλαστικά που τοποθετούνται σε εξωτερικούς χώρους.

Ως τυπικές εφαρμογές αναφέρουμε εξαρτήματα αυτοκινήτου, σακούλες αίματος, μπουκάλια, μόνωση καλωδίων, κάλυμμα καλωδίων, μπουκάλια καλλυντικών, σωλήνες αποχέτευσης, εξαρτήματα οικιακών συσκευών, σωλήνες ύδρευσης, ηλεκτρικοί αγωγοί, ηλεκτρικά περιβλήματα, εξαρτήματα, δάπεδα, συσκευασίες τροφίμων, υποδήματα, ιατρικοί σωλήνες, φαρμακευτικές συσκευασίες, πλαστικοποιημένο φιλμ, εύκαμπτοι σωλήνες, σωλήνες πίεσης, άκαμπτα είδη, άκαμπτες μεμβράνες και φύλλα, σωλήνες αποχέτευσης, περσίδες, κουφώματα παραθύρων, καλώδια, κ.α.

Ο πίνακας 5 συνοψίζει τις ποσοτικοποιημένες ιδιότητες του S-PVC.

Πίνακας 5: Ιδιότητες εμπορικών ποιοτήτων PVC πολυμερισμένου σε εναιώρημα (Wyrzych 2020).

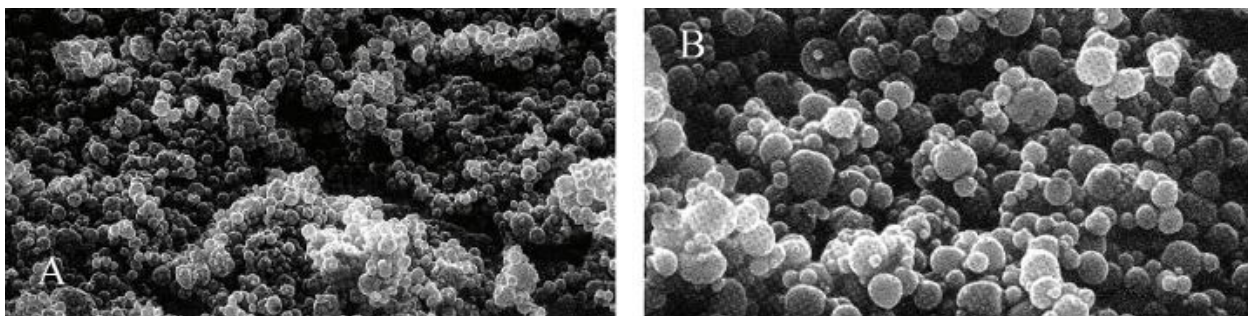
Ιδιότητα	Μονάδα	Περιοχή τιμών
Πτητικό περιεχόμενο	$g * kg^{-1}$	1.5 – 4
Υπολειμματικό μονομερές	ppm	0.01 – 1
Σχετικό ιξώδες ²²	-	1.6 – 3.55
Εγγενές ιξώδες	dL/g	0.51 – 1.6
K (βαθμός πολυμερισμού)	-	50 – 99
Πορώδες (porosity)	$cm^3 * g^{-1}$	0.17 – 0.51
Φαινομενική μαζική πυκνότητα ²³	$g * l^{-1}$	390 – 590
Ανάλυση σήτας		
υπόλειμα σε σήτα 0.063 mm	%	70 – 97
υπόλειμα σε σήτα 0.259 mm	%	1 – 5
Μέση διάμετρος σωματιδίου	μm	100 – 150

²² Το σχετικό ιξώδες εκφράζεται ως ο λόγος του ιξώδους ενός διαλύματος προς το ιξώδες του διαλύτη του, επομένως οι μονάδες αλληλοεξουδετερώνονται.

²³ Αγγλ. apparent bulk density.

b. Πολυμερισμός σε μικρο-αιώρημα (microsuspension), MS-PVC

Εάν στο διάλυμα πολυμερισμού σε εναιώρημα, που περιγράφηκε προηγουμένως, προστεθούν γαλακτωματοποιητές σε αναλογία 0.01 - 0.03%, τα σταγονίδια VCM μικραίνουν μέχρι χαρακτηρισμού τους ως μικρο - αιώρημα. Παρότι το σχήμα και το μέγεθος του κόκκου είναι συγκρίσιμα με τον πολυμερισμό σε γαλάκτωμα ωστόσο ο εκκινητής παραμένει ίδιας φύσης όπως στον πολυμερισμό σε εναιώρημα, δηλ. διαλυτός στο VCM. Το MS-PVC που προκύπτει έχει μέγεθος κόκκου 5 – 10 μm (Brydson 2016). Καθώς ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα εντός των αρχικών σταγονιδίων του μονομερούς, το μέγεθος των τελικών σωματιδίων του πολυμερούς είναι σχεδόν το ίδιο με των αρχικών σταγονιδίων. (Titow 1999). Συνοπτικά οι ιδιότητες αυτής της ποιότητας PVC περιγράφονται στον πίνακα 6.



Εικόνα 5: Μικροδομή PVC πολυμερισμένου σε μικροεναιώρημα (SEM). Μεγεθύνσεις: A: 1400X. B: 3500X. Πηγή: (Wyrych 2015)

Η διάμετρος των σωματιδίων PVC είναι μικρή και το πορώδες πολύ χαμηλό. Το πολυμερισμένο σε μικρο-αιώρημα PVC χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστιζολών και εύπλαστης μάζας, σε συνδυασμό με PVC πολυμερισμένο σε γαλάκτωμα (Rapra et al., 2005). Το MS – PVC κατασκευάζεται από τις εταιρείες Solvay, Vestolit, Vinnolit. Τα σχετικά προϊόντα φέρουν τις εξής εμπορικές ονομασίες: SolVin 360NA, 367NF, 367NK, 367NP, 372NF, 382NG; Vestolit B 6021 Ultra, B 6512, B 7021 Ultra, B 7090 Ultra, B 7521 Ultra, P 1415 K80 Ultra, P 1430 K70 Ultra, P 14 K90 Ultra; Vinnolit MP 6852, MP 7151, P8058, P 70 HT, P 70 PS, P 70 F, P 70 DN, P 70, P 80 και P 90. Το MS-PVC είναι κατάλληλο για προϊόντα που μορφοποιούνται με αφρισμό οπίσθιας στρώσης, για χύτευση, επίστρωση, επίστρωση με εμβάπτιση, επίστρωση με περιστροφική οθόνη, περιστροφική χύτευση και για ψεκασμό. Χρησιμοποιείται για εφαρμογές όπως τέντες, διαφημιστικές πινακίδες, επίστρωση κονσερβών, επενδύσεις υφασμάτων, επενδύσεις δαπέδου, αφρούς, γάντια, στρώματα εμποτισμού, επιστρώσης μετάλλων, κεραμίδια στέγης, πινακίδες, μουσαμάδες και για επενδύσεις τοίχων. Ο πίνακας 7 συνοψίζει τις ποσοτικοποιημένες ιδιότητες του MS-PVC.

Πίνακας 6: Ιδιότητες εμπορικών διαβαθμίσεων PVC πολυμερισμένου σε μικρο-αιώρημα. Πηγή: (Wyruch, 2020)

Ιδιότητα	Μονάδα	Περιοχή τιμών
K (μοριακή μάζα)	-	60 - 90
Φαινομενική μαζική πυκνότητα	$g * l^{-1}$	300 - 400
Ανάλυση σήτας		
- υπόλειμα σε σήτα 0.063 mm	%	<0.3 - 5
- υπόλειμα σε σήτα 0.200 mm	%	<0.3 - 5
Ιξώδες (60 phr DOP)	Pas at $1.5 s^{-1}$	2 – 2.5 (Νευτώνια)
Ιξώδες (60 phr DOP)	Pas at $45 s^{-1}$	2.5 – 3 (Νευτώνια)
Πτητικό περιεχόμενο	%	0.3 max

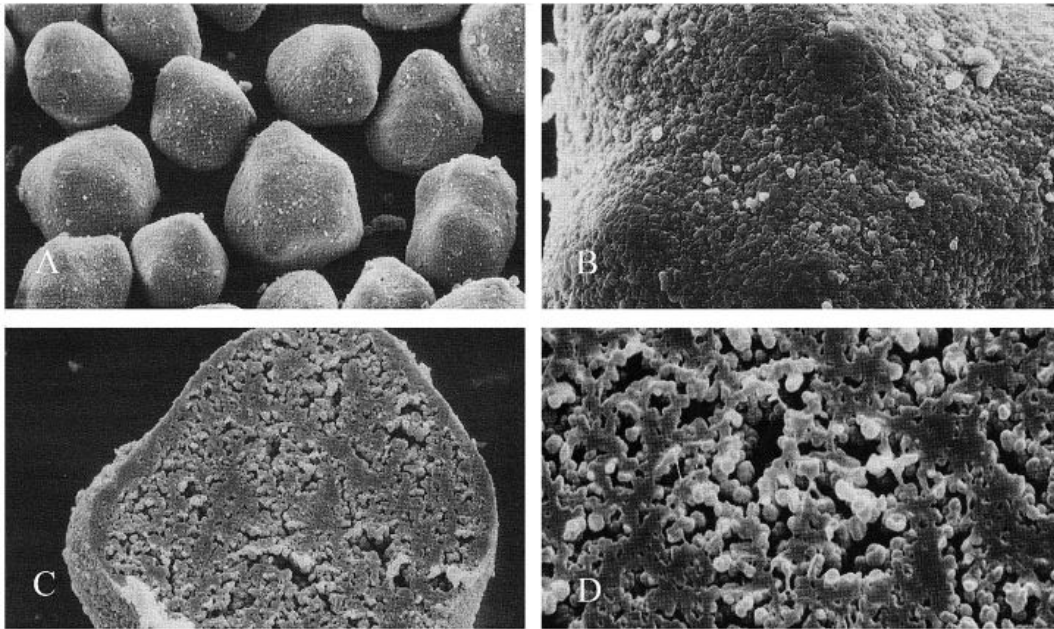
c. Πολυμερισμός μάζας (bulk ή mass)

Ο πολυμερισμός μάζας πραγματοποιείται υπό πίεση, με την προσθήκη εκκινητή διαλυτού στο υγρό μονομερές σε θερμοκρασία 40-70°C. Η αντίδραση είναι εξώθερμη, ξεκινά με θέρμανση ή έκθεση σε ακτινοβολία και παράγει αλυσίδες σε ένα ευρύ φάσμα μοριακού βάρους. Είναι ο απλούστερος πολυμερισμός καθώς πραγματοποιείται απουσία οποιουδήποτε διαλύτη ή μέσου διασποράς. (Brydson 2016).

Η διαδικασία έχει δύο διακριτά στάδια, που εκτελούνται αντίστοιχα σε έναν κατακόρυφο αντιδραστήρα (προπολυμεριστής) και ένα αυτόκλειστο (autoclave) - αρχικά οριζόντιο, αλλά στις πιο πρόσφατες εγκαταστάσεις συχνά κατακόρυφο. Ο καθένας είναι εξοπλισμένος με αναδευτήρες και συμπυκνωτές.

Στο πρώτο στάδιο, τα σωματίδια πολυμερούς σχηματίζονται και διαχωρίζονται από την υγρή φάση VC (το πολυβινυλοχλωρίδιο είναι ουσιαστικά αδιάλυτο στο μονομερές του), σχηματίζοντας έτσι ένα ετερογενές σύστημα. Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται με ισχυρή ανάδευση (αναδευτήρας στροβίλου) για να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία και η σωστή μορφολογία των κόκκων PVC. Σε σχετικά χαμηλό βαθμό μετατροπής (περίπου 10%) μεγάλο μέρος του υγρού VC απορροφάται στους πορώδεις κόκκους πολυμερούς, οπότε το ιξώδες του πολτού έχει αυξηθεί τόσο που η γρήγορη ανάδευση δεν είναι πλέον δυνατή, ενώ οι κόκκοι αναπτύσσουν αρκετή αντοχή για να αντέχουν τη μεταφορά στον αντιδραστήρα του δεύτερου σταδίου.

Στη δεύτερη φάση, αφού προστεθεί μονομερές και επιπλέον εκκινητής, πραγματοποιείται με ήπια ανάδευση ο περαιτέρω πολυμερισμός και η ανάπτυξη των σωματιδίων του πολυμερούς. Η διαδικασία θα καταλήγει στη μορφή στερεού κονιάματος (στο 20% της μετατροπής το υλικό έχει την εμφάνιση και τη σύσταση υγρού κονιάματος, ενώ στο 40% έχει πλέον σύσταση ξηρού).



Εικόνα 6: Μικροδομή PVC μάζας. Μεγεθύνσεις: A: 150X. B: 375X. C:750X. D: 1500X. Πηγή: (Wyrzych 2015)

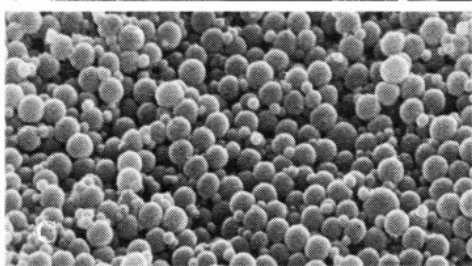
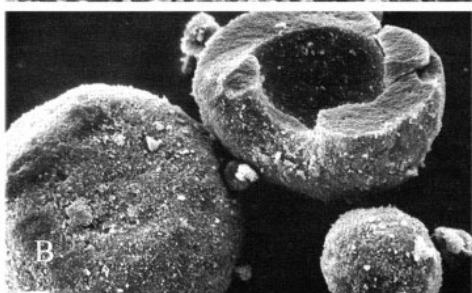
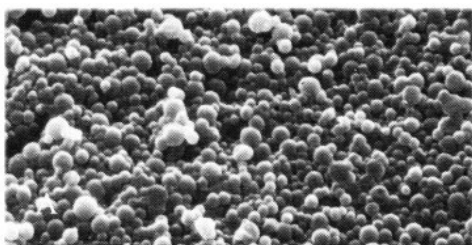
Ο πολυμερισμός τερματίζεται σε ένα προκαθορισμένο ποσοστό μετατροπής (συνήθως 80%) με εξαέρωση του VCM που δεν έχει αντιδράσει. Το υπολειμματικό μονομερές αφαιρείται με απαέρωση υποβοηθούμενη από εισαγωγή ατμού ή άλλου αδρανούς αερίου που μεταφέρει το υπόλειμμα. Η ρητίνη που προκύπτει, ταξινομείται ώστε να αφαιρεθεί το μικρό ποσοστό των μεγάλων σωματιδίων που συνήθως υπάρχουν.

Ο πολυμερισμός εναιωρήματος και ο μάζας παράγουν είτε PVC μεσαίου μοριακού βάρους (εξωθημένοι σωλήνες) είτε χαμηλού μοριακού βάρους (φυσικά μπουκάλια). Το μέγεθος και το εύρος των σωματιδίων είναι παρόμοια με αυτά του πολυμερούς με αιώρηση, αλλά τα σωματίδια έχουν πολύ σφαιρικά σχήματα, με υψηλότερη μαζική πυκνότητα και πορώδες. Η θερμική σταθερότητα και οι ιδιότητες σύντηξης είναι επίσης καλύτερες. Οι ειδικές χρήσεις αυτού του υλικού συνδέονται με υψηλή διαφάνεια και καλές ιδιότητες πλαστικοποίησης. Η διαδικασία μαζικού πολυμερισμού αναπτύχθηκε και τελειοποιήθηκε από τη γαλλική εταιρεία Pechiney-Saint Gobain, που ενσωματώθηκε στη RhonePoulenc Industries, και αργότερα στον εθνικοποιημένο γαλλικό όμιλο PVC Plastics-Properties, Processing, and Applications, που είναι και οι μόνοι προμηθευτές PVC που παράγεται με αυτή τη μέθοδο. Ο κατασκευαστής ονομάζεται Formosa Plastics Corporation και τα σχετικά εμπορικά προϊόντα ονομάζονται Formolon B-57, B-60, B-60S, B-62S και B-65 (Rapra *et al*, 2005). Το PVC μάζας μπορεί να μορφοποιηθεί με καλαντάρισμα, επίστρωση, εμβάπτιση, εξώθηση, χύτευση με έγχυση και με επίστρωση πούδρας. Χαρακτηρίζεται από υψηλή απορρόφηση, ματ φινίρισμα, υψηλή φαινομενική πυκνότητα και διαφάνεια. Είναι κατάλληλο για κατασκευή μπουκαλιών, επικαλυμμένων υφασμάτων, δοχείων, για επενδύσεις δαπέδου, σωλήνες, άκαμπτες μεμβράνες, ταπετσαρίες και κουφώματα. Ο πίνακας 8 συνοψίζει τις ποσοτικοποιημένες ιδιότητες του MS-PVC.

Πίνακας 7: Ιδιότητες εμπορικών ποιοτήτων PVC πολυμερισμένου σε μάζα (Wyrzych, 2020)

Ιδιότητα	Μονάδα	Περιοχή τιμών
K (μοριακή μάζα)		57 – 65
Φαινομενική μαζική πυκνότητα	$g \cdot l^{-1}$	620 - 700
Ανάλυση σήτας		
- υπόλειμα σε σήτα 0.063 mm	%	10 - 95
- υπόλειμα σε σήτα 0.259 mm	%	0.2 - 2
Απορρόφηση πλαστικοποιητή	g DOP/100 g PVC	18
Πτητικό περιεχόμενο	%	0.3 max

δ. Πολυμερισμός σε γαλάκτωμα (emulsion) , E-PVC



Εικόνα 7: Σφαιρική μικροδομή PVC πολυμερισμένου σε γαλάκτωμα (SEM). A: Μεγέθυνση 3750X (ξήρανση με θερμό αέρα), B:140X (ψεκασμένο υλικό με ακροφύσιο), C:3750X (αποξηραμένο με ψεκασμό υλικό).
Πηγή: (Wyrzych, 2015)

Ιστορικά ο πολυμερισμός με γαλάκτωμα είναι η παλαιότερη διαδικασία και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1929. Οι εκκινητές (π.χ. υπεροξειδία) που χρησιμοποιούνται είναι υδατοδιαλυτοί. Ο πολυμερισμός γαλακτώματος μπορεί να πραγματοποιηθεί ως συνεχής (με προσθήκη 2,5 έως 3,0% γαλακτωματοποιητή) ή κατά παρτίδες (με 1% γαλακτωματοποιητή). Οι γαλακτωματοποιητές είναι ουσίες που δρουν στην επιφάνεια (π.χ. αλκυλοσουλφονικά, αλκυλοθειικά άλατα, άλατα αμμωνίου λιπαρών οξέων) και παραμένουν στο PVC μετά την ξήρανση. Το προϊόν του πολυμερισμού ονομάζεται E-PVC και αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια (1 - 2 μm). Η υπόλοιπη ποσότητα γαλακτωματοποιητών δρα ως εξωτερικό λιπαντικό και επίσης προσδίδει καλές αντιστατικές ιδιότητες.

Στον πολυμερισμό σε γαλάκτωμα το σύστημα αποτελείται από το μονομερές, από νερό με έναν ή περισσότερους γαλακτωματοποιητές (συνήθως ανιονικούς) σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση (συνήθως 2-3%) και έναν υδατοδιαλυτό εκκινητή. Ο πολυμερισμός κατά παρτίδες πραγματοποιείται σε αυτόκλειστο ανθεκτικό στην πίεση των ατμών VCM (περίπου 1 MPa) που παράγονται στη θερμοκρασία

αντίδρασης (40-60°C). Λόγω της παρουσίας γαλακτωματοποιητών, η ανάδευση του φορτίου στον αντιδραστήρα διασκορπίζει το μονομερές σε πολύ λεπτά σταγονίδια.

Κατά την υδατική του φάση, στα όρια με τη φάση του μονομερούς, ο εκκινητής παράγει ελεύθερες ρίζες που ξεκινούν τη διαδικασία. Τα σωματίδια πολυμερούς που σχηματίζονται, αυξάνονται προοδευτικά σε μέγεθος καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Όταν ο βαθμός μετατροπής είναι περίπου 90%, η αντίδραση τερματίζεται με εξαέρωση του μονομερούς που περίσσεψε. Το πλεονάζον VCM απομακρύνεται με μέθοδο παρόμοια με εκείνη που εφαρμόζεται στον πολυμερισμό σε αιώρημα.

Τα σωματίδια πολυμερούς συνήθως διαχωρίζονται και ξηραίνονται με ψεκασμό. Ακολουθεί κονιορτοποίηση ώστε να τροποποιηθεί η κατανομή του μεγέθους των συσσωματωμάτων (και να διασπαστούν τα υπερμεγέθη ή τα συντηγμένα εξ αυτών), και τέλος η ταξινόμηση κατά μέγεθος. Προκειμένου να επιτευχθούν μεγαλύτερα σωματίδια στο τελικό προϊόν, η διαδικασία ξεκινά με «σπορά» του αρχικού συστήματος, δηλαδή με την εισαγωγή ενός πλέγματος από PVC ώστε το νέο πολυμερές να σχηματιστεί επάνω στα σωματίδιά του. Σε αυτή τη διαδικασία είναι συνήθως απαραίτητη η ελεγχόμενη, προοδευτική προσθήκη γαλακτωματοποιητή, ώστε να μη σχηματιστούν άλλα, μικρότερα σωματίδια, πέραν αυτών του «σπόρου».

Όταν οι ρητίνες E-PVC αναμειγνύονται με έναν υγρό πλαστικοποιητή, δημιουργείται μια πλαστιζόλη λόγω της επιφανειοδραστικής ουσίας γύρω από την επιφάνεια του κόκκου που εμποδίζει την προσρόφηση του πλαστικοποιητή σε θερμοκρασία δωματίου. Το μέγεθος των σωματιδίων μετά από αυτή τη διαδικασία βρίσκεται στην περιοχή των 0,5 μm με εύρος 0,1–3,0 μm.

Οι ρητίνες αυτές ονομάζονται ρητίνες πάστας (paste) ή διασποράς και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως η επίστρωση, η εμβάπτιση ή η επάλειψη. Είναι διαθέσιμες σε διάφορες τιμές ιξώδους, ροής, ταχύτητας ζελατινοποίησης, διαύγειας και επιπέδου γυαλάδας. Οι τιμές K κυμαίνονται μεταξύ 60 και 82. Το E-PVC και MS-PVC αντιπροσωπεύουν περίπου το 10% του συνολικού παραγόμενου PVC (Rapra *et al.*, 2005). Οι κατασκευαστές συμπεριλαμβάνουν τις εταιρείες Formosa Plastics, Ineos, Solvay, Vestolit και Vinnolit. Παράγουν τα αντίστοιχα προϊόντα με τις εμπορικές ονομασίες: Formolon 10, 24A, 24C, 25, 28, 34, 38, 260, 1071, KVF, KVH, NVA, NVW; Pevikon P11, P1412, P15, P1510, P2170, P602, P682, P709, P737; SolVin 173GB, 178GI, 367NC, 370HD, 372HA, 373MC, 373MH, 373ND, 374MB, 375MD, 386NB; Vestolit E 6007, E 7004, E 7012 S, E 7031, E 7037, E 8001, E 8019, P 1300 K, P 1351 K, P 1352 K, P 1353 K, P 1357, P 1382 K; Vestolit E 6007, E 7004, E 7012 S, E 7031, E 7037, E 8001, E 8019, P 1300 K, P 1353 K, P 1353 KR, P 1382 K; Vinnolit E 67 FF, E 67 ST, E 68 CF, E 68 FO, E 68 SA, E 69 VS, E 70 CQ, E 70 G, E 70 LF, E 70 TT, E 74 CC, E 75 HV, E 75 SK, E 80 TT, EP 6060, EP 6953, EP 7060, EP 7091, EP 7555, P 3468, P 4472 και P 5078.

Το E-PVC είναι κατάλληλο για τεχνικές μορφοποίηση με καλαντάρισμα, χύτευση, για επιστρώσεις πηνίων, για επίστρωση με εμβάπτιση, εξώθηση, φιλμ, πλαστικοποίηση, μηχανικό αφρισμό, επικάλυψη οργανολύματος, επεξεργασία πάστας (αφροί, επιστρώσεις υφασμάτων), αντίστροφη επίστρωση σε

ρολό, περιστροφική χύτευση, περιστροφική μεταξοτυπία και ψεκασμό. Χαρακτηρίζεται από αντοχή στην τριβή, διαύγεια, σταθερότητα αποθήκευσης σε μορφή πάστας, μεγάλο μέγεθος σωματιδίων, αντοχή στο σχίσιμο και αντοχή σε εφελκυσμό. Οι τυπικές εφαρμογές συμπεριλαμβάνουν αυτοκόλλητους επίδεσμούς, κολλητικές ταινίες, τεχνητό δέρμα, επένδυση εσωτερικών χώρων αυτοκινήτου, επίστρωση κάτω μέρους του αυτοκινήτου, μπάλες, σημαδούρες, επίστρωση φιαλών, επένδυση κονσερβών, κουρτίνες, δάπεδα, γάντια, καθετήρες καρδιάς, εύκαμπτους σωλήνες, συσκευασίες, ταινίες συσκευασίας, σωλήνες, στεγανωτικά πολυουρεθάνης, υποστρώματα χαλιού, ημιάκαμπτες και μαλακές μεμβράνες, τραπεζομάντιλα, πλακάκια, μουσαμάδες και παιχνίδια. Ο πίνακας 8 συνοψίζει τις ποσοτικοποιημένες ιδιότητες του E-PVC (Wyrzych 2020).

Πίνακας 8: Ιδιότητες εμπορικών διαβαθμίσεων PVC πολυμερισμένου σε γαλάκτωμα. Πηγή: (Wyrzych 2020)

Ιδιότητα	Μονάδα	Περιοχή τιμών
K (μοριακή μάζα)	-	59 - 86
Φαινομενική μαζική πυκνότητα (apparent bulk density)	$g * l^{-1}$	300 - 580
Ανάλυση σήτας		
Υπόλειμα σε σήτα 0.063 mm	%	0.2 - 85
Υπόλειμα σε σήτα 0.259 mm	%	0 - 30
Μέση διάμετρος σωματιδίων	μm	40 – 50 (δημιουργία μάζας/paste μεταξύ 5 - 25)
Ιξώδες (60 phr DOP)	Pas at $1.5 s^{-1}$	7 – 55 (ψευδοπλαστικά) 3.5 – 6.5 (Νευτώνια)
Ιξώδες (60 phr DOP)	Pas at $45 s^{-1}$	4 – 11 (ψευδοπλαστικά) 3.5 – 6.5 (Νευτώνια)
Πτητικό περιεχόμενο	%	0.05 – 0.5
Επιμήκυνση σε βέλτιστο TS	%	340 - 425
Βέλτιστη αντοχή σε εφελκυσμό	MPa	17.6 – 24.0
Διαπερατότητα φωτός	%	68 - 86
Στιλπνότητα	%	61- 93
Θερμοκρασία ζελατινοποίησης	$^{\circ}C$	61 - 91

e. Χλωριωμένο PVC (C-PVC)

Το χλωριωμένο PVC (C-PVC) κατασκευάζεται με χλωρίωση πολυμερούς PVC αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε χλώριο από 56% σε περίπου 66%. Η χλωρίωση λαμβάνει χώρα κυρίως στις ομάδες CH₂ κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας έτσι ώστε η προκύπτουσα δομή να γίνεται ουσιαστικά ένα συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου με 1,2-διχλωροαιθυλένιο. Η χλωρίωση του PVC μειώνει τις δυνάμεις έλξης μεταξύ των μοριακών αλυσίδων. Επιπλέον, το C-PVC είναι ουσιαστικά άμορφο. Οι δύο αυτοί παράγοντες επιτρέπουν στο C-PVC να τεντώνεται πιο εύκολα και σε μεγαλύτερο βαθμό από το PVC πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g. Το C-PVC έχει T_g, περίπου 50% υψηλότερο από το PVC, αλλά έχει επίσης υψηλότερο ιξώδες τήξης κατά την επεξεργασία. Η ανώτερη θερμοκρασία λειτουργίας για το C-PVC είναι περίπου 100 °C σε σύγκριση με εκείνη του PVC στους 60 °C. Ο αριθμός των προμηθευτών C-PVC είναι πολύ περιορισμένος (Ragra *et al.*, 2005).

φ. Διαφορετικοί τύποι PVC (Σύνοψη)

Κλείνοντας, θεωρείται θεμιτό να παραθέσουμε τις συντομογραφίες διαφορετικών τύπων PVC που απαντώνται στη βιβλιογραφία και μια σύντομη σύγκριση των διαφορετικών ποιοτήτων πολυμερικής ρητίνης. Ο πίνακας 9 συνοψίζει τις διαφορές μεταξύ των κύριων 4 τύπων PVC.

Πίνακας 9: Σύγκριση διαφορετικών μεθόδων πολυμερισμού PVC

Τύπος	Εναιώρημα S-PVC	Μικροαιώρημα MS-PVC	Γαλάκτωμα E-PVC	Μάζας
Διάλυμα	VCM + Νερό	VCM + Νερό + γαλακτωματοποιητές	VCM + Νερό + γαλακτωματοποιητές	VCM + θέρμανση ή ακτινοβολία
Σχήμα κόκκου	Ακανόνιστος	Σφαιρικός	Σφαιρικός	Καμπυλωτός
Φύση εκκινητή	Διαλυτός στο VCM	Διαλυτός στο VCM	Υδατοδιαλυτός εκκινητής.	Διαλυτός στο VCM
% Παγκόσμιας παραγωγής	80% της παγκόσμιας παραγωγής PVC παγκοσμίως	10% (E-PVC + MS-PVC)	10% (E-PVC + MS- PVC)	Μόνο ένας παραγωγός
Μέγεθος κόκκου	Κόκκος 50 – 250 μm	5 – 10 μm	1 - 2 μm	

Η βιβλιογραφία περιλαμβάνει τις εξής συντομογραφίες: PVC-U ή uPVC: Μη πλαστικοποιημένο PVC. PVC-P ή ρPVC: Πλαστικοποιημένο PVC. C-PVC: Χλωροποιημένο PVC. PVC-O: Μοριακά προσανατολισμένο PVC. Παράγεται με μέθοδο που μετατρέπει την άμορφη δομή του σε δομή με στιβάδες. PVC-M, PVC-HI, PVC-A: PVC ενισχυμένα με τροποποιητές. Οι τροποποιητές βελτιώνουν την αντοχή σε διάφορες μηχανικές καταπονήσεις (Titow 1999, Rapra *et al.* 2005).

Σύμφωνα με το «PVC Formulary» του George Wyrzych (2015): «Η καθαρότητα του PVC καθορίζεται από την καθαρότητα των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό, τη συγκέντρωση οξυγόνου και τη μέθοδο πολυμερισμού. Η τυπική καθαρότητα του μονομερούς κυμαίνεται από 99,97 έως 99,99%. Η τυπική καθαρότητα των εμπορικών εκκινητών είναι 95% ή καλύτερη. Αυτό δείχνει ότι από την άποψη των πρώτων υλών, η ρητίνη PVC αναμένεται να έχει υψηλή καθαρότητα. Η παρουσία οξυγόνου κατά τον πολυμερισμό προκαλεί σχηματισμό οξυγονωμένων ομάδων που μειώνουν τη θερμική και υπεριώδη σταθερότητα του PVC. Τυπικά, το εμπορικό οξυγόνο έχει 99,99% καθαρότητα. Επομένως, κατά τις συνήθεις συνθήκες επεξεργασίας, η μόλυνση με οξυγόνο είναι ελάχιστη. Από την

άποψη της διαδικασίας πολυμερισμού, ο πολυμερισμός μάζας παράγει το πιο καθαρό PVC επειδή μόνο οι εκκινητές και το μονομερές συμμετέχει στη διαδικασία. Ο μαζικός πολυμερισμός είναι ικανός να αποδώσει 99,9% καθαρό πολυμερές. Στον πολυμερισμό εναιωρήματος, προστίθεται ένας παράγοντας εναιώρησης επιπλέον του εκκινητή, γεγονός που μειώνει την καθαρότητα του εναιωρήματος PVC σε περίπου 99,8%. Στον πολυμερισμό με μικροαιώρηση το πολυμερές περιέχει γαλακτωματοποιητή και η καθαρότητά του μπορεί να είναι περίπου 98,8%. Στον πολυμερισμό σε γαλάκτωμα το πολυμερές μπορεί να περιέχει περισσότερους γαλακτωματοποιητές και εκκινητές επομένως η καθαρότητά του εκτιμάται στο 98%.»

Σύμφωνα με το συγγραφέα με όλες τις μεθόδους πολυμερισμού η καθαρότητα του πολυμερούς είναι επαρκής για τα περισσότερα εμπορικά προϊόντα, με τον πολυμερισμό μάζας να αξιοποιείται κυρίως σε ιατρικές εφαρμογές. Ωστόσο ακαθαρσίες μπορούν επιπλέον να εισαχθούν από τα πρόσθετα που προστίθενται (Borrelli et al. 2005). Ο παράγοντας δεν πρέπει να αγνοείται, ιδιαίτερα όταν γίνεται λόγος για τον πολυμερή πηλό, ένα υλικό που χρησιμοποιείται και από παιδιά και πλάθεται με τα χέρια.

1.3.4. Δράση πλαστικοποιητή

Ως προς τον τρόπο δράσης του πλαστικοποιητή έχουν προταθεί τέσσερις βασικές θεωρίες: ολισθηρότητας, γέλης, η μηχανιστική θεωρία και η θεωρία ελεύθερου όγκου.

Σύμφωνα με τη θεωρία της ολισθηρότητας, η αντίσταση μιας πολυμερικής ρητίνης στην παραμόρφωση οφείλεται στην τριβή μεταξύ των μορίων. Ο πλαστικοποιητής δρα ως λιπαντικό διευκολύνοντας τα μακρομόρια της ρητίνης, να κινηθούν το ένα σε σχέση με το άλλο. Με άλλα λόγια, ο πλαστικοποιητής προσφέρει «εσωτερική λιπαντικότητα».

Η θεωρία γέλης επινοήθηκε για να εξηγήσει τα άμορφα πολυμερή. Σύμφωνα με αυτήν, η αντοχή των πολυμερών στην παραμόρφωση οφείλεται στην εσωτερική, τριδιάστατη δομή που λαμβάνουν τα μακρομόρια εντός της γέλης. Η γέλη σχηματίζεται όταν εμφανίζονται αδύναμοι δεσμοί σε ορισμένα σημεία κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Στις άκαμπτες ή εύθραυστες ρητίνες, τα σημεία σύνδεσης βρίσκονται κοντά μεταξύ τους και έτσι εμφανίζεται μεταλύτερη αντίσταση στην παραμόρφωση, καθότι εμποδίζονται οι μετακινήσεις που θα επέτρεπαν στη μάζα να προσαρμοστεί. Αντίθετα, μια πολυμερική ρητίνη στην οποία οι χαλαροί δεσμοί μεταξύ μακρομορίων απέχουν αρκετά, είναι εύκαμπτη χωρίς πλαστικοποίηση.

Σύμφωνα με τη μηχανιστική θεωρία, οι διαλύτες ή οι πλαστικοποιητές έλκονται προς τα μακρομόρια της ρητίνης από δυνάμεις διαφορετικών εντάσεων, με αποτέλεσμα όταν τελικά προκύπτουν δεσμοί αυτοί να μην είναι μόνιμοι. Αντίθετα, υπάρχει μια συνεχής διαδικασία όπου ένα μόριο πλαστικοποιητή προσαρτάται με μια δεδομένη ενεργή ομάδα ή κέντρο δύναμης μόνο για να αποσπαστεί αργότερα και να αντικατασταθεί από ένα άλλο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια δυναμική ισορροπία μεταξύ διαλυτοποίησης και αποδιαλυτοποίησης στην οποία, μόνο ορισμένο ποσοστό των κέντρων δύναμης

των αλυσίδων πολυμερούς καλύπτεται από διαλύτη ή πλαστικοποιητή. Το ποσοστό καθορίζεται από τις συνθήκες, π.χ. συγκέντρωση πλαστικοποιητή, θερμοκρασία, πίεση. Για μερικώς κρυσταλλικές ρητίνες, η πλαστικοποίηση επηρεάζει κυρίως τις άμορφες περιοχές ή τις περιοχές των κρυσταλλικών ατελειών.

Σύμφωνα με τη θεωρία του ελεύθερου όγκου, μεταξύ των μορίων υπάρχει μόνο ελεύθερος όγκος. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, τα πολυμερή και οι πλαστικοποιητές αυξάνουν την κινητότητά τους, συνακόλουθα και τον όγκο τους. Εφόσον δεν έχει προστεθεί μάζα το λογικό συμπέρασμα είναι ότι αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος ανάμεσά τους. Η μείωση του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς αυξάνει τον ελεύθερο όγκο. Η προσθήκη εύκαμπτων πλευρικών αλυσίδων ή πλαστικοποιητή παράγει το ίδιο αποτέλεσμα (Nass *et al.* 1986).

Η πλαστικοποίηση λαμβάνει χώρα σε διακριτά στάδια. Όταν μια πλαστιζόλη αποτελούμενη από διασπορά ξηρού, λεπτόκοκκου PVC σε υγρό πλαστικοποιητή θερμανθεί ή παραμείνει επί μακρόν σε θερμοκρασία δωματίου αρχίζει να λαμβάνει μορφή γέλης καθώς ο πλαστικοποιητής διαλύει τη ρητίνη. Η γέλη σε αυτό το στάδιο έχει μικρή φυσική ακεραιότητα. Εάν το μείγμα θερμανθεί περαιτέρω, αναπτύσσει σταδιακά αρκετή ακεραιότητα ώστε να συγκρατείται και τελικά, στους 160°C περίπου, ομογενοποιείται. Κατά την ψύξη του λαμβάνει τις μέγιστες φυσικές ιδιότητές: αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση κ.λπ. Ωστόσο, δεν κατανοούμε ακόμη πλήρως το τι συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο.

Ο Hoy έδειξε ότι η επιφανειακή στιλπνότητα των πλαστιζολών κατά τη σύντηξη αλλάζει με παρόμοιο τρόπο, σε στάδια. Όρισε το σημείο γέλης ως τη θερμοκρασία στην οποία το επίπεδο στιλπνότητας ξεκινά να μειώνεται (Nass *et al.* 1986). Αυτό συμπίπτει με την παρατήρηση της επιφάνειας πολ. πηλού κατά τη θέρμανση με θερμοπίστολο: υπάρχει μια διακριτή ορατή στιγμή στην οποία η επιφάνεια γίνεται απότομα λιγότερο στιλπνή.

Ο McKinney, κατά τη μελέτη της διαδικασίας ξηρής ανάμειξης και της επακόλουθης σύντηξης του ξηρού μίγματος, ανίχνευσε μεταβολές στην κρυσταλλικότητα. Με βάση τις εργασίες πολλών ερευνητών έχει προταθεί ένας συνολικός μηχανισμός που περιλαμβάνει τέσσερα έως έξι βήματα. Αρχικά, συμβαίνει μια γρήγορη και μη αναστρέψιμη απορρόφηση πλαστικοποιητή καθώς τα μόρια του πλαστικοποιητή εισχωρούν σε πορώδεις περιοχές της ρητίνης και προσκολλώνται εκεί. Ακολουθεί μία περίοδος επαγωγής με αργή διείσδυση στην επιφάνεια. Έπεται ένα βήμα απορρόφησης όπου ο συνολικός όγκος του συστήματος ρητίνης-πλαστικοποιητή μπορεί να μειωθεί, αν και τα σωματίδια της ρητίνης διογκώνονται αργά εξωτερικά.

Στην αρχή αυτού του τέταρτου βήματος, το μεγαλύτερο μέρος ή όλος ο πλαστικοποιητής έχει ενσωματωθεί στη ρητίνη και έχουν συμβεί μικρές αλλαγές στον όγκο. Ωστόσο, η πλαστικοποίηση δεν έχει ολοκληρωθεί. Ο πλαστικοποιητής έχει τη μορφή συστάδων μορίων ανάμεσα σε δεσμίδες μορίων και τμημάτων πολυμερούς. Σε αυτό το στάδιο, το μείγμα PVC και πλαστικοποιητή είναι πιθανό να μετασχηματιστεί σε ένα τελικό προϊόν που να είναι σκληρό, με υψηλή αντοχή εφελκυσμού και κακή επιμήκυνση σε σύγκριση με ένα σωστά συντηγμένο προϊόν της ίδιας σύνθεσης. Κατά τη διάρκεια

προσθήκης ενέργειας στο σύστημα, παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αλλαγή. Η διηλεκτρική σταθερά αυξάνεται σημαντικά παρότι ο όγκος παραμένει ο ίδιος, ένδειξη ότι τα μόρια του πολυμερούς δεν συγκρατούνται πλέον μεταξύ τους σε άκαμπτη δομή, αλλά είναι ελεύθερα να κινηθούν σαν το πολυμερές να ήταν σε ελαστική (αντί για υαλώδη) κατάσταση. Τα μόρια του πλαστικοποιητή έχουν πλέον διεισδύσει στις συστάδες ή τις δέσμες μορίων πολυμερούς και η πλαστικοποίηση έχει ουσιαστικά ολοκληρωθεί.

Στο βήμα 5 το μείγμα θερμαίνεται μέχρι να γίνει ρευστό. Στο βήμα 6 σχηματίζεται κάποια πιο άκαμπτη δομή κατά την ψύξη και σκλήρυνση του μείγματος. Αυτή προκύπτει από δυνάμεις van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου τμημάτων πολυμερούς ή πλαστικοποιητή ή, ακόμα, από εμπλοκή ή κρυστάλλωση των τμημάτων πολυμερούς.

Η ενέργεια ενεργοποίησης για τη θερμική ρήξη ενός μικροαλτήρα (microdumbbell) πάνω από τους 165°C είναι χαμηλή, στην τάξη μεγέθους του ισχυρού δεσμού υδρογόνου ή των δυνάμεων van der Waals ή της ενέργειας ενεργοποίησης των μορίων που διαχέονται εύκολα. Κάτω από τους 165°C, οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι υψηλότερες, υποδηλώνοντας πιθανώς ότι απαιτείται η υπέρβαση της ισχυρής διαπλοκής των μορίων ή η εξουδετέρωση κάποιας κρυσταλλικότητας χαμηλής τάξης.

Τα έξι στάδια πλαστικοποίησης μπορεί να μην συμβαίνουν όλα για κάθε συνδυασμό πολυμερούς-πλαστικοποιητή καθότι κάποιες φορές παρουσιάζουν αλληλοκαλύψεις. Άλλες φορές τα βήματα διακρίνονται με σαφήνεια. Για παράδειγμα, η πλαστικοποίηση του PVC με τους συνήθεις πλαστικοποιητές μεσαίου μοριακού βάρους μπορεί να συμβαίνει σε θερμοκρασία δωματίου για τα πρώτα στάδια, αλλά είναι θερμοδυναμικά αδύνατο να προχωρήσει περαιτέρω αν δεν ξεπεραστεί κάποια οριακή θερμοκρασία.

Σε άλλα συστήματα, ενδέχεται κάποια βήματα να διαχωρίζονται σε μικρότερα στάδια. Τέτοια περίπτωση αποτελεί η ζελατινοποίηση ορισμένων πλαστιζολών, η οποία λαμβάνει χώρα όταν τα σωματίδια της ρητίνης έχουν διογκωθεί μέχρι ενός ορίου, χωρίς αυτή η διαδικασία από μόνη της να είναι εξώθερμη. Ωστόσο τμήματα πολυμερούς στην επιφάνεια, όταν το πολυμερές διογκώνεται, μπορούν να αποκτήσουν ελευθερία κίνησης με αποτέλεσμα να συνδεθούν με γειτονικά τους, πιθανόν με κάποιο είδος κρυσταλλικής δομής. Έτσι προκύπτει ελαφρά εξώθερμη ζελατινοποίηση

Ο McKinney παρατήρησε μια παρόμοια εξώθερμη διαδικασία σε ξηρά μείγματα που μπορεί να προέκυψε από βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα στη διογκωση σωματιδίων αλλά μπορεί επίσης να προκλήθηκε από ελαφρά κρυστάλλωση καθώς τα τμήματα πολυμερούς απέκτησαν ελευθερία κίνησης. Τέλος θα μιλήσουμε για την έννοια του πρωτεύοντα και δευτερεύοντα πλαστικοποιητή, οι οποίοι απαντώνται σε ορισμένους πολυμερούς πηλούς, όπως γίνεται εμφανές στο κεφάλαιο ανάλυσης διαφορετικών πατεντών.

Πρωτεύων πλαστικοποιητής ενός πολυμερούς ή ρητίνης θεωρείται αυτός που είναι τόσο συμβατός με το συγκεκριμένο πολυμερές ώστε να μην διαχωρίζεται απ' αυτό σε διακριτή φάση όταν

χρησιμοποιείται σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση για την επίτευξη του επιθυμητού βαθμού πλαστικοποίησης.

Δευτερέων πλαστικοποιητής θεωρείται εκείνος που δεν είναι αρκετά συμβατός ώστε να επιτύχει τον επιθυμητό βαθμό πλαστικοποίησης χωρίς διαχωρισμό του πολυμερούς και του πλαστικοποιητή σε περισσότερο ή λιγότερο διακριτές φάσεις, ακόμα κι αν αυτός μπορεί, σε χαμηλότερη συγκέντρωση, να είναι πλήρως συμβατός.

Οι δευτερεύοντες πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τους πρωτεύοντες για να επιτευχθεί η απαιτούμενη συμβατότητα. Μερικές φορές χρησιμοποιούνται λόγω χαμηλότερου κόστους, αλλά επίσης και για την επίτευξη ορισμένων φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων που δεν μπορούν εύκολα να προκύψουν αλλιώς. Η διάκριση μεταξύ πρωτεύοντων και δευτερευόντων πλαστικοποιητών είναι ασαφής και εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη ρητίνη, την επιθυμητή συγκέντρωση, και τις συνθήκες τελικής χρήσης (Nass *et al.* 1986, Brydson 2016).

1.4. Πολυμερής πηλός

1.4.1. Τι είναι και τι περιέχει ο πολυμερής πηλός

Κρίνεται σκόπιμο να ξεκινήσουμε την ανάλυσή μας με μια μακροσκοπική περιγραφή του πολυμερούς πηλού, για τους αναγνώστες που δεν γνωρίζουν προσωπικά το υλικό. Πρόκειται για μια εύπλαστη, χρωματιστή μάζα υλικού, όμοια της παιδικής πλαστελίνης, αλλά που γενικά φέρει μεγαλύτερη αντίσταση στην παραμόρφωση. Παράγεται κυρίως από τέσσερις εταιρείες, την Polyform, την Van Aken με έδρα στις ΗΠΑ, τη Cernit με έδρα στο Βέλγιο, τη Staedtler με έδρα στη Γερμανία. Λιγότερο γνωστοί είναι οι πηλοί PV Clay με παραγωγή στη Βραζιλία, ο Pardo Clay της Viva Decor στη Γερμανία, ο Cosclay της Monster Clay στις ΗΠΑ, και ο Crafty Argentina από την Αργεντινή. Από χημικής άποψης, πρόκειται για πολυνιβυλική πλαστιγέλη (plastigel).²⁴

Το υλικό είναι γενικά υδρόφοβο, εύπλαστο σε θερμοκρασία δωματίου (μπορεί να πλάθεται με το χέρι) και μπορεί να ψηθεί σε συμβατικό φούρνο σε χαμηλή θερμοκρασία (110 – 150°C), με αποτέλεσμα ένα μόνιμο, στερεό αντικείμενο. Το ίδιο αντικείμενο μπορεί να υποβληθεί σε όπτηση πολλαπλές φορές, αν ο δημιουργός επιθυμεί να προσθέσει στοιχεία στην αρχική σύνθεση. Ο πολυμερής πηλός προσφέρεται σε μία ευρεία γκάμα χρωμάτων τα οποία μπορούν να αναμειχθούν μεταξύ τους με πλάσιμο και με λογική παρόμοια της παλέτας ενός ζωγράφου. Οι διαφορετικές μάρκες παρουσιάζουν έντονες διαφορές μεταξύ τους, καθιστώντας μόνο ορισμένες από αυτές κατάλληλες για συγκεκριμένες εφαρμογές (π.χ. γλυπτική, μιλεφιόρι, μοκούμε γκανέ κτλ.).

Οι διαφορές ανάμεσα στις μάρκες εντοπίζονται:

1) Στη σύσταση του πηλού πριν το αρχικό πλάσιμο (conditioning). Η σύσταση κυμαίνεται από υφή μαλακής, κολλώδους τσίχλας μέχρι αυτήν σκληρότερης μάζας, στην οποία δεν αποτυπώνονται δαχτυλιές και για την προετοιμασία της οποίας απαιτούνται εργαλεία (μακαρονομηχανή, πλάστης).

2) Στη σταθερότητα των χρωμάτων, καθώς σε κάποιες μάρκες το χρώμα λερώνει τα χέρια κατά το πλάσιμο. Επίσης μικρότερες ή μεγαλύτερες διαφορές μπορεί να εντοπιστούν στα χρώματα πριν και μετά την όπτηση. Σε γενικές γραμμές τα χρώματα τείνουν να σκουραίνουν ενώ ανοιχτόχρωμα χρώματα όπως το λευκό ή το διαφανές τείνουν να κιτρινίζουν.

3) Στην ελαστικότητα και την αντοχή μετά την όπτηση. Ένα φύλλο πολ. πηλού μπορεί να εμφανίζεται από εντελώς άκαμπτο έως ελαστικό σαν φυσικό καουτσούκ. Αντικείμενα από πολ. πηλό μπορεί να είναι εξαιρετικά εύθραυστα ή να αντέχουν σε σκληρή καθημερινή χρήση.

4) Στο λεγόμενο «open time». Ο όρος αναφέρεται στο χρόνο που απαιτείται μέχρι ένας πολυμερής πηλός να επανέλθει στην αρχική του, πιο σκληρή σύνθεση, μετά το αρχικό πλάσιμο.

²⁴ «Ως πλαστιγέλη χαρακτηρίζεται μια πάστα που πυκνώνεται με ένα πυκνωματοποιητικό παράγοντα όπως το στεατικό αλουμίνιο σε σύσταση που μοιάζει με γέλη (που μοιάζει με βούτυρο ή στόκο/ζυμάρι) για ευκολία σε εφαρμογές όπως ορισμένες επικάλυψη ή χύτευση» (Brydson 2016).

5) Στην οσμή. Οι γνώστες του υλικού μπορούν σχετικά εύκολα να ξεχωρίσουν ανάμεσα στις πιο γνωστές μάρκες του υλικού με μόνο κριτήριο την οσμή. Καθώς το μόνο πτητικό συστατικό είναι ο πλαστικοποιητής μπορούμε να εικάσουμε ότι πρόκειται για διαφορετικούς τύπους πλαστικοποιητή. Στο παρακάτω πίνακα 10 παρατίθενται οι μεγαλύτεροι παγκόσμιοι παραγωγοί πολυμερούς πηλού καθώς και οι εμπορικές ονομασίες των προϊόντων τους.

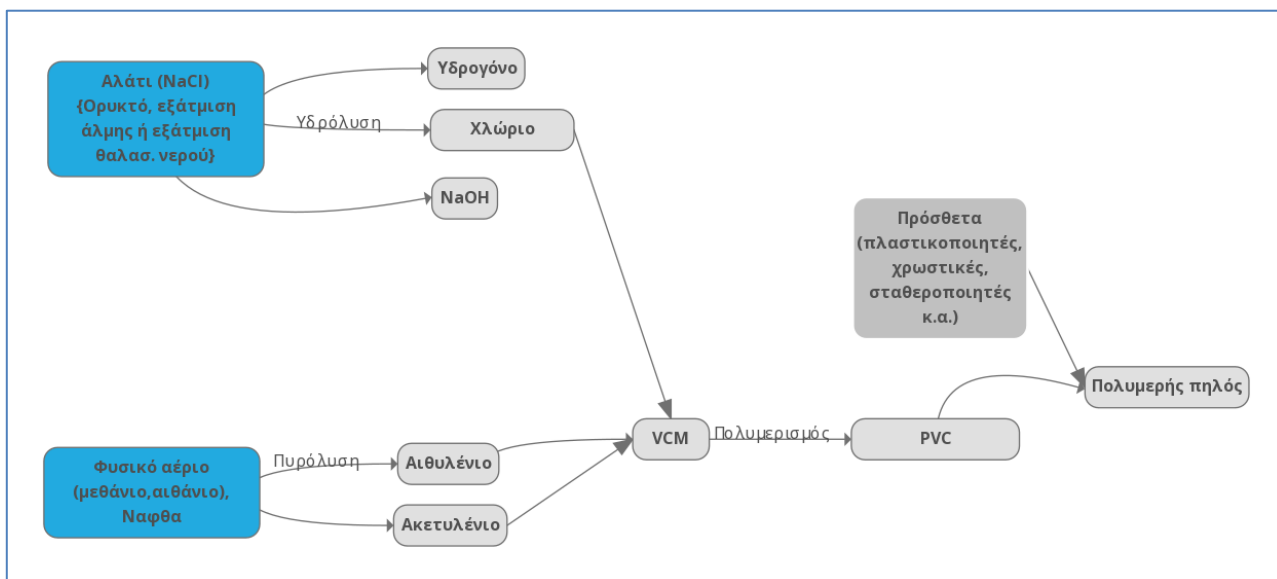
Πίνακας 10: Παγκόσμιοι παραγωγοί πολυμερών πηλών και οι εμπορικές ονομασίες των προϊόντων τους

Εταιρεία	STAEDTLER Mars GmbH & Co.	The Clay and Paint Factory S.A.	Polyform Products Company	Van Aken International
Έδρα	Moosackerstr. 3 90427 Nürnberg (Γερμανία)	Rue du dossay, 3 4020 Wandre Belgie- Belgique (Βέλγιο)	1901 Estes Avenue Elk Grove Village, IL 60007 USA (ΗΠΑ)	3265 Fortune Drive North Charleston, SC 29418, USA (ΗΠΑ)
Εμπορικές ονομασίες προϊόντων	<ul style="list-style-type: none"> • FIMO Profes- sional • FIMO air Light • FIMO Kids • FIMO Mix Quick • FIMO Effect • FIMO Soft • FIMO Liquid • FIMO Leather Effect • FIMO Effect Neon • FIMO Trend Colors • FIMO Profes- sional Doll Art (ACMI, 2022 α) 	<ul style="list-style-type: none"> •Cernit Number One •Cernit Opaline •Cernit Metallic •Cernit Translucent •Cernit Neon light •Cernit Nature •Cernit Soft Mix •Cernit Doll •Cernit Pearl (Clay & paint factory, 2020) 	<ul style="list-style-type: none"> •Sculpey Souffle •Sculpey Premo •Super Sculpey Firm •Super Sculpey Living Doll •Sculpey Mold Maker and Polymer Clay Conditioner • Sculpey Bake Shop, •Sculpey Keepsake, •Sculpey Bake Shop Eraser •Sculpey • Sculpey III • Sculpey Bake Shop Light • Sculpey UltraLight •Sculpey Bake Shop Bendy •Firefly by Sculpey •Sculpey Oven-Bake Clay Softener • Liquid Sculpey (ACMI, 2022 α). 	<ul style="list-style-type: none"> •Kato Basic Clay •Kato Condition- ing Bar • Kato Blackout, •Kato Soft •Kato Kids •Sculpto Polyclay (ACMI, 2022 α)

Με βάση δημόσια διαθέσιμα στοιχεία που παρέχουν οι εταιρείες ο πολυμερής πηλός περιέχει:

- Εταιρεία Polyform: Πολυβινυλικά πολυμερή, πλαστικοποιητές, χρωστικές, πληρωτικά (Scurley 2022).
- Εταιρεία The Clay and Paint Factory: PVC και πλαστικοποιητές (Clay & paint factory 2021). Αντίστοιχα λακωνικές είναι οι περιγραφές και των υπόλοιπων εταιρειών. Ελάχιστα περισσότερες πληροφορίες μπορούμε να βρούμε στα MSDS (Material Data Sheets) των προϊόντων. Για το Cernit το αντίστοιχο κείμενο αναφέρει ότι το υλικό έχει ουδέτερο pH, σημείο τήξης 100 – 130 °C, πυκνότητα 1.29 g/cm³, είναι αδιάλυτο σε νερό, σημείο ανάφλεξης²⁵ στους >195°C, αυτονάφλεξη 350°C. Τοξικά προϊόντα αποδόμησης: υδροχλωρικό οξύ. Διάρκεια θέρμανσης προς σκλήρυνση: : > 30 min.

Είναι σαφές ότι όπως τα περισσότερα εμπορικά προϊόντα η ακριβής σύνθεση των διαθέσιμων πολυμερών πηλών καλύπτεται από ορισμένη μυστικοπάθεια. Με βάση όμως τις πληροφορίες που παρατέθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορούμε να σχεδιάσουμε το παρακάτω διάγραμμα που περιγράφει την πλήρη αλυσίδα παραγωγής ενός πολυμερούς πηλού (εικ.8).



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της πλήρους αλυσίδας παραγωγής ενός πολυμερούς πηλού (Σιμιγδαλά 2022).

²⁵ Σημείο ανάφλεξης ή θερμοκρασία ανάφλεξης ονομάζεται η θερμοκρασία στην οποία πρέπει να θερμανθεί ένα πτητικό υγρό για να παραγάγει ατμό, ο οποίος θα αναφλεχθεί όταν έλθει σε επαφή με γυμνή φλόγα ή σπινθήρα. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί ένδειξη για τη θερμοκρασία κάτω από την οποία ένα προϊόν μπορεί να διακινηθεί χωρίς κίνδυνο να αναφλεγεί.

1.4.2. Έργα τέχνης από πολυμερή πηλό

Έργα τέχνης από πολυμερή πηλό πωλούνται πλέον σε μεγάλους οίκους δημοπρασιών ή φιλοξενούνται σε μόνιμες συλλογές μουσείων. Εδώ παραθέσουμε ορισμένα παραδείγματα με σκοπό να υποστηρίξουμε την αναγκαιότητα αυτής της έρευνας.

1) Γλυπτά του Ashley Hicks



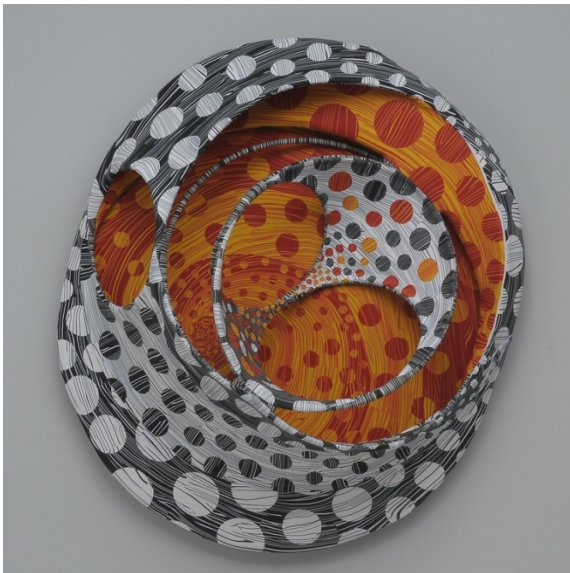
Εικόνα 9: Τοτέμ του Ashley Hicks.
Πηγή: (Hicks 2018 β)

Ο Ashley Hicks δημιουργεί διακοσμητικά τοτέμ από πολυμερή πηλό από τα τέλη της δεκαετίας 2010, με τη μάρκα Super Sculpey στο χρώμα του δέρματος (Hicks 2020 , Hicks 2021 α, Hicks 2022 β), τον οποίο ζωγραφίζει με ακρυλικά χρώματα. Γεννήθηκε το 1963 και εργάζεται ως διακοσμητής στη Μ. Βρετανία όπως ο πατέρας του, David Hicks, ο οποίος ανέλαβε μεταξύ άλλων πληθώρα έργων για την βρετανική βασιλική οικογένεια και διεθνή αριστοκρατία (Hicks 2019). Στα τοτέμ του συνδυάζει πολυμερή πηλό, στοιχεία από φυσικό ξύλο, ακρυλική ρητίνη και μέταλλο. Τα τοτέμ του αξιολογούνται σε τιμές που αγγίζουν τις 5000 ευρώ, με διαστάσεις περίπου 52 cm x 11 cm (ύψος, πλάτος). Το υλικό αναφέρεται λανθασμένα ως «πηλός» (clay) στην καταχώρηση (Hicks 2018 α).



Εικόνα 10: Τοτέμ του Ashley Hicks.
Πηγή: (Masselo 2018)

2) Έπιπλα, διακοσμητικά αντικείμενα και κοσμήματα της Bonnie Bishoff



Εικόνα 11: Έργο της B. Bishoff (Bishoff 2022 α).
2002).

Η Bonnie Bishoff και ο καλλιτεχνικός της συνεργάτης και σύντροφος, J.M. Syron δημιουργούν έργα τέχνης από το 1987. Πειραματίζονται με τη συνάντηση χρωμάτων, υλικών και μοτίβων, συνθέτοντας περίεργες φόρμες και πλούσιες επιφάνειες από πολυμερή πηλό. Το δομικό μέρος κατασκευάζεται από ξύλο (έπιπλα, διακοσμητικά) ή μέταλλο (κοσμήματα) και καλύπτεται με πολυμερή πηλό. Έργα τους έχουν εκτεθεί σε γκαλερί στις Η.Π.Α. και διεθνώς, στο μουσείο Smithsonian και το Μουσείο Τέχνης της Φιλαδέλφειας, στο Peabody Essex Museum, στο Μουσείο Τέχνης και Σχεδίου στη Νέα Υόρκη και στη μόνιμη συλλογή του μουσείου Racine (Bishoff *et al.*



Εικόνα 13: Έπιπλο των B. Bishoff, J.M. Syron (Bishoff 2022 α)



Εικόνα 12: Περιδέραιο των B. Bishoff, J.M. Syron (Bishoff 2022 β)

3) Βραδινές τσάντες, κοσμήματα και γλυπτά της Kathleen Dustin



Εικόνα 14: Καρφίτσα της Kathleen Dustin (Dustin 2022 β).

Η Kathleen Dustin έχει αποφοιτήσει μαθηματικά και κεραμική. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 εργάζεται αποκλειστικά με πολυμερή πηλό. Δημιουργεί κυρίως βραδινές τσάντες εξ ολοκλήρου φτιαγμένες από το υλικό με επαναλαμβανόμενα εγχάρακτα μοτίβα και έμπνευση από οργανικές φόρμες. Έργα της φιλοξενούνται στις μόνιμες συλλογές των μουσείων Tassenmuseum (Museum of Purses and Handbags) στο Amsterdam, Museum of Fine Arts Boston, Boston στη Mass., στο Philadelphia Museum of Fine Arts στη Philadelphia, Penn., στο Racine Art Museum, Racine στη Wis., στο Currier Museum of Art, Manchester, του New Hampshire, στο Newark Museum του Newark, N.J. στο Mingei International Museum του San Diego, Calif. και στο League of New Hampshire Craftsmen Permanent Collection (Dustin 2022 α).

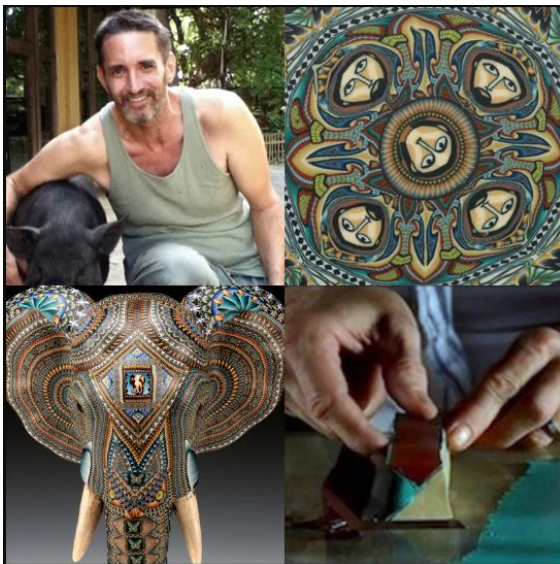


Εικόνα 16: Βραδινές τσάντες της Kathleen Dustin (Dustin 2022 γ).



Εικόνα 15: Δοχείο της Kathleen Dustin (Dustin 2022 δ).

4) Γλυπτά καλυμμένα με την τεχνική μλεφιόρι από τον Jon Stuart Anderson



Εικόνα 17: Δείγματα έργων του Jon Stuart Anderson (Anderson 2021).

Ο Jon Stuart Anderson δημιουργεί ζωόμορφα γλυπτά από πολυμερή πηλό καλυμμένα με την τεχνική μλεφιόρι, τα τελευταία 15 έτη. Επίσης διακοσμεί συλλεκτικές κιθάρες με πολ. πηλό οι οποίες χρησιμοποιούνται από μερικά από τα μεγαλύτερα ονόματα της σύγχρονης μουσικής σκηνής. Ζει και εργάζεται στο Μπαλί (Anderson 2022).

5) Γλυπτά και κοσμήματα του Jeffrey Lloyd Dever



Εικόνα 18: Επιτοίχια εγκατάσταση του Jeffrey Lloyd Dever (Dever 2022 β).

Ο Jeffrey Lloyd Dever (Dever 2022 α) υπήρξε καθηγητής στο Maryland Institute College of Art στη Βαλτιμόρη του Μέριλαντ για 20 χρόνια, όπου δίδαξε εικονογράφηση και γραφιστική. Τα αγγεία, κοσμήματα και γλυπτικά αντικείμενα που δημιουργεί από πολυμερή πηλό έχουν παρουσιαστεί σε πολλές εκθέσεις στις Η.Π.Α. και τα έργα του εκπροσωπούνται σε πολλές

ιδιωτικές συλλογές, γκαλερί και μουσεία όπως το Μουσείο Καλών Τεχνών, Βοστώνη, το Μουσείο Τέχνης της Φιλαδέλφειας, το Μουσείο Τέχνης Racine, το Kamm Teapot Foundation, Stateville, NC.

6) Επιτοίχεια γλυπτά και εγκαταστάσεις της Alev Gozonar



Εικόνα 19: Ανάγλυφος πίνακας της Alev Gozonar (Gozonar 2012).

Η Alev Gozonar ζει και εργάζεται στην Τουρκία. Τα έργα της κυμαίνονται από \$7,500 USD ως \$18,750 USD (για το έργο της «Σοφία» που πωλήθηκε στον οίκο Christie's στο Dubai in 2012). Αξιοσημείωτο γεγονός ότι τα υλικά στα έργα της χαρακτηρίζονται λανθασμένα ακόμα και στους οίκους ως «κεραμικά» (clay) (π.χ. Gozonar 2021).

7) Επιτοίχεια γλυπτά της Meredith Dittmar

Η Meredith Dittmar είναι καλλιτέχνης με έδρα το Πόρτλαντ του Όρεγκον. Το έργο της «Space Being (Don't Forget to Remember) Curved» του 2017 πωλήθηκε στο οίκο Sotheby's για 7,560 USD (Dittman 2017).



Εικόνα 20: Ολόγλυφοι πίνακες της Meredith Dittmar (Dittmar 2016).

8) Κοσμήματα των Steve Ford και David Forlano



Εικόνα 21: Κόσμημα των Ford and Forlano (Ford *et al.* 2018 β)

Οι Steve Ford και David Forlano δημιουργούν κοσμήματα από πολυμερή πηλό από το 1988. Έργα τους φιλοξενούνται μόνιμα στα μουσεία Albuquerque Museum, Albuquerque, NM, Arkansas Art Center, Little Rock, AR, Fuller Craft Museum, Brockton, MA, DesignMUSEO, Helsinki, Finland, Ilias Lalaounis Jewelry Museum, Athens, Greece, LA County Museum of Art, Los Angeles, CA , Mingei International Museum, San Diego, CA, Museum of Art & Design, New York, NY, Museum of Fine Arts, Boston, MA, Newark

Art Museum, Newark, NJ, Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, PA, Racine Art Museum, Racine, WI, Tacoma Art Museum, Tacoma, WA (Ford *et al.* 2018 β).

1.4.3. Χρονολόγιο εξέλιξης της τέχνης του πολυμερούς πηλού

Το παρακάτω χρονολόγιο παρότι μακριά από πλήρες, επιχειρεί να προσφέρει μια πρώτη εικόνα της ιστορικής εξέλιξης του υλικού ως προς την παραγωγή του, των καλλιτεχνικών τεχνικών που εφευρέθηκαν, των πρωτοπόρων καλλιτεχνών, της παγκόσμιας κοινότητας που αναπτύχθηκε και της σταδιακής αναγνώρισης του μέσου από μουσεία και συλλέκτες. Για την συγγραφή του συνδυάστηκαν πολλαπλές πηγές, βιβλιογραφικές, διαδικτυακές και προφορικές. Από τις σημαντικότερες πηγές άρθρα δημοσιευμένα στο περιοδικό Ornament στις ΗΠΑ (DeDominicis 2011).

1939. Πρώτοι πειραματισμοί με το υλικό Igelit (βιοτεχνία κούκλας Käthe Kruse)

Η γερμανική βιοτεχνία παδικών κουκλών Käthe Kruse (Kruse K. 2016) αναζητεί φθηνότερα υλικά για να κατασκευάσει κεφάλια κούκλας. Ένα εργοστάσιο χημικών τους προμηθεύει με υλικό που «μόλις έχει ανακαλυφθεί και του οποίου οι δυνατότητες είναι ακόμη άγνωστες. Πρόκειται για ένα γκρι υλικό με την επωνομασία Igelit (Borgmann *et al.* 1951, Mertens 1948, Orbda 1952, Symanski 1951), προϊόν της IG Farben από το Bitterfeld» (FIMO 2019). Μια άλλη πηγή αναφέρει το Igelit είναι η εμπορική ονομασία υλικού από «μαλακό PVC», συγκεκριμένα ένα συμπολυμερές εστέρα ακρυλικού οξέος 20% και βινυλοχλωριδίου 80%, πλαστικοποιημένο με φωσφορικό τρικρεσύλιο (CPM) σε περιεκτικότητα έως και 30%. Το όνομα «παραπέμπει στην εταιρεία I.G. Paint industry A.G που κατείχε τα δικαιώματα». Ο πλαστικοποιητής απαγορεύτηκε το 1950 λόγω τοξικότητας. Τα πειράματα αποδεικνύονται υποσχόμενα ωστόσο το υλικό εγκαταλείπεται γιατί τα χρώματα δεν προσφύονται ικανοποιητικά στην επιφάνεια (Igelit 2018).

1941. Τροποποίηση υλικού από την Käthe Kruse

Η Sofie, κόρη της Käthe Kruse, πειραματίζεται εκ νέου με το υλικό, ενσωματώνοντας πλαστικοποιητές και χρώμα. Δημιουργεί με αυτό «βάζα, μωσαϊκά, μινιατούρες, σόλες παπουτσιών, φιγουρίνια και παιχνίδια» (FIMO 2019).

1954. FIMOΪΚ, ο πρώτος πολυμερής πηλός διατίθεται στην αγορά

Η Sofie Reh binder-Kruse ξεκινά να διαθέτει το υλικό στην αγορά με την εμπορική ονομασία FIMOΪΚ. Πρόκειται για ένα εύπλαστο υλικό που σκληραίνει σε σπιτικό φούρνο. Διατίθεται σε διάφορα χρώματα με κυλινδρικό σχήμα και σε σετ με οδηγίες για κατασκευή κουμπιών, κοσμημάτων και μινιατούρων. Την ίδια δεκαετία παραδίδει μαθήματα στο Σχολείο Winthir στο Μόναχο και οι μαθήτριες δημιουργούν επιτοίχια διακοσμητικά, κολιέ και κρεμάστρες με το υλικό (FIMO 2019).

1960 (αρχές δεκαετίας). Εφεύρεση του «Polyform» (Sculpey)

Χημικοί στο εργαστήριο της εταιρείας Zenith Products Corporation των ΗΠΑ προσπαθούν να δημιουργήσουν ένα υλικό μεταφοράς θερμότητας ως προστασία ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Το υλικό, ένας εύπλαστος πηλός, δεν εξυπηρετούσε το σκοπό του. Ωστόσο μπορούσε να είναι ένας πολυμερής πηλός, κι έτσι γεννήθηκε το sculpey (Courington 2021). Για την προώθησή του δημιουργείται μια καινούρια εταιρεία με ιδρυτή τον Mike Solos. Πιθανόν να πρόκειται για την πατέντα 726,108 με αριθμό

καταχώρησης SN 98,237, για λογαριασμό της εταιρείας Polyform Plastics Corp, ημερ. Καταχ. 1/6/1960, δημοσ.24/10/1961 στην Εφημερίδα της διεύθυνσης πατεντών των Η.Π.Α. (Official Gazette of the United States Patent Office), η οποία όμως δεν είναι διαθέσιμη ως ψηφιακό αρχείο προς διασταύρωση (USA Patent Office 1962, Bray 2019).

1961. Άρθρο στην εφημερίδα "Frohe Freizeit" παρουσιάζει το «FIMOΪΚ» (FIMO 2019)

1964. Πώληση δικαιωμάτων του FIMOΪΚ στην εταιρεία Eberhard Faber, αλλαγή ονόματος σε «FIMO»

Η εταιρεία, με ίδρυση το 1922 και έδρα στο Neumarkt αγοράζει τα δικαιώματα πώλησης του υλικού και το μετονομάζει σε FIMO. Το 1978 η Faber μεταπωλείται στην STAEDTLER, η οποία και διατηρεί τα δικαιώματα του FIMO μέχρι σήμερα (FIMO 2019).

1960 (μέσα προς τέλος). Ο πολ. πηλός Cernit βγαίνει στην αγορά

Σύμφωνα με πληροφορίες από την ιστοσελίδα της εταιρείας, η αρχική σύνθεση του Cernit δημιουργήθηκε στην Πράγα της Τσεχίας από ένα ζεύγος επιστημόνων και η ονομασία αποτελεί παραλλαγή της ονομασίας της ιδρύτριας (Cerna). Το 1963 μεταναστεύουν στη Γερμανία και δημοσιεύουν αγγελία σε εφημερίδα με σκοπό την εύρεση επενδυτών και πράγματι συνεργάζονται με τον Manfred Guder. Μετά τη συνταξιοδότηση του ζεύγους ο Guder προσλαμβάνει χημικό, αναθέτοντάς του την ανάπτυξη πηλών διαφορετικών χρωμάτων, τα οποία παράγονται στη Φρανκφούρτη. Με τα χρόνια οι πωλήσεις παρακμάζουν και το Cernit «πωλείται μόνο σε 2 πελάτες που αντιπροσωπεύουν μαζί το 50% του τζίρου» (Cernit 2022).

1966. Τροποποιημένη συνταγή για το FIMO και διεθνής διαφημιστική καμπάνια

Ο πολ. πηλός FIMO διατίθεται διεθνώς, σε 15 χρώματα με δύο διαφορετικά μεγέθη συσκευασιών. Το προϊόν παρουσιάζεται στην εμπορική έκθεση παιχνιδιών της Νυρεμβέργης (FIMO 2019).

1967: Ο πηλός "Polyform" (Sculprey) παράγεται και πωλείται στις Η.Π.Α.

Αρχικά γνωστός ως "Polyform" (σήμερα Sculprey) ο καινούριος πολ. πηλός διανέμεται στην αγορά το 1967 σε ένα μόνο χρώμα, το λευκό. Ξεκίνησε με μικρής κλίμακας διανομή, στους χειροτέχνες σε υπαίθριες εκθέσεις και σε τοπικά μαγαζιά καλλιτεχνικών ειδών σε όλη τη χώρα (Courington 2021).

1967. Έκδοση του βιβλίου κατασκευών «Farbig Formen mit FIMO»

Το βιβλίο βασίζεται σε κατασκευές της Sofie Rehbinder-Kruse και διατίθεται στα γερμανικά, αγγλικά και άλλες ευρωπαϊκές γλώσσες.

1971. Η κεραμίστρια Pier Voulkos αγοράζει πολ. πηλό από κατάστημα στη Γερμανία

Η Pier Voulkos είναι κόρη του ελληνικής καταγωγής κεραμίστα Peter Voulkos (Παναγιώτης Βουλκόπουλος – Fisher 1978, Smith 1978, Slivka 1978, Slivka et al. 1995), διάσημου στις Η.Π.Α. και της Margaret Cone, επίσης καλλιτέχνη (Voulkos P. 2010). Ο ρόλος της θεωρείται καταλυτικός στην εξέλιξη του πολυμερούς πηλού ως τέχνη. Σε ένα ταξίδι στη Γερμανία το 1971 αγοράζει FIMO, το οποίο σκόπευε να χρησιμοποιήσει σε μαθήματα που δίδασκε σε παιδιά, στη σχολή τέχνης της μητέρας της, στο Oakland της California. Ξεκινά να πειραματίζεται και να φτιάχνει χάντρες με το υλικό (Voulkos 2019).

1974. Τηλεοπτική καμπάνια στη Γερμανία και προώθηση του «FIMO» στη γαλλική αγορά

Διαφημιστικό 30 δευτ. προβάλλεται σε 11 εκατομμύρια θεατές σε Γερμανία, Αυστρία και Ελβετία. Οι πωλήσεις αυξάνονται μετά την πτωτική τάση προηγούμενων ετών. Το προϊόν παρουσιάζεται στο Παρίσι, στην εμπορική έκθεση παιχνιδιών "Salon du Jouet" και εισάγεται στη γκάμα προϊόντων του διάσημου καταστήματος "Au Printemps" στο Παρίσι. Προς χρονική σύγκριση την ίδια χρονιά το παιχνίδι playmobil διατέθηκε για πρώτη φορά στην αγορά, συμμετέχοντας σε εμπορική έκθεση στη Νυρεμβέργη.²⁶

1975. Το FIMO ξεκινά να εισάγεται στις Η.Π.Α.

Προς τα τέλη της δεκαετίας δύο διαφορετικές εταιρείες εισάγουν το FIMO στις Η.Π.Α. Η πρώτη, με την ονομασία Accent Import, άνηκε στην οικογένεια Shaup, η οποία είχε μεταναστεύσει από τη Γερμανία στις Η.Π.Α. τη δεκαετία του 1950. Στις αρχές του 1970 η οικογένεια έλαβε ένα δέμα FIMO ως δώρο Χριστουγέννων από συγγενείς πίσω τη Γερμανία. Οι δημιουργίες της κα Shaup γνωρίζουν σχετική επιτυχία και ο σύζυγός της αναγνωρίζοντας το υλικό ως επιχειρηματική ευκαιρία, γίνεται εισαγωγέας. Κάνουν επιδείξεις τεχνικών σε διάφορα καταστήματα. Η εταιρεία Dee's Delights ξεκινά επίσης να το εισάγει στα τέλη της δεκαετίας (Williams 2011).

1977. Η Pier Voulkos εκθέτει χάντρες της σε έκθεση τέχνης στο Richmond της California 1980 (δεκαετία). Η Pier Voulkos εκθέτει και πουλάει έργα της σε γκαλερί

Καθώς χτίζει μια καριέρα ως χορεύτρια τανγκό στη Ν. Υόρκη βιοπορίζεται πουλώντας έργα της από πολυμερή πηλό. Η δουλειά της δημοσιεύεται στην εφημερίδα New York Times και πολλαπλές γκαλερί εκθέτουν και πουλούν δημιουργίες της. Τα έργα της διασπείρονται στις Η.Π.Α. και αποτελούν έναυσμα ενασχόλησης με το μέσο για πολλούς άλλους καλλιτέχνες.

1980 (δεκαετία). Μια ακόμη εταιρεία εισάγει FIMO στις Η.Π.Α.

Η εταιρεία American Art Clay Company (AMACO) ξεκινά να εισάγει επίσης το υλικό (Williams 2011).

1983. Χρήση μακαρονομηχανής, Marie Segal

Η Marie Segal ανακαλύπτει ότι χρησιμοποιώντας μια μακαρονομηχανή κουζίνας ο πολ. πηλός μπορεί να γίνει εύκολα εύπλαστος και να επιτευχθούν φύλλα ομοιόμορφου πάχους. Μοιράζεται την ανακάλυψή της σε συνέδριο πολ. πηλού στο οποίο συμμετέχει η Sue Heaser. Από εκεί και στο εξής η μακαρονομηχανή γίνεται βασικό εργαλείο της τέχνης και ανοίγει ο δρόμος για νέες τεχνικές όπως το ντεγκραντέ. (Moses 2011).

1986. Καινούρια φθορίζοντα χρώματα FIMO

Εισάγονται τα φθορίζοντα χρώματα ροζ, κίτρινο, κόκκινο και πράσινο με την ονομασία «Luminous FIMO».

²⁶ Βλ. «The playmobil's father is dead» (Liberation 2009)

1984. Το Sculprey αρχίζει να παράγεται σε πολλά διαφορετικά χρώματα

Η δημοτικότητα του πολυμερούς πηλού ως καλλιτεχνικό είδος εξαπλώνεται στις Η.Π.Α. (Courington 2021).

1989. Χρήση της ονομασίας «FIMO» ως γενικό όνομα για τους συνθετικούς (πολυμερείς) πηλούς

Το υλικό εξακολουθεί να πωλείται διεθνώς και ξεκινούν να διατίθενται επίσης από τη εταιρεία μεταλλικά στοιχεία για την κατασκευή καρφίτσων, κρεμαστρών, κολιέ και για πόρτες ζώνης.

1990. Ίδρυση του National Polymer Clay Guild στις Η.Π.Α.

Πρόκειται για την πρώτη σημαντική οργάνωση καλλιτεχνών πολυμερούς πηλού. Λειτουργεί «ως μη κερδοσκοπική και έχει ως σκοπούς:

- Την ενημέρωση και εκπαίδευση του κοινού σχετικά με τον πολυμερή πηλό
- Τη διερεύνηση και προώθηση του πολυμερούς πηλού ως καλλιτεχνικό μέσο, μέσω εκθέσεων σε γκαλερί και μουσεία, επιδείξεων τεχνικών στο κοινό, οργάνωσης σεμιναρίων και βοηθώντας τους καλλιτέχνες του μέσου να επιδείξουν δημόσια τη δουλειά τους.» (NPCG 2006). Τα μέλη ανταλλάσσουν ιδέες και τεχνικές κατά τη διάρκεια πολυήμερου συνεδρίου που λαμβάνει χώρα κάθε χρόνο από εκεί και στο εξής (NPCG 1999).

1991. Έκδοση του βιβλίου «The New Clay», από τη Nan Roche

Ως το πρώτο εκτενές σύγγραμμα για το νέο καλλιτεχνικό μέσο και τις δυνατότητές του, αποτελεί ορόσημο καθότι σε αυτό δίνεται για πρώτη φορά γενική ονομασία στο υλικό. Η συγγραφέας Nan Roche το χαρακτηρίζει «πολυμερή πηλό» (polymer clay). Έως τότε ως όνομα χρησιμοποιούνταν οι διαφορετικές μάρκες του υλικού, καθότι οι εταιρείες δεν ανέφεραν ότι ο πηλός αποτελούνταν κυρίως από PVC.²⁷ Η συγγραφή διήρκησε 1,5 χρόνο. Το βιβλίο γνώρισε μεγάλη επιτυχία και επανεκδόσεις επί σειρά ετών.

Οι συγκυρίες που οδήγησαν τη συγγραφή του είναι οι εξής²⁸:

Η Nan Roche εργαζόταν ως διευθύντρια εργαστηρίου στο National Institute of Health (NIH) στη Washington, D.C και συμμετείχε στα γκρουπ χειροτεχνίας Potomac Craftsman Guild και Washington Bead Society. Η Helen Banes, που ήταν μέλος του τελευταίου αγόρασε κολιέ της Pier Voulkos από τη Ν. Υόρκη και το έδειξε στην κεραμίστρια Kathleen Dustin ρωτώντας την για το υλικό. Η Dustin είχε δουλέψει με το υλικό ως παιδί στη Γερμανία και κατά τη διαμονή της στη Σαουδική Αραβία. Εμπνευσμένη από το κολιέ ξεκίνησε να δουλεύει πάλι με το υλικό και στη συνέχεια δίδαξε ένα μάθημα χαντρών από πολ. πηλό για 60 περίπου μαθητές σε μια κοινότητα χειροτεχνών με το όνομα The

²⁷ «Both the term “New Clay” and the term “Polymer Clay” were not used anywhere else by anyone prior to my book. Both names were devised by me and Seymore Bress to have a new way to describe a “new” material and make it possible to refer to all the clay brands with one descriptive term. The use of the word clay is referring to the way the material is worked. The use of the word polymer is the result of my investigation into the identity of the material. Initially, artists & users were not aware of what the material was made of. The companies did not describe it as a vinyl chloride polymer in their literature» (Woodward 2000).

²⁸ Συνέντευξη με τη Nan Roche (Woodward 2000).

Torpedo Factory. Η Nan Roche ήταν μία από τους μαθητές και συνέχισε να πειραματίζεται έντονα με το υλικό μετά από αυτό, διδάσκοντας μάλιστα μερικά μαθήματα σε φίλους. Οι Seymour and Helene Bress, μαθητές της, ξεκινούσαν εκδοτικό οίκο με σκοπό την έκδοση ιδιαίτερων τεχνικών χειροτεχνίας. Αφού δεν υπήρχε αγγλόφωνη έκδοση για το υλικό ανέθεσαν στη Roche να γράψει το σχετικό βιβλίο, καθότι η Kathleen Dustin αρνήθηκε.

1993. Η εταιρεία AMACO στις Η.Π.Α. παράγει δικό της πολ. πηλό

Η εταιρεία AMACO που εμπορεύονταν φυσικό άργιλο, εργαλεία κεραμικής και ήταν ένας από τους εισαγωγείς του FIMO στις Η.Π.Α. παράγει πολ. πηλό με την ονομασία Friendly Clay. Ο πηλός πωλούνταν σε πακέτα διαφορετικών χρωμάτων και σε προκατασκευασμένες ράβδους μιλεφιόρι με την ονομασία «kaleidocanes».

1994. Η Polyform παράγει τον πηλό premo στις Η.Π.Α., κατάλληλο για επαγγελματική χρήση

Το νέο προϊόν δημιουργήθηκε σε συνεργασία της εταιρείας Polyform με την Marie Segal, η οποία ασχολούνταν επαγγελματικά με τον πολ. πηλό από το 1979 και είχε την πρωτοβουλία για το εγχείρημα. Ο νέος πολ. πηλός, που φέρει την ονομασία premo, είναι αισθητά πιο ανθεκτικός μετά την όπτηση και τα χρώματα εμφανώς πιο έντονα. Παραμένει σε παραγωγή ως σήμερα (Williams 2011, Favecrafts magazine 2011).

1996. Εφεύρεση του ντεγκραντέ από τη Judith Skinner

Πρόκειται για τεχνική, εγγενής της τέχνης του πολ. πηλού, που επιτρέπει ομαλή μετάβαση από το ένα χρώμα στο άλλο, με χρήση μακαρονομηχανής. Η εφεύρεση προσέδωσε εντελώς νέες δυνατότητες στο μέσο. Στα αγγλικά η τεχνική αναφέρεται ως "Skinner blend" προς τιμή της εφευρέτριας.²⁹

1996. Ξεκινά να διατίθεται το «FIMO soft»

Πρόκειται για πολυμερή πηλό πιο μαλακό από την προηγούμενη σύνθεση, ειδικά διαμορφωμένο για μικρά παιδιά. Σύμφωνα με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας μπορούμε να εικάσουμε ότι αυτή η έκδοση περιέχει μεγαλύτερη αναλογία πλαστικοποιητών. Το προϊόν διατίθεται σε 12 χρώματα.

1996. Γλυπτά της Pier Voulkos δημοσιεύονται στις εκδόσεις Ornament Magazine, American Craft Magazine και Metalsmith's Exhibition

Μέχρι τότε τα έργα της συμπεριλάμβαναν κυρίως κοσμήματα σε έντονα χρώματα με την τεχνική μιλεφιόρι. Από εδώ και στο εξής ξεκινά να εργάζεται σε μεγαλύτερα αντικείμενα με εσωτερική αρματούρα από αέρα ή σύρμα (Voulkos 2019).

1996. Έκδοση βιβλίου «Καλλιτέχνες επί τω έργω: ο πολυμερής πηλός ωριμάζει» (Ashcroft et al. 1996)

²⁹ Συνέντευξη με τη Judith Skinner (Tinapple C. 2009 α και β)

1997. Η Pier Voulkos εφευρίσκει την τεχνική mica shift

Η τεχνική είναι μόνο εφικτή με πολυμερείς πηλούς που περιέχουν μαρμαρυγία, όπως το «Primo metallic gold». Συνεργάζεται με τον ξυλουργό Dan Peters και μαζί δημιουργούν κουτιά και έπιπλα διακοσμημένα με πολυμερή πηλό και τη συγκεκριμένη τεχνική (Voulkos 2019).

1997. Η Elise Winter ξεκινά να συλλέγει έργα από πολ. πηλό, αντιπροσωπευτικά για την ιστορική του εξέλιξη

Η Elise Winter, 4 χρόνια μετά την αρχική ενασχόλησή της με το υλικό συνειδητοποιεί ότι πρόκειται για μία νέα μορφή τέχνης που αξίζει να καταγραφεί. Ξεκινά την ιστορική συλλογή της και αφιερώνει την υπόλοιπη ζωή της στην υπηρεσία αυτού του σκοπού (Moses 2011).

1999. Η σκληρή σύνθεση του FIMO μετονομάζεται σε «FIMO classic»

Η αρχική σύνθεση πολ. πηλού της εταιρείας μετονομάζεται σε «FIMO classic» και για πρώτη φορά διαφημίζεται προς χρήση από «επαγγελματίες καλλιτέχνες ή όσους φιλοδοξούν να γίνουν». Διατίθεται σε γκάμα 24 χρωμάτων. Το «FIMO soft» με «βελτιωμένη σύνθεση» διατίθεται σε 48 χρώματα.

2000. Συνεργασία της Cernit με τη Darwi

Από το 2000, ο Guder συνεργάζεται με την εταιρεία Bodson-Nélis, που κατασκευάζει τον πηλό Darwi, ο οποίος σκληραίνει στον αέρα. Διανέμει τους πηλούς Darwi Classic, Darwi Roc, Darwi Extra-light μέσω της μάρκας Cernit (Cernit 2022).

2002. Έκδοση βιβλίου του FIMO με τίτλο «Millefiori Art»

Η σημασία του γεγονότος έγκειται στο ότι η εταιρεία δημοσιεύει καινούριες, εγγενείς τεχνικές του μέσου, που ξεπερνούν την απλή χρήση του ως εύπλαστου υλικού γλυπτικής, υποκατάστατου του φυσικού άργιλου. Οι τεχνικές έχουν εφευρεθεί από καλλιτέχνες των ΗΠΑ και εισαχθεί στην Ευρώπη. Εκτός από τη τεχνική μλεφιόρι, συμπεριλαμβάνουν τις τεχνικές μοκούμε γκανέ, καλειδοσκόπιο, ντεγκραντέ (Skinner-blend), επίπεδα μοτίβα με χρήση πηλών μαρμαρυγίας (mica shift), και την μεταξοτυπία.

2002. Το κατο polyclay βγαίνει στην αγορά

Πρόκειται για τον πρώτο πολυμερή πηλό που απευθύνεται σε επαγγελματίες και όχι σε παιδιά. Η καλλιτέχνης Donna Kato, η οποία εργάζεται χρόνια για τους υπόλοιπους παραγωγούς πηλών, επιδεικνύοντας τεχνικές στο κοινό, προσεγγίζει εργοστάσια με την ιδέα της. Εν τέλει προκύπτει συνεργασία με την εταιρεία Van Aken και η σύνθεση του πηλού ανατίθεται στον Tony Aquino.

2003. Η FIMO ξεκινά να παράγει υγρό πολυμερή πηλό, το FIMO liquid

2005. Ευρωπαϊκή οδηγία που απαγορεύει ορισμένους φθαλικούς πλαστικοποιητές σε παιδικά παιχνίδια

Ως αποτέλεσμα οι κατασκευαστές πολ. πηλών διαφοροποιούν τα συστατικά των πηλών τους, κυρίως αντικαθιστώντας τους πλαστικοποιητές με άλλους που δεν περιέχουν φθαλικές ενώσεις. Η αλλαγή στις συνθέσεις ολοκληρώνεται οριστικά το 2008 και στις ΗΠΑ.

2007. Η Elise Winters δημιουργεί την ιστοσελίδα polymerartarchive.com (Polymer Art Archive 2007), καταγράφοντας ορόσημα στην εξέλιξη της τέχνης του πολυμερούς πηλού. Το μουσείο Racine Art Museum συμφωνεί να φιλοξενήσει μόνιμα τη συλλογή της από έργα πολ. πηλού.

Η ιστοσελίδα polymerartarchive.com φιλοξενεί άρθρα από πολλούς πρωτοπόρους του είδους. Η ιστορικός τέχνης και καλλιτέχνης πολ. πηλού Rachel Carren συνεργεί καταλυτικά στο εγχείρημα. Η Elise Winters προσεγγίζει πολλαπλά μουσεία με σκοπό τη μόνιμη φιλοξενία της ιστορικής της συλλογής με περισσότερα από 2000 αντικείμενα. Μετά από αρκετές μη επιτυχείς προσπάθειες το μουσείο RAM στο Wisconsin και ο διευθυντής του Bruce Perich εναγκαλιάζονται εγκάρδια την πρωτοβουλία της. Η συνεργασία εξελίσσεται τα επόμενα δύο χρόνια και μαζί συλλέγουν 65,000\$ από δωρεές με σκοπό το στήσιμο αναδρομικής έκθεσης με έργα πολ. πηλού. Έργα ιδιοκτησίας της επίσης φιλοξενούνται στα μουσεία Philadelphia Museum of Art, the Museum of Fine Arts, Boston, the Newark Museum και στο Mingei International Museum στο San Diego. 191 έργα φιλοξενούνται μόνιμα στο RAM (Moses 2011).

2007. Η μάρκα Cernit τίθεται προς πώληση σε άλλους παραγωγούς

Υποψήφιοι αγοραστές είναι οι παραγωγοί του Fimo, του Sculprey και η βελγική εταιρεία με την οποία συνεργαζόταν και η οποία είχε μετονομαστεί σε «Darwi». Εν τέλει αγοράζεται από την τελευταία και η πώληση ολοκληρώνεται τον επόμενο χρόνο. Η παραγωγή μεταφέρεται στο Βέλγιο (Cernit 2022).

2009. Το National Polymer Clay Guild μετονομάζεται σε International Polymer Clay Association (Διεθνής Ένωση Πολυμερούς Πηλού - IPCA 2009)

Πλέον ο οργανισμός θέτει ως σκοπό τη διεθνή προώθηση της τέχνης του πολυμερούς πηλού.

2011. Εγκαινιάζεται η ιστορική έκθεση « Terra Nova: Polymer Art at the Crossroads» στο Racine Art Museum

Η έκθεση παραμένει ανοιχτή από 21 Οκτωβρίου 2011 έως τις 5 Φεβρουαρίου 2012 και παρουσιάζονται μόνιμα έργα της συλλογής καθώς δανεικά έργα (Carren *et al.* 2011).

2011. Ίδρυση Συντεχνίας Πολ. Πηλού Ελλάδα

Με πρωτοβουλία της συγγραφέως οι καλλιτέχνες πολ. πηλού της Ελλάδας αποκτούν διαδικτυακό χώρο ανταλλαγής ιδεών και οργανώνονται πανελλαδικές συναντήσεις.

2014. Διοργάνωση συνεδρίου με τίτλο «Polymer 2.0: The Field at the Beginning of the 21st Century»

Το μουσείο Racine Art διοργανώνει συνέδριο με κύριο ομιλητή τον Perry A. Price, διευθυντή ενημέρωσης του American Craft Council. Ενθαρρύνει τους συμμετέχοντες να διεξάγουν το συντομότερο δυνατόν συνεντεύξεις με τους πρωτοπόρους της τέχνης στα πλαίσια του «Oral History Project» (Racine Art Museum 2014).

2014. Το Fimo Classic μετονομάζεται σε Fimo Professional

2014. Το IPCA διοργανώνει το πρώτο διεθνές συνέδριο στη Μάλτα, με τίτλο Eurosnergy

Το συνέδριο λαμβάνει χώρα μεταξύ 30 Απριλίου – 2 Μαΐου. Συμμετέχουν καλλιτέχνες, παραγωγοί, δάσκαλοι και μαθητές πολυμερούς πηλού από όλο τον κόσμο.

2016. Συνέδριο Eurosynergy 2 στο Bordeaux

Το δεύτερο διεθνές συνέδριο του IPCA λαμβάνει χώρα τον Ιούλιο.

2016. Συνέδριο Euroclay Carnival Athens Greece

Η ευρωπαϊκή συνάντηση πολ. πηλού λαμβάνει χώρα στην Αθήνα υπό τη διεύθυνση της συγγραφέα. Συμμετέχουν 68 μαθητές από όλη την Ευρώπη και διδάσκουν 6 διεθνώς γνωστές καλλιτέχνιδες.

1.4.4. Πατέντες

Ουσιαστικές πληροφορίες ως προς τη χημική σύσταση των πολυμερών πηλών μπορούν να εξαχθούν από πατέντες καταχωρημένες στις δημόσιες, διεθνείς βάσεις δεδομένων (π.χ. <https://www.google.com/patents>). Η ακριβής περιγραφή των συστατικών πολυμερών πηλών από το 1956 έως το 2021 στα εν λόγω κείμενα μπορεί να αποτελέσει ανεκτίμητο εργαλείο στη φαρέτρα μελλοντικών συντηρητών, ιστορικών και συλλεκτών του υλικού.

Πατέντα 1956

Η πρωιμότερη πατέντα που εντοπίστηκε και αφορά υλικό γλυπτικής αποτελούμενο από «βινυλική ρητίνη, πλαστικοποιητή και πηκτωματογόνο παράγοντα» φέρει ημερομηνία 3/7/1956. Καταχωρήθηκε από τους Edward T. Sewers, Mount Lebanon, Arthur C. Frechling και Allison Park για λογαριασμό της εταιρείας Union Carbide and Carbon Corporation (Sewers T.S. et al. 1975). Σε αντίθεση με μεταγενέστερες, πιο συνοπτικές πατέντες η συγκεκριμένη είναι αναλυτική και για αυτό θα γίνει εκτενέστερη αναφορά.

Σε αυτήν προσδιορίζεται ότι «όταν τα ανωτέρω συστατικά αναμειχθούν προκύπτει μάζα η οποία μπορεί να μορφοποιηθεί κατά βούληση και που διατηρεί το σχήμα της», και ότι παρατηρούνται «απειροελάχιστες επιφανειακές λεπτομέρειες μετά τη στερεοποίηση (σύντηξη)». Ένα άλλο χαρακτηριστικό της εφεύρεσης είναι ότι πρόκειται για «ένα πλαστικό μείγμα που μπορεί να χυτευθεί, να εξωθηθεί, να σφραγιστεί ή με άλλο τρόπο να υποβληθεί σε επεξεργασία σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας εξοπλισμό χαμηλής πίεσης.»

Παρότι βασικό κίνητρο είναι η εμπορική εφαρμογή (μαζική παραγωγή πλαστικών αντικειμένων με καλούπια) αναφέρεται ξεκάθαρα ότι ελαφρώς τροποποιημένο μείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί «όπως ο κανονικός πηλός, με το πλεονέκτημα ότι σκληραίνει στο σπιτικό φούρνο», πλάθοντάς το με τα χέρια. Το κείμενο χαρακτηρίζει την εν λόγω μάζα ως πλαστιγέλη (plastigel).

Όσον αφορά στο είδος και την ποιότητα της πολυμερικής ρητίνης αναφέρει:

«Οι πρόσφατα αναμειγμένες πλαστιγέλες εμφανίζονται λιγότερο ευκίνητες από εκείνες που αφέθηκαν για 24 ώρες.»

Έτσι για την επίτευξη μιας πυκνής πλαστιγέλης δεν απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη, αρκεί το αρχικό δείγμα να υποστεί φυσική γήρανση.» Αυτό συνάδει με τα γνωστά χαρακτηριστικά των σημερινών πολυμερών πηλών, οι οποίοι θεωρούνται ιδανικοί για κατανάλωση μερικούς μήνες μετά την παραγωγή τους, καθότι διαφορετικά αποδεικνύονται υπερβολικά μαλακοί για άμεση επαγγελματική χρήση. Συνεχίζοντας:

«Η αλλαγή στη σύσταση είναι θυξοτροπική (η ιδιότητα ενός υγρού να ρευστοποιείται με την ανακίνηση και να επανέρχεται στο αρχικό ιξώδες σε κατάσταση ηρεμίας). Όταν η μάζα θερμανθεί στους 300 – 400

F (148 – 200 °C) προκύπτει σύντηξη και αντικείμενα διαφορετικής σκληρότητας, διαφοροποίηση που σχετίζεται με την αναλογία των συστατικών του μείγματος.»

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία είναι σημαντικά υψηλότερη από την αναμενόμενη των 110 – 165 °C. Το κείμενο αναφέρει τον καταλυτικής σημασίας μηχανισμό σύντηξης: «Αυτή δεν είναι μια χημική αντίδραση αλλά μια απλή διαλυτοποίηση της ρητίνης από τον πλαστικοποιητή. Επομένως, η διάρκεια όπτησης χρειάζεται μόνο να είναι επαρκής ώστε να επιτραπεί η μεταφορά θερμότητας στο εσωτερικό του αντικειμένου. Διάφορες μέθοδοι θέρμανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύντηξη. Οι φούρνοι με κυκλοφορία αέρα ή με υπέρυθρες είναι ικανοποιητικοί για τις πλαστιζόλες. Τα λουτρά που περιέχουν ζεστά μη διαλυτικά υγρά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για τη σύντηξη εξωθιμένων πλαστιγελών.»

Προσθέτει: «Κατάλληλη πολυμερική ρητίνη είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο ή συμπολυμερή του με οξικό βινυλεστέρα, προπιονικό βινύλιο, ακρυλικό μεθυλεστέρα, ακρυλικό βουτυλεστέρα, μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, μεθακρυλικό βουτυλεστέρα, ακρυλονιτρίλιο, χλωριούχο βινυλιδίνη και μηλεϊνικούς εστέρες, όπως ο μηλεϊνικός διβουτυλεστέρας. Είναι πολυβινυλχλωρίδιο υψηλού μοριακού βάρους με επιθυμητές ιδιότητες, καθότι σχετικά αδιάλυτο σε ορισμένους διαλύτες όπως το τολουόλιο και το οξικό βουτύλιο. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις ρητίνες είναι διαλυτές σε κυκλικές και ακόρεστες κετόνες, όπως μεσιτυλοξείδιο, ισοφορόνη και κυκλοεξανόνη. Κατά την κατασκευή των συμπολυμερών, το βινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται συνήθως σε κυρίαρχες αναλογίες. Για να επιτευχθεί σωστή διασπορά της ρητίνης στον πλαστικοποιητή, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν λεπτόκοκκες ρητίνες. Είναι προτιμότερο, επομένως, να χρησιμοποιηθεί μια ρητίνη χλωριούχου βινυλίου που παρασκευάζεται με πολυμερισμό των μονομερών υλικών σε υδατικό γαλάκτωμα, σύμφωνα με γνωστές διαδικασίες, για παράδειγμα, με πολυμερισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες 35 έως 40°C όπως περιγράφεται στην Ευρεσιτεχνία Νο. 2,068,424 των ΗΠΑ.»

«Οι κόκκοι ρητίνης που παράγονται από τον πολυμερισμό γαλακτώματος είναι εξαιρετικά μικροί, και τα συσσωματώματα που προκύπτουν διατηρούν την ικανότητα περαιτέρω υποδιαίρεσης. Μια ρητίνη που έχει αποδειχθεί κατάλληλη για την εφεύρεση αφορά πολυβινυλοχλωρίδιο πολυμερισμένο σε γαλάκτωμα με άνω του 99% PVC και με ειδικό ιξώδες 0,30. Αυτή η ρητίνη έχει αποδειχθεί από ηλεκτρονιακές μικροφωτογραφίες ότι αποτελείται ουσιαστικά από διακριτά σφαιρικά σωματίδια και μπορεί να διασκορπιστεί σε ένα κατάλληλο υγρό με ανάδευση. Μια άλλη ρητίνη που έχει αποδειχθεί κατάλληλη για χρήση στην εφεύρεση είναι το συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-οξικού βινυλίου που περιέχει 96% βινυλοχλωριδιο και έχει ειδικό ιξώδες 0,29. Αυτή η ρητίνη περιέχει συσσωματωμένα σφαιρικά σωματίδια και επομένως η τριβή με άλεση σε ένα κατάλληλο υγρό χρησιμοποιείται συνήθως για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων και την καλή διασπορά. Μείγματα αυτών των δύο ρητινών έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία.»

«Το μέγεθος σωματιδίων της τελευταίας ρητίνης είναι μικρότερο από αυτό της πρώτης και λιγότερο υγρό διασποράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα μείγμα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η

πρωτογενής ρητίνη της εφεύρεσης είναι βινυλοχλωρίδιο πολυμερισμένο σε γαλάκτωμα, το οποίο διασπείρεται στον πλαστικοποιητή και είναι αδιάλυτη σε αυτόν αν δεν υποστεί θέρμανση. Ωστόσο, σχετικά μικρές ποσότητες μιας δεύτερης ρητίνης ενός τύπου εύκολα διαλυτού στον πλαστικοποιητή μπορεί να προστεθεί με σκοπό την αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό του διαμορφωμένου αντικειμένου (έως 5% της πρωτογενούς ρητίνης κατά βάρος). Μια τυπική ρητίνη αυτής της κατηγορίας είναι το συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-οξικού βινυλίου που αποτελείται από 90 % βινυλοχλωρίδιο και έχει ένα εγγενές ιξώδες 0,79. Μια άλλη κατάλληλη ρητίνη είναι ο ακρυλικός μεθυλεστέρας. Η δευτερογενής ρητίνη διαλύεται πρώτα σε ένα τμήμα του πλαστικοποιητή πριν εισαχθεί στο σύστημα της πλαστιζόλης. Για την κατασκευή πλαστιζόλης, το βινυλοχλωρίδιο διασπείρεται σε υγρό πλαστικοποιητή και προστίθεται ένας παράγοντας ηηκτωματοποίησης. Η αναλογία μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με διάφορους παράγοντες.»

Επομένως καθίσταται σαφές ότι η ποιότητα PVC που θα επιλεγεί είναι καταλυτικής σημασίας για τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η πατέντα συνεχίζει προσδιορίζοντας ακριβέστερα το είδος του πλαστικοποιητή και τις αντίστοιχες αναλογίες στο μείγμα:

«Έχουν προετοιμαστεί συνθέσεις κατάλληλες για καλούπια, οι οποίες κυμαίνονται σε περιεκτικότητα πλαστικοποιητή από 35% - 300% της ρητίνης κατά βάρος. Μια χαμηλή περιεκτικότητα πλαστικοποιητή παράγει ένα σκληρό τελικό προϊόν με σκληρότητα Shore A Durometer περίπου 95, ενώ μια υψηλή περιεκτικότητα πλαστικοποιητή έχει ως αποτέλεσμα πιο μαλακά τελικά προϊόντα με σκληρότητα Shore A Durometer περίπου 15. Το προτιμώμενο εύρος πλαστικοποιητή είναι από 60% - 100% της ρητίνης κατά βάρος. Ο πλαστικοποιητής επιλέγεται κυρίως για την επίδρασή του στις φυσικές ιδιότητες της συντηγμένης πλαστικής γέλης. Η πηκτικότητα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες, η αντίσταση στην μετέπειτα εξαγωγή πλαστικοποιητή και στο λέκτισμα των επιφανειών, η ευκαμψία σε χαμηλή θερμοκρασία, η αντοχή στο φως, η θερμική σταθερότητα και το χρώμα της ρητίνης είναι μερικές από τις ιδιότητες που εξετάζονται. Πλαστικοποιητές κατάλληλοι για αυτή την εφεύρεση είναι γενικά οργανικά υγρά υψηλού σημείου βρασμού.»

«Ο δι(2-αιθυλεξυλ)φθαλικός εστέρας είναι ένας καλός πλαστικοποιητής γενικής χρήσης. Ο εξαϋδροφθαλικός δι(2-αιθυλεξυλεστέρας) παράγει πλαστιγέλη με ιδιότητες που προσεγγίζουν αυτές που λαμβάνονται με τη χρήση δι(2-αιθυλεξυλ)φθαλικού εστέρα, και τέτοιες πλαστιγέλες έχουν καλύτερη σταθερότητα αποθήκευσης σε μη συντηγμένη κατάσταση. Ο τρι(2-αιθυλεξυλ)φωσφορικός εστέρας και ο δι(2-αιθυλεξυλ)αδιπικός εστέρας είναι καλοί για την παραγωγή πλαστιγελών εύκαμπτων σε χαμηλή θερμοκρασία. Το φωσφορικό τρικρεσύλιο³⁰ παράγει πλαστιγέλες με καλή χημική αντίσταση, ηλεκτρικές ιδιότητες και χαμηλή πηκτικότητα. Για έναν συγκεκριμένο πλαστικοποιητή ή μείγμα πλαστικοποιητών, η συγκέντρωση εξαρτάται από τον επιθυμητό βαθμό σκληρότητας της συντηγμένης

³⁰ Ο πλαστικοποιητής απαγορεύτηκε το 1950 λόγω τοξικότητας. Χρησιμοποιήθηκε από τον Semon για την πρώτη πλαστικοποίηση PVC.

πλαστιγέλης.»

Στη συνέχεια προσδιορίζεται η φύση και ο τρόπος προσθήκης του πηκτωματοποιητή:

«Το τρίτο κύριο στοιχείο της εφεύρεσης είναι ο πηκτωματοποιητής, ο οποίος προστίθεται στα δύο πρώτα, τη ρητίνη και τον πλαστικοποιητή, αργά και με ανάδευση έως ότου εισαχθεί επαρκής ποσότητα για να δώσει την επιθυμητή συνοχή στη πλαστιγέλη». «Ανάμεσα στις οργανόφιλες ουσίες έχουν ανακαλυφθεί κατάλληλοι πηκτωματοποιητές. Η προσθήκη αμίνης του μπεντονίτη και του πήγματος πυριτίας (silica aerogel) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική.» «Με τον όρο αμινωμένος μπεντονίτης εννοούμε τον μπεντονίτη εξευγενισμένο από τον μοντμοριλλονίτη του Wyoming και στον οποίο τα ιόντα νατρίου έχουν υποκατασταθεί από οργανικές βάσεις ή τα άλατά τους ή ενώσεις τεταρτοταγούς αμίνης, τέτοιες αμίνες βάσεων που έχουν 10, 12, 18 ή έως 34 ή περισσότερα άτομα άνθρακα ανά άτομο αζώτου. Η προσθήκη μιας αμίνης που έχει τέτοιες μακριές αλκυλομάδες μετατρέπει κανονικά υδροφιλικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη σε οργανόφιλο. Αυτή η αντίδραση περιγράφεται πληρέστερα στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας Ηνωμένων Πολιτειών No. 2,531,440.»

«Ο αμινωμένος μπεντονίτης έχει βρεθεί αποτελεσματικός σε εύρος από 2 % - 10% της ρητίνης κατά βάρος, χρησιμοποιώντας ποσότητα πλαστικοποιητή δι(2-αιθυλεξυλ)-φθαλικού εστέρα στο 60% της ρητίνης κατά βάρος. Πάνω από 10% (της ρητίνης κατά βάρος) αμινωμένου μπεντονίτη παράγουν πολύ εύθρυπτα μείγματα χύτευσης με 60% πλαστικοποιητή (της ρητίνης κατά βάρος). Το βέλτιστο εύρος είναι από 4% - 6% αμινωμένου μπεντονίτη και 60% πλαστικοποιητή. Γενικά, υψηλότερες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή απαιτούν υψηλότερες συγκεντρώσεις αμινωμένου μπεντονίτη και χαμηλότερες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή απαιτούν λιγότερο αμινωμένο μπεντονίτη. Χρησιμοποιώντας από 60% - 100% πλαστικοποιητή (της ρητίνης κατά βάρος), το προτιμώμενο εύρος περιεκτικότητας σε αμινωμένο μπεντονίτη είναι από 4% - 10% (της ρητίνης κατά βάρος). Με 35% - 300% πλαστικοποιητή, το εύρος της περιεκτικότητας σε αμινωμένο μπεντονίτη είναι από 2% - 50% της ρητίνης κατά βάρος.

Συνήθως, ο πηκτωματοποιητής προστίθεται στο έτοιμο μείγμα ρητίνης και πλαστικοποιητή. Ωστόσο, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η προάλυση του αμινωμένου μπεντονίτη με μέρος του πλαστικοποιητή για να σχηματιστεί ένα μείγμα που μοιάζει με γράσο και στη συνέχεια η προσθήκη αυτού του «γράφου» στη ρητίνη και στον υπόλοιπο πλαστικοποιητή, αυξάνει την ακαμψία μετά την σύντηξη. Δείχνει επίσης ότι η προσθήκη του αμινωμένου μπεντονίτη ξηρού στη ρητίνη και στη συνέχεια η προσθήκη των δύο μαζί στον πλαστικοποιητή δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την προσθήκη του αμινωμένου μπεντονίτη σε προαναμεμιγμένη ρητίνη και πλαστικοποιητή:

«Ένας δεύτερος κατάλληλος παράγοντας πηκτωματοποίησης είναι η αερογέλη πυριτίου (aerogel). Το Santocel' C αποδείχτηκε αποτελεσματικό σε αυτή την εφεύρεση. Τα Aerogel είναι πηκτώματα από τα οποία έχει αφαιρεθεί η υγρή φάση χωρίς να αλλοιωθεί διαφορετικά η δομή τους. Στην κατασκευή του "Santocel", η υδρογέλη πυριτίου ξηραίνεται χωρίς αλλοίωση της στερεάς δομής. Ο αέρας αντικαθιστά το υγρό που αφαιρέθηκε, δίνοντας μια δομή παρόμοια με αυτή ενός ασυμπιεστού σφουγγαριού. Από

3% - 8% αερογέλης πυριτίου (της ρητίνης κατά βάρος), έχουν χρησιμοποιηθεί με 60% δι(2-αιθυλεξυλ)φθαλικού εστέρα ανά εκατό μέρη ρητίνης. 3% συγκέντρωση παράγει μαλακές συνθέσεις καλουπώματος ενώ 8 μέρη ανά εκατό παράγουν εύθρυπτες, και από 4 έως 8 μέρη αερογέλης πυριτίου ανά εκατό μέρη ρητίνης έχει βρεθεί ότι προτιμώνται με 60 μέρη πλαστικοποιητή ανά εκατό μέρη ρητίνης. Με περιεκτικότητα πλαστικοποιητή από 60 έως 100 μέρη πλαστικοποιητή ανά εκατό μέρη ρητίνης, η προτιμώμενη περιοχή περιεκτικότητας σε αερογέλη πυριτίου είναι 4 έως 12 μέρη κατά βάρος ανά εκατό μέρη ρητίνης. (...)

«Σάπωνες αλουμινίου έχουν αποδειχτεί χρήσιμοι ως πηκτωματοποιητικοί παράγοντες» με « 4% - 6% διστεατικού αλουμινίου (της ρητίνης κατά βάρος)» και «60% πλαστικοποιητή (της ρητίνης κατά βάρος). Με περιεκτικότητα πλαστικοποιητή από 60% - 100% (της ρητίνης κατά βάρος), η προτιμώμενη περιεκτικότητα σε διστεατικό αλουμίνιο είναι από 6% - 12% (της ρητίνης κατά βάρος). Στην ευρύτερη περιοχή πλαστικοποιητή από 35% - 300% (της ρητίνης κατά βάρος), η περιεκτικότητα σε διστεατικό αλουμίνιο κυμαίνεται από 3% - 40% (της ρητίνης κατά βάρος). Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν λαυρικό αλουμίνιο και στεατικό μαγνήσιο. Εκτός από τα τρία βασικά συστατικά της ρητίνης, του πλαστικοποιητή και του παράγοντα πηκτωματοποίησης που συζητήθηκαν παραπάνω, διάφορα άλλα υλικά μπορούν να προστεθούν στο μείγμα πλαστιγέλης για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αυτά περιλαμβάνουν πληρωτικά, σταθεροποιητικά, χρωστικές, αραιωτικά και άλλα. Όπως φαίνεται στο Παράδειγμα V, η αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτικού αυξάνει τη σκληρότητα μετά τη σύντηξη, αλλά μειώνει την αντοχή σε εφελκυσμό. Η προσθήκη πληρωτικού αυξάνει την ακαμψία ή την αντοχή στη συμπίεση και τη συνοχή της μη συντηγμένης μάζας. Ορισμένες χρωστικές και πληρωτικά, όπως η χρωστική φθαλοκυανίνης χαλκού και το λεπτόκοκκο πληρωτικό πυριτίου, αυξάνουν επίσης μέτρια το ιξώδες και μειώνουν ελαφρώς την ποσότητα του πηκτωματοποιητικού παράγοντα που πρέπει να προστεθεί.»

Δε θα αναφερθούμε στις ποικίλες συνθέσεις που αφορούν μορφοποίηση σε καλούπι, καθότι δεν υπάγονται στους σκοπούς της παρούσας εργασίας (ο αναγνώστης μπορεί να τις αναζητήσει στο κείμενο της πατέντας). Θα σταθούμε όμως στην περιγραφή των μειγμάτων με τα οποία το κείμενο αναφέρει ότι σχηματίστηκαν μικρά φιγουρίνια που απεικόνιζαν χιονάνθρωπους και που σκλήρυναν με τη θερμοκρασία χωρίς απώλεια λεπτομέρειας. Αυτά αποτελούνταν από «δύο σφαίρες που απεικόνιζαν το σώμα και το κεφάλι» και «δύο κώνους για χέρια». Τα δείγματα, αφού σκλήρυναν στους 350 F (177 C) για 15 λεπτά, εξετάστηκαν για παραμορφώσεις, επιφανειακές λεπτομέρειες όπως δαχτυλιές και υποβλήθηκαν σε ποικίλες δοκιμασίες αντοχής. Προσδιορίζονται τα ακόλουθα μείγματα όπως περιγράφεται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11: Προτεινόμενα μείγματα πλαστιγέλης στην πατέντα του 1956.

Συστατικά	Αναλογίες μείγματος (μέρη)					
	Δείγμα I	Δείγμα II	Δείγμα III	Δείγμα IV	Δείγμα V	Δείγμα VI
E-PVC με ειδ. ιξώδες 0,30	100	100	100	100	100	100
Πλαστικοποιητής δι(2-αιθυλεξυλ)φθαλικός εστέρας	60	60	60	60	60	60
Πηκτωματοποιητής αμινωμένος μπετονίτης	-	8	5	4	2	1
Παρατηρήσεις						
Κολλώδες	-	X	X	-	-	-
Εύπλαστο σαν πηλός	-	X	X	X	X	-
Χρηστικό (διατηρεί συνοχή)	-	X	X	X	X	-

Πατέντα 1975 - 1984

Μια εικοσαετία περίπου αργότερα συναντάμε την πατέντα DE2515757C3 (Finck 1975), με εφευρέτη τον Buchberg Finck. Καταχωρείται για πρώτη φορά στη Γερμανία το 1975 από την εταιρεία Eberhard Faber 8430 Neumarkt De GmbH και ανανεώνεται μέχρι το 1984, όπου αφήνεται να λήξει. Δεδομένου ότι η εταιρεία κατέχει τα δικαιώματα του πηλού FIMO αυτή τη δεκαετία (βλ. κεφ. Χρονολόγιο Πολ. Πηλού) μπορούμε να εικάσουμε ότι πρόκειται για μια πρώιμη μορφή του προϊόντος με αυτή την εμπορική ονομασία.

Η εφεύρεση περιγράφεται ως «πλαστικό παραμορφώσιμο με το χέρι», το οποίο συνιστά «μείγμα που σκληραίνει με θέρμανση», με χρήση ως υλικό γλυπτικής, για χειροτεχνίες και έργα τέχνης («φιγουρίνια, κοσμήματα κτλ). Το μείγμα αποτελείται από «πολυβινυλοχλωρίδιο και πρόσθετα όπως πλαστικοποιητές και πληρωτικά». Αναφέρει ως πιθανούς χρήστες τα παιδιά.

Πλεονέκτημα του μείγματος είναι η «διατήρηση του ιξώδους για μεγάλο χρονικό διάστημα» ώστε το υλικό να παραμένει εύπλαστο μέχρι την όπτησή του, απαραίτητη προϋπόθεση για τη διάθεσή του στην αγορά και την πιθανή παραμονή του σε ένα ράφι καταστήματος. Αυτό επιτυγχάνεται αναμειγνύοντας πρωτίστως την ξηρή κόνια PVC με το πληρωτικό και στη συνέχεια με τον πλαστικοποιητή και το διευρυντικό / παράγοντα ανάμειξης ή τους διαλύτες. Η μάζα πλάθεται και διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία κατά τη διαδικασία. Στην εφεύρεση διατυπώνεται ότι σε προγενέστερα μείγματα η απορρόφηση περισσότερου πλαστικοποιητή από το PVC σε σχέση με τα πληρωτικά κάνει το μείγμα να γίνεται υπερβολικά σκληρό. Αντίθετα, στο μείγμα της εφεύρεσης το «μεγαλύτερο μέρος του

πλαστικοποιητή απορροφάται από το πληρωτικό, συνηθέστερα καολίνης (πυριτικό αργίλιο)» και η μάζα που προκύπτει είναι πιο εύπλαστη.

Χρησιμοποιείται ένα μείγμα από PVC πολυμερισμένο σε γαλάκτωμα, συγκεκριμένα σε μικροεναιώρημα³¹ (ελαφρύ, προσταθεροποιημένο) και S-PVC (με βαθμό πολυμ. Κ από 60 – 90). Το MS-PVC προκαλεί μείωση του ιξώδους με αύξηση της διατμητικής τάσης ενώ το S-PVC παρουσιάζει μείωση του ιξώδους σε ένα εύρος χαμηλής διατμητικής τάσης. Έτσι το μείγμα αποκτά την επιθυμητή πλαστικότητα.

Ο καολίνης που χρησιμοποιείται ως πληρωτικό έχει αντοχή σε ξηρή κάμψη (DIN 51030) μεταξύ 6 - 7 kg / cm², κοκκομετρία 30% κάτω του 1 μm και λιγότερο από 2% πάνω από 24 μm. Ο προτιμώμενος πλαστικοποιητής είναι ο φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας (δι(2-αιθυλεξυλ)φθαλικός εστέρας ή DOP). Το διευρυντικό ή ο παράγοντας ανάμειξης³² που προστίθεται έχει πολύ περιορισμένο αποτέλεσμα πλαστικοποίησης. Αποτρέπει μόνο την αποικοδόμηση του PVC και επομένως διασφαλίζει ότι η μάζα παραμένει ελαστική. Στην εφεύρεση υποδεικνύεται ότι οι εστέρες οκτυλ λιπαρών οξέων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερεύοντες πλαστικοποιητές και είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι.

Πίνακας 12: Προτεινόμενα μείγματα πλαστιγελών πατέντας 1975-1984, διαφορετικών χρωμάτων.

Χρώμα δέρματος	Λευκή μάζα
MS-PVC με Κ 70: 12,0 kg	Εναιώρημα PVC Κ 70 (περιέχει γαλακτωματοποιητή): 3,0 kg
Στεατικό ασβέστιο: 2,4 kg	Αιώρημα PVC Κ 70: (χωρίς γαλακτωμ. τύπου «Micro-pearl») ΜΟ
Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 11,76 kg	Στεατικό ασβέστιο: 1,0 kg
Οκτυλεστέρας λιπαρού οξέος: 0,72 kg	Πυριτικό αλουμίνιο: 6,0 kg
Πυριτικό αλουμίνιο: 2,4 kg	Χρώμα (διοξείδιο του τιτανίου): 0,40 kg
Χρωστική: 0,96 kg	Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 5,50 kg
Πυρογενές πυρίτιο (fumed silica): 20 kg	Οκτυλεστέρας λιπαρών οξέων: 0,50 kg
Χρωστική ουσία (μείγμα χρωμάτων): 0,144 kg	
Καφέ μάζα	Ωχρα
Γαλακτώμα PVC: 35-65 kg	Γαλάκτωμα PVC Κ 70 (προσταθεροποιημένο): 14.4 kg
S-PVC: 5-12 kg	Εναιώρημα PVC Κ 70 (περιέχει γαλακτωματοποιητή): 7.2 kg
Λιπαντικό: 2-6 kg	S-PVC Κ 70 (χωρίς γαλακτωμ. τύπου «Micro-pearl»): 10,56 kg
Πυριτικό αλουμίνιο: 20 -25 kg	Στεατικό ασβέστιο: 2.4 kg
Πυριτικό αλουμίνιο: 20 -25 kg	Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 13.2 kg
Χρωστικές ουσίες: 0,1-1,0 kg	Οκτυλεστέρας λιπαρού οξέος: 1,2 kg
Πλαστικοποιητές: 20 -25 kg	Πυριτικό αλουμίνιο: 14,4 kg
Extenders: 1-3 kg	Χρωστικές πυριτικού αλουμινίου (μείγμα ώχρας) ³³ 0,3 kg

³¹ Στην πατέντα το MS-PVC αναφέρεται ως «micro-pearl suspension».

³² Αγγλ. extender

³³ Στην πατέντα αναφέρεται ως «Aluminum silicate 14.4 pigments (ocher mixture)»

Σταθεροποιητής: 1-2 kg	
Χρώμα δέρματος # 2	Χρώμα γκρι
Γαλάκτωμα PVC K 70 (προσταθερ.): 14,4 kg	Γαλάκτωμα PVC K 70 (προσταθεροποιημένο): 6,0 kg
Εναιώρημα PVC K 70 (περιέχει γαλακτ.): 4,32 kg	Εναιώρημα PVC K 70 (περιέχει γαλακτωματοποιητή): 3,0 kg
Γαλάκτωμα PVC K 70 (προσταθερ.): 6,0 kg	Εναιώρημα PVC K 70 (χωρίς γαλακτ. τύπου Micro pearl): 4,40 kg
S-PVC K 70 (χωρίς γαλακτ. τύπου Micro pearl): 4,40 kg	Στεατικό ασβέστιο: 1,0 kg
Στεατικό ασβέστιο: 1,0 kg	Πυριτικό αλουμίνιο: 5,80 kg
Πυριτικό αλουμίνιο: 5,80 kg	Χρωστική: 0,2 kg (TiO ₂) + 0,03 kg (μαύρ. C πάστα Printex-Dop. 25%)
Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 5,50 kg	Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 5,50
Οκτυλεστέρας λιπαρών οξέων: 0,50 kg	Οκτυλεστέρας λιπαρών οξέων: 0,50
Χρωστική: 0,015 kg (Vynamon red GS) + 0,015 kg (κίτρινο Vynamon) + 0,015 kg (μαύρ. C πάστα Printex-Dop. 25%)	
Μωβ χρώμα	Διαφανές
Γαλάκτωμα PVC K 70 (προσταθερ.): 5,76 kg	Γαλάκτωμα PVC K 70 (προσταθεροποιημένο): 14,40
Εναιώρημα PVC K 70 (περιέχει γαλακτ.): 1,44 kg	Εναιώρημα PVC K 70 (περιέχει αεροζόλ): 3,680
Εναιώρημα PVC K 70 (χωρίς γαλακτ. Τύπος Micro pearl): 6,0 kg	Εναιώρημα PVC K 70 (χωρίς γαλακτωμ. τύπου Micro pearl): 15
Στεατικό ασβέστιο: 10 kg	Στεατικό ασβέστιο: 3
Πυριτικό αλουμίνιο: 4,56 kg	Πυριτικό αλουμίνιο: 13
Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 0,24 kg	Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 0,613
πυρογενές πυρίτιο (fumed silica): 0,50 kg	πυρογενές πυρίτιο (fumed silica): 1,493
Χρωστική (P. v. Fast Violet K 22:): 0,04 kg	Κόκκινο
	Γαλάκτωμα PVC K 70 (προσταθεροποιημένο): 6,0
	Εναιώρημα PVC K 70 (περιέχει γαλακτωματοποιητή): 3,0
	Εναιώρημα PVC K 70 (χωρίς γαλακτωματοποιητή Τύπος Micro pearl): 4,40
	Στεατικό ασβέστιο: 1,0
	πυριτικό αλουμίνιο: 6,0
	Φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας: 5,50
	Οκτυλεστέρας λιπαρών οξέων: 0,50
	Χρωστική (Vynamon Red GS) 0,04

Η πατέντα US4336071A (Schnorrer 1979) κατατέθηκε το 1979 για λογαριασμό της εταιρείας JS Staedtler GmbH and Co με εφευρέτη τον Heinrich Schnorrer. Η πατέντα έληξε το 2000. Ως ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αναφέρεται η χρήση υδροξειδίου του αλουμινίου ως πληρωτικό (με μέγεθος κόκκου 5 μm κατά 95%), σε αντίθεση με προγενέστερα μείγματα που χρησιμοποιούσαν καολίνη ή τάλκη και τα οποία χρωματίζουν ανεπιθύμητα το μείγμα. Το υδροξείδιο του αλουμινίου αναφέρεται επίσης να δρα ως επιβραδυντικό φλόγας και να απορροφά το υδροχλωρικό οξύ. Συστήνονται τα ακόλουθα μείγματα:

Πίνακας 13: Αναλογίες μείγματος υλικού γλυπτικής (kneading and modeling compounds) στην πατέντα 1979-2000.

Συστατικό	% κατά βάρος
PVC	50 – 70%
Πλαστικοποιητές και «διαλύτες»	10 - 40%
Υδροξείδιο αλουμινίου)	5 - 40%
Χρωστικές και άλλα πρόσθετα	0 - 10%

Πίνακας 14: Αναλογίες μειγμάτων πηλών στην πατέντα 1979-2000.

Αναλογίες μείγματος σκληρυνόμενου σε υψηλές θερμοκρασίες	
Συστατικό	% κατά βάρος
PVC	50 – 70%
Υδροξείδιο αργιλίου	5 - 10%
Εξυλοφθαλικός δι-2-αιθυλεστέρας	20 - 30%
Οκτυλεστέρας λιπαρού οξέος	0.5 - 2%
Χρωστική	0 - 2%
Πηλός που στεγνώνει στον αέρα	
Συστατικό	% κατά βάρος (προτεινόμενο)
Αιθέρας κυτταρίνης	0,5 - 2% (1%)
Νερό	15 - 50% (32,7%)
Υδροξείδιο αργιλίου	50 - 85% (66%)
Συντηρητικό μέσο	0,1 - 1% (0,3%)

Πίνακας 15: Αναλογίες μείγματος που διατηρεί την πλαστικότητα, στην πατέντα 1979-2000.

Πηλός που παραμένει πλαστικός (πλαστελίνη)	
Συστατικό	% κατά βάρος
Κερί σερεζίνης	10 - 25% (16,9%)
Παραφινέλαιο	10 - 40% (19,5%)
Υδροξείδιο αργιλίου	50 - 80% (63,4%)
Χρωστική	0.1 - 1% (0,2%)

Πίνακας 16: Αναλογίες μείγματος εύπλαστου υλικού γλυπτικής (kneading and modeling compounds) που σκληραίνει σε υψηλές θερμοκρασίες, στην πατέντα 1979-2000.

Συστατικό	% κατά βάρος
Πολυβινυλοχλωρίδιο (μικροσφαιρίδιο-πολτό PVC)	62%
Δι-2-αιθυλεξυλοφθαλικός εστέρας	23%
Υδροξείδιο αλουμινίου)	8%
Στεατικό ασβέστιο	5.6%
Οκτυλεστέρας λιπαρού οξέος	1.2%
Χρωστική	0.2%

Πατέντα 2003

Συνεχίζουμε εξετάζοντας την πατέντα US20050113471A1 (Sanchez *et al.* 2003), με εφευρέτες τους Jorge Sanchez, Ferdinand Polido και Carol Stream, καταχωρημένη το 2003 - 2005 για λογαριασμό της εταιρείας Polyform Products Co. Η πατέντα περιγράφει «υλικό γλυπτικής χαμηλής πυκνότητας με σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε νερό», με τη ικανότητα να επιπλέει. Με βάση αυτή την περιγραφή μπορούμε να εικάσουμε ότι πρόκειται για το προϊόν με την εμπορική ονομασία «Sculpey Ultralight»³⁴ ή πρώιμη μορφή του, το οποίο έχει παρόμοιες ιδιότητες. Η πατέντα αντιπαραβάλλει το μείγμα με συνθετικούς πηλούς που σκληραίνουν με απλή ξήρανση και αποτελούνται από «4% έως 15% πολυβινυλική αλκοόλη, 40% έως 80% νερό, πηκτωματοποιητή και πληρωτικό».

Η επιλογή του πρωτεύοντα πλαστικοποιητή επηρεάζει τη θερμοκρασία σύντηξης (όπτησης) και την πυκνότητα του μείγματος. Ο δευτερεύων πλαστικοποιητής σε μικρές ποσότητες συνεισφέρει στη θερμοκρασιακή αντοχή του PVC. Μπορεί να εκλείπει αν η λειτουργία αντικαθίσταται από σταθεροποιητή. Τα μικροσφαιρίδια λειτουργούν ως πληρωτικά και μειώνουν την πυκνότητα του μείγματος. Πρόκειται για ξηρό (σφαιρικό) περίβλημα από πολυμερές που εγκλωβίζει ένα αέριο. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικροσφαίρες από γυαλί ή πλαστικό, κενές ή όχι. Οι φυσικές ιδιότητες του μείγματος τροποποιούνται από την επιλογή μικροσφαιριδίων. Πχ. Η χρήση μικροσφαιριδίων

³⁴ Πρόκειται για έναν από τους πολ. πηλούς που εξετάζουμε στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

μεγάλης διαμέτρου δημιουργεί μάζα με ορατή κοκκομετρία ενώ η χρήση μικροσφαιριδίων μικρής διαμέτρου αυξάνει την πυκνότητα του μείγματος. Ο θιξοτροπικός παράγοντας προστίθεται ως τροποποιητής ρεολογίας που μετατρέπει το μείγμα σε εύπλαστο υλικό, όμοιο του πηλού. Πρόκειται για οργανικό πληρωτικό που επιτρέπει στο υλικό να μορφοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου και να διατηρήσει το σχήμα του σε θερμοκρασίες μέχρι τους 275 F (135 °C). Ως σταθεροποιητές χρησιμοποιούνται ιόντα μετάλλων που αντιδρούν με το υδροχλωρικό οξύ (HCL), π.χ. Ba/Zn, Ca/Zn, Ba/Cd/Zn, Sn και εποξειδωμένο σογιέλαιο.

Το μείγμα περιγράφεται ως εξής:

Πίνακας 17: Κύριο προτεινόμενο μείγμα σε κατά βάρος αναλογίες και περιθώρια διαφοροποιήσεων ανά συστατικό, για την πατέντα 2003.

Συστατικό	% κατά βάρος	Πιθανό εύρος
PVC	48,8%	40-60%
Πλαστικοποιητής (πρωτεύων)	20,7%	20-25%
Πλαστικοποιητής (δευτερεύων)	1,2%	1-3%
Μικροσφαιρίδια	26,4%	15-25%
Θιξοτροπικός παράγοντας	1.8%	1-3%
Νερό (από το περιβάλλον)	<0.3%	
Σταθεροποιητής	1 – 2%	1– 2%

Διαδικασία: Ανάμειξη PVC, πλαστικοποιητών και σταθεροποιητή με μηχανήμα ανάδευσης λεπίδων «Sigma» δύο βραχιόνων. Μετά το μείγμα υποβάλλεται σε κενό αέρος για 5 λεπτά στις 24 ίντσες υδραργύρου ώστε να αποκτήσει ομοιόμορφη σύσταση με τις ελάχιστες δυνατές φυσαλίδες. Προστίθενται οι μικροσφαίρες χρησιμοποιώντας μια συσκευή αντλίας που οδηγεί τις συγκεκριμένες μικροσφαίρες έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η σκόνη και να μειωθεί η πιθανότητα έκρηξης της. Είναι σημαντικό να επιτευχθεί η βέλτιστη ομοιομορφία κατά τη διάρκεια του προηγούμενου σταδίου. Πρέπει να αποφεύγεται η υπερβολική ανάμειξη μετά την προσθήκη μικροσφαιρών, καθώς μπορεί να αλλοιώσει τις μικροσφαίρες και να δημιουργήσει υπερβολική θερμότητα που υποβαθμίζει το τελικό προϊόν και μειώνει τη διάρκεια ζωής του. Τέλος, ο θιξοτροπικός παράγοντας προστίθεται για να δώσει στον πηλό την τελική του σύσταση.

Θεωρητικά, κατά τη διάρκεια της όπτησης, ο κύριος πλαστικοποιητής διαβρέχει το PVC και στη συνέχεια διαχέεται στα σωματίδια του στους 122 F (50 °C). Το μείγμα θερμαίνεται στους 302 F -338 F (150 – 170 °C), θερμοκρασία στην οποία προκαλείται διόγκωση των σωματιδίων. Το μείγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία πηκτωμάτωσης, τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η διόγκωση. Για λόγους ασφάλειας, η προτιμώμενη θερμοκρασία όπτησης ορίζεται στους 275 F (135 °C) για 15 λεπτά ανά ίντσα πάχους του πηλού.

Η πατέντα WO2007065675A1 (Freese *et al.* 2013) δημοσιεύεται το 2013 για λογαριασμό της εταιρείας JS Staedtler GmbH and Co, με εφευρέτες τους Yvette Freese, Ingrid Reutter και Heinrich Schnorrer. Το μείγμα αναφέρεται να περιέχει πλαστιζόλη (PVC και μη φθαλικό πλαστικοποιητή) και πρόσθετα, στις αναλογίες που αναφέρονται στον πίνακα 19.

Το PVC που χρησιμοποιείται είναι (γαλακτωματοποιητής που περιέχει είτε ελεύθερο γαλάκτωμα PVC, είτε S-PVC και εναιώρημα μικροσφαιριδίων PVC, είτε μείγμα μεμονωμένων τύπων PVC). Ο πλαστικοποιητής είναι βασισμένος στο κιτρικό οξύ, το αδιπικό οξύ και/ή το βενζοϊκό εστέρα. Συγκεκριμένα αναφέρει ως παραδείγματα: κιτρικό ακετυλοτριβουλεστέρα, κιτρικό τρι-(2-αιθυλεξυλ)-ακτυλεστέρα, κιτρικός τριοκτυλεστέρα, κιτρικό τριδεκυλεστέρα, κιτρικό τριβουτυλεστέρα, κιτρικό τριεξυλεστέρα, κιτρικό τριαιθυλεστέρα, αδιπυλικό αδιπυλεστέρα, οξικό εστέρα μονογλυκεριδίων, βενζοϊκά ή σύνθεση τουλ. δύο εκ αυτών, 2,2,4-τριαιθυλο-1, 3-πεντανοδιωλ διβενζοϊκό εστέρα και τα παράγωγά του, διβενζοϊκή τριαιθυλενογλυκόλη, διβενζοϊκή διαιθυλενογλυκόλη, μονοβενζοϊκή διαιθυλενογλυκόλη και/ή διβενζοϊκή προπυλενογλυκόλη. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι υπάρχουν και ποσότητες έως και 5% κατά βάρος πλαστικοποιητές που περιέχουν φθαλικές ενώσεις. Επιχειρείται η μικρότερη δυνατή περιεκτικότητα πλαστικοποιητή. Με αποθήκευση σε σκιερές, ξηρές συνθήκες η δηλωμένη σταθερότητα είναι έως 48 μήνες.

Ο σταθεροποιητής προλαμβάνει την έκλυση υδροχλωρικού οξέως και μπορεί να είναι ανόργανα και οργανικά άλατα μετάλλων, χρησιμοποιούνται ψευδάργυρος, κασσίτερος, μαγνήσιο, νάτριο και κάλιο, π.χ. στεατικό ασβέστιο, στεατικό νάτριο, στεατικό κάλιο, στεατικός ψευδάργυρος, στεατικό μαγνήσιο, στεατικός κασσίτερος ή/και μείγματα μεταλλικών αλάτων.

Ο συν-σταθεροποιητής είναι εστέρας λιπαρού οξέος, κατά προτίμηση εστέρας λιπαρού οξέος μακράς αλυσίδας, με μήκος αλυσίδας μεγαλύτερο από C12. Ο εστέρας λιπαρού οξέος αποτελείται κατά προτίμηση από ένα λιπαρό οξύ ευθείας αλυσίδας και μια αλκοόλη. Η αλκοόλη είναι κατά προτίμηση μια διακλαδισμένη αλκοόλη. Ένα παράδειγμα είναι ο οκταδεκυλικό οξύ εστέρας. Ο συν-σταθεροποιητής βελτιώνει τη σταθερότητα του μείγματος κατά την αποθήκευση. Έχει αποδειχθεί ότι είναι προτιμότερο για τη βελτίωση της σταθερότητας αποθήκευσης εάν ο συν-σταθεροποιητής είναι χωρίς 2 -αιθυλεξυλικά παράγωγα. Επίσης εποξειδωμένο σογιέλαιο, μεθυλεστέρας εποξειδωμένου ελαϊκού οξέος, μεθυλεστέρας εποξειδωμένου λινολεϊκού οξέος, μεθυλεστέρας εποξειδωμένου λινολενικού οξέος, ισοπροπυλεστέρας εποξειδωμένου λινολενικού οξέος, εποξειδωμένος μεθυλεστέρας ελαιοκράμβης λιπαρό οξύ, μεθυλεστέρας, εστεροξειδωμένος μεθυλεστέρα οξέος ή μίγμα αυτών.

Η χρωστική προστίθεται σε μορφή κόνιας ή βαφής π.χ. οι εμπορικές ονομασίες Pigment Yellow 14 (Cl. 21095), Pigment Red 254 (Cl. 56110), Pigment Orange 34 (Cl. 21110), Pigment Red 122 (Cl. 73915), Pigment Green 7 (Cl. 74260), Pigment White 6 (Cl. 77891), Pigment Black 7 (Cl. 77266), Pigment Red 101 (Cl. 77491), Pigment Violet 23 (Cl. 51319), Pigment Blue 29 (Cl. 77007), Pigment Yellow 185 (Cl. 56290),

Pigment Yellow 1 (Cl.11680), Pigment Red 48: 2 (Cl. 15865: 2), Pigment Red 53: 1 (Cl. 15585: 1) , Pigment Orange 34 (Cl. 21115), Pigment Yellow 83 (Cl. 21108) και Pigment Blue 15 (Cl. 74160). Επίσης χρωστικές με μαρμαρυγία, πολυεστερικό γκλίτερ ή φωσφορίζουσες.

Ως πληρωτικά, χρησιμοποιούνται ουσιαστικά ανόργανα και οργανικά πληρωτικά, για παράδειγμα, καολίνη, κιμωλία, τάλκης, υδροξείδιο του αργιλίου και/ή άργιλος σε σκόνη. Αυτά τα πληρωτικά έχουν μέγεθος κόκκου <250 μm, προτιμότερα <100 μm και ιδιαίτερα συστήνεται <63 μm.

Ως περαιτέρω πληρωτικά, μεταλλικό γκλίτερ, γκλίτερ σε σκόνη και νιφάδες γκλίτερ ή μείγματα αυτών των ουσιών μπορεί να υπάρχουν για να επιτευχθούν ειδικά οπτικά εφέ. Επίσης, ως πληρωτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα λεγόμενα ελαφριά πληρωτικά, ή να προστεθούν στα προαναφερθέντα πληρωτικά. Παραδείγματα τέτοιων ελαφρών πληρωτικών είναι τα κενά μικροσφαιρίδια, ειδικότερα από γυαλί, για παράδειγμα, που τα παραγόμενα από την εταιρεία 3M ή την Osthoff Petrasch. Ανάλογα με το περιεχόμενο των ελαφρών πληρωτικών, η πυκνότητα μπορεί να ρυθμιστεί κατά το επιθυμητό, συνιστώμενα στην περιοχή από 0,3 g/ml έως 1,1 g/ml. Το μέγεθος των εμπορικών ελαφρών πληρωτικών μπορεί να επιλεγεί ελεύθερα, κατά προτίμηση στην περιοχή από 10 μm έως 400 μm. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πληρωτικά με βάση πολυμερή. Παραδείγματα αυτής της ομάδας πληρωτικών είναι τα PAMA, PMMA (μεθακρυλικός πολυμερυλεστέρας) και/ή πολυαιθυλένιο.

Πίνακας 18: Προτεινόμενες αναλογίες συστατικών του μείγματος αναφοράς, στην πατέντα 2005-2013.

Συστατικό	% κατά βάρος
PVC	5-95%
Πλαστικοποιητής	5-30% (προτιμ. 15 – 24%)
Σταθεροποιητής	0 – 10%
Συν-σταθεροποιητής	0 – 10%
Χρωστική	0 – 5%
Άλλα πρόσθετα	0 – 5%

Επίσης αναφέρονται τα εξής συγκεκριμένα μείγματα (οι αναλογίες διαφέρουν σύμφωνα με τη χρωστική που προστίθεται):

Πίνακας 19: Παραδείγματα αναλογιών συγκεκριμένων στην πατέντα 2005-2013.

Μείγμα 1 – Χωρίς χρωστική	Μείγμα 2 – Κόκκινος πηλός γλυπτικής
65% κατά βάρος συμπολυμερές PVC ή PVC	63% κατά βάρος PVC
19% κατά βάρος πλαστικοποιητής (με βάση το αδιπικό οξύ)	24% κατά βάρος πλαστικοποιητής (με βάση το κιτρικό οξύ)
7% κατά βάρος σταθεροποιητής	1% κατά βάρος σταθεροποιητές
19% κατά βάρος τάλκης	7% κατά βάρος συν-σταθεροποιητές
	Πληρωτικό 4% κατά βάρος
	1% κατά βάρος κόκκινη χρωστική 25463
	Μείγμα 3 – Κίτρινος πηλός γλυπτικής
	65% κατά βάρος PVC
	21,5% κατά βάρος πλαστικοποιητής (με βάση το κιτρικό οξύ)
	1,5% κατά βάρος συν-σταθεροποιητής
	5,5% Σταθεροποιητής κατά βάρος
	6,0% Πληρωτικό κατά βάρος (κιμωλία, silica el)
	0,5% κατά βάρος κίτρινη χρωστική 83

Η προτεινόμενη όπτηση ορίζεται σε 15 λεπτά στους 110 °C ή στους 93 °C για 40 λεπτά.

Πατέντα 2020 - 2021

Η προτελευταία πατέντα που συναντάμε, με κωδικό WO2021223908A1 (Schneider *et al.* 2020), κατατέθηκε το 2020 στη Γερμανία και το 2021 διεθνώς από τους Denise Schneider, Sabine Herbegeen και Mathias Belzner για λογαριασμό της εταιρείας Staedtler Mars GmbH & Co. Σε αυτήν εμφανίζεται για πρώτη φορά η φράση «Ως υλικά γλυπτικής (modeling compounds) χαρακτηρίζονται πηλοί, ή στην περίπτωση υλικών που περιέχουν πολυμερή, οι πολυμερείς πηλοί» που είναι το καθιερωμένο σήμερα όνομα του υλικού. Αναφέρεται ξανά το πρόβλημα της σταδιακής σκλήρυνσης του υλικού κατά την αποθήκευσή του που το καθιστά ακατάλληλο για χρήση (μη εύπλαστο).

Ως λόγος δίνεται το γεγονός ότι «ο πλαστικοποιητής παρουσιάζει αλληλεπιδράσεις με την κύρια μάζα σε θερμοκρασία δωματίου.» Στη διάρκεια του χρόνου μεμονωμένα συσσωματώματα PVC αποσυντίθενται αυξάνοντας την επιφάνεια των κόκκων (grains) PVC κι επομένως αυξάνοντας την ανάγκη για πλαστικοποιητή. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται έλλειψη πλαστικοποιητή στα κενά μεταξύ των στερεών σωματιδίων ώστε η μάζα να παραμείνει εύπλαστη καθότι εναποτίθεται στην επιφάνειά τους. Από την άλλη αν τα κενά και η επιφάνεια είναι κορεσμένα με πλαστικοποιητή η μάζα θα έρεε και δε θα μπορούσε να μορφοποιηθεί. Άλλος σκοπός της εφεύρεσης είναι να αυξήσει την ελαστικότητα μετά την όπτηση και να βελτιώσει τη διαφάνεια – μέχρι διαύγεια γυαλιού- του υλικού μετά την όπτηση.

Ως προς τη διαδικασία παραγωγής, συνήθως τα ξηρά υλικά (σε μορφή κονίας) αναμειγνύονται με τον πλαστικοποιητή σε αναλογία 25 – 30% μεταξύ 20 – 30°C. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση η κονία

PVC αναμειγνύεται με τα πρόσθετα σε θερμοκρασία 55 – 70°C. Έτσι η «γήρανση» που προκύπτει κατά την αποθήκευση και περιγράφεται παραπάνω μπορεί να εκκινηθεί κατά τη διάρκεια της παραγωγής και επομένως να υπολογιστεί η ορθή ποσότητα πλαστικοποιητή για τη μακροβιότητα του υλικού. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας πλαστικοποιητή αυξάνει την ελαστικότητα μετά την όπτηση, ενώ η μείωση των προστιθέμενων πληρωτικών αυξάνει σημαντικά τη διαφάνεια. Το PVC που χρησιμοποιείται είναι είτε από γαλάκτωμα με πλαστικοποιητή, είτε από γαλάκτωμα χωρίς, είτε πολυμερισμένο σε αιώρημα, είτε από αιώρημα μικροσφαιριδίων, ή ένα μείγμα αυτών.

Ως πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται μη φθαλικοί ή και φθαλικοί σε αναλογίες μεταξύ 35 και 55% κατά βάρος και κατά προτίμηση μεταξύ 38 – 52% κατά βάρος. Οι μη φθαλικοί πλαστικοποιητές βασίζονται στο κιτρικό οξύ, το αδιπικό οξύ και/το βενζοϊκό εστέρα, π.χ. κιτρικός ακετυλ-τριβουτυλεστέρας, τρι-(2-αιθυλεξυλ)-κιτρικός ακτυλεστέρας, κιτρικός τριοκτυλεστέρας, κιτρικός τριδεκυλεστέρας, κιτρικός τριεξυλεστέρας, κιτρικός τριαιθυλεστέρας, αδιπικός διοκτυλεστέρας, αδιπικός δισοδεκυλεστέρας, αδιπικός δισονεννυλεστέρας, δισονεννυλ αδιπικός εστέρας, δισονεννυλεστέρας, διεξοξυκαρβοξύλ-οξύ δισονονυλεστέρας (2 διεξοξυκαρβοξύλ) εστέρας μονογλυκεριδίων, βενζοϊκά ή μείγμα τουλάχιστον δύο εξ αυτών.

Ο πλαστικοποιητής μπορεί επίσης να ανήκει στην ομάδα των βενζοϊκών ή των βενζοϊκών εστέρων, π.χ. τον διβενζοϊκό του 2,2,4-τριαιθυλο-1,3-πεντανοδιυλ και τα παράγωγά του, διβενζοϊκή τριαιθυλενογλυκόλη, διβενζοϊκή διαιθυλενογλυκόλη, μονοβενζοϊκή διαιθυλενογλυκόλη και/ή διβενζοϊκή προπυλενογλυκόλη. Οποιαδήποτε μίγματα όλων των προαναφερθέντων πλαστικοποιητών είναι δυνατά.

Παραδείγματα πλαστικοποιητών που περιέχουν φθαλικές ενώσεις είναι ο φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας, ο φθαλικός διτρεδεκυλεστέρας και ο φθαλικός διβουτυλεστέρας.

Οποιαδήποτε μίγματα πλαστικοποιητών που περιέχουν φθαλικές ενώσεις είναι πιθανά. Είναι επίσης δυνατή η χρήση μειγμάτων πλαστικοποιητών που αποτελούνται από πλαστικοποιητές χωρίς φθαλικές ενώσεις και πλαστικοποιητές που περιέχουν φθαλικές ενώσεις. Η εφεύρεση αναφέρει ότι «προτιμώμενη είναι μια σύνθεση η οποία είναι απαλλαγμένη από πλαστικοποιητές που περιέχουν φθαλικές ενώσεις». Ωστόσο θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε σχετικές έρευνες τοξικότητας στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Οι σταθεροποιητές σταθεροποιούν το PVC εμποδίζοντας μεταξύ άλλων την αποβολή αέριου υδροχλωρίου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ανόργανα και οργανικά άλατα των μετάλλων ασβέστιο, ψευδάργυρος, κασσίτερος, μαγνήσιο, νάτριο και κάλιο, π.χ. στεατικό ασβέστιο, στεατικό νάτριο, στεατικό κάλιο, στεατικό ψευδάργυρο, στεατικό μαγνήσιο, στεατικό κασσίτερο και/ή μίγματα των μεταλλικών αλάτων. Τα πληρωτικά που χρησιμοποιούνται είναι ουσιαστικά ανόργανα και/ή οργανικά πληρωτικά, π.χ. καολίνη, κιμωλία, πυρίτιο, τάλκης, υδροξείδιο του αργιλίου και/ή πηλό σε σκόνη, που έχουν μέγεθος κόκκου <250 g, κατά προτίμηση μικρότερο από 100 g. Μεταλλικά γκλίτερ,

σκόνη γκλίτερ και νιφάδες γκλίτερ ή μείγματα αυτών των ουσιών μπορούν να υπάρχουν ως περαιτέρω πληρωτικά προκειμένου να επιτευχθούν ειδικά «οπτικά εφέ».

Τα λεγόμενα ελαφριά πληρωτικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά ή άλλα πληρωτικά που αναφέρονται μπορούν να προστεθούν. Παραδείγματα ελαφρών πληρωτικών είναι οι κενές σφαίρες, ιδιαίτερα οι κενές γυάλινες μικροσφαίρες, π.χ. Β. από 3M ή Lehmann & Voss. Ανάλογα με την περιεκτικότητα των ελαφρών πληρωτικών, μπορεί να επιτευχθεί πυκνότητα από 0,3 έως 1,1 g/ml. Το μέγεθος των ελαφρών πληρωτικών κατά προτίμηση κυμαίνεται από 10 έως 400 μm. Επιπλέον, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί πληρωτικό με βάση πολυμερή. Παραδείγματα αυτής της ομάδας περιλαμβάνουν τα PAMA, PMMA ή/και πολυαιθυλένιο.

Οι χρωστικές είναι σε μορφή σκόνης ή βαφής, κατά προτίμηση που να μην περιέχουν αζωτοενώσεις³⁵, ενδεικτικά: Pigment Yellow 14 (CI 21095), Pigment Red 254 (CI 56110), Pigment Orange 34 (CI 21110), Pigment Red 122 (CI 73915), Pigment Green 7 (CI 74) , Pigment White 6 (CI 77891), Pigment Black 7 (CI 77266), Pigment Red 101 (CI 77491), Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Blue 29 (CI 77007), Pigment Yellow 1565 Κίτρινο 1 (CI11680), Pigment Red 48: 2 (CI 15865: 2), Pigment Red 53: 1 (CI 15585: 1), Pigment Orange 34 (CI 21115), Pigment Yellow 83 (CI 21108) CI 74160). Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθούν ιριδίζουσες χρωστικές, από μαρμαρυγία, «γκλίτερ» από πολυεστέρα ή χρωστικές που φωσφορίζουν.

Πίνακας 20: Προτεινόμενες αναλογίες συστατικών μειγμάτων αναφοράς και εφαρμογών, στην πατέντα 2020-2021.

Μείγμα Αναφοράς 1 (κατά βάρος)	Μείγμα Αναφοράς 2 (κατά βάρος)
20-68% PVC	45-63% PVC
32-60% πλαστικοποιητής	38-52% πλαστικοποιητής
0-40% PVC πληρωτικά	0-17% πληρωτικά
0 - 20% άλλα πρόσθετα	0-15% άλλα πρόσθετα
Κίτρινος πηλός (κατά βάρος)	Διαφανής πηλός (κατά βάρος)
51% E-PVC και S-PVC	48% E-PVC και S-PVC
42% πλαστικ. με βάση το ATBC	52% πλαστικοποιητής με βάση το ATBC
6% σταθεροποιητής	Μείγμα Αναφοράς 3 (κατά βάρος)
0.5% πληρωτικό	20-68% PVC
0.5% κίτρινο 83	32-60% πλαστικοποιητής
Ιδιαίτερα προτιμώμενες αναλογίες:	0-40% πληρωτικό
45-63% PVC	0-20% άλλα πρόσθετα
38-52% πλαστικοποιητής	Οι προτιμώμενες αναλογίες είναι:
0-17% πληρωτικό	40-68% PVC
0-15% άλλα πρόσθετα	35-55% πλαστικοποιητής
	0-40% πληρωτικά
	0-20% άλλα πρόσθετα

³⁵ Στο πρωτότυπο “azo-free”, αναφέρεται σε κατηγορία βαφών που περιέχουν την ομάδα R-N=N-R'. Ορισμένες από αυτές τείνουν να εκλύουν καρκινογόνες αρωματικές αμίνες και έχουν απαγορευτεί στην Ε.Ε.

Η πατέντα US20220017735A1 (Wunderlich 2022) καταχωρήθηκε το 2018, με εφευρέτες τους Laura Wunderlich, Denise Schneider και Mathias Belzner για λογαριασμό της εταιρείας Staedtler Mars GmbH and Co KG και στις 20/1/2022 βρισκόταν ακόμη σε ισχύ. Με βάση τον παραγωγό, την περιγραφή και τις ημερομηνίες δημοσίευσης θα πρέπει να πρόκειται για το εμπορικό προϊόν «FIMO leather effect», δεδομένου ότι είναι το μόνο σχετικό προϊόν στην αγορά.

Η καινοτομία του συγκεκριμένου «πολυμερούς πηλού» έγκειται στην ιδιότητά του να μιμείται την υφή και την όψη φυσικού δέρματος. Γίνεται αναφορά στις πατέντες:

- DE 25 15 757 C3, πολυμερής πηλός με ως 30% κατά βάρος φθαλικούς πλαστικοποιητές

- DE 10 2005 059 143 A1, πολυμερής πηλός χωρίς φθαλικούς πλαστικοποιητές

- DE 20 2009 002 221 U1, πλαστικό υλικό με PCL, ένα βιοδιασπώμενο πλαστικό, ως πλάστισολ. Το πλαστικό περιέχει ίνες ή/και ίνες κυτταρίνης ως πρόσθετα. Το υλικό χρησιμοποιείται για κατασκευή κοσμημάτων ή σφραγίδων.

- DE 10 2005 011 692 A1, εύπλαστο υλικό που εκτός από συνδετικό υλικό και νερό, περιέχει πληρωτικά

με τη μορφή ινών από κυτταρίνης και πλαστικά. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή αντικειμένων, καλουπιών ή ως στόκος.

Οι προαναφερθείσες εφευρέσεις έχουν όλες λεία υφή ως τελικό αποτέλεσμα. Αντίθετα το μείγμα της US20220017735A1 που αποτελείται από PVC, πλαστικοποιητή και πλαστικές (συνθετικές) ίνες με διακλαδώσεις έχει υφή δέρματος. Οι ίνες μπορεί να είναι πολυεστερικές (π.χ. από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) ή από πολυολεφίνη (πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο ή μείγμα αυτών). Προστίθενται σε αναλογία 2-10% κατά βάρος, κατά προτίμηση 3-8% και έχουν μήκος 0.20-1.05 mm, προτιμώμενα 0.35 - 0.95 mm και πάχος 0.25 to 0.60 μm. Επίσης χρησιμοποιούνται άλλα ανόργανα ή οργανικά πληρωτικά, όπως καολίνη, κιμωλία, τάλκης, υδροξείδιο αλουμινίου ή/και άργιλος σε σκόνη, με κοκκομετρία <250 μm, κατά προτίμηση <100 μm. Επίσης γυάλινες μικροσφαίρες όπως αναφέρονται και στο κείμενο παραπάνω (Πατέντα 2020-2021).

Ο πλαστικοποιητής μπορεί να περιέχει ή όχι φθαλικές ενώσεις με περιεκτικότητα στο μείγμα 24-38% κατά βάρος ή προτιμότερα 28-36%. Οι μη φθαλικοί είναι όσοι έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω. Στους φθαλικούς μπορεί να περιλαμβάνονται πλαστικοποιητές ο φθαλικός διαιθυλεξυλεστέρας, 1,2-βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ, εστέρας κυκλοεξανοδικαρβοξυλικού οξέος, διισοεννεϋλικός εστέρας φθαλικού οξέος και διισοδεκυλεστέρας φθαλικού οξέος.

Χρωστικές σε κονία ή βαφή, παραδείγματα: Pigment Yellow 14 (C.I. 21095), Pigment Red 254 (C.I. 56110), Pigment Orange 34 (C.I. 21110) Pigment Red 122 (C.I. 73915) Pigment Green 7 (C.I. 74260), Pigment White 6 (C.I. 77891), Pigment Black 7 (C.I. 77266), Pigment Red 101 (C.I. 77491), Pigment Violet 23 (C.I. 51319), Pigment Blue 29 (C.I. 77007), Pigment Yellow 185 (C.I. 56290), Pigment Yellow 1

(C.I.11680), Pigment Red 48:2 (C.I. 15865:2), Pigment Red 53:1 (C.I. 15585:1), Pigment Orange 34 (C.I. 21115), Pigment Yellow 83 (C.I. 21108) and Pigment Blue 15 (C.I. 74160). Παραδείγματα μειγμάτων:

Πίνακας 21: Προτεινόμενες αναλογίες συστατικών μείγματος αναφοράς και παραδειγμάτων, στην πατέντα 2022.

Μείγμα αναφοράς	Παράδειγμα 1 - Καφέ μείγμα (χωρίς φθαλικές ενώσεις)
45-65% κατά βάρος συμπολυμερές PVC ή PVC	57% κατά βάρος E-PVC ή S-PVC
24-38% κατά βάρος πλαστικοποιητή	29% κατά βάρος πλαστικοποιητής με βάση το κιτρικό άλας
2-10% κατά βάρος πλαστικών ινών	4% κατά βάρος ίνες πολυαιθυλενίου
5-20% κατά βάρος πληρωτικών	4% κατά βάρος στεατικός Zn
0-5% κατά βάρος χρωστική	2% κατά βάρος πυρίτιο
0-5% κατά βάρος άλλων πρόσθετων	3% κατά βάρος κιμωλία
Παράδειγμα 2-Κόκκινο μείγμα (περιέχει φθαλικές ενώσεις)	1% κατά βάρος χρωστική (καφέ μείγμα)
51% κατά βάρος E-PVC ή S-PVC	Το καφέ μείγμα συντίθεται ως εξής:
25% κατά βάρος φθαλικός διαιθυλεξυλεστέρας	0,25% κατά βάρος χρωστική «White 6»
5% κατά βάρος ίνες πολυπροπυλενίου	0,4% κατά βάρος χρωστική «Red 254»
16% κατά βάρος πυριτικό αλουμίνιο	0,15% κατά βάρος χρωστική «Black 7»
2% κατά βάρος στεατικά	0,2% κατά βάρος χρωστική «Yellow 83»
1% κατά βάρος χρωστική «Red 254»	Παράδειγμα σύνθεσης 3-κίτρινο υλικό (χωρίς φθαλικές ενώσεις)
	59% κατά βάρος E-PVC ή S-PVC
	30% κατά βάρος πλαστικοποιητής με βάση το κιτρικό άλας
	4,5% κατά βάρος ίνες πολυεστέρα
	2,5% κατά βάρος στεατικά
	3,5% κατά βάρος πληρωτικό (κιμωλία, πυρίτιο)
	0,5% κατά βάρος χρωστική «Yellow 83»

Η προτιμώμενη θερμοκρασία όπτησης ορίζεται στους 110 - 130° C., κατά προτίμηση στους 130° C για μέχρι 30 λεπτά. Το πάχος του φυσικού δέρματος κυμαίνεται από 0,8 mm ως 2,4 mm. Ο συγκεκριμένος πολυμερής πηλός «έχει ελαστικότητα και ευλυγισία παρόμοια με αυτή του δέρματος» σε αντίστοιχα πάχη.

1.4.5. Πολυμερής πηλός και φθαλικοί πλαστικοποιητές

Οι πολυμερείς πηλοί προορίζονται τόσο για βραχυπρόθεσμη χρήση από παιδιά όσο και μακροπρόθεσμη χρήση από επαγγελματίες καλλιτέχνες. Για νομικούς λόγους, το προϊόν είναι δηλωμένο ως «παιχνίδι» και επομένως θα πρέπει να ανταποκρίνεται στις αντίστοιχες προδιαγραφές ασφαλείας, φέροντας τη σφραγίδα AP στις ΗΠΑ και CE στην Ε.Ε (ACMI 2022 β).^{36 37} Ανησυχίες όσον αφορά τυχόν επιπτώσεις στην υγεία εντοπίζονται στη πιθανή μεταφορά φθαλικών πλαστικοποιητών κατά το χειρισμό και την όπτηση. Επίσης από την πιθανή εισπνοή αέριου υδροχλωρίου από την αποσύνθεση του PVC σε θερμοκρασίες όπτησης άνω της προτεινόμενης.

Το 2003 και 2004 δημοσιεύτηκαν δύο σχετικές έρευνες που είχαν ως αποτέλεσμα τη θεωρητική κατάργηση φθαλικών πλαστικοποιητών στους πολυμερείς πηλούς το 2005 στην Ε.Ε (Hileman 2005). και το 2008 στις ΗΠΑ, με τον κανονισμό CPSIA. Τη χρονιά αυτή όσοι παραγωγοί δεν το είχαν ήδη κάνει αναγκάστηκαν να τροποποιήσουν μαζικά τους πηλούς τους. Σε γενικές γραμμές αυτό είχε σαν αποτέλεσμα όλοι οι πολυμερείς πηλοί στην αγορά να γίνουν πιο μαλακοί λόγω της αντικατάστασης των πλαστικοποιητών (Garie International 2008, Lietz 2008)³⁸.

Παραθέτουμε εδώ αναλυτικά τις δύο έρευνες τοξικότητας καθότι μπορούν να αποτελέσουν μεθοδολογικά πρότυπα όσον αφορά στην ταυτοποίηση πλαστικοποιητών διαφόρων πολυμερών πηλών. Επίσης είναι ένας παράγοντας που θα πιθανόν να χρειαστεί να λάβουν υπόψη συντηρητές αντικειμένων κατασκευασμένων πριν το 2008. Ο αναγνώστης μπορεί να συμβουλευτεί τις σχετικές μελέτες του ACMI (Fanning 2003) και του U.S. PIRG (VPIRG 2021) στις οποίες δε θα αναφερθούμε εκτενώς Η πρώτη που θα εξετάσουμε δημοσιεύτηκε το 2004 στο περιοδικό «Bulletin of Environmental

³⁶ Η σφραγίδα AP (Approved Product) προσδιορίζει τα υλικά τέχνης που είναι ασφαλή και τα οποία είναι πιστοποιημένα σε τοξικολογική αξιολόγηση από πιστοποιημένο τοξικολόγο (ιατρικός εμπειρογνώμονας) ότι δεν περιέχουν υλικά σε επαρκείς ποσότητες που να είναι τοξικά ή επιβλαβή για τον άνθρωπο, συμπεριλαμβανομένων των παιδιών, ή προκαλούν έντονα ή χρόνια προβλήματα υγείας. Τέτοια προϊόντα είναι πιστοποιημένα από την ACMI (ACMI 2022 β) ότι φέρουν ετικέτα σύμφωνα με το πρότυπο επισήμανσης χρόνιου κινδύνου, ASTM D 4236, και τον νόμο των ΗΠΑ για την επισήμανση επικίνδυνων υλικών τέχνης (U. S. Labeling of Hazardous Art Materials Act - LHAMA).

³⁷ «Η συμμόρφωση των προϊόντων Fimo (FIMO 2010) με τους ισχύοντες κανονισμούς ασφαλείας πιστοποιείται εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης με το σήμα CE (CE-Kennzeichnung 2010), στις Ηνωμένες Πολιτείες (Vereinigtes Staaten 2010) με τη σφραγίδα AP του ACMI (ACMI 2022 β).

Τα προϊόντα Fimo συμμορφώνονται με την Οδηγία της ΕΕ για την Ασφάλεια των Παιχνιδιών, η οποία ενσωματώθηκε στη γερμανική νομοθεσία από το Διάταγμα για την Ασφάλεια των Παιχνιδιών (FIMO 2010). Η οδηγία καθορίζει τις απαιτήσεις για ουσίες και υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε παιχνίδια για παιδιά χωρίς κίνδυνο για την υγεία. Σε μια δοκιμή υλικών γλυπτικής από το περιοδικό Öko-Test (Öko-Test 2022) το 1993, όλα τα προϊόντα που σκληραίνουν στο φούρνο, συμπεριλαμβανομένου του Fimo, ταξινομήθηκαν ως "δεν συνιστάται". Από τότε, η σύσταση έχει αλλάξει. Εν αναμονή της απαγόρευσης της ΕΕ το 2007 για πλαστικοποιητές που περιέχουν φθαλικές ενώσεις στα παιδικά παιχνίδια, η FIMO τους αντικατέστησε με πλαστικοποιητές που δεν περιέχουν φθαλικό άλας το 2006» (FIMO 2010).

³⁸ Ο κανονισμός όσων αφορά την αφαίρεση πλαστικοποιητών από τα παιδικά προϊόντα στις ΗΠΑ εκδόθηκε το 2008 με την ονομασία Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA 2008).

Contamination and Toxicology» και φέρει τίτλο « Κρυφοί κίνδυνοι, επιπτώσεις στην υγεία από τοξίνες σε πολυμερείς πηλούς (εισπνοή και κατάποση φθαλικών ενώσεων)» (Maas 2004).

Οι σχετικές αναλύσεις διεξήχθησαν από τους R. P. Maas, S. C. Patch και T. J. Pandolfo στο UNC-Asheville Environmental Quality Institute. Σύμφωνα με το άρθρο οι φθαλικοί εστέρες, συμπεριλαμβανομένου του DEHP, BBP και DNOP³⁹ είναι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνταν με το PVC. Πειράματα σε ζώα κατέδειξαν ότι χαμηλή έκθεση σε φθαλικές ενώσεις προκαλεί ανωμαλίες του αναπαραγωγικού συστήματος και έρευνες που διεξάχθηκαν σε κορίτσια ως 24 μηνών με πρόωρη ανάπτυξη εντόπισαν ανιχνεύσιμες τιμές φθαλικών ουσιών. Το DEHP έχει επίσης χαρακτηριστεί «πιθανό καρκινογόνο» από το 1993. Σκοπός της έρευνας ήταν ο προσδιορισμός των επιπέδων πιθανής έκθεσης με εισπνοή και κατάποση από τη συνήθη χρήση πολυμερών πηλών.

Οι μάρκες που επιλέχθηκαν ήταν οι «Fimo» και «Sculprey», οι οποίες έφεραν ήδη ένδειξη «μη τοξικό». Τρεις φθαλικές ενώσεις, BBP, DEHP, DOP είχαν προηγουμένως προσδιοριστεί ότι είναι οι τρεις πιο κοινές φθαλικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτούς τους πηλούς. Το εργαστήριο αργότερα διαπίστωσε ότι τα περισσότερα από τα προϊόντα περιείχαν μείγμα φθαλικών ενώσεων που συχνά περιελάμβανε DHP και αρκετές άλλες χημικά παρόμοιες ενώσεις φθαλικών ενώσεων. Επιπλέον, το φθαλικό DEHT βρέθηκε ότι δεν διακρίνεται από το DOP ως προς το χρόνο κατακράτησης και τα φάσματα. Διαπιστώθηκε από δύο εργαστήρια ότι η ένωση που αρχικά αναγνωρίστηκε ως DEHP θα μπορούσε να είναι ένας άλλος πολύ παρόμοιος χημικά φθαλικός εστέρας.

Ως το 2003 οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνταν στους πολυμερείς πηλούς σε αναλογία 3,5 – 14% της συνολικής μάζας. Αυτό δημιουργούσε ανησυχίες για 2 λόγους:

- 1) Η όπτηση, που συνήθως ολοκληρώνεται σε φούρνους κουζίνας, απομακρύνει τις φθαλικές ενώσεις και δημιουργεί μια σημαντική οδό έκθεσης με εισπνοή.
- 2) Η μορφοποίηση του αντικειμένου με γυμνά χέρια ενέχει πιθανότητα έκθεσης με την ακούσια μεταφορά του χεριού στο στόμα (κατάποση).

Πραγματοποιήθηκαν δύο βασικοί τύποι πειραμάτων έκθεσης: ο ένας για τον προσδιορισμό των εκπομπών στον αέρα και της πιθανής επακόλουθης εισπνοής αερίων φθαλικών αναθυμιάσεων που εκπέμπονται κατά τις συνθήκες όπτησης που ορίζει ο κατασκευαστής και ο άλλος για τον προσδιορισμό της πιθανής κατάποσης από το χέρι σε στόμα.

Στο πρώτο μέρος του πειράματος, προσδιορίστηκαν οι εκπομπές φθαλικών αναθυμιάσεων για δέκα δείγματα πολυμερούς πηλού. Μεταξύ 1,0 mg και 7 mg πολυμερούς πηλού κάθε μάρκας και χρώματος λήφθηκε από πρόσφατα ανοιγμένες συσκευασίες και τοποθετήθηκε με μεταλλική λαβίδα σε προζυγισμένα φιαλίδια headspace των 20 ml με διάφραγμα δείγματος ενσωματωμένο στο πώμα. Μετά

³⁹ BBP: Φθαλικός βενζυλ βουτυλεστέρας (Benzyl butyl phthalate), DEHP: Δις(2-αιθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας (Bis(2-ethylhexyl) phthalate), DOP: Φθαλικός Διοκτυλεστέρας (Dioctyl Phthalate).

την εισαγωγή του πηλού και τη επαναζύγιση, κάθε φιαλίδιο πωματίστηκε και ψήθηκε χρησιμοποιώντας εργαστηριακή εστία Digiblock στους 132 C για 20 λεπτά σύμφωνα με τις οδηγίες της συσκευασίας. Προς σύγκριση παρασκευάστηκαν δείγματα με παρόμοια όπτηση φιαλιδίων headspace χωρίς προσθήκη πολυμερούς πηλού. Μετά τη διαδικασία ψησίματος, κάθε φιαλίδιο ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και 1,0 ml αερίου αφαιρέθηκε με μια σύριγγα δειγματοληψίας αέρα για ανάλυση φθαλικών.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν για περιεκτικότητα σε φθαλικές ενώσεις με GC/MS (HP 5890 Series 2) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EPA 3810 για δειγματοληψία του αερίου από το headspace μετά την όπτηση και με τη μέθοδο EPA 606 για το καλιμπράρισμα και την ανάλυση GM/MS. Για την ανάλυση διοχετεύτηκαν 1,0 mL με ροή He 0,5 mL/min και τύπο στήλης DB5 625 30 mx.32 ID. Τα πρότυπα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διάφορα δείγματα ενός εμπορικά αγορασμένου πιστοποιημένου προτύπου αναφοράς μικτών φθαλικών ενώσεων 160 mg/L (AcqMethod Phthalate Mix), το οποίο παρείχε εύρος βαθμονόμησης 8-120 µg/L.

Η δεύτερη φάση της έρευνας αφορούσε τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων πλαστικοποιητών στα χέρια, για κάθε μία από τις δέκα μάρκες και χρώματα πολυμερούς πηλού. Ένα γραμμάριο από κάθε υλικό πλάστηκε για πέντε λεπτά από άτομα που φορούσαν τυπικά εργαστηριακά γάντια μιας χρήσης. Μετά το χειρισμό, τα άτομα έπλυναν τα χέρια τους φορώντας τα γάντια κάτω από ζεστό τρεχούμενο νερό για 30 δευτερόλεπτα με έντονη τριβή, αλλά χωρίς χρήση σαπουνιού. Μετά από αυτό, τα χέρια βυθίστηκαν με τα γάντια σε ρηχό μεταλλικό σκεύος που περιείχε 100 mL μεθανόλης, και τυχόν υπολείμματα τρίπτηκαν και διαλύθηκαν στη μεθανόλη χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία. Τα κενά δείγματα προς σύγκριση παρήχθησαν ξεπλένοντας σε αιθανόλη γάντια που δεν είχαν αγγίξει τον πηλό.

Οι φθαλικές ενώσεις που περιέχονταν στα διαλύματα έκπλυσης μεθανόλης μετρήθηκαν με GC/MS χρησιμοποιώντας παρόμοιες μεθόδους όπως περιγράφηκαν παραπάνω για τις μελέτες εισπνοής, με την εξαίρεση ότι τα δείγματα και τα πρότυπα 1 µL εγχύθηκαν απευθείας ως υγρά αντί για αέρια. Τα πρότυπα για αυτή τη φάση του πειράματος παρασκευάστηκαν και πάλι χρησιμοποιώντας το πιστοποιημένο πρότυπο αναφοράς μικτών φθαλικών 160 mg/L (AcqMethod Phthalate Mix). Απαιτήθηκαν περαιτέρω αραιώσεις για ορισμένα δείγματα. Χρησιμοποιήθηκε μια χειροκίνητη τεχνική ανάλυσης προεξοχής για να επιτρέψει τη συνέπεια με τις προτεινόμενες συνθήκες ψησίματος.

Στην ανάλυση χρησιμοποιήθηκε μια άμεση χωρίς διάσπαση ένεση 1,0 mL με ροή He 0,5 mL/min και τύπου στήλης DB5 625 30 mx.32 ID. Τα πρότυπα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διάφορα δείγματα 160 mg/L εμπορικής αγοράς πιστοποιημένης αναφοράς μικτού φθαλικού πρότυπο (AcqMethod Phthalate Mix), το οποίο παρείχε εύρος βαθμονόμησης 8-120 mg/L. Η δεύτερη φάση της έρευνας περιελάμβανε τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων χειρισμού για καθεμία από τις δέκα μάρκες και χρώματα του συνθετικού πηλού. Εκατό γραμμάρια από κάθε υλικό χειρίστηκαν και δέχθηκαν τη μορφή ενός ακατέργαστου μπολ για πέντε λεπτά από άτομα που φορούσαν τυπικά ιατρικά εργαστηριακά γάντια μιας χρήσης. Μετά το χειρισμό, τα άτομα έπλυναν τα χέρια τους με γάντια κάτω

από ζεστό τρεχούμενο νερό για 30 δευτερόλεπτα με έντονη τριβή, αλλά χωρίς χρήση σαπουνιού. Μετά από αυτό, τα χέρια με τα γάντια βυθίστηκαν σε ένα ρηχό μεταλλικό σκεύος που περιείχε 100 mL μεθανόλης, και τυχόν υπολείμματα τρίπτηκαν και διαλύθηκαν στη μεθανόλη χρησιμοποιώντας μια διαδικασία επαναβάπτισης των γαντιών και ξεπλύματος για ένα λεπτό.

Τα λευκά δείγματα παρήχθησαν με το ξέπλυμα των χεριών με γάντια που δεν είχαν αγγίξει τον συνθετικό πηλό σε μεθανόλη. Οι φθαλικές ενώσεις ποσοτικοποιήθηκαν στα διαλύματα έκπλυσης μεθανόλης με GC/MS χρησιμοποιώντας παρόμοιες μεθόδους όπως περιγράφηκαν παραπάνω για τις μελέτες εισπνοής, με την εξαίρεση ότι τα δείγματα και τα πρότυπα υγρού 1 uL εγχύθηκαν απευθείας αντί για αέρια δείγματα. Τα πρότυπα για αυτή τη φάση του πειράματος παρασκευάστηκαν και πάλι χρησιμοποιώντας το πιστοποιημένο πρότυπο αναφοράς μικτών φθαλικών 160 mg/L (AcqMethod Phthalate Mix). Απαιτήθηκαν περαιτέρω αραιώσεις για ορισμένα δείγματα.

Προέκυψε ότι οι πραγματικές προβλεπόμενες εκθέσεις στις τρεις μεμονωμένες φθαλικές ενώσεις κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμες (< 1 ug) έως υψηλές τιμές 1.869 ug για DOP/DEHT για το Fimo με χρώμα λεβάντας. Τα κενά δείγματα έδειξαν μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις και των τριών φθαλικών ενώσεων, ενώ τα 5 από τα 10 δείγματα πολυμερών πηλών που εξετάστηκαν κατέδειξαν προβλεπόμενη έκθεση με εισπνοή μεγαλύτερη από 100 ug για τουλάχιστον έναν από τους φθαλικούς εστέρες. Υπήρχε μεγάλη διακύμανση στις εκπομπές αερίων φθαλικών αλάτων μεταξύ δειγμάτων διαφορετικών χρωμάτων. Μπορεί επίσης να φανεί ότι, για τα περισσότερα από τα δείγματα, οι άργιλοι Fimo εξέπεμπαν πολύ περισσότερα DEHP/όμοιες ουσίες και DOP/DEHT από το BBP, ενώ στις εκπομπές πηλού Sculpey, η ένωση BBP ήταν πιο κυρίαρχη, με το DOP/DEHT γενικά πολύ χαμηλότερο.

Είναι δύσκολο να προσδιοριστούν οι ακριβείς επιπτώσεις αυτής της έκθεσης στην υγεία. Σχεδόν δεν υπάρχουν ανθρώπινα δεδομένα για έκθεση σε BBP ή DOP/DEHT. Υπάρχει ένα οκτάωρο πρότυπο OSHA για DEHP 5,0 mg/m³ (USDH, 1989), όριο που ξεπεράστηκε μόνο από τον πηλό Fimo χρώματος λεβάντας. Οι περισσότερες από τις συγκεντρώσεις Fimo DEHP/όμοιων ουσιών ήταν από 10 έως 100 φορές χαμηλότερες από αυτό το πρότυπο. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι χρήστες θα εκτίθενται και στις τρεις φθαλικές ενώσεις ταυτόχρονα. Το πρότυπο OSHA ισχύει εδώ και πολλά χρόνια και ως εκ τούτου δεν έχει επαναξιολογηθεί υπό το φως πρόσφατων μελετών. Επίσης, δεν προορίζεται η εφαρμογή του σε μικρά παιδιά.

Το πρότυπο πόσιμου νερού EPA των 6,0 ug/L για το DEHP (USEPA, 2002) εγείρει μεγαλύτερη ανησυχία. Με βάση την ερμηνεία πληθώρας πρόσφατων μελετών επιπτώσεων στην υγεία των ζώων και των ανθρώπων με περιθώριο ασφάλειας για παιδιά και άλλα πιο ευαίσθητα άτομα, η EPA υποθέτει μέση πρόσληψη νερού δύο λίτρων την ημέρα, που μεταφράζεται σε κατάποση 12 g/ημέρα DEHP. Με βάση αυτό το κριτήριο το Fimo χρώματος λεβάντας θα εξέθετε ένα άτομο που κατασκευάζει πλήινο αντικείμενο 100 γραμμαρίων σε πάνω από 100 φορές μεγαλύτερη ποσότητα DEHP ή/και χημικά όμοιες ενώσεις. Υποθέτοντας ότι ένα παιδί θα συμμετείχε σε αυτή τη δραστηριότητα μόνο δύο φορές το μήνα,

τότε η συνολική εισπνοή DEHP θα εξακολουθούσε να είναι περίπου επτά φορές μεγαλύτερη από την έκθεση με κατάποση νερού στο προτεινόμενο ανώτατο όριο EPA. Συνολικά, επτά από τα 10 προϊόντα που δοκιμάστηκαν προβλέπεται να εκθέσουν τον χρήστη σε περισσότερα από 12 μg DEHP μέσω εισπνοής, τα περισσότερα από αυτά αρκετά άνω του ορίου ασφαλείας.

Η πιθανή έκθεση από τη μεταφορά από το χέρι σε στόμα μετά την εργασία με αυτούς τους πηλούς φαίνεται να είναι πολύ σημαντικότερη οδός έκθεσης από την εισπνοή κατά την όπτηση. Σαφώς, κάποια παιδιά θα έπλεναν πιο διεξοδικά τα χέρια τους με σαπούνι μετά τη χρήση πολυμερών πηλών, σε σύγκριση με την απλή πλύση με νερό που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα. Ωστόσο άλλα παιδιά μπορεί να τα έπλεναν λιγότερο ή ακόμη να έκαναν ένα απλό σκούπισμα στα ρούχα ή σε μια πετσέτα. Οι ποσότητες υπολειμμάτων που παρατηρήθηκαν για καθεμία από τις τρεις φθαλικές ενώσεις, μαζί με την προβλεπόμενη σχετική κατάποση (με βάση τη μεταφορά από το χέρι σε στόμα κατά 50%) παρουσιάζονται στο άρθρο.

Δεν εντοπίστηκαν DEHP/όμοιες ενώσεις για υπολείμματα από χέρια για τα προϊόντα Sculprey, αλλά εντοπίστηκαν περίπου ίσες ποσότητες BBP και DOP για τα προϊόντα Sculprey και Fimo. Τα κενά δείγματα έδειξαν για άλλη μια φορά μη ανιχνεύσιμα επίπεδα και των τριών φθαλικών ενώσεων. Για τα διάφορα έγχρωμα προϊόντα Fimo, η υπολογιζόμενη κατάποση DEHP/όμοιων ουσιών από μία μόνο χρήση κυμαίνονταν από 2,21 mg έως 6,70 mg με μέσο όρο 3,64 mg. Αυτή η έκθεση κατά την κατάποση θα ήταν ισοδύναμη με 303 φορές την ποσότητα DEHP που θα καταναλωνόταν σε δύο λίτρα νερού που περιέχει 6,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ του DEHP. Έτσι, κάποιος θα πρέπει να καταναλώνει αυτό το νερό για σχεδόν έναν ολόκληρο χρόνο για να λάβει το ισοδύναμο κατάποσης DEHP/αναλόγων μιας τέτοιας χρήσης πολυμερούς πηλού.

Από περαιτέρω εξέταση του προτύπου OSHA 5,0 mg/m^3 οκτώ ωρών για έκθεση σε φθαλικές ενώσεις με εισπνοή, μπορεί να υπολογιστεί ότι, με έναν τυπικό μέσο ρυθμό εισπνοής 20 $\text{m}^3/\text{ημέρα}$, η συνολική μάζα εισπνοής φθαλικών σε αυτό το μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο θα ήταν 33 mg σε μια οκτάωρη εργάσιμη ημέρα, περίπου εννέα φορές μεγαλύτερο από τον μέσο όρο της προβλεπόμενης έκθεσης από μία μόνο χρήση πολυμερούς αργίλου. Και πάλι, όμως, αυτό Πρέπει να σημειωθεί ότι το πρότυπο OSHA βασίζεται σε πολύ περιορισμένο χρόνιο άνθρωπο δεδομένα επιπτώσεων στην υγεία και αναπτύχθηκε για υγιείς ενήλικες. Αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ότι η κύρια επίδραση του DEHP είναι πιθανώς στα ενδοκρινικά συστήματα, επηρεάζοντας με τη σειρά του ανάπτυξη του αναπαραγωγικού συστήματος (Kim, et al. 2002), και έτσι, τα παιδιά είναι πιθανώς τάξεις μεγέθους είναι πιο επιρρεπείς σε εκθέσεις σε DEHP από τους υγιείς ενήλικες. Αυτά τα παράγοντες ασφάλειας για ευαίσθητα τμήματα του πληθυσμού όπως τα μικρά παιδιά είναι πιθανώς πολύ καλύτερα αντιπροσωπεύεται από το προτεινόμενο πρότυπο πόσιμου νερού EPA.

Το 2003 επίσης διεξήχθη μια δεύτερη έρευνα με τίτλο «Προσδιορισμός έκθεσης σε φθαλικές ενώσεις μέσω μεταφοράς από τα χέρια στο στόμα κατά τη χρήση πολυμερών πηλών» (Storford W. et

al. 2003). Η έρευνα υπέθεσε ότι η ακούσια μεταφορά πολ. πηλού από το χέρι στο στόμα ή την ετοιμασία φαγητού θα μπορούσε να αντιστοιχεί σε 100 mg πολ. πηλού την ημέρα. Σύμφωνα με το άρθρο ένα άτομο μπορεί να καταπιεί ακούσια της επικαθήσεις από τα δάχτυλα του σε ποσοστό 25 – 26 % για τα παιδιά και 14% για τους ενήλικες. Οι συμμετέχοντες στην έρευνα έπλασαν πολυμερείς πηλούς για 30 – 45 λεπτά και η διαφορά στο βάρος των πηλών μετρήθηκε με ζυγαριά ακριβείας (για να προσδιοριστεί η απώλεια πλαστικοποιητή και μικροποσοτήτων πηλού). Στην συνέχεια τα χέρια πλύθηκαν με υγρό σαπούνι και το νερό της έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό φθαλικών ενώσεων με αναλυτικές μεθόδους. Η έρευνα πιστοποίησε την παρουσία των φθαλικών πλαστικοποιητών DNHP, DNOP, DNDP, DOTP, DINP και BBP. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα, όπου ADI η ελάχιστη ημερήσια ποσότητα κατάποσης για εμφάνιση αρνητικών συνεπειών στην υγεία.

Πίνακας 22: Μεταφορά φθαλικών ενώσεων στο στόμα και τις τροφές κατά την εργασία με πολυμερή πηλό, σε σχέση με τις αποδεκτές ημερησίες προσλήψεις τους (Storford W. et al. 2003).

Φθαλική ένωση	Επιπτώσεις	Αποδεκτή Ημερήσια Πρόσληψη (mg/d)	Συνολική μεταφορά φθαλικών σε στόμα & τροφές (mg)	Μεταφορά ως ποσοστό της Αποδεκτής Ημερήσιας Πρόσληψης (%)
DOTP	Πέτρα στο νεφρό	900	<0.25	<0.03
	Μείωση βάρους	50	<0.25	<0.50
	Εμβρυοτοξικότητα	163	<0.25	<0.15
DINP ⁴⁰	Εμβρυοτοξικότητα	124	<0.05	<0.004
	Αλλαγές σε ήπαρ και νεφρά	2.4	<0.05	<2.1
BBP	Εμβρυοτοξικότητα	65	<0.04	<0.06
	Φλεγμονές στο πάγκρεας	30	<0.04	<0.13
DNHP	Εμβρυοτοξικότητα	25	<0.05	<0.20
	Ηπατική τοξικότητα	55	<0.05	<0.09
DNOP	Επιπτ. Στο Θυρεοειδή	7.2	<0.05	<0.69
Μείγμα DNHP-DNOP-DNDP	Εμβρυοτοξικότητα	111	<0.12	<0.11
	Επιπτ. Στο Θυρεοειδή	16	<0.12	<0.75

⁴⁰ Χρησιμοποιώντας DNOP ως υποκατάστατο.

1.4.6. Βιομηχανική παραγωγή πολυμερούς πηλού

Το κεφάλαιο βασίζεται σε πληροφορίες που χορηγήθηκαν από το κ. Tony Aquino, ο οποίος δέχτηκε γενναιόδωρα να συνδράμει στην παρούσα εργασία. Ο κ. Tony Aquino συνέθεσε την αρχική μορφή του πολ. πηλού κατο polyclay το 2002 για λογαριασμό της εταιρείας Van Aken, στην οποία υπήρξε τεχνικός διευθυντής μέχρι το 2015.

Τα δύο βασικά συστατικά ενός πολυμερούς πηλού είναι το PVC και οι πλαστικοποιητές. Στη συνέχεια το πρόβλημα του τίθεται είναι η επιλογή πρόσθετων που θα προσδώσουν πυκνότητα και ιξώδες στο μείγμα. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται πληρωτικά, χρωστικές και πηκτωματοποιητές. Υψηλά επίπεδα πληρωτικών επίσης αυξάνουν την πυκνότητα χαμηλώνοντας ταυτόχρονα την τιμή, καθώς είναι φθηνότερα του PVC.

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι το πιο κοινό πληρωτικό που χρησιμοποιείται με το PVC. Άλλα πιθανά πληρωτικά περιλαμβάνουν τάλκη, καολίνη, πυρίτιο, σουνίτη νεφελίνης, ένυδρη αλουμίνα και διάφορα άλλα ορυκτής και μη προέλευσης. Παρέχονται σε διαφορετικές κοκκομετρίες και ιδιότητες όπως αδιαφάνεια, διαφάνεια, γυαλάδα, πορώδες, σκληρότητα, αντοχή στην τριβή κτλ. Κατά τη σύνθεση, όλες αυτές οι ιδιότητες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη συνολική απόδοση του τελικού προϊόντος. Οι κατασκευαστές PVC παρέχουν δελτία πληροφοριών προϊόντος για όλες τις ρητίνες τους τα οποία περιλαμβάνουν φυσικές ιδιότητες όπως ιξώδες, πυκνότητα, αντοχή σε εφελκυσμό, μέγεθος σωματιδίων, στιλπνότητα και θερμοκρασία ζελατινοποίησης.

Ορισμένες εταιρείες μπορεί ακόμη και να προτείνουν σκευάσματα εκκίνησης για δημιουργία πλαστιζόλης, χρησιμοποιώντας τα προϊόντα τους. Ουσιώδης σημασία πρόσθετα είναι οι σταθεροποιητές. Προστίθενται για να εμποδίσουν τις χρωματικές αλλοιώσεις σε υψηλές θερμοκρασίες ή διάρκεια όπτησης αλλά επίσης εμποδίζουν αλλοιώσεις που οφείλονται στη γήρανση λόγω έκθεσης σε μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες και φως. Εκτενείς πειραματισμοί και εργαστηριακά δείγματα εν τέλει καταλήγουν σε προϊόν με τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα τελικά μείγματα υποβάλλονται σε τοξικολόγο προς έγκριση. Εφόσον αποφασίσει ότι κάποιος από τα συστατικά πρέπει να εξαλειφθεί ή να μειωθεί οι τελικές ιδιότητες του προϊόντος μπορεί να τροποποιηθούν σημαντικά. Για παράδειγμα οι φθαλικοί πλαστικοποιητές είναι πολύ αποτελεσματικοί και με χαμηλό κόστος, αλλά απαγορεύτηκαν το 2008.

Εφόσον καθοριστούν εργαστηριακά τα συστατικά του μείγματος πρέπει να προσαρμοστούν κατάλληλα για βιομηχανική παραγωγή καθώς οι αναλογίες δεν αντιστοιχούν απόλυτα. Ένα εργαστηριακό μίξερ μπορεί να έχει χωρητικότητα 1 lb και ένα βιομηχανικό 1,000 lbs. ή περισσότερο. Συχνότερα χρησιμοποιείται ένα μίξερ τύπου Sigma με διπλούς βραχίονες, κατάλληλο για μείγματα με μεγάλο ιξώδες, όπως το ζυμάρι, τα ελαστομερή, οι τσίχλες και οι πλαστελίνες. Αρχικά αναμειγνύονται τα συστατικά υπό μορφή κονίας, όπως η ρητίνη και τα πληρωτικά και στη συνέχεια προστίθενται τα υγρά. Για έλεγχο της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ανάμειξης πολυμερούς πηλού είναι απαραίτητο τα τοιχώματα του μίξερ να ψύχονται με αγωγούς που περιέχουν νερό. Είναι επίσης θεμιτό

να αφαιρείται ο αέρας με ειδική συσκευή στο πώμα του μίξερ προς το τέλος της διαδικασίας και για ορισμένο χρονικό διάστημα γιατί βελτιώνονται οι ιδιότητες του πηλού.

Θερμοκρασιακές μετρήσεις λαμβάνονται σε διαφορετικά στάδια της ανάμειξης και καταγράφονται για ελέγχους ποιότητας. Μετά την ολοκλήρωση, δείγμα μεταφέρεται προς ανάλυση στο εργαστήριο. Το μίξερ ανατρέπεται προς αφαίρεση του περιεχομένου, διαδικασία που γίνεται χειροκίνητα. Το περιεχόμενο τοποθετείται σε παλέτες και μεταφέρεται στις αποθήκες προς αναμονή του τελικού σταδίου, της εξώθησης.

Η εξώθηση γίνεται σε μηχανοποιημένη γραμμή παραγωγής με κυλίνδρους και κυλιόμενους διαδρόμους. Όταν ο πολυμερής πηλός εξάγεται από την τελική οπή του μηχανήματος, το οποίο του προσδίδει το τελικό σχήμα, μια γκιλοτίνα το τεμαχίζει σε κομμάτια συγκεκριμένου μεγέθους και βάρους. Στη συνέχεια τα τεμάχια προωθούνται στο συσκευαστή, που τα εγκιβωτίζει σε σελοφάν και τα σφραγίζει με θερμότητα. Στη συνέχεια τα συσκευασμένα τεμάχια πολυμερούς πηλού τοποθετούνται σε κουτιά, επί παλέτας και μεταφέρονται στην αποθήκη.

Ως γενική σύσταση μια συνήθης σύσταση πολυμερούς πηλού θα μπορούσε να είναι PVC 50%, πλαστικοποιητές 10-20% το υπολειπόμενο πληρωτικά, σταθεροποιητές (υγροί ή ξηροί) και χρωστικές σε μορφή κονίας.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Σκοπός και στόχοι της έρευνας

Ως σκοπός του πειραματικού μέρους της εργασίας τέθηκε η μελέτη διαφορετικών πολυμερών πηλών της αγοράς με αναλυτικές μεθόδους (SEM/EDS). Στόχος ήταν η προσκόμιση πειραματικών δεδομένων σε μελετητές του υλικού (ιστορικούς, συντηρητές έργων τέχνης, καλλιτέχνες, παραγωγούς) που θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως ενδείξεις για:

- Να εξηγήσουν τις ποιοτικές διαφορές μεταξύ πολυμερών πηλών διαφορετικών παραγωγών, οι οποίες διαπιστώνονται εμπειρικά κατά τη χρήση (σκληρότητα πολ. πηλού πριν το πλάσιμο, σταθερότητα χρωμάτων κατά τη χρήση και όπτηση, μηχανικές αντοχές και ευκαμψία μετά την όπτηση, «open time», οσμή, βλ. σχετικά κεφ. 1.4.1). Οι μακροσκοπικές αυτές ιδιότητες είναι καταλυτικής σημασίας για τους καλλιτέχνες.

- Να προσφέρουν εργαλεία στους μελετητές για την ταυτοποίηση συνθετικών υλικών γλυπτικής με αναλυτικές μεθόδους. Συγκεκριμένα για την ταυτοποίηση πολυβινυλικών πηλών διαφορετικών εταιρειών όσο και το διαχωρισμό τους από άλλους συνθετικούς πηλούς (πηλοί που σκληραίνουν στον αέρα, εποξικοί πηλοί).

- Να θέσει τα θεμέλια περαιτέρω μελλοντικής έρευνας. Με βάση εκτενή βιβλιογραφική έρευνα πρόκειται για την πρώτη ακαδημαϊκή έρευνα αφιερωμένη στη μελέτη έργων τέχνης από πολυμερή πηλό ή μιας πιο εις βάθος μελέτης έργων τέχνης από PVC γενικότερα.

Με βάση τους στόχους που αναφέρθηκαν επιλέχθηκαν να μελετηθούν:

- 7 πολυβινυλικοί πηλοί, λευκού χρώματος (cernit white, cosclay white, kato polyclay white, sculpey premo white, fimo soft white, super sculpey white, sculpey ultralight)

- 2 πολυβινυλικοί πηλοί, διαφανείς (χωρίς χρωστικές), (kato polyclay translucent, premo white translucent)

- 1 συνθετικός πηλός που σκληραίνει στον αέρα εντός 24 ωρών (wepam)

- 1 εποξικός πηλός που σκληραίνει εντός 3 ωρών με ανάμειξη δύο συστατικών (milliput)

Τα δείγματα λευκού χρώματος επιλέχθηκαν με την υπόθεση ότι 1) η χρωστική θα μπορούσε να ταυτοποιηθεί εύκολα ως λευκό τιτανίου ή ψευδαργύρου και 2) θα περιείχαν ανόργανα ή οργανικά πληρωτικά που θα μπορούσαν να ταυτοποιηθούν ανεξάρτητα από τη χρωστική. Τα άχρωμα δείγματα επιλέχθηκαν με την υπόθεση ότι θα περιείχαν ελάχιστα πληρωτικά για λόγους διατήρησης της διαφάνειας και τα συστατικά τους θα μπορούσαν να συγκριθούν με τους πηλούς ίδιας μάρκας λευκού χρώματος. Προς σύγκριση επίσης συμπεριλήφθηκαν δύο συνθετικοί, μη πολυβινυλικοί πηλοί. Συχνά πηλοί με βάση το PVC χρησιμοποιούνται από τους καλλιτέχνες σε συνδυασμό με τα προαναφερθείσα υλικά επομένως η δυνατότητα διαφοροποίησης θα ήταν ιδιαίτερα επιθυμητή για συντηρητές και ιστορικούς.

2.2. Μέθοδοι και υλικά

Η πρώτη ύλη των δειγμάτων προήλθε από κλειστές συσκευασίες πηλών του εμπορίου, οι οποίοι διαμορφώθηκαν σε κύβους διάστασης 1 x 1 εκ. και πολυμερίστηκαν σε προθερμασμένο φούρνο σύμφωνα με τις οδηγίες της κάθε εταιρείας. Οι ενδείξεις κάθε δείγματος (1, 2, 3 κτλ.) χαρακτήθηκαν στην επιφάνεια.

Επιλέχθηκε να μελετηθεί μορφολογικά τόσο η επιφάνεια όσο και η τομή κάθε δείγματος. Για τις τομές οι κύβοι κόπηκαν στη μέση με τη βοήθεια τανάλιας. Επιχειρήθηκε η ανάλυσή τους σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM/EDS αλλά λόγω αποτελεσμάτων χαμηλής ευκρίνειας αποφασίστηκε η λείανση των επιφανειών με λειαντικό τροχό και νερό και η επιγραφήτωση επιφανειών και τομών. Ως αποτέλεσμα η ευκρίνεια βελτιώθηκε αισθητά (χωρίς επιγραφήτωση το δείγμα 3 δεν ήταν καθόλου αναγνώσιμο).

Τα αποτελέσματα παρέχουν τη δυνατότητα μορφολογικής και στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων. Τα φάσματα και η στοιχειακή ανάλυση EDS αφορά πάντα την επιγραφητωμένη, στιλβωμένη επιφάνεια. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν μηχανήμα SEM/EDS μοντέλο JSM-6520 χαμηλού κενού (low vacuum), της εταιρείας Jeol, το οποίο ανήκει στο Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων κ Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Τελικώς τομές και επιφάνεια μελετήθηκαν σε οπτικό στερεομικροσκόπιο, σε μεγέθυνση 90X.

Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικά η διαδικασία όπτησης των δειγμάτων και τα αποτελέσματα.

2.3. Προετοιμασία δειγμάτων

Ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

A) Φωτογραφική και περιγραφική τεκμηρίωση των δειγμάτων

Πίνακας 23: Περιγραφική τεκμηρίωση δειγμάτων.

#	Εμπορ. ονομασία	Χρώμα	Οδηγίες πολυμερισμού & ενδείξεις συσκευασίας	Αναγραφ. βάρος συσκευασίας	Παρτίδα
1.	Cernit – White	Λευκό	30 min/130 °C	56	CE0900056027 /183268
2.	Cosclay - White	Λευκό	30 min/135 °C ανά 6mm	230	α' παρτίδα στην αγορά
3.	Premo – White Translucent	Άχρωμο/ Διαφανές	30 min/130 °C ανά 6mm ©2015	57	RM#309009RD0815TW
4.	Kato polyclay – White	Λευκό	10 min./150 °C, © 2016	56	12848
5.	Kato polyclay - Translucent	Άχρωμο/ Διαφανές	10 min./150 °C ©2008	56	00363
6.	Wepam - Incolore	Άχρωμο/ Διαφανές	24 ώρες στον αέρα ανά 1 cm.	145	Δεν αναγράφεται
7.	Milliput	Μπεζ	Μίξη 2 συστατικών με πλάσιμο για 5 λεπτά, σκληραίνει σε 3-4 ώρες, στον αέρα ή κάτω από νερό.	113,4	Δεν αναγράφεται
8.	Premo – White	Λευκό	30 min ανά 6mm /130 C ©2020	57	20061804/03425/RM#3090 11RD0819SZ
9.	Fimo Soft - White	Λευκό	30 min/110 °C	57	V8020FO 02
10.	Sculpey Original - White	Λευκό	15 min ανά 6mm /130 °C	3600	15070602
11.	Ultralight	Λευκό	15 min στους 130 °C για 6mm πάχους/ ©2014	227	LW2001/RM#332001 RD0614TW

Πίνακας 24: Φωτογραφική τεκμηρίωση των δειγμάτων

1.		6.		11.	
2.		7.			
3.		8.			
4.		9.			
5.		10.			

B) Προετοιμασία και όπτηση δειγμάτων

Αποφασίστηκε ο πολυμερισμός κατά το δυνατόν πλησιέστερα στις οδηγίες της κάθε συσκευασίας, δηλ. στους 110, 130 ή 150 °C αντίστοιχα. Καθότι οι οδηγίες δεν προσδιορίζουν αν το υλικό θερμαίνεται αργά στο φούρνο ή τοποθετείται σε προθερμασμένο φούρνο επιλέχθηκε η δεύτερη εκδοχή. Ακολούθησε το καλιμπράρισμα των οργάνων μέτρησης.

Καλιμπράρισμα οργάνων μέτρησης

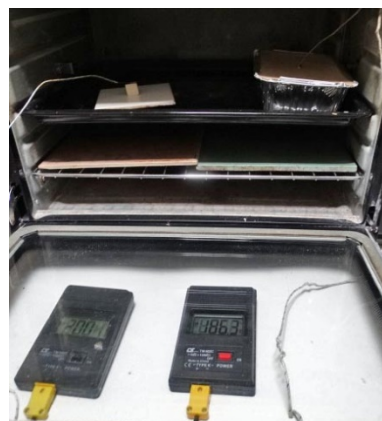
Χρησιμοποιήθηκαν δύο θερμομέτρα τύπου K, με ακρίβεια 0,1 °C, τα οποία μεταξύ τους παρουσίαζαν απόκλιση 1-3 °C σε παρόμοιες συνθήκες. Η ακρίβεια τους ελέγχθηκε με ταυτόχρονο εμβαπτισμό των αισθητήρων τους σε νερό υπό βρασμό και ακουμπώντας τους ταυτόχρονα σε πολύ κοντινά σημεία στο χέρι. Φωτογραφική τεκμηρίωση στην επόμενη σελίδα (εικ. 22 – 29).



Εικόνα 22 - Έλεγχος σε νερό υπό βρασμό



Εικόνα 23 – Έλεγχος με αισθητήρες να ακουμπούν σε κοντινά σημεία στο χέρι.



Εικόνα 24 – Πειραματική διάταξη, το δοκίμιο αριστερά εκτεθειμένο, το δεξιά εντός δοχείου από αλουμινόχαρτο.



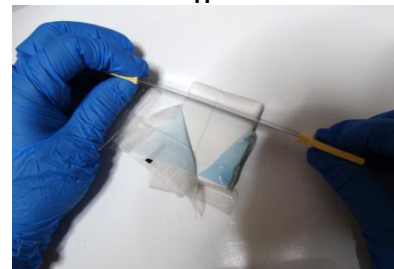
Εικόνα 25: Αριστερά δοκίμιο κατο polyclay πολυμερισμένο στους 200°C και δεξιά στους 180°C (δοκίμια καλιμπραρίσματος φούρνου).



Εικόνα 26: Εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν



Εικόνα 27: Άνοιγμα πακέτου



Εικόνα 28: Κόψιμο εύπλαστης μάζας με λεπίδα και μορφοποίηση με γάντια.

Για λόγους προστασίας των δοκιμών από τυχόν ακαθαρσίες του φούρνου αποφασίστηκε να πολυμεριστούν σε κλειστό κουτί από φύλλο αλουμινίου. Δείγμα από την κάθε μάρκα πολυμερούς πηλού μορφοποιήθηκε σε σχήμα κύβου διαστάσεων περίπου 1x1 εκ. με τη βοήθεια ακρυλικού πλάστη και της λεπίδας κατο polyclay Nublade. Η μέτρηση έγινε με αστάλινο χάρακα και ο χειρισμός με γάντια νιτριλίου. Τα εργαλεία καθαρίστηκαν μετά από κάθε δείγμα με ισοπροπανόλη.

Ο φούρνος προθερμάνθηκε στην κατάλληλη θερμοκρασία και στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν επί κεραμικού πλακιδίου, εντός αλουμινένιου δοχείου. Για έλεγχο της θερμοκρασίας δύο πρότυπα δοκίμια τοποθετούνταν δίπλα τους με τους αισθητήρες των θερμομέτρων *βυθισμένους στο εσωτερικό τους*. Να σημειωθεί ότι η μέθοδος αποτελεί εφεύρεση της παρούσας εργασίας και επιτρέπει τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο *εσωτερικό του πολ. πηλού*. Η συνήθης μέθοδος των καλλιτεχνών είναι η μέτρηση της περιβάλλουσας θερμοκρασίας με τοποθέτηση θερμομέτρου εντός του φούρνου που για προφανείς λόγους εμπεριέχει μεγάλα περιθώρια λάθους/διακυμάνσεις.

Τα δοκίμια σημειώνονταν με εγχάρακτη ένδειξη πριν τον πολυμερισμό με αύξοντα αριθμό. Η θερμοκρασία ελεγχόταν καθόλη τη διάρκεια και ρυθμιζόταν κατάλληλα, χωρίς όμως να παραμένει σταθερή (απόκλιση $\pm 10^{\circ}\text{C}$). Προετοιμάστηκαν τα ακόλουθα:

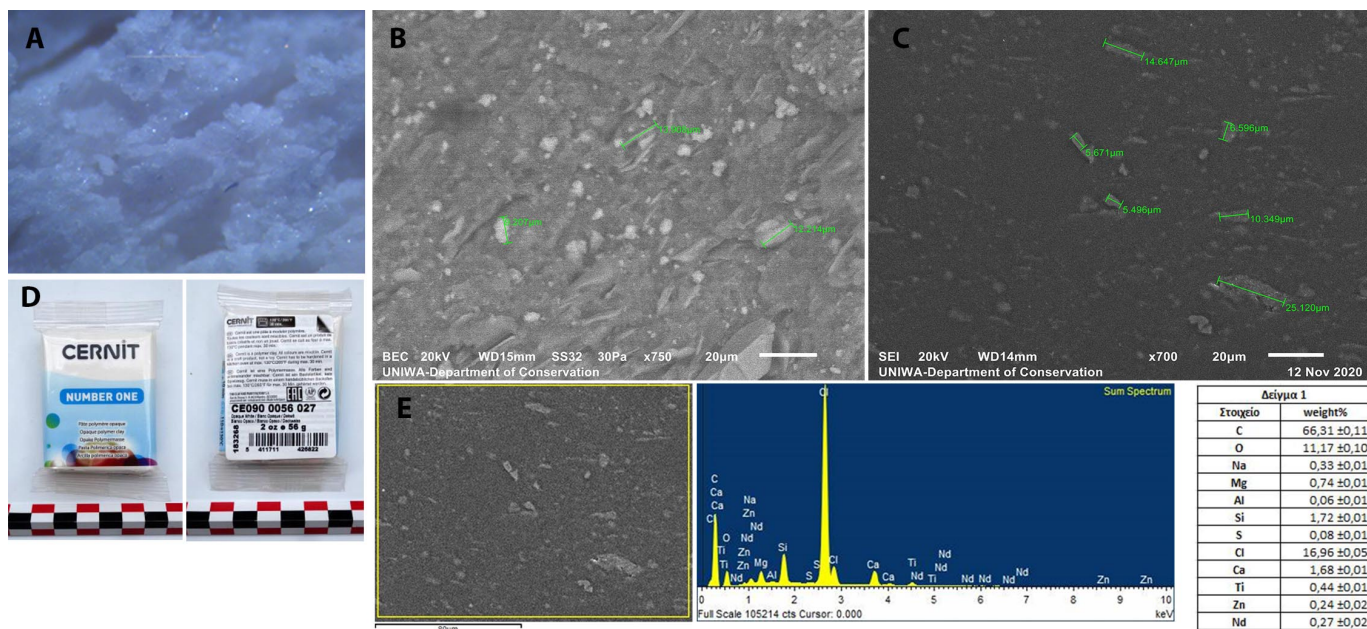
Πίνακας 25: Θερμοκρασίες όπτησης των δειγμάτων.

1	Cernit White	30 λεπτά στους $130 \pm 10^{\circ}\text{C}$
2	Cosplay White	
3	Premo translucent	
4	Kato polyclay white	30 λεπτά στους $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$
5	Kato polyclay translucent	
6	Wepam incolore	Αφέθηκε στον αέρα για 24 ώρες
7	Milliput	Αφέθηκε στον αέρα για 6 ώρες
8	Premo white	30 λεπτά στους $130 \pm 10^{\circ}\text{C}$
9	Fimo soft white	30 λεπτά στους $110 \pm 10^{\circ}\text{C}$
10	Sculpey original white	30 λεπτά στους $130 \pm 10^{\circ}\text{C}$
11	Sculpey ultralight	

2.4. Αποτελέσματα, συζήτηση, συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται παρουσίαση των αποτελεσμάτων για κάθε δείγμα ξεχωριστά και στη συνέχεια μια συνολική εκτίμηση και συζήτηση των ευρημάτων. Τα δείγματα παρουσιάζονται κατά χρώμα: Αρχικά οι λευκοί πολυβινυλικοί πηλοί, στη συνέχεια οι διαφανείς και στο τέλος οι δύο μη πολυβινυλικοί συνθετικοί πηλοί.

2.4.1. Cernit White, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 1)



Εικόνα 29. Πολυβινυλικός πηλός Cernit White, δείγμα #1.

A: Όψη τομής (στερεομικροσκόπιο, 90X), B: Τομή (SEM), C: Επιφάνεια (SEM), D: Εμπορική συσκευασία δείγματος.

E(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση επιφάνειας δείγματος (EDS).

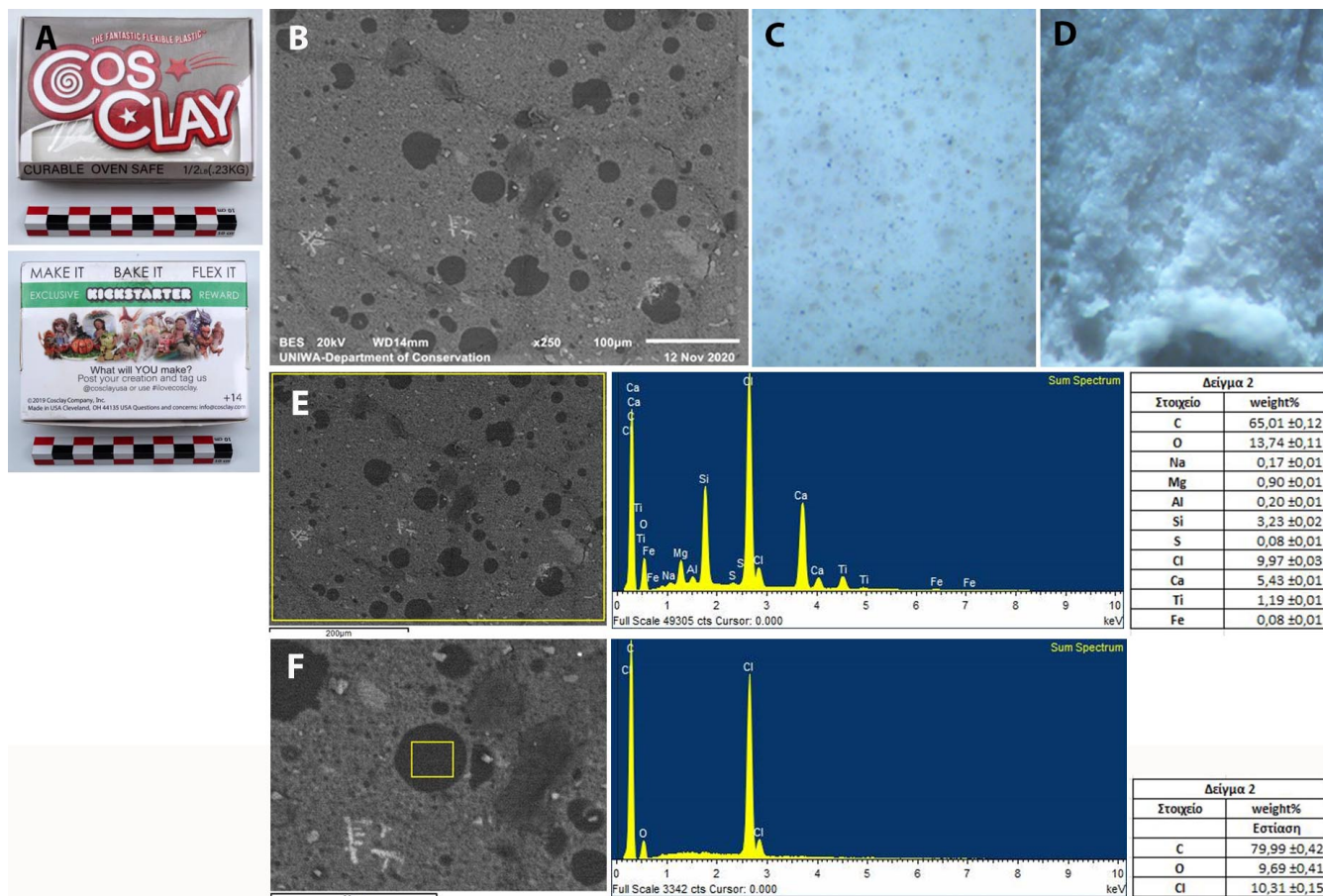
Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 1 (E στην εικ.29) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (weight%), τα άνθρακα (C), χλώριο(Cl), οξυγόνο (O), πυρίτιο (Si) και ασβέστιο (Ca). Τα ελάχιστα στοιχεία (1 – 00,1%) ήταν τα μαγνήσιο (Mg), τιτάνιο (Ti), νάτριο (Na), ψευδάργυρος (Zn), θείο (S) και αλουμίνιο(Al). Επίσης εντοπίζεται νεοδύμιο (Nd), αν και ως σπάνια γαία ίσως να πρόκειται για στατιστικό λάθος.

Η μορφολογική ανάλυση της τομής (B στην εικ. 29) καταδεικνύει αδρή επιφάνεια με διάσπαρτα λευκά κοκκίδια, με γωνιώδες περίγραμμα. Τα κοκκίδια δε συνάδουν μορφολογικά με κόκκους PVC επομένως συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για πληρωτικά. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από 5 – 25 μm κατά προσέγγιση. Οι υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα και κυρίως χλωρίου είναι ενδεικτικές πολυβινυλικού πολυμερούς. Η παρουσία ψευδαργύρου και τιτανίου μπορεί να οφείλεται σε οξείδια και των δύο (TiO₂, ZnO) που χρησιμοποιούνται τόσο ως λευκή χρωστική όσο και ως θερμικοί σταθεροποιητές του PVC. Με βάση τις πατέντες (κεφ. 1.4.4) σάπωνες αλουμινίου έχουν αποδειχτεί χρήσιμοι ως πηκτωματοποιητικοί παράγοντες, συγκεκριμένα αναφέρονται το διστεατικό αλουμίνιο (C₃₆H₇₁AlO₅) και το πυριτικό αλουμίνιο (3Al₂O₃·2SiO₂).

Το υδροξειδίου του αλουμινίου χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό (με μέγεθος κόκκου 5 μm κατά 95%). Η ένυδρη αλουμίνα (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) επιπλέον αναφέρεται στη βιβλιογραφία καθώς και ο καολίνης (Al₂Si₂O₅ (OH)₄). Οποιοδήποτε από τις παραπάνω ενώσεις θα μπορούσε να συνάδει τόσο την παρουσία αλουμινίου όσο και πυριτίου. Το στεατικό μαγνήσιο (Mg(C₁₈H₃₅O₂)₂) επίσης χρησιμοποιείται ως πηκτωματοποιητικός παράγοντας και θα μπορούσε να εξηγήσει την παρουσία του μαγνησίου. Το

ασβέστιο πιθανότερα μαρτυρά τη χρήση ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), ένα από τα συνηθέστερα πληρωτικά του PVC. Το θείο δεν αναφέρθηκε σε καμία από τις πατέντες που αναλύθηκαν, ωστόσο περιέχεται σε δευτερεύοντες θερμικούς σταθεροποιητές του PVC, μαζί με το φώσφορο (Pritchard, 1998).

2.4.2. Cosclay, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 2)

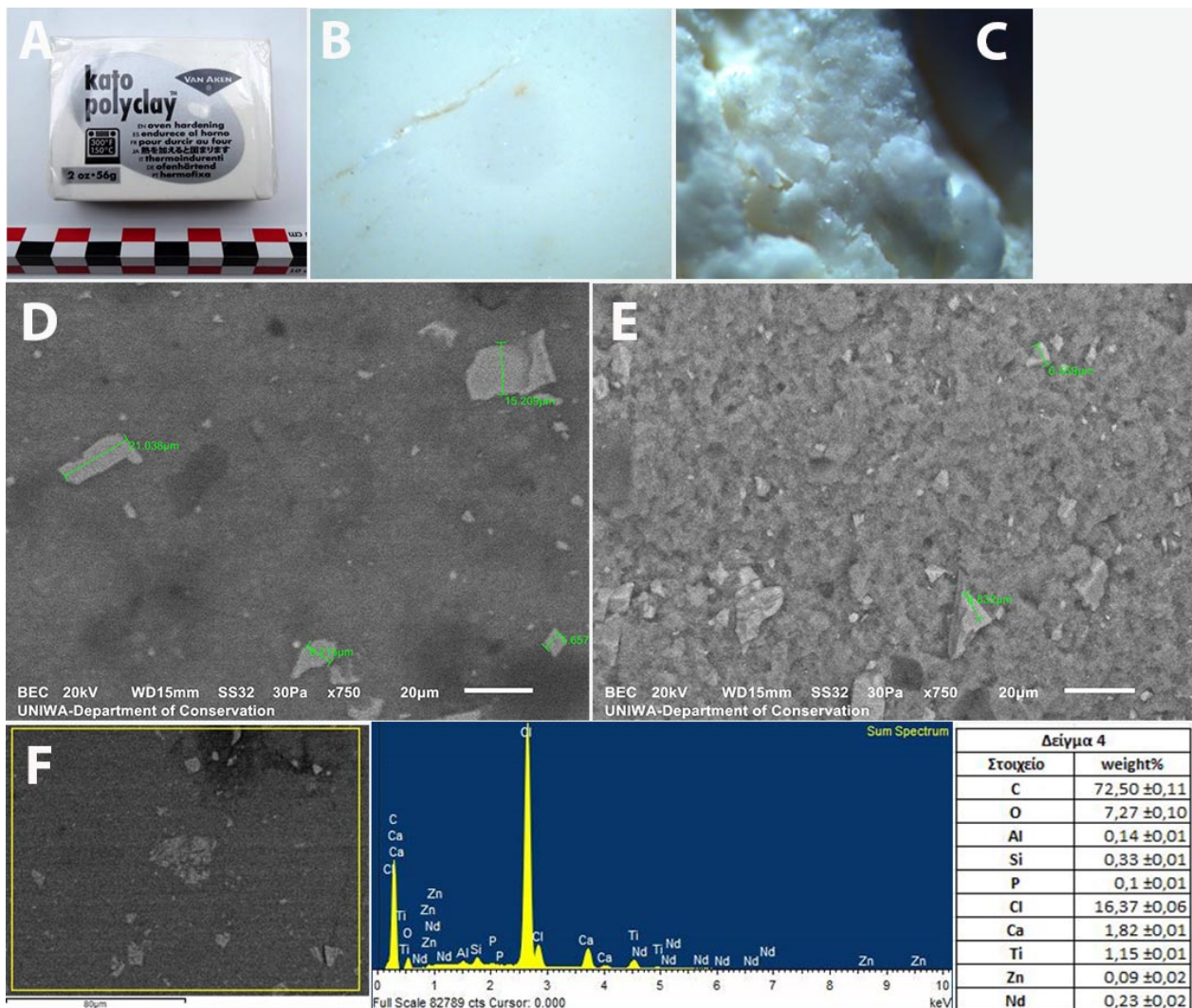


Εικόνα 30. Πολυβινυλικός πηλός Cosclay, δείγμα #2.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρός και πίσω όψη). **B:** Επιφάνεια. **C:** Στιλβωμένη επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). **D:** Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). **E:** Επιφάνεια (SEM). **F(σειρά):** Ημιποσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (E στην εικόνα 30) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), οξυγόνο (O), χλώριο (Cl), ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si) και τιτάνιο (Ti). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα μαγνήσιο (Mg), αλουμίνιο (Al), νάτριο (Na), θείο (S) και σίδηρος (Fe). Η μορφολογία της επιφάνειας (B στην εικ. 30) καταδεικνύει ομοιόμορφη υφή (ομοιόμορφο μείγμα υλικών) με διάσπαρτες σκούρες κηλίδες μεγάλης διαμέτρου. Ημιποσοτική ανάλυση των κηλίδων κατέδειξε ότι πρόκειται είτε για διογκωμένο (λόγω παρουσίας οξυγόνου) είτε πιθανότερα για αδιάλυτο PVC. Η κατανομή των στοιχείων (maps) κατέδειξε στην ίδια περιοχή απουσία ασβεστίου (επομένως πληρωτικού) και οξυγόνου. Οι ίδιες κηλίδες στο στερεομικροσκόπιο (C) έχουν την όψη διαφανών σιγμάτων ή φυσαλίδων, κυκλικής διαμέτρου. Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του εστιασμένου δείγματος 2 (F στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), χλώριο (Cl) και οξυγόνο (O). Η παρουσία σιδήρου Fe χρήζει διερεύνησης.

2.4.3. Kato Polyclay white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 4)



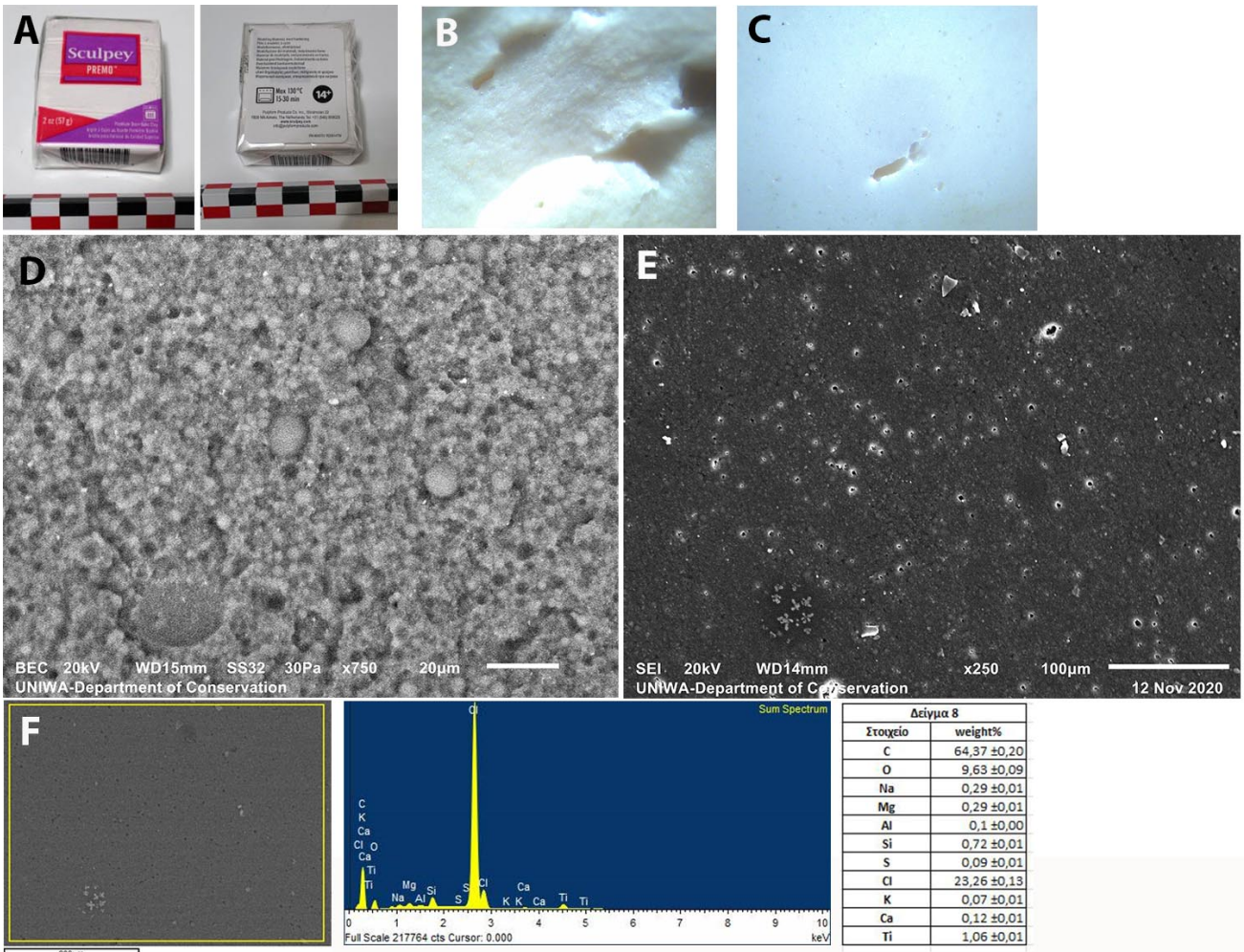
Εικόνα 31: Πολυβινυλικός πηλός kato polyclay white, δείγμα #4.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρόσθια όψη). B: Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X).

C: Τομή(στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Επιφάνεια (SEM). E: Τομή (SEM). F(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (F στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), χλώριο(Cl), οξυγόνο (O), ασβέστιο (Ca) και τιτάνιο (Ti). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα πυρίτιο (Si), νεοδύμιο (Nd), αλουμίνιο(Al), ψευδάργυρος (Zn) και φώσφορος (P). Η μορφολογία της επιφάνειας (D) παρουσιάζεται ομογενής, με την εξαίρεση αραιών πολυγωνικών στοιχείων, πετρώδους σχήματος, που οφείλονται σαφέστατα σε πληρωτικό. Η πιθανή προέλευση όλων των στοιχείων του ημιοσοτικού φάσματος αναλύθηκε στα προηγούμενα δείγματα.

2.4.4. Sculpey premo white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 8)

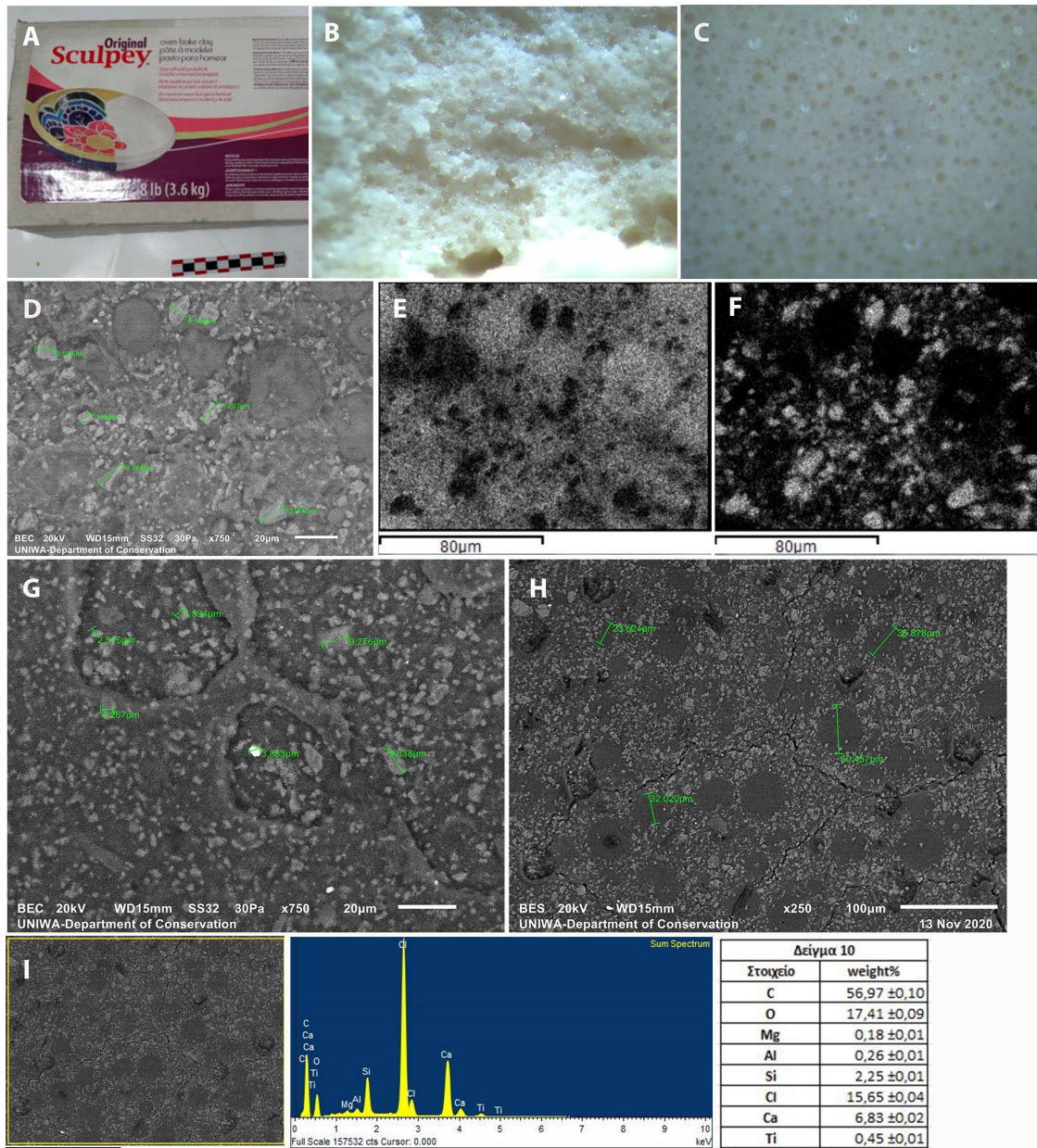


Εικόνα 32: Πολυβινυλικός πηλός sculpey premo white, δείγμα #8.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρός/πίσω όψη). B: Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). C: Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Τομή (SEM). E: Επιφάνεια (SEM). F(σειρά): Ημιποσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (F στην εικόνα 32) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), χλώριο(Cl), οξυγόνο (O) και τιτάνιο (Ti). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα πυρίτιο (Si), μαγνήσιο (Mg), νάτριο (Na), ασβέστιο (Ca), κάλιο (K) και αλουμίνιο(Al). Η πιθανή προέλευση όλων των στοιχείων του ημιποσοτικού φάσματος αναλύθηκε στα προηγούμενα δείγματα, πλην του καλίου που χρήζει διερεύνησης. Η μορφολογία της τομής (F) παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθότι η σφαιρική όψη του μικροκόκκου συνάδει με τη χρήση E – PVC. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την ημιποσοτική ανάλυση και την απουσία μορφολογικά ευδιάκριτου πληρωτικού συνάδει με την εικασία που θα συζητηθεί στις γενικές παρατηρήσεις ότι πρόκειται για τον πολυμερή πηλό με τη μεγαλύτερη ποσότητα PVC στο μείγμα. Διακρίνονται επίσης τρία μεγαλύτερα σφαιρικά σχήματα που χρήζουν διερεύνησης.

2.4.5. Sculpey original white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 10)



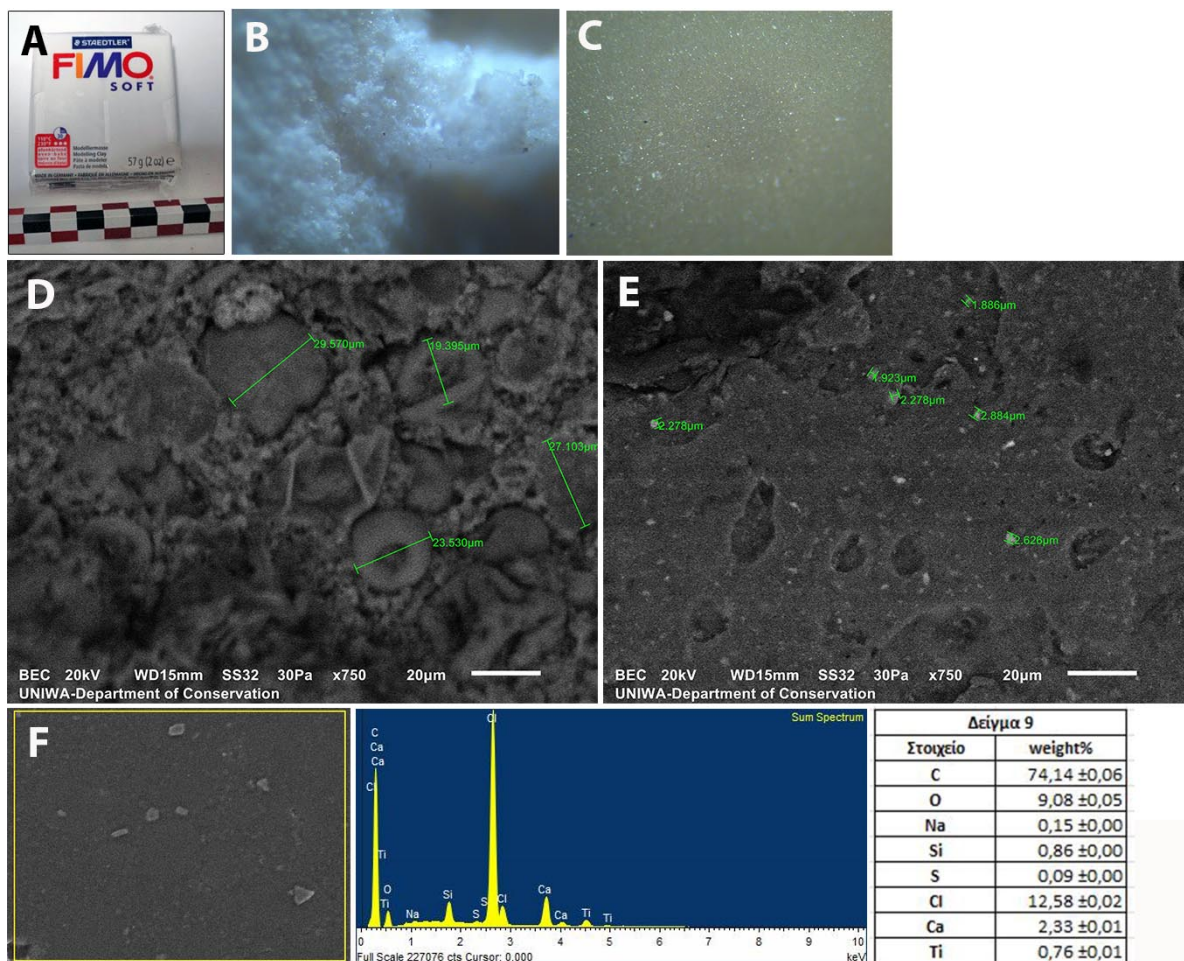
Εικόνα 33: Πολυβινυλικός πηλός sculpey original white, δείγμα #10.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρόσθια όψη). B: Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). C: Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Τομή (SEM). E: Κατανομή στοιχείου Cl (EDS). F: Κατανομή στοιχείου Ca (EDS). G: Τομή (SEM). H: Επιφάνεια (SEM). I:(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (I στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), οξυγόνο (O), χλώριο(Cl), ασβέστιο (Ca) και πυρίτιο (Si). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα τιτάνιο (Ti), αλουμίνιο(Al) και μαγνήσιο (Mg). Η ακανόνιστη όψη των ανάγλυφων δομών (D) συνάδει με τη χρήση S – PVC. Η κατανομή των στοιχείων όπως διακρίνεται στα E (χλώριο) και F (ασβέστιο) συνάδει με την εικασία ότι πρόκειται για κόκκους PVC. Επίσης όπως θα συζητηθεί στα γενικά συμπεράσματα, εικάζουμε ότι πρόκειται για τον πολ.πηλό με τη μεγαλύτερη ποσότητα πληρωτικού με βάση την ημιοσοτική ανάλυση. Η εικασία συνάδει με την εμπειρική γνώση ότι πρόκειται για έναν πολ. πηλό χαμηλότερου κόστους, αισθητά εύθραυστου (χρησιμοποιείται για γλυπτική σε μεγαλύτερα πάχη και όχι σε φύλλα), μαλακού στο πλάσιμο χωρίς να είναι κολλώδης και υπόλευκο. Δεδομένου της χαμηλής συγκέντρωσης λευκού τιτανίου το υπόλευκο

χρώμα εικάζουμε πως οφείλεται σε μεγάλο βαθμό και στα πληρωτικά.

2.4.6. Fimo soft white, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 9)

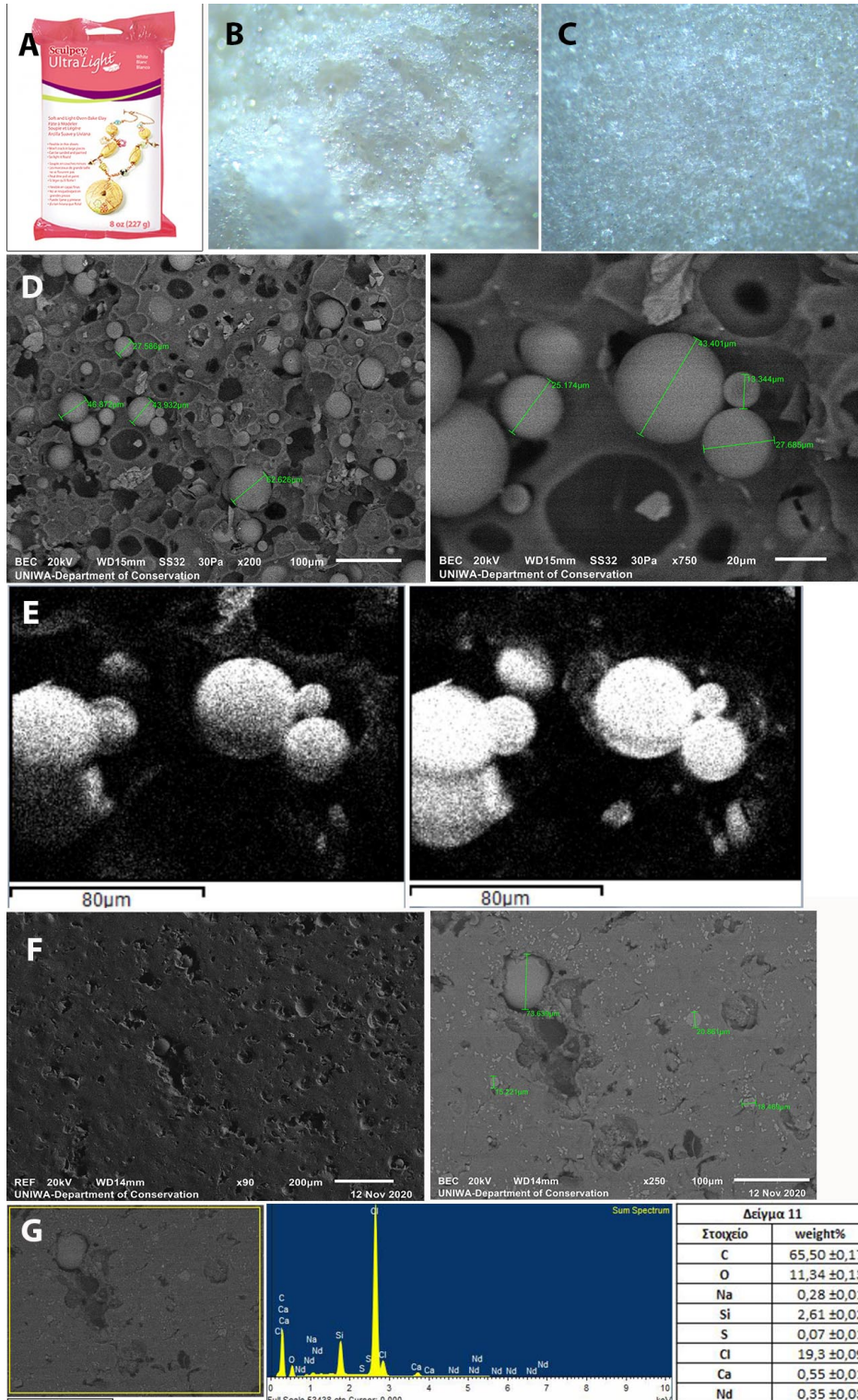


Εικόνα 34: Πολυβινυλικός πηλός Fimo soft white, δείγμα #9.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρός όψη). B: Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). C: Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Τομή (SEM). E: Επιφάνεια (SEM). F:(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (F στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακα (C), χλώριο (Cl), οξυγόνο (O) και ασβέστιο (Ca). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα πυρίτιο (Si), τιτάνιο (Ti), νάτριο (Na) και θείο (S). Η πιθανή προέλευση όλων των στοιχείων του ημιοσοτικού φάσματος αναλύθηκε στα προηγούμενα δείγματα. Η μορφολογία της τομής (D) πολλαπλές διαφορετικές δομές. Με βάση αυτές εικάζουμε ότι πρόκειται για ένα μείγμα S-PVC (ακανόνιστοι μεγαλύτερης διαμέτρου κόκκοι) και E-PVC (σφαιρικοί, μικρής διαμέτρου κόκκοι που καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας). Η μία ευδιάκριτη σφαιρική δομή, κοίλη στο κέντρο, πιθανόν να είναι μικροσφαιρίδιο πυριτίου (γυαλιού) ή πολυμερούς για μείωση της πυκνότητας (βλ. πατέντα 2003).

2.4.7. Sculpey Ultralight, πολυβινυλικός πηλός λευκού χρώματος (δείγμα 11)



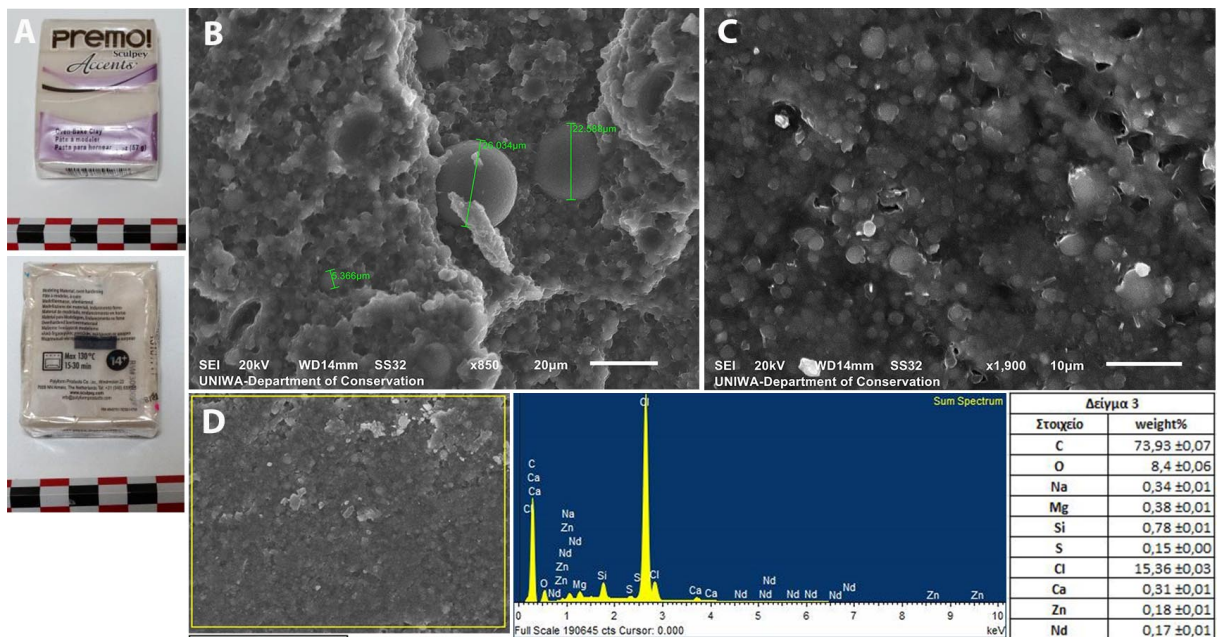
Εικόνα 35: Πολυβινυλικός πηλός Sculpey Ultralight, δείγμα #11.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρός όψη). B: Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). C: Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Τομή (SEM). E: Κατανομή στοιχείου Si (αριστερά) και κατανομή στοιχείου O (δεξιά). G: Επιφάνεια (SEM). Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (G στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), χλώριο (Cl), οξυγόνο (O) και πυρίτιο

(Si). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα ασβέστιο (Ca), νεοδύμιο (Nd), νάτριο (Na) και θείο (S). Η πιθανή προέλευση όλων των στοιχείων του ημιποσοτικού φάσματος αναλύθηκε στα προηγούμενα δείγματα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η πορώδης όψη της τομής (D) με ποσότητα διακριτών, τέλεια σφαιρικών σωματιδίων, διαφορετικής διαμέτρου. Σύμφωνα με την πατέντα που προσαρτούμε στο προϊόν (βλ. πατέντα 2003) πρόκειται για μικροσφαίρες από γυαλί, κενές εσωτερικά. Πράγματι η κατανομή των στοιχείων, του πυριτίου (E αριστερά) και του οξυγόνου (E δεξιά) επιβεβαιώνει την εικασία. Δεν εντοπίζονται άλλα στοιχεία στο ίδιο σημείο.

2.4.8. Premo white translucent, διαφανής πολυβινυλικός πηλός (δείγμα 3)

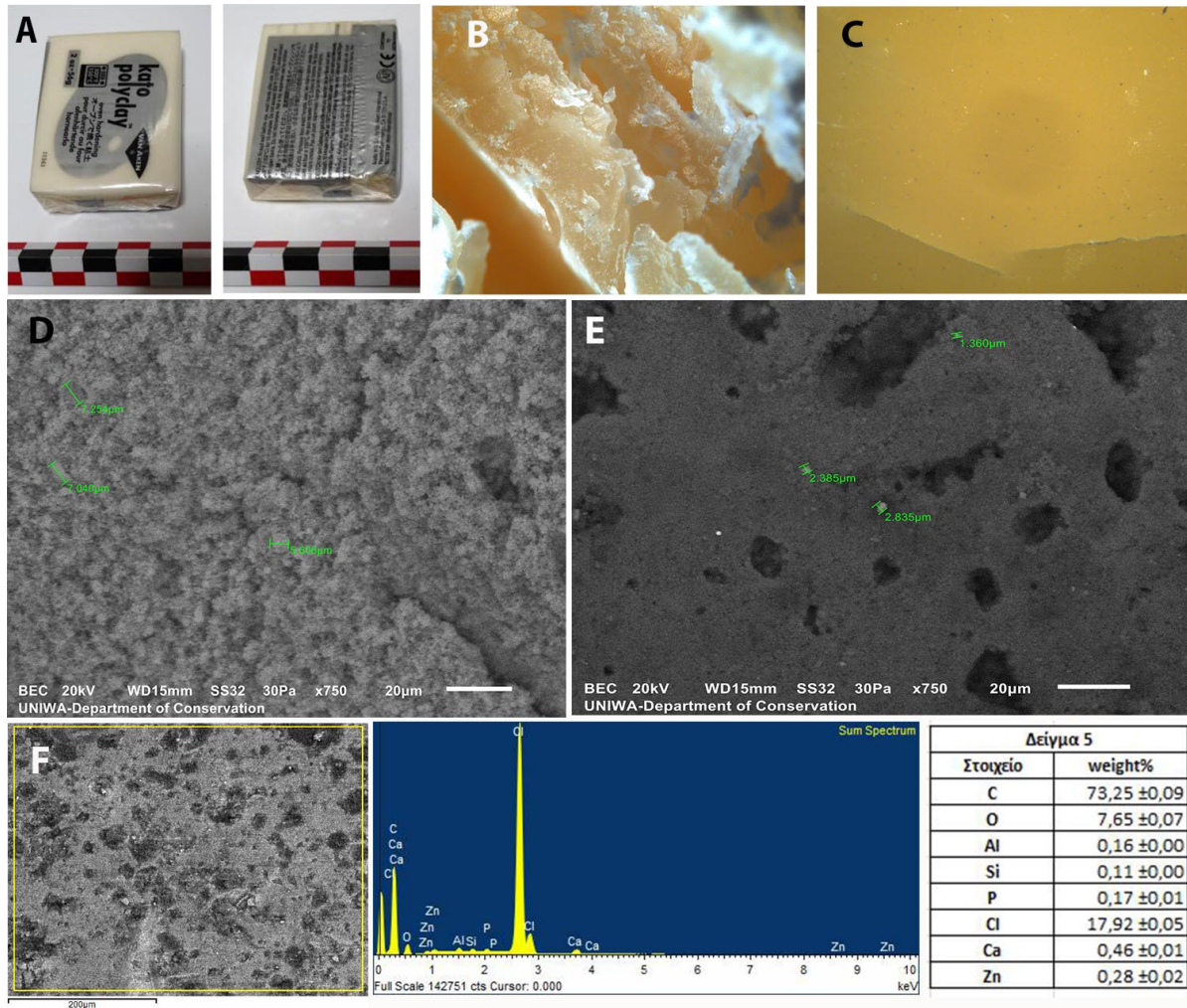


Εικόνα 36: Πολυβινυλικός πηλός premo white translucent, δείγμα #3.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρός και πίσω όψη). B: Τομή. C: Στιλβωμένη επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). E: Επιφάνεια (SEM). F(σειρά): Ημιποσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (D στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), χλώριο(Cl) και οξυγόνο (O). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα πυρίτιο (Si), μαγνήσιο (Mg), νάτριο (Na), ασβέστιο (Ca), ψευδάργυρος (Zn) και θείο (S). Η πιθανή προέλευση όλων των στοιχείων του ημιποσοτικού φάσματος αναλύθηκε στα προηγούμενα δείγματα. Η μορφολογία τομής και επιφάνειας (B και C) προσομοιάζει ιδιαίτερα την αντίστοιχη μορφολογία του λευκού πηλού της ίδιας σειράς και μάρκας (δείγμα 8) με αντίστοιχες παρατηρήσεις (χρήση E – PVC, εικασία ότι πρόκειται για τον πολυμερή πηλό με τη μεγαλύτερη ποσότητα PVC στο μείγμα). Διακρίνονται επίσης τρία μεγαλύτερα σφαιρικά σχήματα που χρήζουν διερεύνησης, πιθανόν να πρόκειται για μικροσφαιρίδια πυριτίου όπως στο δείγμα 11.

2.4.9. Kato polyclay translucent, διαφανής πολυβινυλικός πηλός (δείγμα 5)

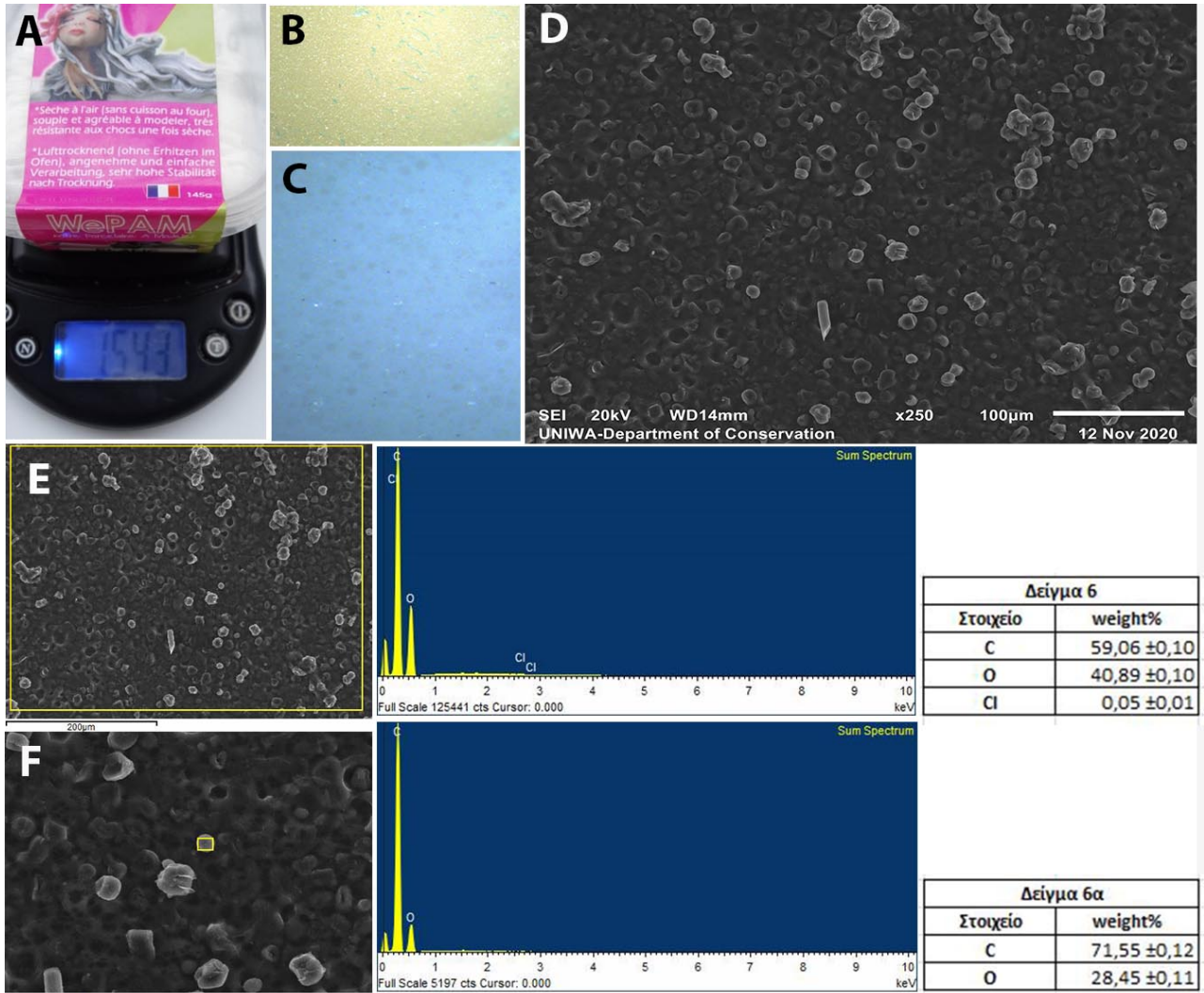


Εικόνα 37: Πολυβινυλικός πηλός Kato polyclay translucent, δείγμα #5.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρόσθια και οπίσθια όψη). **B:** Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). **C:** Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). **D:** Τομή (SEM). **E:** Επιφάνεια (SEM). **F:**(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (F στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), χλώριο(Cl) και οξυγόνο (O). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα ασβέστιο (Ca), ψευδάργυρος (Zn), φλωσφορος (P), αλουμίνιο(Al) και πυρίτιο (Si). Η πιθανή προέλευση όλων των στοιχείων του ημιοσοτικού φάσματος αναλύθηκε στα προηγούμενα δείγματα. Παρατηρούμε την έλλειψη στοιχείου τιτανίου, που αν την αντιπαραβάλλουμε με τον λευκό πηλό της ίδια μάρκας αποδεικνύει την εικασία ότι απουσιάζει η χρωστική στη διαφανή εκδοχή (λευκό τιτανίου). Η μορφολογία της τομής αποδεικνύεται απόλυτα ομοιόμορφη (D) και συνάδει με τη χρήση E-PVC.

2.4.10. Wepam incolore, πηλός που σκληραίνει στον αέρα διαφανής (δείγμα 6)



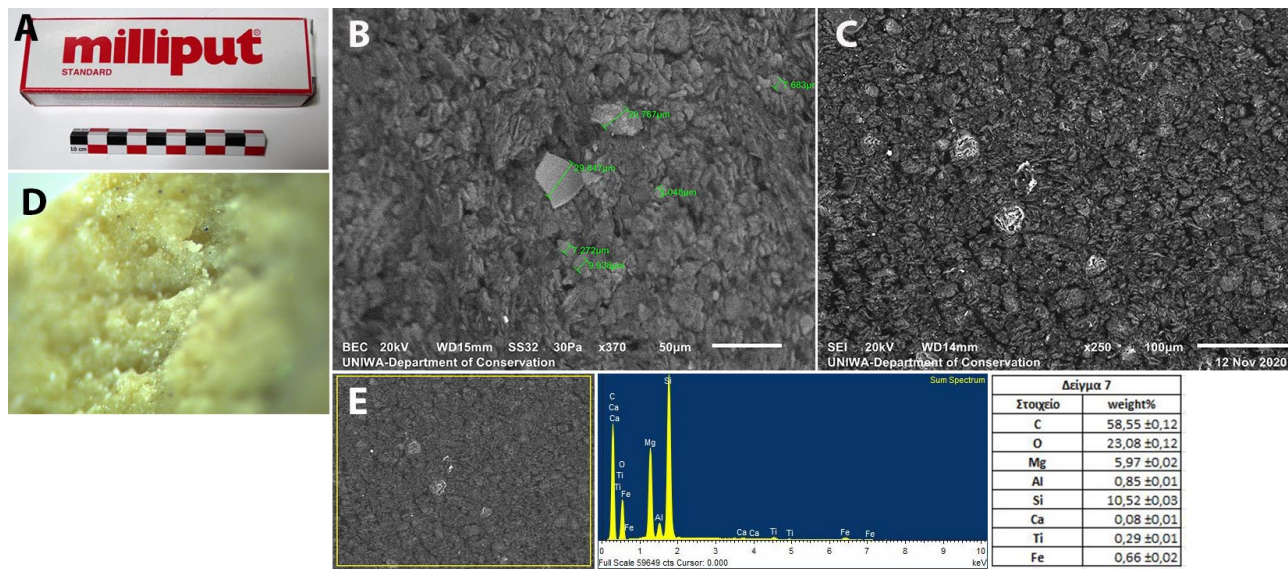
Εικόνα 38: πηλός που σκληραίνει στον αέρα διαφανής Wepam incolore, δείγμα #6.

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρόσθια και οπίσθια όψη). B: Τομή (στερεομικροσκόπιο, 90X). C: Επιφάνεια (στερεομικροσκόπιο, 90X). D: Επιφάνεια (SEM). E(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS). F:(σειρά): Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος, εστιασμένη περιοχή (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (E στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C) και οξυγόνο (O). Το δευτερεύον στοιχείο ήταν το χλώριο(Cl). Στην εστίαση (F στην εικόνα) τα κύρια στοιχεία ήταν άνθρακας (C) και οξυγόνο (O). Η σημαντικότερη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε σε αυτό το δείγμα είναι ότι τόσο μορφολογικά όσο και στοιχειακά διαφέρει αντιδιαμετρικά από όλους τους παραπάνω πολυβινυλικούς πηλούς που αναλύσαμε. Η μελέτη πηλών που σκληραίνουν στον αέρα και που φαίνεται να έχουν απλούστατη σύνθεση, καθότι αποτελούνται από τρία μόνο στοιχεία και κυρίως από άνθρακα, μπορεί να υπάρξει το αντικείμενο μελλοντικής έρευνας. Εμπειρικά πρόκειται για ένα ιδιαίτερος ανθεκτικό υλικό μετά τη σκλήρυνση, σκληρό και αδιάβλητο από την υγρασία.⁴¹

⁴¹ Η συγγραφέας το έχει χρησιμοποιήσει για την τροποποίηση της λαβής ορειβατικών μπατόν, που έχουν υποστεί μηχανικές καταπονήσεις άνω των 1500 χλμ. βασίσματος με μηδενικές ορατές φθορές.

2.4.11. Milliput, εποξικός πηλός (δείγμα 7)



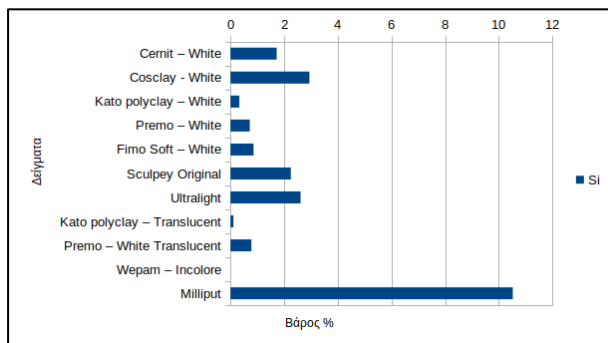
Εικόνα 39: Milliput, εποξικός πηλός (δείγμα # 7).

A: Εμπορική συσκευασία δείγματος (εμπρός/πίσω όψη). **B:** Τομή (SEM). **C:** Επιφάνεια (SEM). **E(σειρά):** Ημιοσοτική ανάλυση δείγματος (EDS).

Η ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) επί του δείγματος 2 (F στην εικόνα) έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία ήταν, σε σειρά συγκέντρωσης (Weight%), τα άνθρακας (C), οξυγόνο (O), χλώριο (Cl) και μαγνήσιο (Mg). Τα δευτερεύοντα στοιχεία ήταν τα αλουμίνιο (Al), σίδηρος (Fe), τιτάνιο (Ti) και ασβέστιο (Ca). Και σε αυτή την περίπτωση το παρόν δείγμα εποξικού πηλού μορφολογικά όσο και στοιχειακά διαφέρει αντιδιαμετρικά από όλους τους παραπάνω πολυβινυλικούς πηλούς που αναλύσαμε, με την εικόνα (SEM) να παρουσιάζει ιδιαίτερη ευκρίνεια. Η υψηλή συγκέντρωση πυριτίου καθώς και η παντελής παρουσία χλωρίου καθιστούν το υλικό, από στοιχειακής άποψης, εύκολα διαχωρίσιμο από τους άλλους συνθετικούς πηλούς. Μπορεί να αποτελέσει επίσης αντικείμενο μελλοντικής μελέτης, καθότι αντίστοιχα κυκλοφορούν στην αγορά ποικιλία εποξικών πηλών με διαφορετικές ιδιότητες και χρήσεις.

2.4. 12. Γενικά συμπεράσματα

1) Μέθοδος ταυτοποίησης πολυβινυλικών πηλών με ημιποσοτική ανάλυση



Γράφημα 1 - Ποσοστό Si στα δείγματα

Όλοι οι πολυβινυλικοί πηλοί σε ημιποσοτική ανάλυση EDS εμφάνισαν περιεκτικότητα χλωρίου σε αναλογία 15,36 – 23,26% και άνθρακα από 56,97 – 73,93%. Τα υψηλά ποσοστά χλωρίου καθιστούν σχετικά απλή την ταυτοποίηση του συνδεδεμένου πολυμερούς ως PVC ή άλλου πολυβινυλικού συμπολυμερούς.

2) Ταυτοποίηση ή διάκριση εποξικών συνθετικών πηλών

Η υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο (10,52%) καθιστά επίσης εύκολη την ταυτοποίηση του δείγματος 7 ως εποξικού πηλού. Αντίστοιχα το υψηλότερο ποσοστό πυριτίου που συναντήσαμε στους πολυβινυλικούς πηλούς είναι της τάξεως του 2,94% (γράφημα 1).

3) Ταυτοποίηση ή διάκριση συνθετικών πηλών που στεγνώνουν στον αέρα

Αντίστοιχα, εύκολη είναι η ταυτοποίηση του δείγματος 6 ως οργανικού, συνθετικού πηλού που στεγνώνει στον αέρα, δεδομένου ότι περιέχει μόνο τρία στοιχεία (άνθρακα, οξυγόνο και χλώριο), με το χλώριο σε συγκέντρωση μόλις 0,05%.

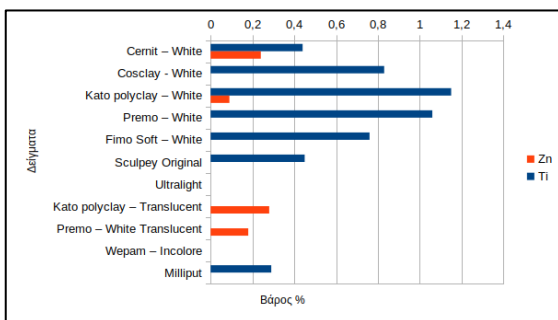
Ο πίνακας 25 παρουσιάζει συνολικά την ημιποσοτική ανάλυση όλων των δειγμάτων και τα στοιχεία που ανιχνεύονται.

Πίνακας 26: SEM/EDS

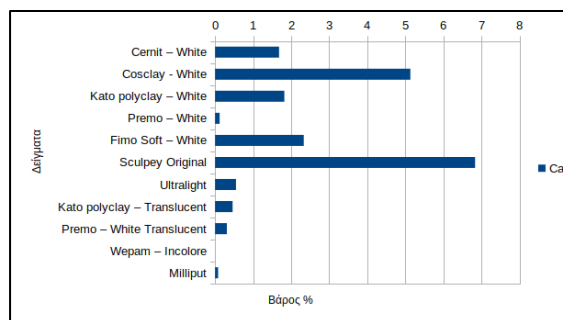
weight%	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Nd	Cu	Re
Δείγμα 1	66,31	11,17	0,33	0,74	0,06	1,72		0,08	16,96		1,68	0,44		0,24	0,27		
Δείγμα 2	53,07	19,5	0,13	1,12	0,21	2,94			17		5,13	0,83	0,08				
Δείγμα 3	73,93	8,4	0,34	0,38		0,78		0,15	15,36		0,31			0,18	0,17		
Δείγμα 4	72,5	7,27			0,14	0,33	0,1		16,37		1,82	1,15		0,09	0,23		
Δείγμα 5	73,25	7,65			0,16	0,11	0,17		17,92		0,46			0,28			-0,02
Δείγμα 6	59,06	40,89							0,05								
Δείγμα 7	58,55	23,08		5,97	0,85	10,52					0,08	0,29	0,66				
Δείγμα 8	64,37	9,63	0,29	0,29	0,1	0,72		0,09	23,26	0,07	0,12	1,06					
Δείγμα 9	74,14	9,08	0,15			0,86		0,09	12,58		2,33	0,76					
Δείγμα 10	56,97	17,41		0,18	0,26	2,25			15,65		6,83	0,45					
Δείγμα 11	65,5	11,34	0,28			2,61		0,07	19,3		0,55				0,35		

4) Ανίχνευση CaCO₃ ως πληρωτικού

Το ανθρακικό ασβέστιο με βάση τη βιβλιογραφία είναι το συνηθέστερο πληρωτικό πλαστικών από PVC. Ως πρόσθετο επίσης απαντάται ως θερμικός σταθεροποιητής σε ενώσεις που περιέχουν ψευδάργυρο, σε αυτή την περίπτωση όμως η περιεκτικότητα θα ήταν αισθητά μικρότερη. Προβαίνοντας σε μια βάσιμη εικασία ότι η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Ca αντιστοιχεί πλήρως ή σε μεγάλο τουλάχιστον ποσοστό στην περιεκτικότητά τους σε ανθρακικό ασβέστιο, μπορούμε να σχεδιάσουμε το παρακάτω γράφημα 2.



Γράφημα 3 – Ποσοστό Ca στα δείγματα



Γράφημα 2 – Ποσοστό Zn, Ti στα δείγματα

Σύμφωνα με το διάγραμμα, ο πηλός Sculpey original έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε CaCO₃ από τα δείγματα, που όπως αναλύθηκε στο 2.4.5. συνάδει με τα εμπειρικά δεδομένα. Αντίστοιχα την μικρότερη περιεκτικότητα πληρωτικού με βάση το διάγραμμα εμφανίζουν οι δύο διαφανείς πηλοί, που συνάδει με το αναμενόμενο αποτέλεσμα. Η διατήρηση της διαφάνειας εξαναγκάζει σε χρήση μικρότερου ποσοστού πληρωτικών. Τέλος το μικρό ποσοστό πληρωτικού στο premo white συνάδει με την εικασία ότι πρόκειται για δείγμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PVC, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

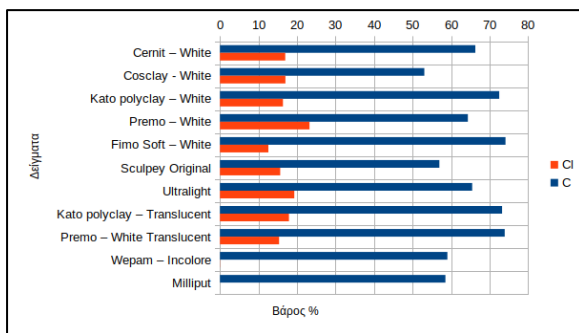
5) Ανίχνευση λευκού τιτανίου και λευκού ψευδαργύρου

Το γράφημα 1 περιγράφει την περιεκτικότητα των στοιχείων τιτάνιο και ψευδάργυρο στα δείγματα. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι λευκοί πηλοί (πλην του ultralight) φαίνεται να περιέχουν τη χρωστική, σε αντίθεση με τους διαφανείς πηλούς, στους οποίους δεν ανιχνεύεται. Οι διαφανείς πηλοί περιέχουν ωστόσο μεγαλύτερα ποσοστά ψευδαργύρου που μπορεί να οφείλεται σε παρουσία υψηλότερου ποσοστού θερμικών σταθεροποιητών για να εμποδίσουν το κιτρίνισμα.

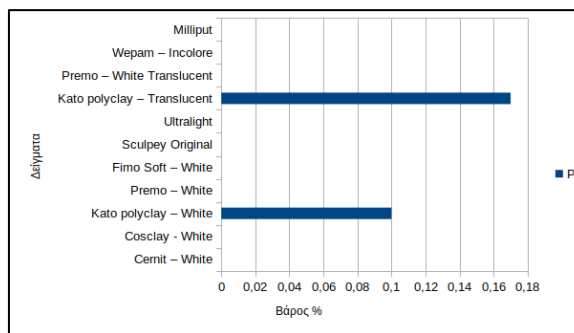
6) Ποσοστό PVC στα μείγματα

Λόγω της μεθόδου (ημιποσοτική ανάλυση) δεν καταγράφεται όλο την περιεκτικότητα σε άνθρακα των δειγμάτων. Ωστόσο, απουσία χλωριωμένου πλαστικοποιητή και καθότι δεν αναφέρεται πουθενά η χρήση CPVC σε πολυμερείς πηλού στη βιβλιογραφία, μπορούμε με σχετική ασφάλεια να υποθέσουμε ότι μεγαλύτερα ποσοστά χλωρίου αντιστοιχούν σε μεγαλύτερα ποσοστά PVC στο μείγμα. Με βάση το

γράφημα 3, το premo white μοιάζει να έχει το υψηλότερο ποσοστό PVC, εικασία που συνάδει με τη μορφολογική ανάλυση του δείγματος (βλ. 2.4.4.).



Γράφημα 4 – Ποσοστά Cl, C στα δείγματα



Γράφημα 5 – Ποσοστό P στα δείγματα

7) Χρήση φωσφόρου ως σταθεροποιητή

Φώσφορος ανιχνεύεται μόνο στους πηλούς της μάρκας kato polyclay (γράφημα 5). Χρησιμοποιείται ως δευτερεύων σταθεροποιητής θερμότητας, με βάση τη βιβλιογραφία (Pritchard, 1998).

Η έρευνα μπορεί στο μέλλον να εμβαθύνει ή να επεκτείνει τους στόχους της παρούσας εργασίας στους εξής άξονες:

1) Ιστορική έρευνα για την εξέλιξη της τέχνης του πολυμερούς πηλού

Δεδομένου της σχετικής νεότητας του υλικού και της έλλειψης γραπτών πηγών η έρευνα θα έπρεπε κατανάγκη να περιλαμβάνει συνεντεύξεις με τους εν ζωή πρωτοπόρους του υλικού, από καλλιτεχνικής, εφευρετικής και εμπορικής άποψης καθώς και δια αλληλογραφίας προσέγγιση φορέων (συλλογικών οργανισμών, μουσείων και οίκων δημοπρασιών) που εμπλέκονται ενεργά στη μετάδοση καλλιτεχνικών παραδόσεων της τέχνης του πολυμερούς πηλού.

2) Περαιτέρω μελέτη της σύστασης πολ. πηλών με αναλυτικές μεθόδους

Η παρούσα έρευνα περιέλαβε μόνο λευκούς και διαφανείς πηλούς, υπολείπεται η ανάλυση τόσο διαφορετικών χρωμάτων πηλών όσο και πηλών διαφορετικών εταιρειών. Μελλοντικές αναλυτικές έρευνες μπορούν να στοχεύουν στην ταυτοποίηση της ακριβούς σύνθεσης πολυμερών πηλών (τύπος PVC, πληρωτικά, χρωστικές, πλαστικοποιητές). Όσον αφορά στους πλαστικοποιητές το ζήτημα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθότι εμπεριέχονται ανησυχίες τοξικότητας, σε περίπτωση που οι κατασκευαστές δεν συμμορφώνονται πλήρως με την απαγόρευση φθαλικών ενώσεων. Η ακριβής μέθοδος ταυτοποίησης περιγράφεται στο κεφάλαιο 1.4.5. με χρήση φασματομετρίας μάζας GC/MS με τη μέθοδο EPA 3810 για δειγματοληψία του αερίου μετά την όπτηση και τη μέθοδο EPA 606 για το καλιμπράρισμα και την ανάλυση. Τα πρότυπα μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας δείγματα ενός εμπορικά αγορασμένου πιστοποιημένου προτύπου αναφοράς μικτών φθαλικών ενώσεων 160 mg/L (AcqMethod Phthalate Mix), με εύρος βαθμονόμησης 8-120 µg/L.

Η παρούσα έρευνα θα μπορούσε επίσης να επεκταθεί, σε ευρύτερα ζητήματα που αφορούν συντηρητές και καλλιτέχνες έργων τέχνης από PVC:

3) Μελέτη της μακροβιότητας έργων από πολυμερή πηλό ή γενικότερα πλαστικοποιημένο PVC

Ερωτήματα που θα έπρεπε να εξεταστούν βιβλιογραφικά και πειραματικά είναι: Ποια είναι η αναμενόμενη διάρκεια ζωής έργων από πολυμερή πηλό; Ποιοι παράγοντες (ενδογενείς και εξωγενείς) την επηρεάζουν και πώς θα μπορούσαν να βελτιωθούν;

4) Τεχνικές μορφοποίησης και η ταυτοποίησή τους

Όπως και σε κάθε άλλο υλικό, οποιαδήποτε επεμβατική συντήρηση πρέπει κατανάγκη να περιλαμβάνει την κατανόηση των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του έργου. Σε αυτά τα πλαίσια μια ξεχωριστή έρευνα θα αποτελούσε η παρουσίαση των κυριότερων τεχνικών πολ. πηλού, ιδιαίτερα της τεχνικής μιλεφιόρι και μοκούμε γκανέ.

5) Μέθοδοι επεμβατικής συντήρησης

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η συντήρηση πλαστικών περιορίζεται σήμερα στην ταυτοποίηση πολυμερών και σε μεθόδους προληπτικής συντήρησης. Μένει να εξεταστεί αν σε συγκεκριμένες περιπτώσεις αλλοιώσεων ή φθορών επεμβάσεις συντήρησης μπορούν να εφαρμοστούν με σεβασμό στο προς συντήρηση αντικείμενο.

Διευρύνοντας το αντικείμενο θα μπορούσαν αντίστοιχα να μελετηθούν άλλα σύγχρονα υλικά γλυπτικής καθώς και η αλληπίδρασή τους. Ο τομέας της συντήρησης πλαστικών και σύγχρονων έργων τέχνης είναι ταχύτατα ανελλισόμενος, αποτελεί και θα αποτελέσει πρόσφορο έδαφος για έρευνα στο εγγύς μέλλον.

Βιβλία

- Althöfer, H. (Ed.). (1977). *Restaurierung moderner Kunst: das Düsseldorfer Symposion*. Stadtverwaltung.
- Ashcroft, P. B., & Haunani, L. (1996). *Artists at Work: Polymer Clay Comes of Age*. Flower Valley Press.
- Bigham, J. (1999). *The 60s: The Plastic Age (20th Century Design)*. Oxford.
- Brydson, H. (2016). *Plastic materials*. Amsterdam: Butterworth - Heinemann.
- Carraher, C. (2013). *Introduction to polymer chemistry, 3rd ed.* Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- Carren, R. A., Pepich, B., & Vigna, L. (2011). *Terra Nova: Polymer Art at the Crossroads*. Racine Art Museum.
- Chaudhery, M. (2018). *In Micro and Nano Technologies, Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Στο <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00005-5> (σσ. 74-126). Elsevier.
- Clemmer, G. S. (1997). *American miner's carbide lamps: a collector's guide to american carbide mine lighting*. Tuscon: Westernlore Press.
- Downton, P. (2012). *Polyvinyl Chloride (PVC) - Its Use in Construction*. Environment Design Guide, 1–8. <http://www.jstor.org/stable/26151905>
- G., W. (2020). *PVC formulary*. CHEM TEC Publishing, CANAD.
- Gelatt R. (1977), *The Fabulous Phonograph*, MacMillan Publishing Company, Νέα Υόρκη, ΗΠΑ
- Gelder, J. (2002). *POLYVINYL CHLORIDE – MANUFACTURE*. Environment Design Guide, 1–7. <http://www.jstor.org/stable/26148089>
- Guo, Q. ed.(2012). *Thermosets: Structure, properties and applications*. Woodhead Publishing in Materials, Cambridge United Kingdom: Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857097637>
- Meikle, J. L. (1995). *American plastic: a cultural history*. Rutgers University Press.
- Morgan, J. M. (1991). *Conservation of Plastics: An introduction to their history, manufacture, deterioration, identification and care*.
- Nass, L. & Heiberger, C.A. (1986). *Encyclopedia of PVC: Resin Manufacture and Properties, Vol. 1*, CRC Press.
- Odian, G. (2019). *Principles of polymerization*. JOHN WILEY & Sons.
- Pritchard, G. (1998). *Plastics Additives, An A-Z reference*. London: Chapman & Hall.
- Rapra Technology Limited, & Stuart, P. (2005). *Practical guide to polyvinyl chloride*. Shropshire: Shrewsbury.
- Schiller, M. (2022). *PVC additives : performance, chemistry, developments, and sustainability*. Munich: Hanser Publication.
- Shashoua, Y. (2020). *Conservation of plastics*. Oxford: London Routledge.
- Shrivastava, A. (2018). *Introduction to plastics engineering*. Oxford: Cambridge, MA : William Andrew.
- Slivka, R. (1978). *Peter Voulkos: A Dialogue with Clay*. New York Graphic Society. American Crafts Council, New York.
- Slivka, R. & Tsujimoto K. (1995). *The Art of Peter Voulkos*, Kodansha International in collaboration with The Oakland Museum, Oakland, California.
- Stahl, W. L. (1981). *History of Vinyl Chloride*. Ανάκτηση από Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry: <http://dx.doi.org/10.1080/00222338108066464>
- Titow, W. V. (1999). *PVC Plastics : Properties, Processing, and Applications*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Waentig, F. (2008). *Plastics in art: a study from the conservation point of view*. Petersberg: Michael Imhof.
- Warson, H. (2001). *Fundamentals of Polymer Chemistry*. App.Synth.Resin Latices, σσ. 1-48.
- Wypych, G. (2020). *PVC degradation and stabilization*.
- Wypych, G. (2020). *PVC Formulary*. CHEM TEC.

- Baker, M. T., & McManus, E. (1993). Spacesuits: NASA's Dream-Conservator's Nightmare. In Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. In *proceedings of a Conference: Symposium '91-Saving the Twentieth Century*, Ottawa, Canada. IIC-Canadian Group
- Beerkens, L. (1999). Wounds from the Time of Production. In: *Hummelen, Ijsbrand and Sille, Dionnel Modern Art: Who cares?* Amsterdam, 119-123
- Bell, J. Palmer, K. Smith, A. Cannon, A. McCarthy, G. Ne, I P. (2019). The PolyMuse Online Heritage Resource Manager (OHRM): An australia-wide polymer database for the museum industry. In: *American Institution for conservation meeting*, New England; 2019.
- Bergens, L. (2002) Plastics in Modern Art. In: *Plastics in Art*, eds. van Oosten T, Shashoua and Waenitig F. Siegel, Munich, 7-17.
- Bertrand, L., Alban, F., & Graham, M. (2012). Preservation of plastic artefacts in museum collections. *CTHS*, Paris, 109-137.
- Blank, S. (1990). An introduction to plastics and rubbers in collections. *Studies in conservation*, 35(2), 53-63.
- Blank, S. (1988). Practical answers to plastic problems. In *Modern Organic Materials, Conference Preprints* (pp. 115-122). Scottish Society for Conservation and Restoration (SSCR).
- Blank, S. D. (1988). Rubber in museums: a conservation problem. *AICCM Bulletin*, 14(3-4), 53-93.
- Blount, B. C., Silva, M. J., Caudill, S. P., Needham, L. L., Pirkle, J. L., Sampson, E. J., Lucier, G. Jackson, R. & Brock, J. W. (2000). Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. *Environmental health perspectives*, 108(10), 979-982.
- Borgmann, W., & Hunold, G. A. (1951). Ortho-Tricresylphosphate in Soft Igelit. Percutaneous Toxic Action. *Zeitschrift fur Hygiene und Infektionskrankheiten*, 133(1), 26-44.
- Borrelli, F. E., de la Cruz, P. L., & Paradis, R. A. (2005). Residual vinyl chloride levels in US PVC resins and products: Historical perspective and update. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 11(2), 65-69.
- Brock, J. W., Caudill, S. P., Silva, M. J., Needham, L. L., & Hilborn, E. D. (2002). Phthalate monoesters levels in the urine of young children. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68(3), 309-314.
- Braun, D. (2004). Poly (vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(3), 578-586.
- Chaudhery, M. (2018). In *Micro and Nano Technologies, Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Στο <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00005-5> (σσ. 74-126). Elsevier.
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M., & Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), 2081-2096.
- Chiazze, L., & Ference, L. D. (1981). Mortality among PVC-Fabricating Employees. *Environmental Health Perspectives*, 41, 137-143. <https://doi.org/10.2307/3429307>
- Chiazze, L., Nichols, W. E., & Wong, O. (1977). Mortality Among Employees of PVC Fabricators. *Journal of Occupational Medicine*, 19(9), 623-628. <http://www.jstor.org/stable/45002777>
- Coxon, H. C. (1993). Practical pitfalls in the identification of plastics. In Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. *Proceedings of a Conference*, (1991), Ottawa (pp. 395-409). Canadian Conservation Institute.
- Darvishi, R., Esfahany, M. N., & Bagheri, R. (2015). S-PVC grain morphology: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(44), 10953-10963.
- DeDominicis, J.A. (2011). Polymerclay: A Modern Medium Comes of Age. *Ornament Magazine*, Vol. 34, No4, pp. 38 – 45
- Fischer, H. (1978). "The Art of Peter Voulkos", ARTFORUM, November 1978, pp. 41 – 47.
- Gray Jr, L. E., Ostby, J., Furr, J., Price, M., Veeramachaneni, D. R., & Parks, L. (2000). Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP, and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. *Toxicological Sciences*, 58(2), 350-365.

- Gandossi, L., & Von Estorff, U. (2013). An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production. *Eur. Commisison Jt. Res. Cent. Tech. Reports*, 26347.
- Gao, Y., Neal, L., Ding, D., Wu, W., Baroi, C., Gaffney, A. M., & Li, F. (2019). Recent advances in intensified ethylene production—a review. *ACS Catalysis*, 9(9), 8592-8621.
- Hileman B. (2005). EU Bans Three Phthalates From Toys, Restricts Three More. *Chemical & Engineering News*. 83. 11. 10.1021/cen-v083n028.p011a.
- Ilčíková, M., Mrlík, M., & Mosnáček, J. (2015). Thermoplastic Elastomers with Photo-actuating Properties. In (Ed.), *Thermoplastic Elastomers - Synthesis and Applications. IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/60945>
- Keneghan, B. (2018). Identification of plastics in cultural heritage collections by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Analytical Methods*, 10(7), 687-689.
- Klisińska-Kopacz, A., Łydzba-Kopczyńska, B., Czarnecka, M., Koźlecki, T., del Hoyo Méendez, J., Mendys, A., ... & Frączek, P. (2019). Raman spectroscopy as a powerful technique for the identification of polymers used in cast sculptures from museum collections. *Journal of Raman spectroscopy*, 50(2), 213-221.
- Kohn, M. C., Parham, F., Masten, S. A., Portier, C. J., Shelby, M. D., Brock, J. W., & Needham, L. L. (2000). Human exposure estimates for phthalates. *Environmental Health Perspectives*, 108(10), A440-A442.
- Lagana, A., & Keneghan, B. (2012). Which plastics are in my collection? The need for a plastic reference sample collection (SamCo). *Preserv. Plast. artefacts museum Collect.*, Comite des travaux historiques et scientifiques, 37e42.
- Lang, S. (1999). Casein Plastic: History, Chemistry and Manufacture. In *Rogers, Dominique A.: Modern Materials - Modern Problems*. London. 7-12.
- Lattuati-Derieux, A., Egasse, C., Thao-Heu, S., Balcar, N., Barabant, G., & Lavédrine, B. (2013). What do plastics emit? HS-SPME-GC/MS analyses of new standard plastics and plastic objects in museum collections. *Journal of cultural heritage*, 14(3), 238-247.
- Maas R.P., Patch S.C. and Pandolfo T.J. (2004). Inhalation and ingestion of phthalate compounds from use of synthetic modeling clays. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 73(2), pp.227-234.
- Mahatmanti, F. W., Rahayu, E. F., Qoyyima, D., & Ningrum, A. N. K. (2021). Recovery of high purity sodium chloride from seawater bittern by precipitation-evaporation method. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1918, No. 3, p. 032023, IOP Publishing.
- Mastrangelo, G., Fedeli, U., Fadda, E., Milan, G., Turato, A., & Pavanello, S. (2003). Lung Cancer Risk in Workers Exposed to Poly(Vinyl Chloride) Dust: A Nested Case-Referent Study. *Occupational and Environmental Medicine*, 60(6), 423–428. <http://www.jstor.org/stable/27731972>
- Mertens, H. (1948). Zur Klinik Der Triorthokresylphosphatvergiftung Und Ihrer Zusammenhänge Mit Igelit. In *Klinische Wochenschrift* (Vol. 26, No. 5-6, Pp. 95-95). 233 Spring St, New York, Ny 10013 Usa: Springer.
- Morales, C., & Egsgaard, H. (2010). Caso de Estudio: Limpieza de una muñeca antigua de PVC con signos de degradación. In *Conservación de arte contemporáneo: 11ª jornada, febrero 2010* (pp. 83-92). Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía.
- Moussallem, I., Jörissen, J., Kunz, U., Pinnow, S., & Turek, T. (2008). Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(9), 1177-1194.
- Muñoz, C. M., Egsgaard, H., Landaluz, J. S., & Dietz, C. (2014). A model approach for finding cleaning solutions for plasticized poly (vinyl chloride) surfaces of collections objects. *Journal of the American Institute for Conservation*, 53(4), 236-251.
- Nicholson, J. W. (2017). *The chemistry of polymers*. London: Royal Society of Chemistry.
- Obrda, K. (1952). Possibility of tricresylphosphate poisoning in production and treatment of igelit. *Pracovní lékařství*, 4(2), 164-165.

- Pereira, A., Candeias, A., Cardoso, A., Rodrigues, D., Vandenabeele, P., & Caldeira, A. T. (2016). Non-invasive methodology for the identification of plastic pieces in museum environment—a novel approach. *Microchemical Journal*, 124, 846-855.
- Picollo, M., Bartolozzi, G., Cucci, C., Galeotti, M., Marchiafava, V., & Pizzo, B. (2014). Comparative study of Fourier transform infrared spectroscopy in transmission, attenuated total reflection, and total reflection modes for the analysis of plastics in the cultural heritage field. *Applied spectroscopy*, 68(4), 389-396.
- Saeki, Y., & Emura, T. (2002). Technical progresses for PVC production. *Progress in polymer science*, 27(10), 2055-2131.
- Samal, A., Honovar, J., White, C. R., & Patel, R. P. (2010). Potential for chlorine gas-induced injury in the extrapulmonary vasculature. In *Proceedings of the American Thoracic Society*, 7(4), 290-293.
- Schoenberger, H. (1990). The World Chlor-Alkali Industry Past—Present—Future. In: *Prout, N.M., Moorhouse, J.S. (eds) Modern Chlor-Alkali Technology*. Springer, Dordrecht.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-1137-6_1
- Semon, W. L., & Stahl, G. A. (1981, doi:10.1080/00222338108066464). History of Vinyl Chloride Polymers. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 15(6), 1263-1278.
- Smith, R. (1978). Peter Voulkos, 78, A Master of Expressive Ceramics, Dies, New York Times, Feb. 21, 2002, p. B9.
- Stahl, W. L. (1981). *History of Vinyl Chloride*. Ανάκτηση από *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry*: <http://dx.doi.org/10.1080/00222338108066464>
- Staudinger, H. (1920). "Über Polymerisation". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53 (6): 1073–1085.
doi:10.1002/cber.19200530627
- Stopford W., Turner J., Cappellini D. (2003), Determination of the Magnitude of Clay to Skin and Skin to Mouth Transfer of Phthalates Associated with the Use of Polymer Clays.
- Squadrito, G. L., Postlethwait, E. M., & Matalon, S. (2010). Elucidating mechanisms of chlorine toxicity: reaction kinetics, thermodynamics, and physiological implications. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 299(3), L289-L300.
- Symanski. (1951). Verschiedentlich Wird In Der Öffentlichkeit Auf Die Schädigungsmöglichkeiten Durch Igelit Und Andere Kunststoffe (Trinkgläser, Brotdosen Usw) Hingewiesen-wie Steht Es Hier Mit Der Tatsächlichen Gewerbehygienischen Beurteilung. *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 76(49), 1571-1572.
- Van Oosten T, Learner T. (2012). Identification and characterization of plastic artefacts: Which plastics are in my collection? The need for a plastic reference sample collection (SamCo). In: *Lavédrine B, Fournier A, Martin G, editors. Preservation of Plastic ARTefacts in museum collections*. Paris: Comit. Des Travaux Historiques Et Scientifiques;p. 37–42.
- Winek, C. L., Shingleton, D. P., & Shanor, S. P. (1978). Ethylene and diethylene glycol toxicity. *Clinical Toxicology*, 13(2), 297-324.

- ACEO 2017, America's Children and the Environment, Washington D.C., ΗΠΑ, πρόσβαση 11 Φεβρουαρίου 2022, <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/>>
- ACMI α. 2022, The Art And Creative Materials Institute, ΗΠΑ, πρόσβαση 23 Απριλίου 2022, <<https://acmiart.org/productlist?page=2>>
- ACMI β. 2022., The Art & Creative Materials Institute Inc., πρόσβαση 11 Μαρτίου 2022, <<https://acmiart.org/>>
- Anderson J.S. 2001, Jon Stuart Anderson, πρόσβαση 31 Ιανουαρίου 2022, <<https://fimocreations.com/pages/jon-stuart-anderson>>
- Anderson J.S. 2022, Jon Stuart Anderson, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<https://www.jonstuartanderson.com/bio>>
- Bishoff B., Syron J.M. 2021, Syron Bonnie Bishoff, πρόσβαση 30 Νοεμβρίου 2021, <<http://www.syronbishoff.com/about>>
- Bishoff B., Syron J.M. 2022, Syron Bonnie Bishoff, πρόσβαση 10 Ιανουαρίου 2022, <<http://www.syronbishoff.com/sculptural-objects-functional-art>>
- Bishoff B., Syron J.M. 2022, Syron Bonnie Bishoff, πρόσβαση 10 Ιανουαρίου 2022, <<http://www.syronbishoff.com/jewelry>>
- Bray S. 2019, Craft Industry Alliance, πρόσβαση 22 Μαΐου 2021, <<https://craftindustryalliance.org/polymer-clay-the-chameleon-of-the-craft-world/>>
- CE-Kennzeichnung 2010, από Wikipedia.org, πρόσβαση 11 Μαρτίου 2022, <<https://de.wikipedia.org/wiki/CE-Kennzeichnung>>
- Cernit 2022, The Clay & Paint Factory, Βέλγιο, πρόσβαση 22 Απριλίου 2022, <<https://www.clay-and-paint.com/en/8-cernit>>
- Clay & Paint Factory 2020, The Clay & Paint Factory, Βέλγιο, πρόσβαση 23 Απριλίου 2022, <<https://www.clay-and-paint.com/fr/15-gammes-cernit>>
- Clay & Paint Factory 2020, The Clay & Paint Factory, Βέλγιο, πρόσβαση 23 Απριλίου 2022, <https://www.clay-and-paint.com/en/number-one/10-pate-polymere-cernit.html#/31-conditionnement_kg-56_g/34-colour-045_champagne>
- Courington J. 2021, Sculpey, Polyform Products Company, ΗΠΑ, πρόσβαση 30 Μαρτίου 2022, <<https://www.sculpey.com/create/blog/the-history-of-polymer-clay>>
- CPSC 2008, Consumer Product Safety Commission of U.S.A., πρόσβαση 8 Νοεμβρίου 2021 <https://www.cpsc.gov/s3fs-public/pdfs/blk_pdf_cpasia.pdf>
- CPSC 2019, Consumer Product Safety Commission of U.S.A., πρόσβαση 28 Οκτωβρίου 2021, <<https://www.cpsc.gov/Business--Manufacturing/Business-Education/Business-Guidance/Phthalates-Information>>
- CPSIA 2008, Consumer Product Safety Commission of U.S.A., πρόσβαση 29 Οκτωβρίου 2021, <<https://www.cpsc.gov/Regulations-Laws--Standards/Statutes/The-Consumer-Product-Safety-Improvement-Act>>
- Dever J.L. 2022, Jeffrey Lloyd Dever, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<http://jeffreylloyddever.com/>>
- Dever J.L. 2022, Jeffrey Lloyd Dever, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<http://jeffreylloyddever.com/other-works/>>
- Dittmar M. 2016, LivingDesign.info, πρόσβαση 21 Νοεμβρίου 2021, <<https://livingdesign.info/tag/corporatepig/>>
- Dittmar M. 2017, Meredith Dittmar, Sothebys auctions, πρόσβαση 28 Ιουλίου 2021, <<https://www.sothebys.com/en/buy/auction/2021/boundless-space-the-possibilities-of-burning-man/meredith-dittmar>>
- Dustin K. 2022, Kathleen Dustin, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<https://kathleendustin.com/>>
- Dustin K. 2022, Kathleen Dustin, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<https://kathleendustin.com/gallery/layered-fragments-series/>>
- Dustin K. 2022, Kathleen Dustin, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<https://kathleendustin.com/gallery/silk-road-series/>>

Dustin K. 2022, Kathleen Dustin, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<https://kathleendustin.com/pastwork/images/500px/BloomingArtichokeSculptureContainer500.jpg>>

Eurochlor 2018, Eurochlor sector of Cefic, EU Transparency Register N° 64879142323-90, πρόσβαση 20 Ιανουαρίου 2022, <<https://www.eurochlor.org/news/is-there-a-chlorine-industry-in-europe/>>

Eurochlor 2020, Eurochlor sector of Cefic, EU Transparency Register N° 64879142323-90, πρόσβαση 20 Ιανουαρίου 2022, <https://www.chlorineindustryreview.com/wp-content/uploads/2020/09/Industry-Review-2019_2020.pdf>

Eusalt 2021, Eusalt European Salt Producers Association, Βρυξέλες, Βέλγιο, πρόσβαση 10 Οκτωβρίου 2021, πρόσβαση 22 Ιανουαρίου 2022 <<https://eusalt.com/about-salt/salt-production/solution-mined-salt/>>

Fanning D. 2003, The Art & Creative Materials Institute, πρόσβαση 29 Οκτωβρίου 2021, <<http://acmiart.org/files/ACMI-Additional-Response-to-Polymer-Clays-Publicity.pdf>>

Favecrafts magazine 2011, Prime Publishing LLC, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://www.favecrafts.com/index.php/hct/About-Marie-Segal>>

Fimo 2010, από Wikipedia.org, πρόσβαση 11 Μαρτίου 2022, <<https://de.wikipedia.org/wiki/Fimo>>

FIMO 2019, Staedler Mars GmbH & Co., Γερμανία, πρόσβαση 6 Αυγούστου 2021, <<https://www.staedtler.com/nnnnnus/en/inspirations/for-fimo-polymer-clay-users/50-years-of-fimo/>>

Finck L.B. 1975, Eberhard Faber, Γερμανία, από Google Patents, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://patents.google.com/patent/DE2515757C3/en>>

Freese Y., Reutter I., Schnorrer H. 2013, JS Staedler GmbH and Co, από Google Patents, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://patents.google.com/patent/WO2007065675A1/en>>

Ford S., Forlano D. 2018, FordForlano Collaboration, πρόσβαση 30 Ιουλίου 2021, <<https://fordforlano.com/about/>>

Ford S., Forlano D. 2018, Ford Forlano Collaboration, πρόσβαση 30 Ιουλίου 2021, <<https://fordforlano.com/gallery/>>

Garie International 2008, Garie Sim, πρόσβαση 11 Μαρτίου 2022, <https://www.garieinternational.com.sg/clay/shop/fimo_new_formula.htm>

Gozonar A. 2021, Alev Gozonar, Christie's Auctions, πρόσβαση 30 Ιανουαρίου 2022, <<https://www.christies.com/lot/lot-alev-gozonar-untitled-5362253/>>

Gozonar A. 2012, Alev Gozona, πρόσβαση 20 Ιουνίου 2021, <<http://www.alevgozonar.com/TR/Basin>>

Hicks A. 2018, 1stDibs.com, πρόσβαση 11 Σεπτεμβρίου 2021, <https://www.1stdibs.com/furniture/decorative-objects/sculptures/abstract-sculptures/ravello-totem-sculpture-clay-resin-wood-ashley-hicks-2018/id-f_14721512/>

Hicks A. 2018, ArtOrigo Kft., πρόσβαση 11 Νοεμβρίου 2021, <https://artorigo.com/ao_products/6202/m/decorative-objects-objects-21st-century-and-contemporary-21st-century-ashley-hicks-r-&-company-31171.jpg>

Hicks A. 2019, Ashley Hicks, πρόσβαση 12 Ιανουαρίου 2022, <<https://www.ashleyhicks.com/about>>

Hicks A. 2020, Ashley Hicks, από Instagram, πρόσβαση 12 Ιανουαρίου 2022, <https://www.instagram.com/p/BSG_2A5gpq5/>

Hicks A. 2021, Ashley Hicks, από Instagram, πρόσβαση 12 Ιανουαρίου 2022, <<https://www.instagram.com/p/BLrCD1MgUmR/>>

Hicks A. 2022, Ashley Hicks, από Instagram, πρόσβαση 12 Ιανουαρίου 2022, <<https://www.instagram.com/p/xY8olxjV69/>>

Igelit 2018, από Wikipedia.org, πρόσβαση 20 Αυγούστου 2021, <<https://de.wikipedia.org/wiki/Igelit>>

IPCA 2009, International Polymer Clay Association, πρόσβαση 23 Φεβρουαρίου 2020, <<https://www.theipca.org/>>

Kruse K. 2016, Käthe Kruse, Γερμανία, πρόσβαση 6 Αυγούστου 2021, <<https://www.kaethe-kruse.de/en/>>

Liberation 2009, Agence France-Presse, Γαλλία, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2021, <https://www.liberation.fr/futurs/2009/02/02/le-pere-des-playmobil-est-mort_307102/>

Lietz C. 2008, The Polymerclay Tutor, πρόσβαση 29 Οκτωβρίου 2021, <<https://www.beadsandbeading.com/blog/phthalate-free-premo-polymer-clay/86/>>

Masselo M. 2018, Apartment Therapy Media, πρόσβαση 11 Νοεμβρίου 2021, <<https://www.apartmenttherapy.com/stacking-design-trend-258988> >

Moses M. 2011, American Craft Magazine, πρόσβαση 10 Μαρτίου 2021, <<https://www.craftcouncil.org/magazine/article/how-polymer-hit-big-time>>

NLM 2022, National Library of Medicine, Chlorine Gas Toxicity, πρόσβαση 23 Ιουνίου 2022, <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK537213/>>

NPCG 1999, The National Polymer Clay Guild, από waybackmachine, πρόσβαση πρόσβαση 10 Μαρτίου 2021, <<https://web.archive.org/web/19990202182139/http://www.npcg.org/home.htm>>

NPCG 2006, The National Polymer Clay Guild, από waybackmachine, πρόσβαση πρόσβαση 10 Μαρτίου 2021, <<https://web.archive.org/web/20060116003349/http://www.npcg.org/>>

NPO 2022, Nobel Prize Outreach, πρόσβαση 17 Μαΐου 2022 <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/facts/>>

Öko-Test 2022, Kerstin Scheidecker, Γερμανία, πρόσβαση 11 Μαρτίου 2022, <<http://www.oekotest.de/>>

Polymer Art Archive 2007, Elise Winters, πρόσβαση 23 Φεβρουαρίου 2020, <<https://polymerartarchive.com/>>

Racine Art Museum 2014, Polymer Art Archive, πρόσβαση 26 Φεβρουαρίου 2020, <<https://polymerartarchive.com/research/oral-history/>>

RWLF 2009, Summit Memory, Robert W. Little Foundation, πρόσβαση 10 Απριλίου 2022, <<https://www.summitmemory.org/digital/collection/rubber/search/searchterm/waldo>>

Sanchez J., Polido F. 2003, Polyform Products Co , από Google Patents, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://patents.google.com/patent/US20050113471A1/en>>

Scheme, E. E. T. 2010, The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage. Brussels: Euro Chlor. πρόσβαση 20 Ιουνίου 2022, <http://www.eurochlor.org/media/9385/3-2-the_european_chloralkali_industry_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf>

Schneider D., Hergegen S., Belzner M. 2020, από Google Patents, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://patents.google.com/patent/WO2021223908A1/en>>

Schnorrer H. 1979, JS Firma, JS Staedtler GmbH and Co KG , από Google Patents, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://patents.google.com/patent/US4336071A/en>>

Scuple 2022, Polyform Products Company, ΗΠΑ, πρόσβαση 30 Μαρτίου 2022, <<https://www.sculpey.com/easyfaq>>

Severs T.S., Lebanon M., Frechling A.C, Park A. 1975, Union Carbide Corp , από Google Patents, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://patents.google.com/patent/US2753314A/en>>

Tinapple C. 2009 α, Polymer Clay Daily, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://polymerclaydaily.com/2009/08/11/conversation-with-judith-skinner/>>

Tinapple C. 2009 β, από Youtube, πρόσβαση 23 Μαρτίου 2020, <<https://www.youtube.com/watch?v=23-3T0x6z0k>>

USA Patent Office (1962), Official Gazette of the United States Patent Office vol 774, U.S. Government Printing Office, Washington, ΗΠΑ, σελ.69, 79, 117

USGIO 2011, U.S. Government Information Organization, πρόσβαση 8 Νοεμβρίου 2021, <<https://www.govinfo.gov/content/pkg/PLAW-112publ28/pdf/PLAW-112publ28.pdf>>

USGIO 2016, U.S. Government Information Organization, πρόσβαση 4 Νοεμβρίου 2021, <<https://www.govinfo.gov/content/pkg/USCODE-2016-title15/pdf/USCODE-2016-title15-chap47-sec2057c.pdf>>

USGIO 2017, U.S. Government Information Organization, πρόσβαση 2 Νοεμβρίου 2021, <<https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2017-10-27/pdf/2017-23267.pdf>>

Vereinigete Staaten 2010, από Wikipedia.org, πρόσβαση 11 Μαρτίου 2022, <https://de.wikipedia.org/wiki/Vereinigete_Staaten>

VinylPlus 2021, Vimeo.org, Βρυξέλες, Βέλγιο, πρόσβαση 17 Φεβρουαρίου 2022, <<https://vimeo.com/145974516>>

- Voulikos P. 2010, από Wikipedia.org, πρόσβαση 23 Μαΐου 2021, <https://en.wikipedia.org/wiki/Peter_Voulikos>
- Voulikos P. 2019, via waybackmachine, πρόσβαση 22 Μαρτίου 2021, <<https://web.archive.org/web/20190322172356/https://www.pcpolyzine.com/2000december/pier.html>>
- VinylPlus 2021, VinylPlus European PVC industry's commitment to sustainable development, Βρυξέλες, Βέλγιο, πρόσβαση 7 Δεκεμβρίου 2021, <<http://www.vinylplus.eu>>
- VPIRG 2002, U.S. Public Interest Research Group, ΗΠΑ, πρόσβαση 29 Οκτωβρίου 2021, <<https://uspig.org/reports/usp/hidden-hazards>>
- VPIRG 2021, U.S. Public Interest Research Group, ΗΠΑ, από waybackmachine, πρόσβαση 29 Οκτωβρίου 2021, <<https://web.archive.org/web/20121215212318/http://www.mindfully.org/Plastic/Plasticizers/Polymer-Clays-Hazard-VPIRGJul02.htm>>
- Williams T. 2011, Hobbysite organization, Γερμανία, πρόσβαση 30 Σεπτεμβρίου 2021, <<http://fimo-dreams.hobbysite.info/history.html>>
- Woodward D.F. 2000, Polymer Clay Polyazine, από waybackmachine, πρόσβαση 22 Μαρτίου 2020, <<https://web.archive.org/web/20190322172808/https://www.pcpolyzine.com/2000december/artist.html>>
- Wunderlich L., Schneider D., Belzner M 2022, Staedtler Mars, από Google Patents, πρόσβαση 3 Μαΐου 2022, <<https://patents.google.com/patent/US20220017735A1/en>>

Εικόνες

Εικόνα 1: Χρήσεις του χλωρίου στην Ευρώπη το 2019. Από τους 9414 κιλτοτόνους,	30
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής VCM από ακετυλένιο ή αιθυλένιο και χλώριο (Σιμιγδαλά 2022)	33
Εικ. 4: Μετατροπή του VCM (μονομερές)	34
Εικόνα 5: Εικόνες SEM από PVC πολυμερισμένο σε εναιώρημα. Στο Wyrnych, G. (2020). <i>PVC Formulary</i> . CHEM TEC, σελ. 23, δημοσίευση με άδεια από Elsevier	36
Εικόνα 6: Μικροδομή PVC πολυμερισμένου σε μικροεναιώρημα (SEM). Στο Wyrnych, G. (2020). <i>PVC Formulary</i> . CHEM TEC, σελ. 24, δημοσίευση με άδεια από Elsevier	38
Εικόνα 7: Μικροδομή PVC μάζας. Στο Wyrnych, G. (2020). <i>PVC Formulary</i> . CHEM TEC, σελ. 25, δημοσίευση με άδεια από Elsevier	40
Εικόνα 8: Σφαιρική μικροδομή PVC πολυμερισμένου σε γαλάκτωμα (SEM)	41
Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της πλήρους αλυσίδας παραγωγής ενός πολυμερούς πηλού (Σιμιγδαλά 2022)	52
Εικόνα 9: Τοτέμ του Ashley Hicks. Πηγή: (Hicks 2018 β)	53
Εικόνα 10: Τοτέμ του Ashley Hicks. Πηγή: (Masselo 2018)	53
Εικόνα 12: Έργο της B. Bishoff (Bishoff 2022 α).	54
Εικόνα 12: Περιδέραιο των B. Bishoff, J.M. Syron (Bishoff 2022 β)	54
Εικόνα 13: Έπιπλο των B. Bishoff, J.M. Syron (Bishoff 2022 α)	54
Εικόνα 14: Καρφίτσα της Kathleen Dustin (Dustin 2022 β)	55
Εικόνα 16: Βραδινές τσάντες της Kathleen Dustin (Dustin 2022 γ).	55
Εικόνα 15: Δοχείο της Kathleen Dustin (Dustin 2022 δ)	55
Εικόνα 18: Δείγματα έργων του Jon Stuart Anderson (Anderson 2021)	56
Εικόνα 19: Επιτοίχια εγκατάσταση του Jeffrey Lloyd Dever (Dever 2022 β).	56
Εικόνα 19: Ανάγλυφος πίνακας της Alev Gozonar (Gozonar 2012).	57
Εικόνα 20: Ολόγλυφοι πίνακες της Meredith Dittmar (Dittmar 2016).	57
Εικόνα 22: Κόσμημα των Ford and Forlano (Ford et al. 2018 β)	58

Εικόνα 23 - Έλεγχος σε νερό υπό βρασμό.....	97
Εικόνα 24 – Έλεγχος με αισθητήρες να ακουμπούν σε κοντινά σημεία στο χέρι.	97
Εικόνα 25 – Πειραματική διάταξη, το δοκίμιο αριστερά εκτεθειμένο, το δεξιά εντός δοχείου από αλουμινόχαρτο.	97
Εικόνα 26:Αριστερά δοκίμιο κατο polyclay πολυμερισμένο στους 200°C και δεξιά στους 180°C (δοκίμια καλιμπραρίσματος φούρνου).....	97
Εικόνα 27: Εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν.....	97
Εικόνα 28: Άνοιγμα πακέτου.....	97
Εικόνα 29: Κόψιμο εύπλαστης μάζας με λεπίδα και μορφοποίηση με γάντια.	97
Εικόνα 30. Πολυβινυλικός πηλός Cernit White, δείγμα #1.....	99
Εικόνα 31. Πολυβινυλικός πηλός Cosclay, δείγμα #2.	100
Εικόνα 32: Πολυβινυλικός πηλός κατο polyclay white, δείγμα #4.	101
Εικόνα 33: Πολυβινυλικός πηλός sculpey premo white, δείγμα #8.	102
Εικόνα 34: Πολυβινυλικός πηλός sculpey original white, δείγμα #10.	103
Εικόνα 35: Πολυβινυλικός πηλός Fimo soft white, δείγμα #9.	104
Εικόνα 36: Πολυβινυλικός πηλός Sculpey Ultralight, δείγμα #11.....	105
Εικόνα 37: Πολυβινυλικός πηλός premo white translucent, δείγμα #3.	106
Εικόνα 38: Πολυβινυλικός πηλός Kato polyclay translucent, δείγμα #5.	107
Εικόνα 39: πηλός που σκληραίνει στον αέρα διαφανής Wepam incolore, δείγμα #6.	108
Εικόνα 40: Milliput, εποξικός πηλός (δείγμα # 7).	109

Πίνακες

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση κοινών πολυμερών με βάση τη μέθοδο πολυμερισμού (συμπύκνωση ή προσθήκη) και τη θερμική συμπεριφορά τους (θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο) (Brydson 2016, Carragher 2013, Nicholson 2017, Odian 2019, Shrivastava 2018).....	17
Πίνακας 2 – Φυσικές ιδιότητες του PVC (Shashoua 2020)	19
Πίνακας 3 – Περιοχές μοριακού βάρους για διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού PVC (Wyrzych, 2020)	20
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά του μονομερούς βινυλχλωριδίου (VCM). Στοιχεία: (Wyrzych 2020)	33
Πίνακας 5: Ιδιότητες εμπορικών ποιοτήτων PVC πολυμερισμένου σε εναιώρημα (Wyrzych 2020).	37
Πίνακας 6: Ιδιότητες εμπορικών διαβαθμίσεων PVC πολυμερισμένου σε μικρο-αιώρημα. Πηγή: (Wyrzych, 2020)	39
Πίνακας 7: Ιδιότητες εμπορικών ποιοτήτων PVC πολυμερισμένου σε μάζα (Wyrzych, 2020).....	41
Πίνακας 8: Ιδιότητες εμπορικών διαβαθμίσεων PVC πολυμερισμένου σε γαλάκτωμα. Πηγή: (Wyrzych 2020)	43
Πίνακας 9: Σύγκριση διαφορετικών μεθόδων πολυμερισμού PVC.....	45
Πίνακας 10: Παγκόσμιοι παραγωγοί πολυμερών ηηλών και οι εμπορικές ονομασίες των προϊόντων τους	51
Πίνακας 11: Προτεινόμενα μείγματα πλαστιγέλης στην πατέντα του 1956.....	72
Πίνακας 12: Προτεινόμενα μείγματα πλαστιγελών πατέντας 1975-1984, διαφορετικών χρωμάτων.	73
Πίνακας 13: Αναλογίες μείγματος υλικού γλυπτικής (kneading and modeling compounds) στην πατέντα 1979-2000.	75
Πίνακας 14: Αναλογίες μειγμάτων ηηλών στην πατέντα 1979-2000.....	75
Πίνακας 15: Αναλογίες μείγματος που διατηρεί την πλαστικότητα, στην πατέντα 1979-2000.	76
Πίνακας 16: Αναλογίες μείγματος εύπλαστου υλικού γλυπτικής (kneading and modeling compounds) .	76
Πίνακας 17: Κύριο προτεινόμενο μείγμα σε κατά βάρος αναλογίες και περιθώρια διαφοροποιήσεων ανά συστατικό, για την πατέντα 2003.	77
Πίνακας 18: Προτεινόμενες αναλογίες συστατικών του μείγματος αναφοράς, στην πατέντα 2005-2013.	79
Πίνακας 19: Παραδείγματα αναλογιών συγκεκριμένων στην πατέντα 2005-2013.....	80
Πίνακας 20: Προτεινόμενες αναλογίες συστατικών μειγμάτων αναφοράς και εφαρμογών, στην πατέντα 2020-2021.	82
Πίνακας 21: Προτεινόμενες αναλογίες συστατικών μείγματος αναφοράς και παραδειγμάτων, στην πατέντα 2022.	84
Πίνακας 22: Μεταφορά φθαλικών ενώσεων στο στόμα και τις τροφές κατά την εργασία με πολυμερή ηηλό, σε σχέση με τις αποδεκτές ημερησίες προσλήψεις τους (Storford W. et al. 2003).....	90
Πίνακας 23: Περιγραφική τεκμηρίωση δειγμάτων.....	95
Πίνακας 24: Φωτογραφική τεκμηρίωση των δειγμάτων	96
Πίνακας 25: Θερμοκρασίες όπτησης των δειγμάτων.....	98
Πίνακας 26: SEM/EDS	110