FORUM / 2021 / ROČ. XI / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2021 / Vol. XI / No. 1
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2021
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

ČIŠTĚNÍ PLASTŮ KNIŽNÍ DESKY Z NITRÁTU CELULÓZY

Nikola Šipošová • Vítězslav Knotek • Jitka Neoralová Petra Vávrová

Národní knihovna ČR

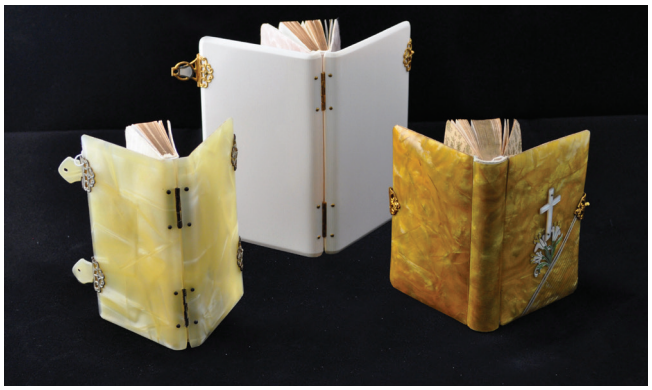
Ing. Nikola Šipošová je absolventkou oboru Ochrana materiálů a objektů kulturního dědictví, Fakulty chemické a potravinářské technologie STU v Bratislavě. Nyní pracuje v Národní knihovně ČR jako vývojový a výzkumný pracovník v projektu NAKI II, zabývajícím se syntetickými materiály v knihovních fondech. (Nikola.Siposova@nkp.cz)

Ve sbírkách Národní knihovny České republiky se nacházejí knižní vazby vyrobené z nitrátu celulózy, nejčastěji v imitaci želvoviny nebo perletě. V rámci procesu restaurování a následného uložení knihy je vhodné zbavit desky znečištění vhodným čisticím prostředkem. Jeho výběr je dílčím cílem projektu NAKI II s názvem „Syntetické materiály v knihovních fondech". Jelikož nitrát celulózy představuje poměrně citlivý materiál na některé chemikálie a podmínky uložení, nesmí použitý čisticí prostředek nejen způsobovat, ale ani přispívat k degradačním procesům nitrátu celulózy. Práce se zabývá výběrem nejvhodnějšího čisticího prostředku pro čištění vzorků nitrátu celulózy. Na vzorky byly naneseny dva typy umělého znečištění, které byly čištěny různými vodnými roztoky, směsí organických rozpouštědel a čisticím gelem pomocí vatové tyčinky. Následně byly vzorky uměle stárnuty světlem a zvýšenou teplotou. Účinnost a vliv čisticích prostředků na materiál byl zkoumán měřením barevnosti, kontaktního úhlu, FTIR spekter a dalšími metodami. Na základě určených parametrů byl vybrán nejlepší z testovaných čisticích prostředků.
Klíčová slova: nitrát celulózy, knižní desky, čištění, čisticí prostředky

CLEANING OF PLASTICS. CELLULOSE NITRATE BOOK COVERS

Cellulose nitrate book covers can be found in the collections of the National Library of the Czech Republic, most often as imitation of tortoise-shell or pearl shell. As part of the restoration process and subsequent storage of the book, it is advisable to remove impurities off the book cover with a suitable cleaning agent. Its selection is a partial goal of the project NAKI II entitled "Synthetic materials in library collections" Considering that cellulose nitrate is a material relatively sensitive to certain chemicals and storage conditions, the cleaning agent not only must not cause the degradation process but neither contribute to it. This paper deals with the selection of the most suitable cleaning agent for cleaning the cellulose nitrate samples. Two types of artificial dirt were applied to the samples which then were cleaned with different aqueous solutions, organic solvent mixtures and a cleaning gel using cotton swabs. Subsequently, the samples were artificially aged by exposition to light and elevated temperature. Chromaticity measurement, contact angle measurement, FTIR spectroscopy and other methods were used to evaluate the efficacy of cleaning agents on the material. Based on given parameters, the best cleaning agent has been selected.
Keywords: cellulose nitrate, book covers, cleaning, cleaning agents

Nedostatek ověřených metod konzervace a restaurování plastů ohrožuje fyzický stav a životnost knih v původní historické formě a autenticitu dochovaného stavu exempláře. Nejstarší vyráběnou plastickou hmotou je nitrát celulózy, který byl ve vhodném stupni substituce společně s vhodným změkčovadlem používaný na zdobné doplňky knižních desek nebo na celé knižní desky (Obr. 1).



Obr. 1 Knižní desky z nitrátu celulózy z fondů NK / Cellulose nitrate based book covers from the National Library fonds

STRUČNÁ HISTORIE VÝROBY NITRÁTU CELULÓZY

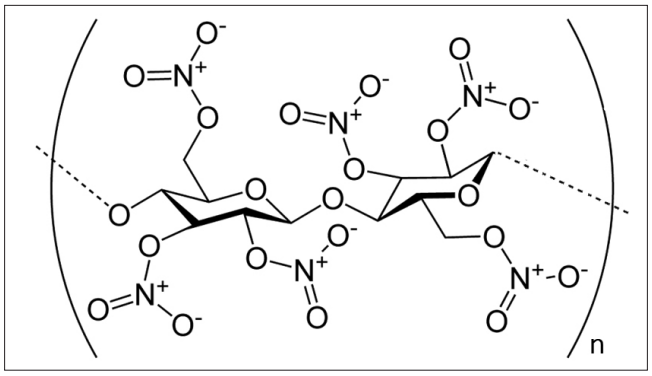
První předchůdce nitrátu celulózy byl syntetizován francouzským chemikem a lékárníkem Henrim Braconnotem v roce 1832. Připravil hořlavou a nestabilní látku zvanou xyloidin při zpracování bavlny s koncentrovanou kyselinou dusičnou. O 14 let později, švýcarský chemik Christian Friedrich Schönbein, nevědomky připravil první semisyntetický polymer zpracováním celulózy se směsí kyseliny dusičné a sírové. Jeho produkt posloužil k přípravě střelné bavlny nebo při výrobě kolodia (roztoku ve směsi alkohol-éter). V roce 1855 anglický metalurg Alexander Parkes vynalezl první termoplast zvaný Parkesin, který vytvořil z celulózy za použití kyseliny dusičné a rozpouštědla. Termoplast se často nazýval i syntetická slonovina a na výstavě v Londýně za ni získal bronzovou medaili.

V roce 1865 přichází John Wesley Hyatt, americký tiskař, s vývojem náhradního materiálu, z něhož by se mohly vyrábět kulečníkové koule (kulečník byl nejoblíbenější hrou v tomto období), které se původně vyráběly ze slonoviny. V roce 1870 společně se svým bratrem podal Hyatt patent na výrobu materiálu za použití nitrátu celulózy a kafru pro výrobu pevné a ohebné hmoty zvané celuloid. O dva roky poté, se stal celuloid rychle komerčním produktem, který se vyráběl z nitrátu celulózy, kafru a alkoholu [Ossa et al., 2012; Brydson, 1999; Shashoua, 2008].

Od roku 1880 se používal celuloid na výrobu fotografických a filmových pásů, panenek a mnoho dalších předmětů denní potřeby. Příležitostně ho také používali knihvazači pro speciální publikace například ve formě obalů fotoalb nebo modlitebních knížek [Lorenz, S. – Lorenz, M., 2015; Shashoua, 2008].
Obecně byl nitrát celulózy komerčně velmi důležitý přibližně do 40. let minulého století. Používal se zejména na podložky kinofilmů, textilní vlákna, rukojeti příborů, hračky, panenky, rámy brýlí, ochranné a dekorační laky, kosmetické, toaletní a domácí potřeby. Když odhlédneme od výroby třaskavin, je nitrát celulózy v současnosti používán především ve formě lepidel a laků nebo speciálních prostředků pro filtraci [Shashoua, 2008; CCI, 1994].

VLASTNOSTI NITRÁTU CELULÓZY

Při výrobě nitrátu celulózy dochází k esterifikaci hydroxylových skupin jednotek celulózy působením kyseliny dusičné. Chemicky lze nitrát celulózy popsat vzorcem $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$, kde x označuje počet nitro skupin navázaných esterovou vazbou na hydroxylové skupiny ß-D-glukopyranózy [Ossa et al., 2012]. Struktura plně substituovaného nitrátu celulózy je na Obr. 2. Nastavením parametrů výroby je možné získat produkty s různým stupněm substituce, přičemž čím je stupeň substituce vyšší, tím je stabilita nitrátu celulózy nižší. Pokud nahradíme všechny tři OH skupiny, na každé celulózové opakující se jednotce, dosáhneme stupně substituce 3 a dojde k vytvoření výbušného trinitrátu celulózy, tzv. střelné bavlny, obsahující 14,4 % dusíku. Dinitrát celulózy s obsahem dusíku přibližně 11 % až 13 % s přídavkem změkčovadla nebo rozpouštědla se využívá pro výrobu laků. Směs obsahující 10,5 % až 11,5 % dusíku, se používá na výrobu plastů a laků.
Nitrát celulózy je bezbarvý, tvrdý a křehký. Pro výrobu filmu a dalších výrobků z nitrátu celulózy je nutné použít změkčovadlo, které umožňuje zpracovatelnost za tepla a dodává materiálu houževnatost. Mezi první změkčovadla, která se používala při výrobě nitrátu celulózy, patřili oleje a přírodní nízkomolekulární polymery. Nejdůležitějším komerčně produkovaným změkčovadlem pro nitrát celulózy byl kafr, což je za normálních podmínek bílá, tuhá, krystalická látka, kterou lze extrahovat z kmenů, kořenů a větví stromu Cinnamomum Camphora z Asie nebo Floridy [Shashoua, 2008].



Obr. 2 Struktura trinitrátu celulózy / Cellulose trinitrate structure

Čištění polymerů

Většina výzkumů zabývajících se konzervováním předmětů ze syntetických polymerních materiálů doporučuje aktivní konzervátorské zásahy, které předcházejí dalšímu poškození předmětu. Mezi takové zásahy patří například čištění povrchů nebo doplňování chybějících částí [May – Jones, 2006]. Nečistoty na povrchu mohou být různého původu – otisky prstů, prach, korozní produkty nebo látky vzniklé degradací samotného polymerního předmětu (migrace přísad a jejich rozklad). Některé nečistoty mohou zadržovat vlhkost, pronikat do struktury polymeru nebo tvořit živnou půdu pro záchyt a růst mikroorganismů. Obecně existuje z hlediska znečištění nebezpečí urychlení degradačních procesů polymeru. Pro čištění polymerů je nutné vybrat vhodnou techniku a prostředek, který předmět nepoškodí.
Techniky čištění materiálů včetně polymerů lze dělit na mechanické a chemické. Účelem mechanického čištění je fyzické odstranění prachu a dalších nečistot z povrchů. U polymerů, které jsou znečištěné pouze prachem, lze použít stlačený vzduch nebo vysavač. V případě chemického čištění je pro nanášení vhodné použít jemnou látku z mikrovlákna nebo vatovou tyčinku, aby se zamezilo poškrábání povrchu. Jako čisticí prostředek může být použita samotná deionizovaná voda nebo pro přípravu roztoku vhodného detergentu. Chemická rozpouštědla patří mezi účinné čisticí prostředky, ovšem v případě plastů může dojít k nevratnému poškození povrchu a obecně se jejich použití nedoporučuje. Trendem posledních let je používání mikroemulzních (micelárních) čisticích prostředků nebo čisticích gelů.
V literatuře lze najít doporučení pro čištění mastnoty na povrchu vysokohustotního polyethylenu (HDPE) pomocí roztoku triamoniumcitrátu, případně aniontového tenzidu Orvus WA, nebo neionogenního tenzidu Dehypon LS45. Houževnatý polystyren (HIPS) je doporučené čistit roztokem triamoniumcitrátu, Dehyponu LS45 nebo roztokem detergentu Judith Hofenk de Graaff. Polymethylmethakrylát (PMMA) lze čistit pastou Orvus WA; měkčený polyvinylchlorid (PVC) Dehyponem LS45 nebo pastou Orvus WA a acetát celulózy (CA) detergentem Judith Hofenk de Graaff nebo Dehyponem LS45. Všechny prostředky byly používány jako 1 % roztoky ve vodě [Shashoua, 2008; Lavédrine – Fournier – Martin, 2012]. Zajímavým čisticím prostředkem je gel Velvesil Plus, který lze mísit jak s polárními rozpouštědly (včetně vody), tak s nepolárními rozpouštědly, každý až do přibližně 20 hm. % koncentrace rozpouštědla. Jedná se o nepolární silikonový prostředek gelovité konzistence, který lze použít pro čištění povrchů citlivých na vodu (pergamen, degradované akrylové malby, některé polymery). K rozpouštění Velvesilu Plus lze použít rozpouštědlo ze skupiny cyklomethikonů (D4, D5) [Cleaning of Painted Surface, 2012].
Čištění předmětů z nitrátu celulózy (celuloidu) není v literatuře příliš zmiňováno. Lze najít doporučení pro mechanické čištění deionizovanou vodou. V technické příručce je doporučováno čištění pomocí isopropylalkoholu [Komárek – Mrázek – Šrámek, 1966]. Nicméně takovéto čištění je založeno na částečném naleptání (rozpouštění) povrchu nitrátu celulózy. Proto byl v této práci hledán účinný a zároveň šetrný čisticí prostředek. Čištění povrchu knihovních exemplářů vyrobených z nitrátu celulózy je jedním z cílů projektu NAKI II s názvem „Syntetické materiály v knihovních fondech“.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Testované materiály

Testován byl komerční nitrát celulózy (NC) s obsahem kafru jako změkčovadla v imitaci bílé perletě (PER-B), který byl dodán firmou B & CH Music, s. r. o. Pro účely testování byly připraveny vzorky o rozměrech 3,4 × 0,7 cm po pěti vzorcích pro každý čisticí prostředek a typu znečištění. Na všech vzorcích byla rýhami vyznačena oblast o délce 2 cm, na kterou byla aplikována znečištění a čisticí prostředky kromě připravených referenčních vzorků.

Čisticí prostředky

Čisticí prostředky byly zvoleny na základě literatury [Corona – Owens, 2016; Lavédrine – Fournier – Martin, 2012] a s ohledem na rozpustnost nitrátu celulózy v polárních rozpouštědlech, která jsou uvedené v Tab. 1. Pro zjištění účinnosti jednotlivých čisticích prostředků byly připraveny směsi simulující dva typy znečištění (viz níže).

Tab. 1 Charakteristika testovaných čisticích prostředků / Characteristics of the tested cleaning agents

Čisticí prostředek	Označení	Charakteristika	Dodavatel/Výrobce
Dehypon LS45	D	1% roztok (w/w) v deionizované vodě, neionický detergent	Firma Faravelli (zástupce Basf pro čisticí prostředky v ČR)
Judith Hofenk de Graaff	Jud	1% roztok (w/w) koncentrátu v deionizované vodě, neionický detergent; koncentrát obsahuje: 50 g dodecylbenzensulfonan sodný, 50 g citronan sodný, 50 g sodná sůl karboxymethylcelulózy na 1 000 ml deionizované vody	
Gel Velvesil Plus	V	gel na bázi zesíťovaných siloxanových polymerů a cyklomethikonů	ARTPROTECT s. r. o.
Shellsol D40	D40	směs alifatických a aromatických uhlovodíků C9-C11	Sigma-Aldrich s. r. o.

Příprava a aplikace umělého znečištění

Na vzorky byly naneseny dva typy směsí simulující nejběžnější přirozené znečištění, které byly připraveny následujícím postupem na základě receptur z literatury [Lavédrine – Fournier – Martin, 2012]:

Simulace otisků prstů (označení Š1)

Znečištění simulující otisky prstů bylo připraveno rozpuštěním 1 g kyseliny palmitové v 5 ml Shellsolu D40. Směs byla míchaná pomocí magnetického míchadla v zakryté kádince po dobu 15 minut. Pro lepší rozpuštění kyseliny palmitové byla směs zahřáta na 50 °C a následně nanesena pomocí pipety (3,5 µl) a rozetřena silikonovým štětcem.

Simulace znečištění mastnými sazemi (označení Š2)

Znečištění Š2 bylo připraveno přidáním sazí ve formě velmi jemného kostního černého pigmentu (Kremer Pigmente GmbH & CoKG) do parafinového oleje v hmotnostním poměru 5 : 95. Směs byla míchaná magnetickým míchadlem 60 minut. Po nanesení se vytvořila trvale tekutá vrstva, proto byly vzorky umístěny do sušárny s nucenou cirkulací vzduchu na 40 °C po dobu 14 dní, aby vyschly a vytvořily film. Na vzorky bylo aplikováno 5,8 µl směsi pomocí pipety a silikonového štětce.

Čištění vzorků

Každým čisticím prostředkem bylo čištěno pět vzorků nitrátu celulózy. Vzorky byly čištěny pěti lineárními pohyby vatovou tyčinkou a dalšími pěti pohyby na dočištění. Pomocí pipety bylo aplikováno 40 µl (+ 10 µl na dočištění) čisticích prostředků **D** a **Jud**, 30 µl prostředku **D40** a prostředku **V** bylo nabráno nepatrné množství vatovou tyčinkou.

Po čištění prostředky **D**, **Jud** a **V** byly vzorky opláchnuty a očištěny 60 µl deionizované vody pomocí pěti lineárních pohybů. Vzorky byly po čištění uložené do uzavřených petriho misek na 24 hodin při teplotě 18–22 °C a relativní vlhkosti 40–60 %. Podmínky čištění a uložení vycházely z údajů uvedených v literatuře [Lavédrine – Fournier – Martin, 2012].

Podmínky umělého stárnutí vzorků

Všechny vzorky byly zafixovány do upraveného držáku a umístěny do komory Q-SUN Xe-1 (Q-LAB), kde byly podrobeny urychlenému stárnutí dle normovaného postupu [ČSN EN ISO 4892-2]. Pro stárnutí byl použit filtr záření WINDOW Q, intenzita osvitu 50 W/m^2 (TUV 300–400 nm) při teplotě černého panelu 63 °C. Celkový čas stárnutí byl 306 hodin. Vzorky byly neinvazivně testovány před čištěním, po čištění a po stárnutí různými metodami popsanými níže. Referenční vzorky byly zkoumány pouze před a po umělém stárnutí.

METODY NEINVAZIVNÍHO TESTOVÁNÍ

Pozorování povrchu pomocí videospektrálního komparátoru

Vzorky byly snímány ve videospektrálním komparátoru VSC 8000 (Foster + Freeman) při dopadajícím světle a koaxiálním světle za účelem zviditelnění škrábanců, resp. rýh u vzorků, které mohly vzniknout během čištění vzorků.

Změna hmotnosti

Hmotnost vzorků byla stanovena pomocí analytických vah (Kern, čtyři desetinná místa) před umělým znečištěním, po nanesení nečistot, po čištění čtyřmi různými čisticími prostředky a po stárnutí vzorků. Před stanovením byly vzorky umístěny na dva dny do klimatizační komory s nastavenými podmínkami 23 °C a 50 % RH. Z výsledných pěti hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

Barevnost

Barevnost byla měřena spektrofotometrem CM-700d od firmy Konica Minolta (s nástavcem SAV s měřicí clonou o rozměru 3 mm) vždy uprostřed vzorku před umělým znečištěním, po čištění čtyřmi různými čisticími prostředky a po stárnutí vzorků. Aritmeticky zprůměrováno bylo pět naměřených hodnot a byla stanovena směrodatná odchylka.

Kontaktní úhel

Měření změny kontaktního úhlu (smáčivosti) se provádělo pomocí mikroskopu Hirox RH-2000 s nástavcem MXB 2016Z. Vzorek byl položen na rovný povrch a za pomoci pipety bylo do středu čištěné plochy nadávkováno 6 µl deionizované vody. Po 10 sekundách byl funkcí 2D měření ve snímku, v programu zařízení odečten kontaktní úhel. Z odečtených pěti uhlů (na pěti vzorcích) byl vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka.

ATR-FTIR analýza

Vzorky byly zkoumány infračervenou spektroskopií v režimu zeslabeného úplného odrazu (ATR-FTIR) před nanesením umělého znečištění, po odstranění znečištění a po stárnutí. Pro vyhodnocení účinnosti čisticích prostředků byla změřena spektra uměle připravených typů znečištění. Měření probíhalo pomocí diamantového a germaniového krystalu na zařízení Bruker Alpha II. Spektrální rozsah činil 4 000–400 cm^{-1}, rozlišení 4 cm^{-1}, počet skenů 32. Spektra byla vyhodnocena spektroskopickým softwarem OPUS.

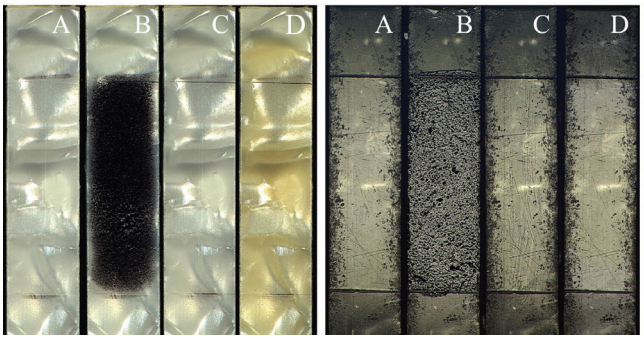
UV-VIS spektrofotometrie

Čisticí prostředek **V** byl rozpuštěn v cyklomethikonu (D4, Sigma-Aldrich, 98 %). Takto byl připraven roztok o koncentraci 0,5 hm. %. U čistého rozpouštědla a roztoku prostředku **V** byla změřena absorpční spektra v kyvetě z křemenného skla pomocí spektrofotometru v rozsahu vlnových délek 200–800 nm (Agilent Cary 60 UV-Vis).

VÝSLEDKY A DISKUZE

Pozorování videospektrálním komparátorem

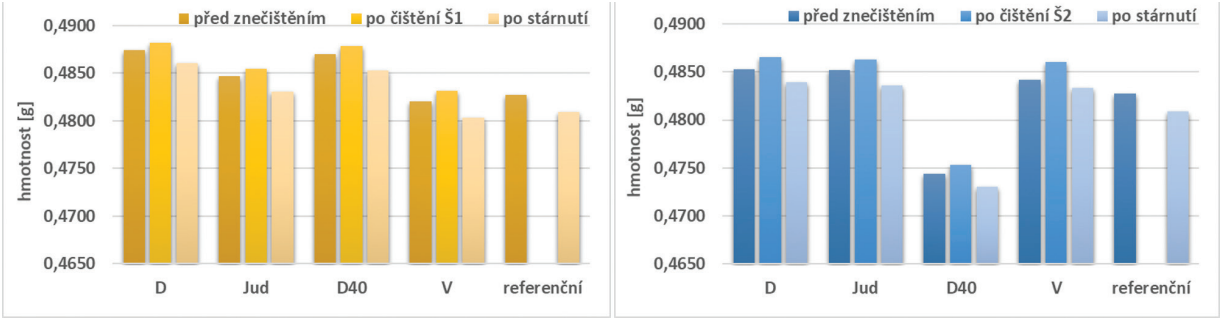
Fotografie testovaných vzorků pozorovaných videospektrálním komparátorem při kolmo dopadajícím světle a koaxiálním světle jsou vidět na Obr. 3. Na základě pozorování a porovnávání jednotlivých fotografií lze říci, že po čištění nedochází k tvorbě nových škrábanců (koaxiální osvětlení). Po stárnutí bylo pozorováno výrazné zežloutnutí (Obr. 3D) i v případě referenčních vzorků. Při pozorování v koaxiálním osvětlení byly po čištění vzorků prostředkem **V** zaznamenány jeho zbytky ve formě pruhů, které po stárnutí částečně nebo úplně vymizely. Po použití čisticího prostředku **D40** a **D** byla pozorována šmouha, která byla přítomna i po umělém stárnutí. Pouze u použití prostředku **Jud** nebyla patrná žádná změna.



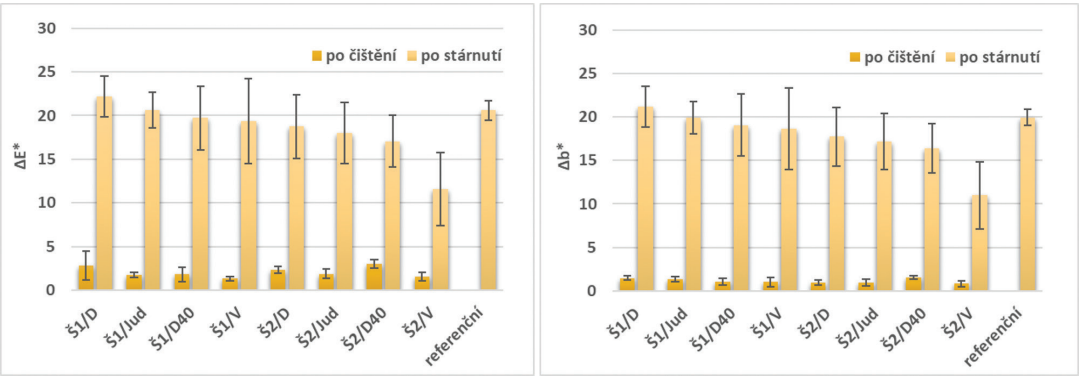
Obr. 3 *Vzorek snímaný pod dopadajícím světlem a koaxiálním světlem: A) před testováním; B) po aplikaci Š2; C) po čištění prostředkem V; D) po stárnutí / Sample photographed in incident light and coaxial light: A) before test, B) after application Š2, C) after cleaning with agent V, D) after aging*

Změna hmotnosti

Na Obr. 4 jsou znázorněny změny hmotnosti vzorků před nanesením znečištění, po čištění umělého znečištění a po stárnutí. Referenční vzorky byly pouze uměle stárnuty. U všech vzorků došlo po čištění k mírnému zvýšení hmotnosti. Jednak mohla na vzorcích zůstat část znečištění nebo čisticího prostředku anebo kombinace obojího. Úbytek hmotnosti po stárnutí je přibližně stejný u obou nečistot i referenčních vzorků. Počáteční hmotnost každého vzorků je jiná a po čištění nebo stárnutí se mění v rámci posledního desetinného místa, což již hraničí s chybou vážení. Snížení hmotnosti může souviset se ztrátou změkčovadla a průběhem rozkladných reakcí, kdy dochází k odštěpování oxidů dusíku a snižování stupně substituce. Pomocí vážení nebyl zjištěn rozdílný vliv jednotlivých čisticích prostředků na zkoumané vzorky nitrátu celulózy.



Obr. 4 *Hmotnost vzorků nitrátu celulózy před znečištěním, po čištění a umělém stárnutí / Weight of cellulose nitrate samples before contamination, after cleaning and after artificial aging*



Obr. 5 *Celková barevná diference a změna koordináty b* po čištění vzorků s nečistotami Š1 a Š2 a po stárnutí všech vzorků / Total color difference and b* coordinate change after cleaning the samples with applied dirt Š1 and Š2, and after aging of all of the samples*

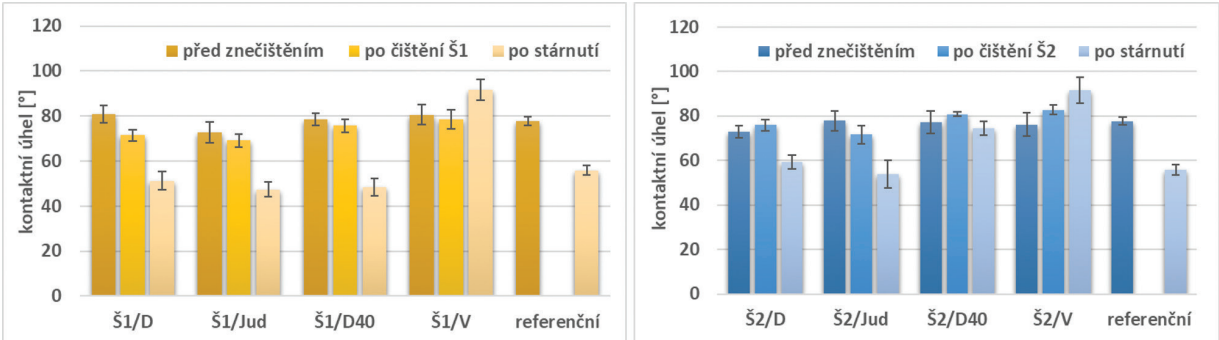
Změna barevnosti

Na Obr. 5 je zobrazena celková barevná diference a změna koordináty *b** u vzorků po čištění a všech vzorků včetně referenčních po umělém stárnutí. Kladné hodnoty koordináty *b** značí posun ke žluté barvě. Celková změna barevné diference a změna koordináty *b** spolu velmi dobře korelují. Lze tedy říci, že po umělém stárnutí došlo především k zežloutnutí testovaných vzorků. Při umělém stárnutí byly vzorky nitrátu celulózy vystaveny světelnému záření s obsahem UV složky. Je známo, že především UV záření způsobuje degradaci nitrátu celulózy (vznik radikálů, štěpné reakce), které se projevují změnou barvy (žloutnutím) a křehnutím [CCI, 1994]. Změna mechanických vlastností po stárnutí vzorků se projevila praskáním po aplikaci předepsaného přítlaku při měření ATR-FTIR spekter. Z Obr. 5 je zřejmý vliv čisticího prostředku **V** na změnu barevnosti. V obou případech čištění umělého znečištění byla průměrná změna barevnosti po stárnutí nejnižší v porovnání s ostatními čisticími prostředky. Možným vysvětlením je nedokonalé odstranění čisticího prostředku ze vzorků v rámci aplikovaného čisticího postupu a vytvoření tenké vrstvy prostředku **V** na povrchu, která snížila možnost působení světla na materiál.

Změna kontaktního úhlu

Na Obr. 6 jsou znázorněny naměřené hodnoty kontaktního úhlu vody na testovaných vzorcích před aplikací umělého znečištění, po čištění a po umělém stárnutí i referenčních vzorků. Pro znečištění Š1 dochází po čištění všemi čisticími prostředky k mírnému snížení kontaktního úhlu. Vzhledem k převážně nepolárnímu charakteru znečištění Š1 může snížení kontaktního úhlu vody značit úspěšné odstranění znečištění. Po stárnutí došlo u vzorků čištěných prostředky **D**, **Jud** a **D40** k dalšímu snížení kontaktního úhlu na hodnoty porovnatelné se srovnávacím nečištěným vzorkem (referenční vzorek). Opačný trend vykazoval prostředek **V**, kdy po stárnutí došlo ke zvýšení hodnoty kontaktního úhlu nad 90°, což by mohlo nasvědčovat přítomnosti tenkého filmu prostředku **V** na povrchu.

Po čištění vzorků od znečištění Š2 došlo u prostředků **D**, **D40** a **V** k nárůstu hodnot kontaktního úhlu. Pouze čištění pomocí prostředku **Jud** vedlo ke snížení kontaktního úhlu vody. Vzhledem k nepolární povaze znečištění Š2 může zvýšení hodnoty kontaktního úhlu vody znamenat nedokonalé odstranění znečištění. Po stárnutí čištěných



Obr. 6 *Kontaktní úhel vzorků PER-B před čištěním, po čištění nečistot Š1, Š2 vatovou tyčinkou a po stárnutí / Contact angle of samples PER-B before cleaning, after cleaning of dirt Š1, Š2 with a cotton swab and after aging*

vzorků došlo pouze u prostředku **Jud** ke snížení kontaktního úhlu na hodnoty srovnávacího vzorku (referenční). U vzorku čištěného prostředkem **V** došlo po stárnutí opět ke vzniku hydrofobního povrchu jako v případě vzorků se znečištěním Š1. Důvodem je pravděpodobně opět neúplné odstranění prostředku **V** použitým čisticím postupem.

ATR-FTIR analýza

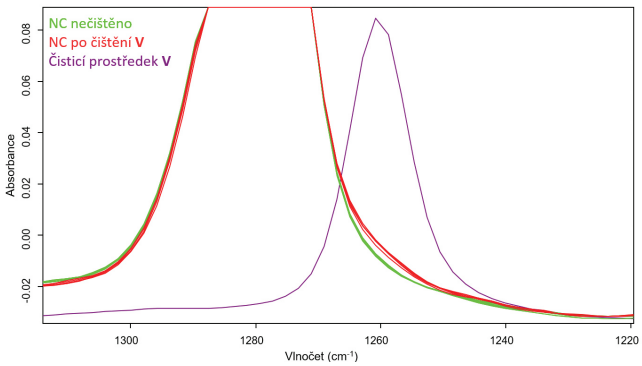
Účinnost jednotlivých čisticích prostředků byla hodnocena porovnáním ATR-FTIR spekter před aplikací znečištění a po procesu čištění. Byly hodnoceny odchylky v průběhu spekter v oblastech, kde znečištění Š1 a Š2 vykazuje pásy s nejvyšší intenzitou. Zkoumané pásy pro znečištění Š1 jsou vyznačeny na Obr. 7 a pro Š2 na Obr. 8.

V Tab. 2 jsou uvedeny počty případů (z 10 měření) po čištění vzorků, kdy bylo možné pomocí ATR-FTIR techniky detekovat přítomnost umělého znečištění. Z Tab. 2 je zřejmé, že nejúčinnějšími čisticími prostředky pro oba typy umělého znečištění byly prostředky **Jud** a **V**.

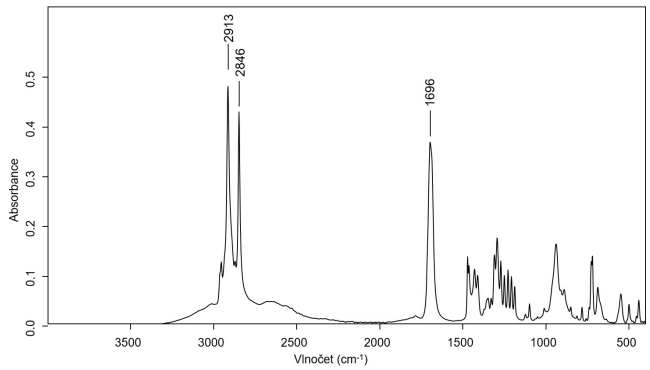
Tab. 2 *Počet případů identifikace znečištění technikou ATR-FTIR na čištěných vzorcích / Number of cases, where ATR-FTIR technique identified soil on cleaned samples*

Znečištění	Čisticí prostředek			
	D	Jud	D40	V
Š1	4	3	4	2
Š2	10	4	10	4

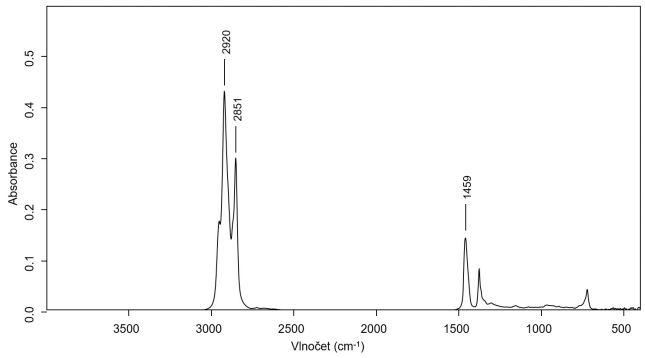
ATR-FTIR spektra stárnutých vzorků byla srovnatelná pro všechny čisticí prostředky, což znamená, že nebyl zjištěn vliv čisticích prostředků na průběh degradace. Pouze u vzorků po čištění prostředkem **V** byla zjištěna zvýšená hodnota absorbance v oblastech vlnočtů 1270–1240 cm^{-1} a 820–780 cm^{-1}. Porovnáním se spektrem čistého prostředku **V** lze usoudit na přítomnost tenké vrstvy prostředku z důvodu nedokonalého odstranění (Obr. 9).



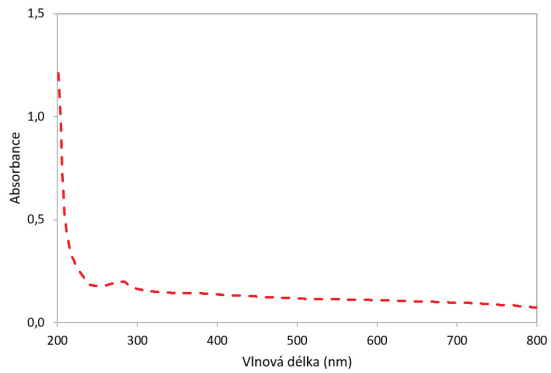
Obr. 9 *Detail ATR-FTIR spekter vzorků NC před a po čištění prostředkem V (germaniový krystal) / Detail of ATR-FTIR spectra of NC samples before and after cleaning with agent V (germanium crystal)*



Obr. 7 *ATR-FTIR spektrum umělého znečištění Š1 / Artificial dirt Š1 ATR-FTIR spectrum*



Obr. 8 *ATR-FTIR spektrum umělého znečištění Š2 / Artificial dirt Š2 ATR-FTIR spectrum*



Obr. 10 *Rozdíl absorpčních spekter rozpouštědla D4 a 0,5% roztoku prostředku V / Difference in absorption spectra of solvent D4 and 0,5% solution of agent V*

UV-VIS spektrofotometrie

Pro zjištění míry propustnosti čisticího prostředku **V** pro světlo bylo změřeno absorpční spektrum 0,5% roztoku v rozpouštědle D4. Následně byl vypočítán rozdíl absorpčních spekter čistého rozpouštědla D4 a roztoku prostředku **V**. Průběh rozdílu absorpčních spekter je zobrazen na Obr. 10. Rozdíl v absorbanci byl zjištěn v celém rozsahu spektra, jelikož měřený 0,5% roztok nebyl čirý, ale mírně zakalený. Z rozdílu absorpčních spekter je vidět, že rozdíl v propustnosti je téměř konstantní v rozsahu vlnových délek 330–800 nm. Od 330 nm směrem k nižším vlnovým délkám dochází k nárůstu rozdílu absorbancí s maximem okolo 285 nm. Od 240–200 nm je patrný velmi strmý nárůst absorbance čisticího prostředku **V**. Z Obr. 10 je patrné, že čisticí prostředek **V** absorbuje zejména v oblasti UV záření, konkrétně v rozsahu 200–300 nm. Přítomnost čisticího prostředku **V** na povrchu materiálu omezuje přístup světla, zejména jeho UV části, tedy složky s nejvyšší energií. Přítomnost zbytků čisticího prostředku **V** na vzorcích NC mohla ovlivnit změnu barevnosti vlivem světelného stárnutí (viz Obr. 5).

ZÁVĚR

Pomocí různých neinvazivních technik byl posouzen vliv a účinnost čisticích prostředků na plastifikované vzorky nitrátu celulózy. Jelikož nitrát celulózy patří k méně stabilním materiálům knihovních fondů, je nutné věnovat zvýšenou pozornost výběru čisticího prostředku. Nejvyšší účinnost pro odstranění dvou typů umělého znečištění byla zjištěna pro prostředky Judith Hofenk de Graaff a Velvesil Plus. Vzorky čištěné gelem Velvesil Plus vykazovaly po stárnutí hydrofobní povrch a nejnižší změnu celkové barevné diference, což bylo pravděpodobně způsobeno přítomností tenké vrstvy Velvesilu Plus na povrchu po čištění. Vzhledem ke gelové povaze prostředku Velvesil Plus je jeho dokonalé odstranění pomocí vatové tyčinky velmi obtížné. Na povrchu čištěného materiálu prokazatelně zůstávají rezidua gelu Velvesil Plus, a proto je plánován výzkum zaměřený na vliv dlouhodobého působení Velvesilu Plus na nitrát celulózy. U jiných testovaných čisticích látek rezidua potvrzena nebyla.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury České republiky v rámci projektu NAKI II s názvem „Syntetické materiály v knihovních fondech“, s identifikačním kódem projektu DG18P02OVV001.

LITERATURA

- BRYDSON, J. A. *Plastics materials.* 1999, 7th edition, p. 3–5, 616–627. ISBN 0 7506 4132 0.
- Canadian Conservation Institute*, Display and Storage of Museum Objects Containing Cellulose Nitrate*, CCi Notes 15/3, 1994.
- Cleaning of Painted Surface – Wolbers Strikes Again – A Workshop Review by Rebecca Pavitt, 2012 [cit 10. 3. 2021]. Dostupné z: <https://www.iiconservation.org/node/3216>
- CORONA, M. – OWENS, S. Comparing Cleaning Methods for Cellulose Nitrate: Study of the Silicone Solvent D4. *Student Poster in IIC Los Angeles Congress, 2016.*
- ČSN EN ISO 4892-2. *Plasty – Metody vystavení laboratorním zdrojům světla – Část 2: Xenonové lampy*. Brusel: Evropský výbor pro normalizaci, 2013.
- KOMÁREK, J. – MRÁZEK, J. – ŠRÁMEK, M. *Deriváty celulózy*. Praha: SNTL, 1966, ISBN 04-626-66.
- MAY, E. – JONES, M. *Conservation science – heritage materials*, RSC Publishing. 2006, chapter 8, p. 199, ISBN-10:0-85404-659-3.
- LAVÉDRINE, B. – FOURNIER, A. – MARTIN, G. *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*, Bietlot Imprimerie. 2012, Belgium. ISBN 978-2-7355-0770-2.
- LORENZ, S. – LORENZ, M. Turning paper into Plastic, Celluloid Book Covers in *Journal Of Paper Conservation. 2015, vol. 16, no 2.* [cit 28. 11. 2020]. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1868086015Z.00000000012>
- OSSA, M. A. F. – TORRE, M. – GARCIA-RUIZ, C. Nitrocellulose in Propellants: Characteristics and Thermal Properties. In: *Advances in Materials Science Research,* vol. 7. ISBN 978-1-61209-821-0.
- SHASHOUA, Y. *Conservation of plastics: materials science, degradation and preservation.* 1st ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, xiv, 2008. ISBN 978-0-7506-6495-0.