

Univerzita Pardubice

Fakulta restaurování

Ateliér restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Studentská grantová soutěž

Projekt SGSFR_2015005

Využití cyklosiloxanů při restaurování a konzervování papíru

Řešitel: Mgr. et BcA. Radomír Slovík

Členové řešitelského týmu: MgA. Kamila Vítová

Autor zprávy o projektu: MgA. Kamila Vítová

Obsah

ÚVOD	1
1 LITERÁRNÍ ČÁST	2
1.1 Stručný přehled druhů záznamových prostředků	2
1.1.1 Arylmetanová barviva	4
1.2 Stručný přehled fixačních prostředků	6
1.2.1 Syntetické polymery	6
1.2.1.1 Shrnutí a vyhodnocení syntetických polymerů jako fixačních prostředků	9
1.2.2 Estery a étery celulózy	10
1.2.2.1 Shrnutí a vyhodnocení esterů a éterů celulózy jako fixačních prostředků	10
1.2.3 Parafín	11
1.2.3.1 Shrnutí a vyhodnocení parafínu jako fixačního prostředku	11
1.2.4 Cyklododekan	11
1.2.4.1 Vlastnosti cyklododekanu	11
1.2.4.2 Aplikace cyklododekanu	12
1.2.4.3 Shrnutí a vyhodnocení cyklododekanu jako fixačního prostředku	16
1.2.5 Iontová činidla	17
1.2.5.1 Vlastnosti iontových činidel	18
1.2.5.2 Aplikace iontových fixačních činidel	21
1.2.5.3 Shrnutí a vyhodnocení iontových činidel jako fixačních prostředků	23
1.2.6 Cyklosiloxany	24
1.2.6.1 Vlastnosti cyklosiloxanů	25
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1 Použitý materiál a chemikálie	27
2.1.1 Studované druhy papírů	27
2.1.2 Chemikálie, fixační prostředky, inkousty	27
2.2 Příprava vzorků	28
2.3 Použité metody měření	28
2.3.1 Účinnost fixace	28
2.3.2 FTIR spektroskopie	29

3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	30
3.1 Účinnost fixace pomocí cyklosiloxanu	30
3.2 FTIR spektra	40
4 ZÁVĚR.....	41
5 POUŽITÁ LITERATURA.....	42
6 PŘÍLOHY	45

Úvod

Mezi běžné restaurátorské zákroky na papírových objektech patří vodné procesy. Jsou velmi důležité z důvodu často nekvalitního složení novodobých papírů, které zaviňuje rychlejší degradaci dokumentů. Některé, zejména moderní záznamové prostředky mohou však být citlivé na vodu, ale i jiná rozpouštědla, a při neuváženém zákroku je možné informaci jimi zaznamenanou nenávratně ztratit. Abychom předešli takovým ztrátám, je v některých případech nutné použít fixační prostředky.

Teoretická část této práce je souhrnem informací o záznamových prostředcích a dosud používaných fixačních prostředcích. Dále pojednává o cyklosiloxanech, látkách, které by snad bylo možno použít rovněž jako fixační činidla. K tomuto využití, které ještě nebylo rozsáhleji zkoumáno, vede fakt, že v jiných odvětvích restaurování, jako např. v restaurování textilu a maleb, se cyklosiloxany používají obdobným způsobem. Pro fixaci záznamových prostředků na papíře již byly cyklosiloxany využívány např. v Les Archives Nationales v Paříži. Výsledky ale nebyly popsány a ověřeny.

Cílem teoretické části je kriticky zhodnotit účinnost, výhody a nevýhody aplikace a jiná úskalí, spojená s použitím doposud známých fixačních prostředků a představit cyklosiloxany jako látky potenciálně využitelné pro restaurování papíru. Praktická část práce je zaměřena na konkrétní použití cyklosiloxanů jako fixačních prostředků na papíře při vodných procesech.

Cyklosiloxany jsou látky používané v kosmetickém a drogistickém průmyslu. Do restaurátorské praxe je uvedl Richard Wolbers, který je používá zejména jako součást čisticích mikroemulzí. Experiment je zaměřen na efektivitu fixace pomocí cyklosiloxanů. Dále je zkoumána reverzibilita cyklosiloxanů z papíru Whatman pomocí infračervené spektroskopie.

V případě zdařilého experimentu budou otevřeny nové možnosti ve fixování záznamových prostředků na papíře. Jednalo by se spíše o fixaci drobnějších nápisů či razítek, protože fixovaná část brání vodě v přístupu k papíru, a tedy zamezuje čisticímu vodnému procesu na zafixovaném místě.

1 Literární část

1.1 Stručný přehled druhů záznamových prostředků

Výchozí látkou pro velké množství novodobých syntetických organických barviv byl anilín, získaný destilací uhelného dehtu v roce 1834. Na přelomu 19. a 20. st. začal rozvoj průmyslové výroby barviv nejrůznějších odstínů a složení. Barviva podle chemického složení dělíme do více skupin. Základem většiny novodobých záznamových prostředků jsou arylmetanová barviva a azobarviva¹. Základ názvosloví barviv tvoří Color Index², protože jiný způsob byl, při velkém množství různých firemních značek, nepřehledný. Název byl ponechán nejdéle používaným barvivům, u kterých se již vžil. Novodobé záznamové prostředky se začaly používat od poloviny 19. století. Díky novým psacím nástrojům vzrostla potřeba inovace železozalových inkoustů. Ptačí brky byly vytlačeny ocelovými pery v násadce. Železozalové inkousty způsobovaly jejich korozi a zanášení. Ještě vyšší požadavek na kvalitu používaného inkoustu měla plnicí pera, pro jejichž potřeby byly vhodné vodné roztoky dehtových barviv. Nesrážely se, nezpůsobovaly korozi a dobře stékaly. Byly dostupné a levné¹.

Text, psaný inkousty plnicích per, s výjimkou železozalových inkoustů, vláknitých popisovačů, kuličkových per, inkoustových tužek a některých razítkových barev, je při restaurátorských zákrocích, zahrnujících vodné procesy, ohrožen. Kuličková pera, tuše, pásy do psacích strojů, tužky a barevné tužky jsou ohroženy méně³.

Inkousty do plnicích per

Plnicí pera byla hromadně rozšířena až po přelomu 19. a 20. století. Inkoust je směsí syntetického dehtového barviva v destilované vodě, konzervačních látek (fenol, formaldehyd) a látek upravujících pH (kyselina octová, uhličitan sodný). Modrý inkoust se vyrábí z barviva Acid blue 93 (obr. č. 4). Červený z xantinového barviva Eosin (Acid red 87). Fialový z metylvioleti. Zelený nejčastěji z barviva Acid green 16. Černé a dokumentní inkousty se vyrábí na bázi dobarveného železo-galového inkoustu^{1;4}.

Inkousty do kuličkových per

Kuličková pera se rozšířila po 2. světové válce. Barvivo se nachází v trubičce nad kuličkou a text vzniká pohybem kuličky po psací podložce. Barviva jsou stejná jako u plnicích per, nejčastěji se vyskytuje modrá Solvent Blue 51 a černá barviva na bázi

nigrosinů. Jsou odolná vůči vodě, ale méně odolná vůči organickým rozpouštědlům, např. acetonu³. Náplň musí mít charakter syté vydatné pasty. Jedná se o koncentrované roztoky barviv (30 % a více), které obsahují látky, upravující viskozitu pasty (neutrální pryskyřice), antioxidanty a inhibitory koroze. Rozpouštědla jsou glykoly (10 – 30 %) či alkoholy, které mají zabránit zasychání inkoustu na kuličce pera¹.

Tužky, barevné a inkoustové tužky

Tuhy různého složení jsou uloženy v dřevěném pouzdře. Tužky obsahují grafit, barevné tužky organické pigmenty nebo minerální barvy. V inkoustových tužkách jsou vodorozpustná organická barviva (metylviolet, malachitová zeleň, eosin)⁴.

Vláknité popisovače

Hrot popisovačů je tvořen svazkem polyakrylových, polyamidových nebo polyesterových vláken. Vláknina ze zásobníku nabírají inkoust s barvivem, rozpuštěným ve vodě a v netěkavých glykolech⁴. Nejčastěji se používá barvivo Basic blue 52 a černé nigrosinové⁵.

Inkousty do per s plstěným hrotem

Obsahují barvivo a organické rozpouštědlo (např. etanol, isopropanol, toluen) a přírodní nebo syntetické pryskyřice jako pojivo^{4; 5}.

Razítkové barvy

Razítka se běžně vyskytují na archivních materiálech. Dělí se na kovová a gumová. Pro kovová razítka se používají olejové barvy. Obsahují kyselinu olejovou, rostlinné nebo minerální oleje a pigmenty nebo barviva rozpustná v olejích. Otisky těchto razítek nejsou rozpustné ve vodě. Na gumová razítka se používají barviva, rozpuštěná ve směsi vody, glycerinu a vyšších glykolů. Využívají se hlavně modrá bazická arylmetanová barviva (Basic blue 11, Basic blue 26 a Basic blue 52, dříve Basic violet 1, Basic violet 3 a Basic blue 9) červený eosin (dříve fuchsin), fialová metylviolet a černá nigrosinová barviva¹.

Pásky do psacích strojů

Vyskytují se tkaninové pásky (bavlněné, hedvábné, polyamidové), s barvivou rozpuštěnými v mastných kyselinách nebo s barevnými pigmenty, či sazemi v neschnoucích olejích. Foliové pásky mají na povrchu vrstvu vosku nebo plastu, naplněnou barvivem. Obecně jsou odolné vůči vodě⁴.

Tiskařské barvy

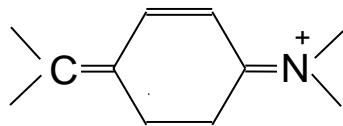
Jsou tvořeny disperzí s organickými nebo anorganickými pigmenty a pojivem, které umožňuje pigmentům zafixovat se na papír. Stálost při působení vody je dobrá⁴.

Tuše

Jsou černé i barevné. Černá tuš obsahuje disperzi sazí v roztoku šelaku, stabilizovaného kličem. Barevné tuše obsahují nejčastěji organické pigmenty, používají se aniontová nebo kationtová barviva v roztoku šelaku. Záznamy obvykle nebývají rozpustné ve vodě³.

1.1.1 Arylmetanová barviva

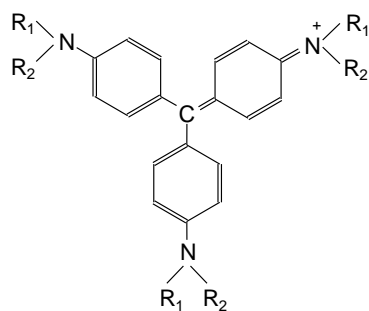
Arylmetanová barviva patří mezi nejdéle známá a nejvíce používaná barviva inkoustů. Jsou to soli organických kationtů a aniontů. V zásaditých barvivech se nacházejí anionty kyseliny chlorovodíkové, sírové, šťavelové a dalších, v kyselých barvivech jsou aniontové skupiny přímo v molekule barviva (sulfoskupiny, karboxyskupiny). Barviva s aminoskupinami jsou alkalická, barviva obsahující hydroxylové skupiny jsou kyselá⁶. Základní skelet arylmetanových barviv je znázorněn na obr. č. 1.



Obrázek 1 - Strukturální vzorec chromoforu arylmetanových barviv

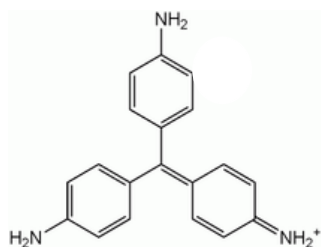
Většina roztoků barviv je kyselá, protože v alkalickém prostředí může docházet k blednutí inkoustu. Stabilita barviv na papírové podložce závisí nejen na struktuře barviva, ale i na složení papíru, způsobu klížení a použitých plnivech. Zásaditá kationtová barviva se dobře vážou na kyselý papír s obsahem dřevoviny. Na papíru z bělené chemické buničiny jsou však vazby kationtových barviv slabší. V průběhu stárnutí papíru se vytvářejí kyselé aniontové skupiny, které zlepšují stálost kationtových barviv. Obecně je stabilita aniontových barviv na papíru nižší⁷.

Fialový inkoust se vyráběl na bázi metylvioletu – Basic violet 1. Inkoust je dodnes celosvětově rozšířen. Vyskytuje se v inkoustových tužkách a kopírovacích papírech. Je špatně odolný vůči světlu, alkáliím a teplu, avšak odolnější vůči kyselinám¹.



Obrázek 2 - Strukturální vzorec metylvioleti (Basic violet 1)

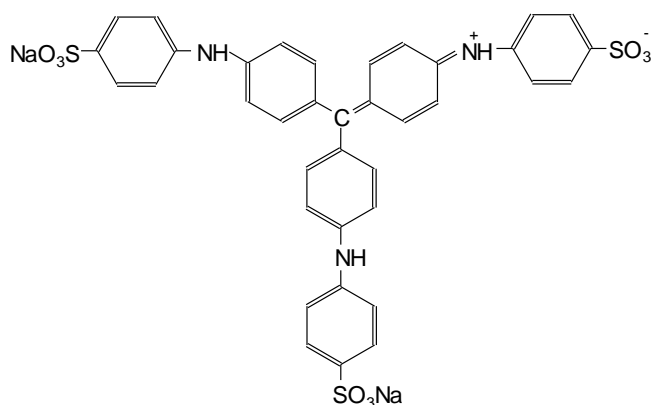
Červený inkoust se nejprve vyráběl z přírodních organických barviv, později ze syntetického fuchsínu – Basic violet 14 (obr. č. 3). V současnosti se používají Basic violet 10, Basic red 2 a Acid red 87¹.



Obrázek 3 - Strukturální vzorec fuchsínu (Basic violet 14)

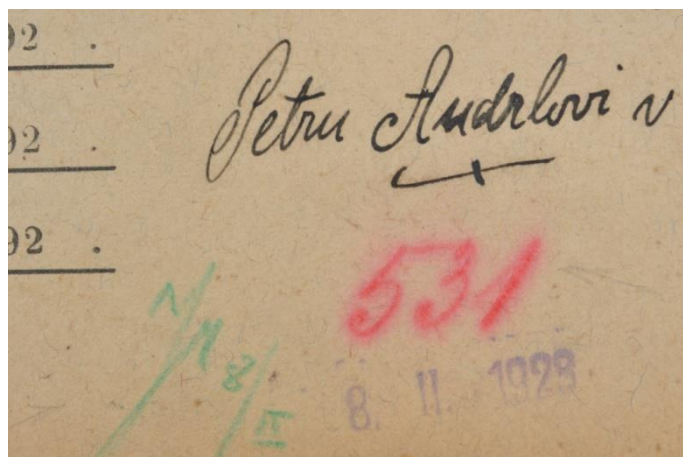
Zelený inkoust se vyráběl z malachitové zeleně – Basic green 4 (obr. č. 5). Barvivo bylo velmi citlivé na světlo a alkálie. Používána byla i metylenová zeleň. Později se používala kyselá barviva Acid green 5 a 9¹.

Modrý inkoust se vyráběl z metylenové modři – Basic blue 9. Také se používaly rezorcinové a anilinové modré, přírodní indigokarmín a stálý inkoust na bázi berlínské modři. Dominantní postavení získalo barvivo Tintenblau – Acid blue 93¹ (obr. č. 4).



Obrázek 4 - Strukturální vzorec Tintenblau (Acid blue 93)

Na degradaci historických i novodobých psacích prostředků mají vliv světelné a tepelné záření, relativní vlhkost, kyslík, stav podložky, inkoust a složení ovzduší skladovacího prostoru⁸. Velkou nevýhodou arylmetanových barviv je nestálost na světle, při kontaktu s vodou a jinými polárními rozpouštědly. Souhrn těchto vlastností způsobuje problémy při konzervaci dokumentů s těmito záznamovými prostředky.



Obrázek 5 - Rozpíjivé záznamové prostředky

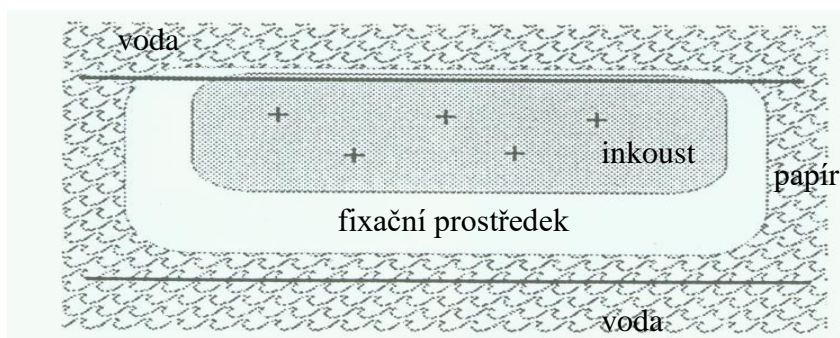
1.2 Stručný přehled fixačních prostředků

Fixační prostředky lze rozdělit na dva druhy. První fixují na základě vytvoření voděodolného filmu, bránícímu vodě v proniknutí k rozpíjivému záznamovému prostředku. Patří sem syntetické polymery a cyklododekan. Druhý typ fixačních prostředků funguje na principu tvorby nerozpustných komplexů mezi fixačním činidlem a barvivem.

Fixační prostředky by neměly měnit optický vzhled dokumentů, ani zapříčinit zabarvení, poškození podložky či snížení stability barviva a papíru. Reverzibilita zásahu je rovněž důležitá⁹. Neopomenutelným faktorem je samozřejmě i snadná aplikace.

1.2.1 Syntetické polymery

Od 60. let 20. století zaznamenaly syntetické polymerní látky velký rozvoj. Princip fixace je založen na vytvoření filmu, který chrání rozpíjivý inkoust před kontaktem s vodou.



Obrázek 6 - Fixace pomocí filmotvorného fixačního prostředku

Polymery se nanášejí pomocí štětce z lícni i rubové strany v několika vrstvách. Po vodném procesu se z papíru odstraňují např. na odsávacím stole za použití organického rozpouštědla, ve kterém je rozpustný fixační prostředek a nikoliv záznamový prostředek. Fixace někdy nebývá dokonalá. Je závislá na druhu papíru, zejména jeho poréznosti, savosti a také tloušťce. Významným faktorem je i koncentrace roztoku a množství naneseného polymeru.

Pakliže fixační látka zůstává v papíru, napuštěná plocha má rozdílné vlastnosti než její okolí. Na rozhraní je papír mechanicky namáhán a může dojít k poškození¹⁰. Mimo to v průběhu stárnutí v polymeru mohou probíhat změny, ovlivňované vzduchem, světlem a teplotou. Polymery mohou síťovat a oxidovat. Tyto změny někdy způsobí, že polymer již nebude nadále rozpustný v rozpouštědlech, která mohou být bezpečně použita na objektu. Některé polymery by také mohly způsobit rychlejší degradaci objektu¹¹.

Polymer, aplikovaný na materiál porézní, nebo na materiál, který s polymerem reaguje, je potom nemožné z materiálu odstranit zcela. Odstranění zaneseného polymeru by snad mohly umožnit nové techniky jako plazma nebo laserové čištění¹¹. Mezi základní požadavky na syntetické polymery patří chemická stabilita, stálost na světle, neutralita, vodostálost, elasticita, bezbarvost, dobrá adheze k papíru a reverzibilita. Fixační prostředek by měl být i snadno použitelný a bezpečný pro restaurátora⁸. Z hlediska stability bychom neměli používat materiály, které obsahují změkčovadla, rychle degradují, žloutnou a oxidují¹¹. V současné době se zřejmě nejvíce používá Paraloid B 72, dříve se používaly i vosky a parafíny¹⁰.

Používané fixační prostředky na bázi syntetických polymerů jsou⁴.

- Polyvinylacetáty a kopolymery vinylacetátu
- Polyvinylalkoholy
- Polyvinylacetáty

- Polymery a kopolymery kyseliny akrylové a metakrylové a jejich derivátů
- Polyamidy
- Fluorované uhlovodíky
- Alkydy

Polyvinylacetát je rozpustný v benzenu, toluenu, nižších alkoholech, chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech, nerozpouští se v benzínu, éteru, vyšších alkoholech, ve vodě pouze botná¹². Je bez chuti, zápachu a netoxický. Vykazuje dobrou odolnost vůči slunečnímu a UV záření, vlivem nečistot či aditiv však může dojít ke žloutnutí¹³. Filmy vodných disperzí rovněž žloutnou¹². Polyvinylacetát nevytváří lesklé filmy, nepoškozuje barvy a inkousty, ale snižuje ohebnost papíru⁴. Neměkčený film polyvinylacetátu je tvrdý a křehký¹³. Může uvolňovat kyselinu octovou, která je nebezpečná pro papírovou podložku¹².

Vinylacetátové kopolymery překonávají některé nevýhody změkčovaných disperzí polyvinylacetátu. Vhodnou kombinací lze připravit disperze s rozdílnými vlastnostmi, komonomery alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové¹³. K upevnění barevné vrstvy miniatur se používal např. kopolymer vinylacetátu s vinylalkoholem⁸.

Polyvinylalkohol je bílý nebo nažloutlý prášek bez chuti a zápachu, rozpustný ve vodě, avšak nerozpustný ve většině organických rozpouštědel. Je odolný vůči ropným uhlovodíkům, olejům a tukům¹². Kvůli své rozpustnosti ve vodě se nehodí pro fixaci textu. Používá se spíše na zpevnění papíru⁴. Filmy z vodných roztoků jsou bezbarvé a mají dobrou odolnost vůči světlu¹². Polyvinylalkohol může začít síťovat v kyselém nebo zásaditém prostředí a v takových případech je potom nereverzibilní¹¹. Není odolný vůči mikroorganismům. Nejčastěji se používá jako lepidlo, zahušťovadlo nebo separační prostředek v kombinaci s organickými rozpouštědly¹².

Polyvinylbutyral je bezbarvý, průhledný a odolný vůči atmosférickým vlivům, slunečnímu záření, kyslíku a ozonu. Je rozpustný v alkoholech, dioxanu, esterech, ketonech a chlorovaných uhlovodících¹². U nás používaným fixačním prostředkem, na bázi polyvinylbutyralu, je Regnal. Používá se v koncentraci 1 – 5 % etanolového roztoku. Jeho film je nelesklý a pružný, snadno se odstraňuje pomocí etanolu¹. Nevýhodou je, že polyvinylbutyral v etanolu text ne vždy ochraňuje dostatečně⁴.

Polymetakryláty a polyakryláty jsou látky vzniklé polymerací kyseliny akrylové¹¹. V restaurování se používají polymetylakrylát, polyakrylamid, polymetylmetakrylát, polyisobutylmetakrylát, kopolymer metakrylátu a metylmetakrylátu¹².

Pravděpodobně nejpoužívanějším je kopolymer metylakrylátu a etylmetakrylátu (30:70) – Paraloid B 72. Je rozpustný v alkoholech, ketonech, esterech a chlorovaných uhlovodících i po dlouhé době. Rozpouští se i v toluenu, xylenu, acetonu a směsích toluenu a etanolu¹⁴. Chrání texty i barvy na papíře, mění ale opacitu papíru a navíc způsobuje ztrátu ohebnosti papírové podložky⁴. Vytváří relativně pružné lesklé filmy. Pro odstranění Paraloidu B 72 je ovšem nutné použít velké množství rozpouštědla¹⁵. Pro přechodnou fixaci lze doporučit i 5 % roztok styren-akrylátového kopolymeru Paraloid K-175 v toluenu. Ani tuto polymerní sloučeninu však nelze doporučit pro dlouhodobou fixaci záznamových prostředků⁴.

Polyamid vytváří lesklý film, který časem žloutne a je špatně reverzibilní. Používal se 1 – 3 % metylpolymaid PFE 2/10 v etanolu⁴.

Při použití fluorovaných uhlovodíků hrozí nebezpečí, že během odstraňování polymerního filmu, dojde k oslabení intenzity barvy textu. Mezi tyto látky řadí například polytetrafluoretylen N6⁴.

1.2.1.1 Shrnutí a vyhodnocení syntetických polymerů jako fixačních prostředků

Velkou výhodou syntetických polymerů je jejich rozpustnost v řadě organických rozpouštědel, díky tomu je možné je snadno používat i odstraňovat jejich filmy. Použití syntetických polymerů sebou však nese úskalí, spojená s mechanickým namáháním papíru na rozhraní fixované a nefixované oblasti. Další nevýhodou, v některých případech, je nutnost jejich odstraňování po restaurátorském zákroku. To zahrnuje i rizika práce s organickými rozpouštědly. Ani při velké pečlivosti nemusí být zajištěna reverzibilita, závisující zejména na druhu papíru.

Ze jmenovaných látek lze doporučit Regnal, Paraloid B 72 a Paraloid K 175. Případně kombinaci s cyklohexanem při technice tzv. dvojité vrstvy, která bude popsána v kapitole o cyklohexanu. Žádný z prostředků však nelze použít univerzálně a volba by měla být uvažována podle individuálního stavu dokumentu.

1.2.2 Estery a étery celulózy

Při restaurování papíru se dříve hojně používaly estery celulózy. V současné době však již byly nahrazeny jinými látkami a jejich použití je, kvůli degradačnímu účinku na papírovou podložku, nevhodné.

Acetát celulózy je rozpustný v acetonu, směsi acetonu a alkoholu¹², etylacetátu, metyletylketonu¹⁴. Vykazuje dobrou odolnost vůči benzínu a minerálním olejům. Používá se jako transparentní lak, lepidlo¹² nebo konsolidant¹⁴. Roztok 3 % acetátu v acetonu zajišťoval barvivům na papíře dobrou ochranu⁴. Nitrát celulózy je hořlavý, výbušný a žlutne. Pro účely restaurování se tudíž nehodí¹².

Většina éterů celulózy se pro svou rozpustnost ve vodě nehodí pro fixaci záznamových prostředků, které mají být ošetřovány pomocí vodných procesů. Používají se proto spíše k pojení barevných vrstev⁴. Výhodou éterů celulózy je jejich zdravotní nezávadnost a mikrobiální odolnost¹. Používá se např. metylcelulóza, etylcelulóza, benzylcelulóza, karboxymethylcelulóza, hydroxycelulóza nebo hydroxypropylcelulóza. Za nejvhodnější je pokládána metylcelulóza⁴.

Methylcelulóza je rozpustná ve studené vodě do 38 °C¹⁴. Používá se jako zahušťovadlo, ochranný koloid, lepidlo, separační prostředek anebo pojivo barev¹². Podle různé délky makromolekuly se její využití liší. Je pružnější než škrob a želatina¹⁴.

Karboxymethylcelulóza je rozpustná ve vodě, vodných roztocích metanolu, etanolu a glycerinu, nerozpustná v organických rozpouštědlech. Používá se jako pojidlo, lepidlo, ochranný koloid a zahušťovadlo vodných disperzí polymerů¹².

Hydroxypropylcelulóza je rozpustná ve vodě a alkoholu, ve směsích polárních a nepolárních rozpouštědel: toluenu s etanolem nebo acetonu s vodou¹⁴. Při teplotě nad 45 °C jsou již nerozpustné i filmy, vytvořené z vodných roztoků¹.

1.2.2.1 Shrnutí a vyhodnocení esterů a éterů celulózy jako fixačních prostředků

Estery celulózy již nemají pro restaurování papíru valný význam. Étery celulózy nalézají uplatnění spíše jako lepidla, klíždla nebo pojidla. Pro ochranu rozpíjivých záznamových prostředků před působením rozpouštědel je spíše doporučit nelze.

1.2.3 Parafín

Parafín je bílá křehká krystalická látka, která se získává z vyšších destilačních frakcí ropy. Rozpouští se v teplém benzínu a v terpentýnu a v aromatických uhlovodících. Filmy parafínu jsou vodoodpudivé. Teplota tání leží mezi 50 – 60 °C¹².

Pro aplikaci se používá parafín rozpuštěný na vodní lázni, obvykle v poměru 20 ml parafínu a 30 ml rozpouštědla. Je-li roztok moc hustý, je možné přidat rozpouštědlo. Roztok se nanáší z obou stran papíru v několika vrstvách. Nános lze provádět na vakuovém stole, kde podlak usnadňuje penetraci parafínu do papírového substrátu. Lze pomoci i lokálním nahřátím nebo přidáním rozpouštědla. Doporučuje se rychlejší zásah při stálém pozorování. Jestliže je objekt ve vodě příliš dlouho, voda k záznamovému prostředku pronikne¹⁴.

Film se odstraňuje ponořením do rozpouštědla nebo žehlením na filtračním papíře, s jemným dočištěním rozpouštědly na odsávacím stole¹⁴.

1.2.3.1 Shrnutí a vyhodnocení parafínu jako fixačního prostředku

V současné době je pravděpodobně vhodnější použít místo parafínu syntetické polymery. Rezidua parafínu v papírovém substrátu se totiž obtížně odstraňují a v případě nahřívání při odstraňování se papírová podložka může poškodit. Existují šetrnější prostředky k fixaci barevné vrstvy.

1.2.4 Cyklododekan

Cyklododekan se původně používal v chemickém průmyslu jako přídavek do parfémů a syntetických vosků¹⁰. Prvně s využitím cyklododekanu v restaurování vystoupili Hangleiter, Jägers a Jägers¹⁶ v devadesátých letech.

Látka má využití jako dočasný konsolidant nebo separační prostředek na nejrůznějších předmětech kulturního dědictví: v deskové a nástěnné malbě, na archeologických objektech a sochách¹⁷, ale také při restaurování textilu a papíru. V restaurování papíru slouží k zamezení přístupu vody k rozpíjivým záznamovým prostředkům.

1.2.4.1 Vlastnosti cyklododekanu

Cyklododekan je alicyklický nepolární nasycený uhlovodík se vzorcem C₁₂H₂₄. Je to bílá krystalická látka s bodem tání mezi 58 – 61 °C. Teplota varu je 243 °C. Tavenina rychle

tuhne v chladnějším prostředí¹⁰. Cyklododekan je chemicky stálý a není toxický. Významnou vlastností je vodoodpudivost.

Je snadno rozpustný v nepolárních rozpouštědlech, v aromatických uhlovodících (např. v toluenu), slabě v halogenových uhlovodících (např. dichlormetan) a v esterech (etylacetát), nepatrně se rozpouští v ketonech (aceton). Nejčastěji se používají rozpouštědla petroléter, cyklohexan a petrolbenzin¹⁸. Rozpustnost je závislá na času, teplotě a koncentraci.

Film cyklododekanu je formován ochlazením taveniny nebo vypařením organického rozpouštědla z nasyceného roztoku cyklododekanu. Roztoky neposkytují zcela voděodolný film. Vypařováním rozpouštědla vznikají krystaly, které vytváří nerovnoměrnou porézní vrstvu. Čím pomaleji rozpouštědlo vysychá, tím větší jsou krystaly. Z tohoto důvodu jsou filmy z taveniny účinnější. Nicméně ani tavenina není natolik účinná. Takto vzniklé krystaly jsou sice menší, ale ve vrstvě se tvoří jemné praskliny, které mohou propouštět vodu k rozpíjivému inkoustu¹⁹.

Výhodou cyklododekanu je, že za běžných laboratorních podmínek sublimuje. Díky nízké teplotě tání může být snadno aplikován. Cyklododekan z papíru dokonale odtěká, aniž by zanechával rezidua. Vrstva o tloušťce 0,03 mm zmizí za 24 hodin¹⁵. Rychlost sublimace závisí na síle filmu, teplotě, poréznosti substrátu a proudění vzduchu, může to tedy být několik hodin až dnů. Sílu filmu je možné přímo ovlivnit technikou aplikace. Ve formě taveniny se však látka velmi rychle ochlazuje, a tak je obtížné získat byť jen slabou vrstvu²⁰. Doporučuje se provést konzervaci co nejdříve po fixaci záznamových prostředků. Cyklododekan „obalí“ vlákna papíru a vyplní mezivláknový prostor. Voda pak prakticky nemá možnost proniknout k barvivu.

1. 2.4.2 Aplikace cyklododekanu

Cyklododekan se aplikuje jako nasycený roztok ve vhodném rozpouštědle nebo jako tavenina. Oba způsoby lze kombinovat¹⁸.

Při použití nasyceného roztoku není příliš vhodným rozpouštědlem petroléter, protože se velmi rychle odpařuje a roztok nedokáže proniknout hluboko do struktury papíru. Fixace tedy nemusí být dostatečná. Vhodnějším rozpouštědlem je petrolbenzin. Roztok se připravuje rozpuštěním 10 g cyklododekanu v 8 g petrolbenzinu za míchání na magnetické míchačce při

běžné laboratorní teplotě. Připravený roztok je bezbarvý a průzračný, s nízkou viskozitou. Je důležité ho uchovávat v dobře uzavíratelných nádobách¹⁸.

Roztok se aplikuje pomocí malého štětce na rozpíjivý záznamový prostředek z obou stran papíru. Před fixací je důležité provést zkoušky rozpustnosti na rozpouštědlo, použité v roztoku. Díky nízké viskozitě rozpuštěný cyklododekan dobře proniká do struktury papíru. Během a po odpaření rozpouštědla se na fixovaném místě vytvářejí bílé krystalky cyklododekanu, pokrývající barevnou plochu. Před samotnou fixací je vhodné dané místo předmáčet samotným rozpouštědlem¹⁸.

Štětec pro aplikaci cyklododekanové taveniny se mezi jednotlivými tahy musí důkladně čistit vhodným rozpouštědlem. Zbytky rozpouštědla na štětci mohou v kontaktu s papírem poškodit citlivé barvy. Je doporučeno používat několik štětců současně, aby byl po ruce vždy alespoň jeden čistý suchý štětec¹⁵.

V zahraničí se v praxi používá metoda smísení rozpouštědla s taveninou cyklododekanu. Při této metodě je však zapotřebí dbát zvýšené opatrnosti, aby se předešlo vznícení roztoku. Rozpouštědla s teplotou varu vyšší než teplota tání cyklododekanu při rozpouštění mohou vypařit. Watters²⁰ uvádí, že lze použít např. aceton, zdá se, že je mísitelný i když má nižší teplotu varu.

Samotná tavenina se připravuje rozpuštěním cyklododekanu v kádince na vodní lázni za stálého udržování teploty. Bod tání se pohybuje kolem 60 °C. Tavenina se nanáší malým štětcem z obou stran papíru. Tavenina velmi rychle stvrdne a ulpívá na štětci. Proto je nutné štětec po každém tahu vyplachovat v čistém rozpouštědle. Čím vyšší je teplota taveniny, tím snáze cyklododekan proniká do struktury papíru a tím lépe chrání rozpíjivé barvivo před vodou. Chladnější tavenina zůstává více na povrchu papíru a nezapíjí se důkladně do papírových vláken. Poskytuje tak menší ochranu záznamovým prostředkům a hrozí uvolnění a odplavení během koupele¹⁸. Film cyklododekanu, vzniklý vychladnutím taveniny na papíře, je uzavřený a má jednolitý povrch.

Protože se chladnější tavenina nezapíjí důkladně do papírových vláken, je vhodné kombinovat taveninu i cyklododekan v rozpouštědle. Papír se nejprve napustí roztokem cyklododekanu a potom se povrch uzavře taveninou. Pro lepší spojení s papírem se nanese vrstva nataví pomocí pájky nebo horké špachtle¹⁵, povrch je potom více homogenní

a sublimace stejnoměrná z celé ošetřené plochy. Tavenina i roztok se aplikují z obou stran papíru a s přesahem přes barevnou plochu¹⁸.

Při konzervaci méně zaklížených papírů s otevřenou strukturou, je třeba nejprve nanést několik vrstev nasyceného roztoku cyklododekanu, aby se dostal hluboko mezi vlákna uvnitř papíru, a nakonec povrch uzavřít nánosem taveniny. Nános se s papírem musí dobře spojit, aby nedošlo k jeho odplavení po ponoření do vody. Je vhodné každý další nános vrstvy provést až po zaschnutí vrstvy předešlé. Fixaci roztokem je možné provádět na vakuovém stole, kdy podtlak usnadňuje průnik cyklododekanu do struktury papíru¹⁸.

Muñoz Viñas²¹ popisuje zajímavou metodou aplikace cyklododekanu. Je to použití tzv. „kistky“. Jedná se o přístroj, který se používá ke zdobení velikonočních vajec voskem. Na násadu je připevněn výměnný nálevkovitý hrot, o různých tloušťkách. Vosk se nabírá do nahřáté nálevky, kde se taví a stéká do otvoru. Původě se „kistky“ nahřívaly plamenem, pro účely restaurování se však samozřejmě hodí pouze moderní „kistky“ vyhřívané elektrickým proudem. Po jistých úpravách přístroje je možno dosáhnout nastavení optimální teploty.

Teplota taveniny je faktorem, který hraje důležitou roli při aplikaci cyklododekanu. Kolem 60 °C se cyklododekan příliš rychle ochlazuje a neimpregnuje papír, při této teplotě vytváří nerovnoměrnou tečkovanou linii. Při 80 °C se linka stává tlustší a průběh aplikace je hůře kontrolovatelný. Při 90 °C teče rychle a taví se, jakmile se dostane do nálevky. Když se nálevka přiloží k papíru, povrchové napětí taveniny povolí a cyklododekan volně stéká a proniká do papíru, dokud se neochladí a neztuhne, to trvá zhruba jednu vteřinu. Tavenina při kontaktu s papírem ztrácí svou teplotu a při teplotě kolem 60 °C tuhne ve vláknech papíroviny. Čím delší je čas ztuhnutí, tím snáze a hlouběji prochází do papíru, čím vyšší je vstupní teplota, tím déle tuhne. Vzhledem k rychlosti stékání a vláknům papíru mohou být okraje linky nerovné a nerovnoměrné. Čím tenčí je hrot nálevky, tím tenčí linka vzniká a tím více je možno aplikaci kontrolovat²¹.

Úspěšná impregnace spočívá v tom, že cyklododekan vytlačí vzduch mezi papírovými vlákny. To lze snadno zkontrolovat pozorováním papíru v procházejícím světle. Čím více je papír impregnovaný, tím je transparentnější. Při teplotě taveniny 65 °C a 70 °C papír není impregnován, při 80 °C se papír začíná impregnovat, při 85 °C a 90 °C je zcela impregnován. Při nižších teplotách cyklododekan tuhne rychleji, a proto hůře proniká do papíru. Na druhou stranu se nanosená vrstva snáze kontroluje a je přesnější. Dobrá impregnace je na úkor přesnosti nánosu filmu. Impregnace a voděodolnost taveniny cyklododekanu vzrůstá od

65 °C. Nejlépe se osvědčila teplota od 83 do 85 °C, s tloušťkou hrotu nálevky 0,19 mm, vzniklá linka je tenká cca 0,5 mm. Při práci s „kistkou“ konzervátor může kontrolovat rychlost, tlak a tloušťku nálevky. Všechny tyto faktory ovlivňují úspěšnost fixace²¹.

Teplota hraje klíčovou roli při fixaci záznamových prostředků taveninou cyklododekanu. Ačkoliv je „kistka“ v tomto ohledu užitečný přístroj, i s ní je obtížné dosáhnout vyžadované přesnosti. Aplikace taveniny za podobných podmínek může mít rozdílné výsledky na různých objektech²¹.

Lze aplikovat i metodu impregnace japonského papíru, který se použije jako kryt. Japonský papír se namočí do roztoku cyklododekanu a ihned po vytěkání rozpouštědla se pájkou nebo horkou špachtlí zataví na dané místo, anebo se rovnou po impregnaci přiloží na rozpíjivý inkoust. Druhá technika je trochu riskantnější a vyžaduje praxi. Uvádí se, že takový kryt vydrží po dobu dvou až pěti dní při pokojové teplotě²⁰.

Ihned po aplikaci začíná cyklododekan z papíru pozvolna odtékat. Kvalita fixace s časem klesá. Je-li cyklododekan nanesen v nestejněm vrstvě, slabší vrstvy se mohou projevit jako riziková místa, kudy může voda proniknout při pozdějším vodném procesu. Proto je nutné ošetřený dokument podrobit vodnému zásahu co nejdříve po fixaci¹⁸.

S dokumenty ošetřenými cyklododekanem je nutné nakládat šetrně. Zafixované části nesmí být namáhány např. ohybem. Mohlo by dojít k popraskání vrstvy cyklododekanu a drobnými prasklinami by pronikla voda k barevným plochám. Teplota vody by neměla přesáhnout 35 °C a její působení 30 minut. Jestliže má být dokument namočen ve vodno-ethanolových roztocích, je třeba dobu ještě zkrátit a průběh pečlivě pozorovat¹⁸.

Přístupu vody do drobných prasklin v cyklododekanu lze zabránit kombinovanou metodou při použití cyklododekanu a Paraloidu B 72. Po nanesení cyklododekanu se aplikuje vrstva Paraloidu B 72 s cca 1 – 2 mm ponechaným okrajem, aby Paraloid B 72 nepropenetroval do struktury papíru. Paraloid B 72, který zůstává v papíru, se leskne a má proto nežádoucí estetický efekt. Paraloid B 72 zalije trhliny v cyklododekanu a eliminuje tím riziko, že by se voda dostala k záznamovým prostředkům. Tento postup je reverzibilní. Spodní vrstva cyklododekanu vysublimuje a vrstva Paraloidu B 72 se sama odlepí. Při pokojové teplotě to trvá dva až čtyři týdny. Ošetřený papír by měl být ponechán na ovzduší, neměl by být v uzavřeném prostředí – např. složen ve složkách. Čím je vrstva Paraloidu B 72 tlustší, tím je později snáze odstranitelná¹⁹.

V tomto případě je vhodnější použít taveninu cyklododekanu, protože při použití roztoku by Paraloid B 72 mohl proniknout skrz velké krystaly až ke struktuře papíru. Používá se 15 % roztok Paraloidu B 72 v acetonu, protože cyklododekan se v acetonu rozpouští dlouho a obtížně. Vždy se nemusí čekat až do úplné sublimace cyklododekanu, film Paraloidu B 72 jde sloupnout bezpečně už po několika dnech. Zbytek cyklododekanu vysublimuje¹⁹.

Ošetřená plocha je silně vodoodpudivá při všech způsobech aplikace cyklododekanu. Proto je nutné počítat s tím, že při ponoření papíru do vody se chová fixovaná oblast jinak, než nefixovaná. Vlákná celulózy vlivem vodného procesu botnají, ale v zafixované oblasti zůstávají bez přístupu vody. Na rozhraní dochází k pnutí a papír je mechanicky namáhán. Při manipulaci s křehkými poškozenými papíry je proto nutné dbát zvýšené opatrnosti¹⁸.

Po vodní lázni se doporučuje nechat papír vyschnout na vzduchu a později po odstranění fixačních vrstev může být objekt znovu zvlhčen např. v klimatické komoře nebo jinou bezpečnou metodou a následně zalisován¹⁹.

Doba sublimace závisí na technice nánosu, druhu papíru a síle vrstvy fixačního prostředku. Cyklododekan nejrychleji odtékává při technice nánosu z roztoku a z porézních papírů. Rychlost sublimace je zhruba stejná u xeroxového bezdřevého papíru a jemného dřevitého papíru. Nejpomaleji sublimuje při použití taveniny. Doba sublimace může trvat několik dní při použití roztoku až několik týdnů při použití taveniny¹⁸.

1.2.4.3 Shrnutí a vyhodnocení cyklododekanu jako fixačního prostředku

Použití cyklododekanu limituje malá plocha možné aplikace. Obvykle se používá k ochraně např. umělcova podpisu nebo razítka. Navzdory své drobnosti tyto záznamy často hrají významnou roli a musejí zůstat zachován. Využití fixačního prostředku ve velkých plochách by bylo kontraproduktivní, protože bychom omezili kladný vliv vodného procesu na papír a zároveň bychom mechanicky namáhali dokument různou roztažností namočených a impregnovaných částí papíru. Oblasti zakryté fixačním prostředkem zůstávají po vodném zásahu nevyčištěny¹⁸. V některých případech se mohou okraje fixovaných ploch zabarvit, může dojít k pnutí a zvrásnění, zejména při ošetření větších oblastí¹⁵.

Efektivita cyklododekanového filmu během vodného procesu se může lišit. Kvůli rozměrovým změnám je citelný rozdíl mezi impregnovanou obastí a zvětšujícími se papírovými vlákny během koupání. Mohou vzniknout malé trhlinky, které umožní vodě proniknout do chráněného místa až k barevné ploše.

Kontakt taveniny cyklododekanu může mít negativní efekt na papír, který je lokálně ohřátý na výrazně vyšší teplotu a to může mít na papírovou podložku trvalé následky. Vysoká teplota může také způsobit nevratné deformace, jestliže je papír moc tenký a citlivý¹⁵.

Velmi citlivé záznamové prostředky, hlavně jsou-li na neklíženém papíře, nemusí být dostatečně ochráněny a proto je těžké je izolovat i jinými fixačními prostředky¹⁰.

Efektivita cyklododekanu jako fixačního prostředku závisí na rozsahu aplikace, na druhu papíru, a na rozpíjivosti záznamových prostředků. Silný, rozměrově stálý papír může být přes cyklododekan pro vodu hůře proniknutelný než tenký papír, který se po zvlhčení zvětší. Papíry vyrobené z přemleté papíroviny lze cyklododekanem chránit úspěšněji, než papíry obsahující dlouhá, neporušená vlákna¹⁰. Impregnaci dokumentu může zvýšit nános cyklododekanu z obou stran papíru, mírné zahřátí fixované oblasti na papíru¹⁰ a vhodná teplota aplikované taveniny²¹.

Cyklododekan nelze aplikovat univerzálně. Je to pouze další alternativa k jiným fixačním prostředkům. Lze ho doporučit na fixaci malých ploch, u kterých je menší riziko přílišného pnutí mezi impregnovanou a neimpregnovanou částí papíru. Rovněž některá barviva jsou citlivá na zvýšenou teplotu. Špatné zkušenosti byly zaznamenány např. při fixaci kvašových barev¹⁸.

Nespornou výhodou cyklododekanu jako fixačního prostředku je jeho absolutní reverzibilita. Dále poměrná snadnost aplikace; bezpečnost práce – cyklododekan není toxický a použijeme-li taveninu, můžeme se vyvarovat i práci s rozpouštědly; slučitelnost se záznamovými prostředky, rozpíjivými v rozpouštědlech a vyloučení dodatečných zásahů k odstranění fixačního prostředku, které je nutné provádět při použití polymerních fixativů. Materiál nabízí ochranu záznamovému prostředku, která se, za jistých podmínek, může rovnat Paraloidu B 72¹⁰.

1.2.5 Iontová činidla

Iontová činidla se používají v textilním průmyslu při barvení vláken²². Na konci osmdesátých let poprvé vystoupili s myšlenkou použití těchto látek pro restaurátorské účely Karl Bredereck a Almut Siller-Grabenstein³. Zabývali se především hodnocením účinnosti fixačních prostředků a současně vlivu odkyselování na fixovaná barviva. Vyzkoušeli velké množství iontových fixačních prostředků, z nichž se jako vhodné jevíly

kondenzační produkty kyanamidových derivátů s formaldehydem. Tyto produkty dostaly později komerční názvy Rewin EL, Mesitol NBS a Fixační kapalina GSK.

Blüher a kol.¹⁵ ve své práci na dokumentech z 20. století aplikovali nejen iontové fixativy, ale i cyklohexan. Ke každému listu papíru vypracovali individuální restaurátorský zákrok, podle použitých záznamových prostředků. Restaurování bylo časově náročné a v průběhu práce byly na dokumentech zaznamenány některé vedlejší účinky fixačních prostředků jako např. hnědavé skvrny při použití Mesitolu NBS nebo vyšší schopnost papíru přitahovat nečistoty, způsobená Rewinem EL. Tyto vedlejší účinky se projeví jen na některých konzervovaných listech.

V dalších letech byl zkoumán přípravek s komerčním názvem Sandofix WE, polymer dikyandiamidu, formaldehydu a chloridu amonného^{7,22}. Při jeho aplikaci nedochází k vizuálním změnám papíru, ani ke zhoršení vlastností papíru při urychleném stárnutí.

Všechny fixační prostředky, používané na textil samozřejmě vhodné nejsou, kvůli zásadnímu rozdílu mezi barveným textilem a inkoustem na papíře, který spočívá v tom, že textilová barviva jsou uvnitř objektu, zatímco inkoust je pouze na povrchu papíru²².

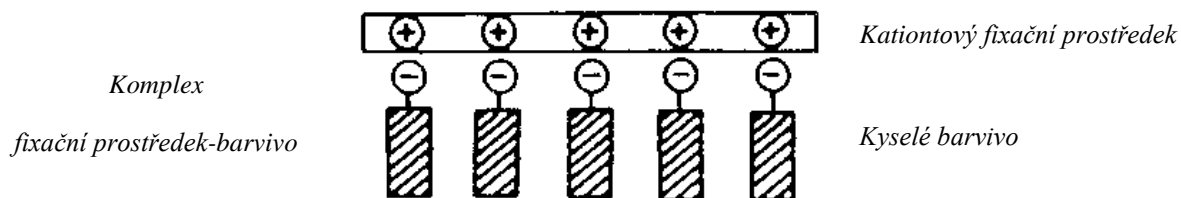
Kationtové fixační prostředky, používané v papírenském průmyslu k fixaci barviv, přidaných do papíroviny při výrobě barevných papírů jsou, pro účely fixace záznamových prostředků na papíru, nevhodné. Experiment s těmito látkami prováděli autoři Porto a Shugar²³. Jednalo se o 5 % roztoky produktů s komerčními názvy Cartafix NTC a Cartafix GS.

1. 2.5.1 Vlastnosti iontových činidel

Podle chemické struktury existují dva typy barviv. Barviva nesoucí kladný náboj, jako například metylviolet a malachitová zeleň, se nazývají kationtová a jsou zásaditá. Barviva nesoucí záporný náboj, jako např. eosin nebo metylenová modř, se nazývají aniontová a jsou kyselá²⁴.

Fixace pomocí iontových činidel je založena na vytvoření voděodolného komplexu, který je tvořen aniontovými a kationtovými barvivami a opačně nabitými fixačními činidly³. Komplex je vytvořen okamžitě při kontaktu fixačního prostředku s barvivem bez změny intenzity a odstínu barvy. Tento komplex je voděodolný, ale není odolný vůči silně

alkalickým roztokům a organickým rozpouštědlům⁷. Po aplikaci je přebytečný fixační prostředek, který se nenařádal na barvivo, teoreticky odstraněn vypláchnutím²⁴.



Obrázek 7 - Mechanismus fixace pomocí iontových fixačních prostředků

Kromě některých červených a zelených inkoustů mohou být ostatní barviva bezpečně fixována touto metodou¹⁵, a dokument zůstává přístupný vodě, na rozdíl od metod, využívajících k fixaci filmu, který zabraňuje kontaktu vody s rozpíjivým inkoustem.

Fixace aniontových barviv kationtovými činidly podává různé výsledky. Jsou ovlivněny složením barviva, typem fixace a druhem papíru. Jako nejefektivnější se jeví kondenzační produkty kyanamidových derivátů s formaldehydem. Mezi komerčně vyráběné kationtové prostředky patří Levogen BF, Stabifix OF, Rewin EL nebo Sandofix WE. Kationtová barviva se fixují aniontovými činidly. Mezi nejpoužívanější aniontová činidla patří Mesitol NBS a Rewin KBL.

V případě výskytu jak aniontových, tak kationtových barviv na jednom dokumentu se musí k fixaci použít kombinace kationtových i aniontových fixačních prostředků. Tato kombinace ovšem může vytvořit ve vodě téměř nerozpustné komplexy, které mohou být stabilnější, než komplexy vytvořené mezi barvivem a fixačním prostředkem³.

V takových případech lze použít kombinaci kationtového fixačního prostředku Rewin EL a aniontového Mesitolu NBS. Dobrých výsledků bylo dosaženo při použití 6 % vodního roztoku Rewinu EL a 1,2 % vodního roztoku Mesitolu NBS. Mezi těmito fixačními prostředky obvykle není vytvořený komplex tak silný, jako mezi barvivem a činidlem a je potom možné fixovat kationtová i aniontová barviva zároveň. Směs těchto fixačních prostředků je obsažena i ve fixační kapalině GSK. Jinou možností je nejprve aplikovat kationtové fixační prostředky a následně aniontová činidla³.

Stálost barviva na papírové podložce samozřejmě kromě náboje barviva ovlivňuje i druh papíru. Významnou roli hraje obsah dřevoviny, klížení, obsah plnidel a poréznost.

Obecně se barviva váží více na celulózu než na plniva. Přílnavost rozpíjivých kationtových barviv, zejména ve vláknitých popisovačích, inkoustových tužkách a některých razítkových barvách, je na dřevitém papíře mnohem vyšší než u aniontových kyselých barviv. Zásaditá barviva se totiž váží na kyselý papír a jsou stabilnější. Někdy není dokonce zapotřebí ani fixace. Stárnutím papíru se stabilita barviva zvyšuje³.

Další problém nastává při odkyselování dokumentů. Většina roztoků barviv je kyselá, protože v alkalickém prostředí může docházet k blednutí psaného textu⁷. Jedná se zejména o triarylmetanová barviva, např. Acid Green 16 a Acid Blue 93. Je to způsobeno vytvořením bezbarvého karbinolu, které je naštěstí reverzibilní. Modelové vzorky, které již byly takřka bezbarvé, získaly zpět modrou barvu po ponoření do kyselého roztoku³. Nežádoucí tvorba metanolu při odkyselování souvisí se složením fixačního činidla. Bredereck a Siller-Grabenstein³ nezjistili příčinu tohoto jevu, zaznamenali však, že se jev zpomalil při použití kondenzačních produktů formaldehydu s kyanamidovými deriváty, kdy byl text čitelný i po zásahu. Pouze malá část vybledla relativně rychle, ostatní text v blednutí pomalu pokračoval. Rychlost blednutí ovlivňuje teplota lázně. Při teplotě vyšší než 40 °C se z uhlíkatu hořčnatého odděluje oxid uhličitý a pH se zvyšuje na hodnotu kolem 10. Odkyselování by nemělo trvat příliš dlouho (15-30 minut) a mělo by probíhat v pokojové teplotě; sušení by mělo být co nejrychlejší rovněž při běžné teplotě³.

Mezi nejběžněji používané iontové fixační prostředky patří:

Kationtový **Sandofix WE** je polymerem dikyanamidu, formaldehydu a chloridu amonného. Je dostupný v kapalné formě. Leroy a Fliedler¹¹ použili 10 % koncentraci, listy byly ošetřeny v lázni po dobu jedné minuty. Dobře fixuje odkyselené i neodkyselené dokumenty. Je to vhodný fixační prostředek pro vodné procesy, pro použití s organickými rozpouštědly se ale bohužel nehodí.

Kationtový **Rewin EL** je derivátem dikyanamidu a formaldehydu. Je dostupný ve formě čirého žlutého roztoku. Je stálý s alkáliemi i kyselinami, ale může dojít ke sražení při smíšení s ionovými produkty. Pro účely barvení textilu se používá v koncentraci od 2 do 4 %, v námoku po dobu 20 – 30 minut, při pracovní teplotě 40 °C. Blüher a kol.¹⁵ použili k restaurování 3,5 % koncentraci, listy byly ošetřeny na odsávacím stole nebo v lázni po dobu dvou až tří minut.

Aniontový **Mesitol NBS** je polykondenzovaný aromatický sulfonát. Je dostupný ve formě hnědého prášku, který se rozpustí za stálého míchání ve vodě v požadované koncentraci. Bredereck a Siller-Grabenstein³ testovali toto činidlo v koncentraci od 3 % do 5 %. Blüher a kol.¹⁵ použili 3 % roztok, který byl lokálně nanesen na odsávacím stole; 1 % roztok aplikovali námokem po dobu dvou až tří minut.

Univerzálním fixačním prostředkem je **fixační kapalina GSK**. Tento roztok je složený ze směsi kationtového a aniontového činidla, Rewinu EL v koncentraci 6 % a Mesitolu NBS v koncentraci 1,2 %. Roztok je kalný a má mléčnou, světle hnědou barvu.

1. 2. 5. 2 Aplikace iontových fixačních činidel

Před samotnou fixací je nutné pomocí mikrotestů zjistit, zda jsou záznamové prostředky aniontové nebo kationtové. Na jednotlivé inkousty se jemným štětcem nebo skleněnou kapilárou aplikuje malé množství aniontového nebo kationtového činidla a je pozorována reakce barviva vizuálně nebo pod mikroskopem. Vhodné je oba typy pozorování kombinovat. Jestliže se inkoust rozpjí při kontaktu s kationtovým činidlem a je stabilní v kontaktu s aniontovým činidlem, jedná se o kationtové barvivo a naopak. Podle mikrotestů volíme vhodný fixační prostředek¹⁵. Ioniová činidla lze aplikovat námokem anebo na odsávacím stole.

Aniontové činidlo Mesitol NBS se rozpouští za stálého míchání, např. magnetickou míchačkou, v deionizované vodě. Má tendenci se srážet, ale případné sraženiny se po chvíli rozpustí mícháním. Používá se v koncentraci 3 – 5 %, při ošetření na odsávacím stole, Blüher a kol.¹⁵ použili 1 % roztok pro aplikaci námokem. Kationtový Rewin EL se připravuje rozpuštěním kapalného koncentrátu v deionizované vodě, míchání je rovněž doporučeno. Lze použít 3, 5 % roztok¹⁵. Koncentrát Sandofixu WE se smísí s deionizovanou vodou, obvykle se používá koncentrace 10 % fixačního prostředku²².

Při lokální aplikaci se využívá odsávací stůl. Na něj se položí filtrační papír, na který se lícem dolů položí fixovaný dokument. Jemným štětcem se na zadní stranu inkoustu nanese vhodný fixativ. Přebytečná kapalina, která zůstane na papíře, by se měla vysát pomocí filtračního papíru, aby se předešlo zabarvení místa. Toto nebezpečí hrozí zejména při použití hnědého roztoku Mesitolu NBS. Objekt je vhodné přikrýt např. filtračním papírem, aby se neponičil špínou nebo prachem ze vzduchu za odsávání, které je spuštěné po celou dobu absorpce iontového činidla. Aplikace se opakuje několikrát. Přední strana se ošetřuje stejným

způsobem. Ošetření malých ploch na odsávacím stole je bezpečnější metodou, než aplikace námokem. Jestliže je první nátěr aplikován zezadu a inkoust se začne, navzdory předchozím zkouškám, rozpíjet, barvivo migruje dolů do filtračního papíru¹⁵.

V některých případech je ovšem ponor metodou vhodnější. Ošetřuje-li se velká plocha psaného textu, je to technika rychlejší. Navíc aplikace Rewinu EL na odsávacím stole bývá někdy spojena se vznikem hnědých okrajů nebo zabarvených teček. Doba námoku je u Rewinu EL a Mesitolu NBS dvě až tři minuty¹⁵. Při použití Sandofixu trvá ponor obvykle 1 minutu²².

V případě aplikace kationtových i aniontových činidel se nejprve nanese kationtová a potom aniontová činidla³. Při použití fixační kapaliny GSK se aniontová i kationtová barviva fixují současně v jednom kroku. I v tomto případě je však vhodné předem testovat rozpíjivost barviv přímo fixačním roztokem. Kapalina obsahuje 1,2 % Mesitolu NBS a 6 % Rewinu EL. Poskytuje ochranu většině barev, vyskytujících se na běžných záznamech. Rewin EL má větší koncentraci, protože se na záznamech vyskytuje více aniontových barviv. Kalná suspenze bohužel brání pozorování objektu v průběhu fixace. Před použitím se suspenze musí promíchat¹⁵.

Po fixaci následuje vodné čištění, odkyselování a zaklížení. Pro vodné čištění se používá deionizovaná voda, kterou je v průběhu čištění vhodné i několikrát vyměnit. Aby se předešlo tvorbě louží a případnému krvácení barev při sušení, je vhodné dokumenty krátce předsušit na odsávacím stole, kdy barevné záznamy položíme stranou dolů na tenký filtrační papír¹⁵.

K docílení optimální ochrany inkoustů, musí být ošetření vykonáno individuálním způsobem, kvůli široké škále používaných záznamových prostředků a barviv v nich obsažených¹⁵. Po ošetření fixačními prostředky by mělo následovat důkladné promytí papíru. Zejména kationtové fixační prostředky vykazují problémy při stárnutí. Kyselé degradační produkty poškozují vlákna celulózy²².

Použití BCP konzervační kapaliny, ve které jsou obsažena fixační činidla, odkyselovací prostředky a klíždla, nabízí, zejména při vysoké kvantitě ošetřovaných dokumentů, výrazné zrychlení procesu celého restaurování. Naneštěstí tato metoda nepočítá s následným promýváním, které by kvůli obsaženým odkyselovacím látkám a klíždlům, bylo kontraproduktivní. Oplachování je velmi důležité pro snížení množství reziduí po fixačních

činidlech, a tím i negativních efektů, jimi vyvolaných. Proto se tato metoda nedoporučuje pro použití na hodnotné dokumenty²⁴.

1. 2.5.3 Shrnutí a vyhodnocení iontových činidel jako fixačních prostředků

Vlastnosti papírů, ošetřených různými iontovými činidly, se liší v závislosti na použitých fixačních prostředcích. V jejich reverzibilitě hraje velkou roli druh papíru a následné vodné procesy. Hlavní nevýhodou je žloutnutí papíru a fluorescenční jev. Negativní jevy jsou značně sníženy promýváním a odkyselováním. Jsou příznačné pro papíry s otevřeným, snadno nasávkavým povrchem. Na těchto papírech je promývání nedostatečné k odstranění všech činidel. Na hladkém papíru s uzavřeným povrchem jsou vizuální změny méně významné²⁴.

Četnost promývání je důležitější, než doba, po kterou jsou dokumenty promývány, aby se vymyla rezidua fixačních roztoků. První promývání je nejefektivnější, dalším promýváním se docílí ještě většího snížení množství reziduí. Frekvence a doba promývání by neměla přesáhnout úroveň, kdy se sníží efektivita fixačních vlastností na nechtěný stupeň²⁵. Promývání ale není efektivní v odstranění všech produktů²⁴. Ve většině výzkumů nebyly zaznamenány změny v mechanických vlastnostech papíru ani nižší hodnota pH. Jestliže je fixace doprovázena odkyselováním, nedochází ke zvýšení degradace celulózy^{22,24}.

Mináriková, Hanus a Hanusová⁷ dospěli výzkumem k závěru, že při aplikaci Sandofixu WE nedochází ani k vizuálním změnám papíru. Na druhé straně Letouzey a kol.²⁴ píše, že fixativy (včetně Sandofixu WE) způsobují žloutnutí a fluorescenci papíru. Kationtové fixační prostředky Sandofix WE a Rewin EL způsobují podobné vizuální změny. Z tohoto hlediska jako nejškodlivější vyhodnocuje Mesitol NBS. Fixační kapalina GSK kombinuje vizuální změny aniontových i kationtových fixačních prostředků. Použití nižší koncentrace činidel způsobuje nižší barevnou a fluorescenční změnu. Roller a kol.²⁵ naopak uvádějí, že Mesitol NBS se zdá být prost negativních efektů, dokonce snad může mít pozitivní vliv na vlastnosti stárnutého papíru.

Obecně lze konstatovat, že nespornou výhodou iontových činidel je možnost jejich využití u dokumentů s velkou plochou pokrytou záznamovými prostředky, které se rozpíjí v polárních rozpouštědlech. Z hlediska barviv však nemůžeme předpokládat, že jeden fixační prostředek bude vhodný pro všechny druhy inkoustů. Různá konkrétní barviva fixovaná tím samým fixačním prostředkem se mohou chovat rozdílně za různých podmínek stárnutí⁹. Dalšími výhodami jsou jednoduchá aplikace, bezpečnost manipulace, kdy je možno

ze zákroku vyloučit práci s organickými rozpouštědly, a nízké nároky na vybavení při individuálním ošetření.

Aplikace iontových činidel ovšem skýtá řadu úskalí, které je třeba zohlednit. Nahnědlý Mesitol NBS může způsobit zbarvení papíru, proto musí být při lokální aplikaci nadbytek roztoku odstraněn např. pomocí filtračního papíru před ulpíváním na objektu po více než pár vteřin. Doporučuje se ošetření na odsávacím stole. Po aplikaci Rewinu EL papírový dokument získává kladný náboj, což může způsobit přitahování nečistoty nebo degradačních produktů, vypláchnutých během mokrého procesu. Kalná barva fixační kapaliny GSK brání pozorování dokumentu v průběhu fixace inkoustů. Záznamy, předem ošetřené organickými rozpouštědly, už nemohou být fixovány těmito fixačními prostředky. Při individuálním ošetření dokumentů s velkým množstvím záznamových prostředků je restaurování časově náročné. To může být problém zejména při velkém množství ošetřovaných materiálů¹⁵.

Blüher a kol.¹⁵ metodu doporučují. Je-li použita společně s cyklohexanem, umožňuje fixaci širokého spektra ve vodě rozpustných záznamových prostředků. Letouzey a kol.²⁴ nedoporučují aplikaci iontových fixačních prostředků na hodnotných sbírkách. Určujícími parametry jsou pro ně charakter papíru a především jeho schopnost absorpce vody. Roller a kol.²⁵ uvádějí, že jakýkoliv zákrok, který nezahrnuje oplach po impregnaci, jako je tomu např. v případě použití konzervační kapaliny BCP, má pravděpodobně negativní vliv na vzhled a stabilitu papíru. Použití proto nedoporučují.

Použití iontových fixačních prostředků je na osobním zvážení restaurátora. Při úvahách je ovšem dobré hodnotit i to, že iontová fixační činidla svou interakcí s inkoustem sice nezpůsobují změnu jeho vzhledu, ale změni jeho chemickou strukturu²³. To vyvolává otázku související s ochranou umělecko-historické informace, prezentované v uměleckém materiálu, a zdaje etické ji změnit, jestliže umělec použil inkousty s určitými vlastnostmi.

1.2.6 Cyklosiloxany

Oktametylcyklotetrasiloxan a dekametylcyklopentasiloxan jsou látky, které se běžně používají v kosmetických přípravcích. Vyskytují se např. v antiperspirantech, deodorantech, krémech a lacích na vlasy. Dále se vyskytují v leštidlech a voscích pro domácnost, kde jsou využívány jako rozpouštědlo. Na kosmetických výrobcích jsou látky nazývány jednoduchým názvem cyklometikon^{26,27}. V posledních letech se cyklosiloxany začaly používat i pro účely

restaurování. Byly představeny Wolbersem a zatím se využívají především pro restaurování textilu a maleb.

Cyklosiloxany se používají na čištění, anebo jako prostředek, zabraňující vodě proniknout k povrchu čištěných částí na akrylových a nástěnných malbách²⁸.

Použitím dekametylcyklopentasiloxanu při restaurování textilu se v diplomové práci zabývala Benner²⁹. Při výzkumu použila infračervenou spektroskopii, aby byly zjištěny případné změny v molekulárním složení stárnutých a nestárnutých vzorků textilu po námoku v dekametylcyklopentasiloxanu. Nebyla zaznamenána měřitelná změna mezi ošetřenými a neošetřenými vzorky, které měly stejný povrch i vzhled krátce po vysušení.

Na čištění maleb se používá technika, vyvinutá Richardem Wolbersem³⁰. Cyklosiloxan se používá jako činidlo na krytí malby i jako vodoodpudivá složka v emulzích. Mikroemulze je aplikována a odstraněna štětcem předtím, než se rozpouštědlo vypaří.

Stejné využití doporučuje Wolbers i při čištění papíru. Čisticí emulze je složena z vody, kde je jako emulgátor použita xantanová guma, a z oktametylcyklotetrasiloxanu nebo dekametylcyklopentasiloxanu. Cyklosiloxany, aplikované na záznamový prostředek před použitím mikroemulze, mohou být současně užity jako ochrana před vodou³⁰.

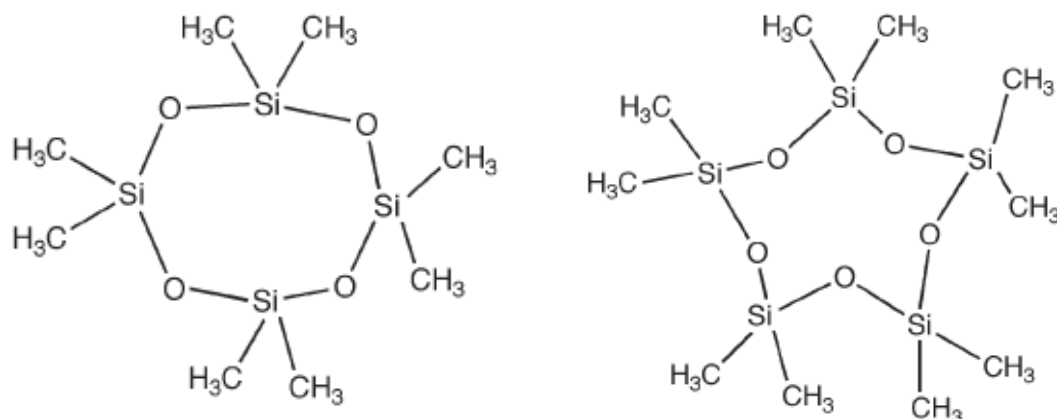
1.2.6.1 Vlastnosti cyklosiloxanů

Dekametylcyklopentasiloxan se zkráceně nazývá D5, oktametylcyklotetrasiloxan se nazývá D4. Číslo zde zastupuje počet vazeb křemíků a kyslíků v molekule. Ostatní dostupné cyklosiloxany jsou D3 a D6.

Podrobněji budou dále zpracovány pouze oktametylcyklotetrasiloxan a dekametylcyklopentasiloxan, které se používají pro restaurátorské účely.

D4 je čirá tekutina bez zápachu. Látka je středně těkavá a hořlavá. Teplota varu je 175 °C²⁶. Oktametylcyklotetrasiloxan je nerozpustný ve vodě a v 96 % etanolu. Je rozpustný v alifatických (benzin, heptan, hexan) a v aromatických (toluen, xylen) rozpouštědlech³¹.

D5 je rovněž čirý a bez zápachu. Je mísitelný s etanolem, ale nemísitelný s vodou. Teplota varu je 205 °C³².



Obrázek 8 - Molekuly oktametylcyklotetrasiloxanu a dekametylcyklopentasiloxanu

Použití cyklosiloxanů je při práci s malým množstvím bezpečné. Při kontaktu může být podrážděna jemná kůže a oči. Látka může být absorbována skrz kůži nebo inhalací. Po pracovních, kteří pracují ve výrobních nebo zpracovatelných cyklosiloxanů, je vyžadováno nošení ochranných pomůcek pro kůži a oči. Koncentrace látky v kosmetice je obvykle nižší než 10 %. V přípravcích pro domácnost je jí obvykle méně než 50 %, ale běžněji se používá v koncentraci 1–5 %. Pro běžnou práci s produkty, obsahující cyklosiloxany, ani pro kosmetické a domácí prostředky není vyžadováno žádné speciální zacházení^{26,27}.

Při průmyslovém užití i při likvidaci domácích spotřebních produktů jsou cyklosiloxany vypouštěny do vzduchu a odpadních vod. Čističky odpadních vod jsou schopny odbourat většinu cyklosiloxanů. Zbytky se vypařují do vzduchu nebo reagují s pevnými látkami, které jsou obsaženy ve vodních sedimentech. Testování účinků na životní prostředí se stále zkoumá. Látky byly detekovány ve vodních sedimentech, ačkoliv ne v koncentracích, které mohou ublížit rostlinám nebo živočichům. Výroba a užití není riskantní pro lidi ani pro životní prostředí^{26,27}.

Bohužel ještě nebyl vypracován rozsáhlejší výzkum pro využití cyklosiloxanů jako fixačních činidel na záznamové prostředky na papíře při vodných procesech. Jejich použití v jiných odvětví restaurování, popsanych v této kapitole, vede k tomu, že by jejich užití jako fixačních prostředků mohlo být zdařilé.

2 Experimentální část

2.1 Použitý materiál a chemikálie

2.1.1 Studované druhy papírů

1. Dokumentní papír³³dle ČSN ISO 9706

Složení je upraveno podle normy ČSN ISO 9706.

Obsahuje aditiva: plnivo CaCO_3 a klíždlo alkylketendimery. Plošná hmotnost je $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

2. Ruční papír – grafický, Velké Losiny

Papír obsahuje 60 % bavlněných vláken a 40 % lněných vláken, použitým klíždlem kožní klíh. Plošná hmotnost je $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

3. Dřevitý papír

Složení papíru je 45 % jehličnanová dřevovina a 55 % sulfitová a sulfátová buničina, obsahuje klíždla a plniva. Plošná hmotnost je $60 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

4. Papír Whatman 1

Jedná se o 100 % buničinu, která neobsahuje žádná aditiva. Plošná hmotnost papíru je $88 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

2.1.2 Chemikálie, fixační prostředky, inkousty

Dekametylcyklopentasiloxan (dodavatel Kremer Pigmente)

Deionizovaná voda s vodivostí $9 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

Modrý inkoust do plnicích per, č. 141500 – dodavatel KOH-I-NOOR HARDTMUTH

Černý inkoust do plnicích per, č. 141505 – dodavatel KOH-I-NOOR HARDTMUTH

Zelený inkoust do plnicích per, č. 141503 – dodavatel KOH-I-NOOR HARDTMUTH

Červený inkoust do plnicích per, č. 141502 – dodavatel KOH-I-NOOR HARDTMUTH

Modrá razítková barva bez oleje pro gumová razítka, č. 12503 – dodavatel KOH-I-NOOR HARDTMUTH

Červená razítková barva bez oleje pro gumová razítka, č. 142502 – dodavatel KOH-I-NOOR HARDTMUTH

2.2 Příprava vzorků

Efektivita fixace byla testována na dokumentním papíru dle ČSN ISO 9706, dřevitém a ručním papíru. Pro pozorování účinnosti fixace byly pro inkousty do plnicích per vybrány pouze dřevitý papír a dokumentní papír dle ČSN ISO 9706. Ruční papír byl vyřazen, protože je málo zaklížen a inkoust se při nanášení příliš rozpíjel. Pomocí Nollova pera byly na papíry nanесeny čáry o šířce 1 mm a délce 21 cm. Šířka štěrbiny Nollova pera byla 1 mm. Razítkové barvy byly nanесeny pomocí gumových razítek na všechny tři typy papírů.

Srovnávací vzorky bez fixace byly ponořeny do deionizované vody nebo do etanolu po dobu pěti minut. Záznamové prostředky na modelových vzorcích byly ošetřeny nátěrem cyklosiloxanu. Nátěr byl proveden jemným malým kulatým štětcem, z obou stran papíru, v místě aplikace záznamových prostředků. Ošetřené vzorky byly ponořeny v deionizované vodě nebo v etanolu po dobu pěti minut.

Pro infračervenou spektroskopii byl filtrační papír Whatman 1 ošetřen kapkou cyklometikonu. Po absorbování kapky filtračním papírem cca 0,5 min bylo zahájeno měření vzorku v intervalu 30 minut. Měření trvalo 3,5 h, dokud se spektrum ošetřeného filtračního papíru Whatman 1 neshodovalo se spektrem kontrolního neošetřeného filtračního papíru Whatman 1.

2.3 Použité metody měření

2.3.1 Účinnost fixace

Účinnost fixace byla sledována vizuálně a pomocí optického mikroskopu Leica S6D (Velká Británie). Srovnávací fotografie byly pořízeny fotoaparátem Canon EOS 600 D, před ošetřením cyklosiloxanem a po ponoru do rozpouštědel, u neošetřených vzorků před ponorem do rozpouštědel a po ponoru. Podle snímků byla vyhodnocena efektivita fixačního prostředku.

2.3.2 FTIR spektroskopie

Pozorování bylo provedeno na papíru Whatman 1, protože obsahuje jen čistou celulózu. Ostatní druhy papírů jsou složité systémy pro následnou interpretaci spekter. Infračervená spektra vzorků se měřila na infračerveném spektrofotometru s Fourierovou transformací (FTIR) Nicolet 380 se SeZn ATR krystalem.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Účinnost fixace pomocí cyklosiloxanu

Účinnost fixace byla sledována vizuálně a pomocí optického mikroskopu Leica S6D (Velká Británie). Srovnávací fotografie byly pořízeny fotoaparátem Canon EOS 600 D, před ošetřením cyklosiloxanem a po ponoru do rozpouštědel, u neošetřených vzorků před ponorem do rozpouštědel a po ponoru. Podle snímků byla vyhodnocena efektivita fixačního prostředku.

Na obrázcích 9 - 20 je fotografická dokumentace fixovaných a nefixovaných inkoustů na papírových podložkách. Z pozorování srovnávacích vzorků (obr. 9 - 11), promývaných v deionizované vodě, vyplývá, že barviva jsou stářejší na kyselém dřevitém papíru. Nejcitlivějším testovaným záznamovým prostředkem je červený inkoust do plnicích per. Nestálý je i zelený a modrý inkoust do plnicích per. Na dokumentním a na ručním papíru se zachovalo jen malé množství inkoustu. Zdá se, že inkoust, který je nejvíce zafixovaný na papírové vlákno, je černý, do plnicích per.

Ze srovnávacích vzorků, oplachovaných etanolem (obr. 12 – 14), je zřejmé, že testované inkousty do plnicích per jsou při působení etanolu stářejší. Razítkové barvy na dřevitém papíře jsou nestálé. Na dokumentním papíru se jeví jako odolnější. Černý inkoust do plnicích per je odolný vůči etanolu. Modré a červené inkousty do plnicích per na dokumentním papíru jsou také poměrně odolné. Vůči etanolu je nejméně stálým záznamovým prostředkem zelený inkoust do plnicích per.

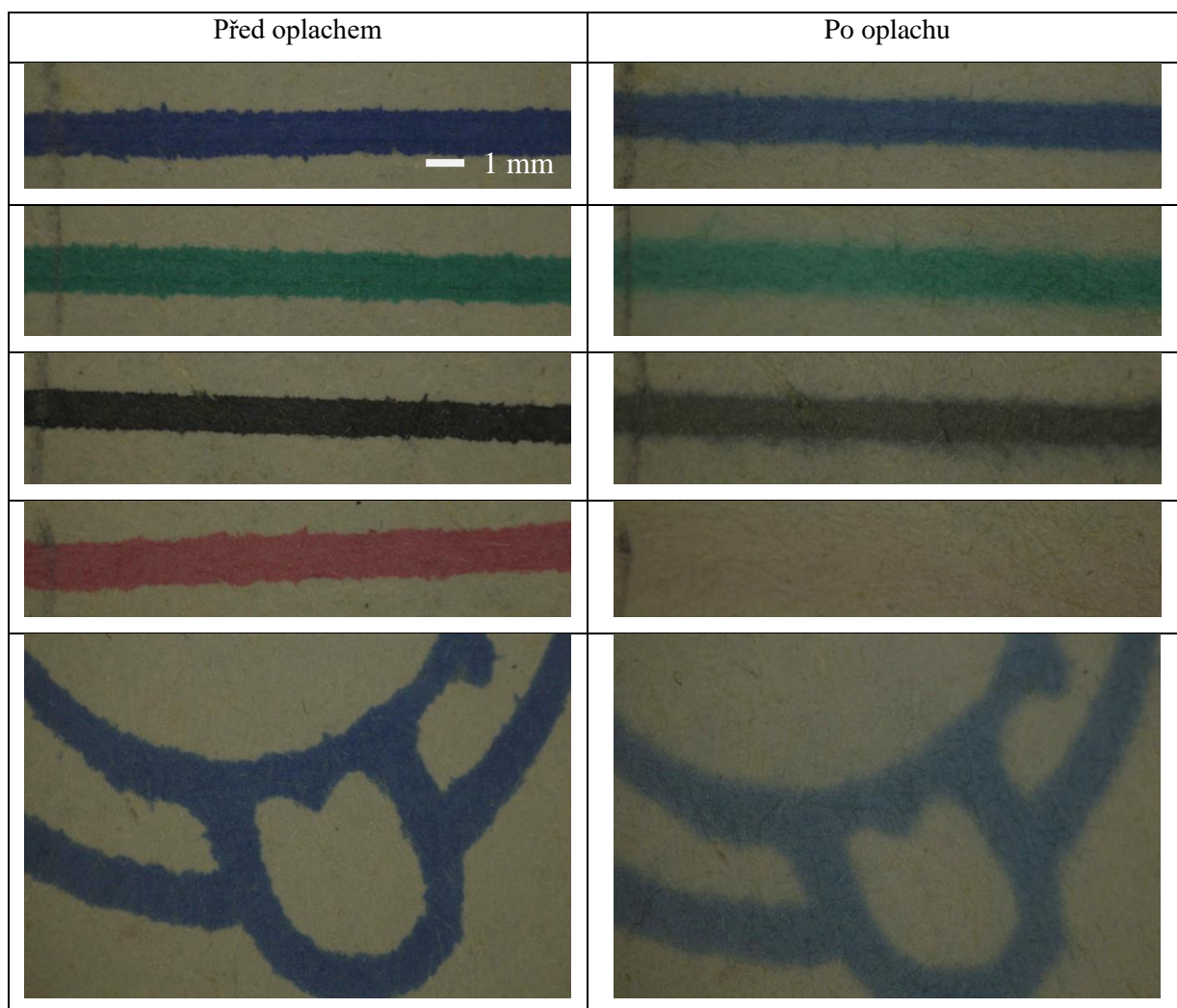
Obrázky 15 – 17 zachycují fixované vzorky, promývané ve vodě po dobu pěti minut. V průběhu experimentu se fixované vzorky chovaly následovně. Na dřevitém papíru se začaly červený a černý inkoust rozpíjet cca po dvou minutách, zelený po třech minutách. Modrý inkoust nevykazoval žádné změny, razítka rovněž zůstala stabilní. Na dokumentním papíru inkoust vydržel cca 10 s a na ručním papíru se červené razítko začalo mírně rozpíjet po pěti minutách, modré zůstalo stabilní. K dalšímu rozpíjení inkoustů zřejmě docházelo ještě v průběhu sušení, kdy byly listy ještě vlhké. Větší změny byly zaznamenány až po vysušení a při porovnání na fotodokumentaci.

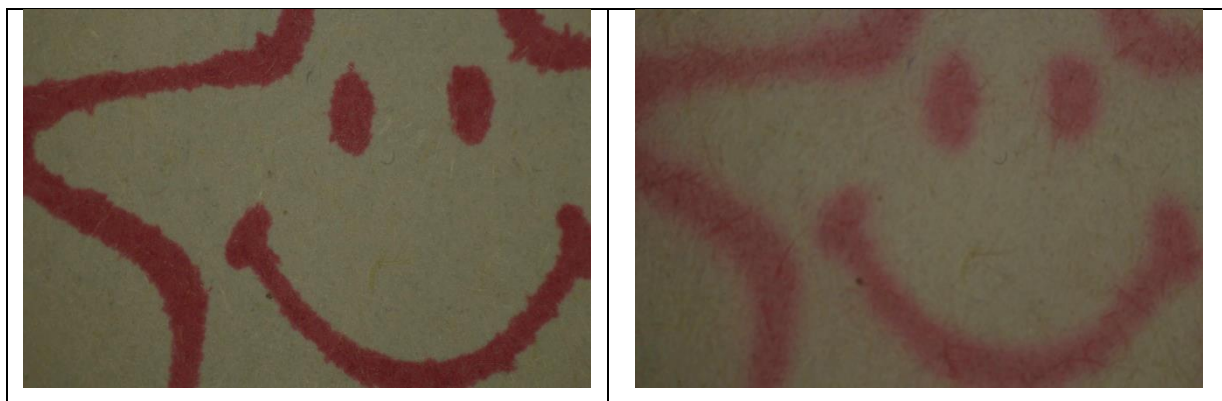
Na fixovaných vzorcích, promývaných vodou se po vysušení a porovnání fotodokumentace u dřevitého papíru černý inkoust do plnicích per a červený razítkový inkoust rozpily více, než na srovnávacích vzorcích. Rozpíjely se po jednotlivých vláknech papíru. Ostatní inkousty dopadly obdobně, jako srovnávací vzorky s nefixovanými inkousty. U

dokumentního papíru bylo rozpíjení podobné, jako na srovnávacích vzorcích, jen modrý razítkový inkoust se rozpíjel o něco více. Na ručním papíru byl výsledek o něco lepší, stále ale neuspokojivý.

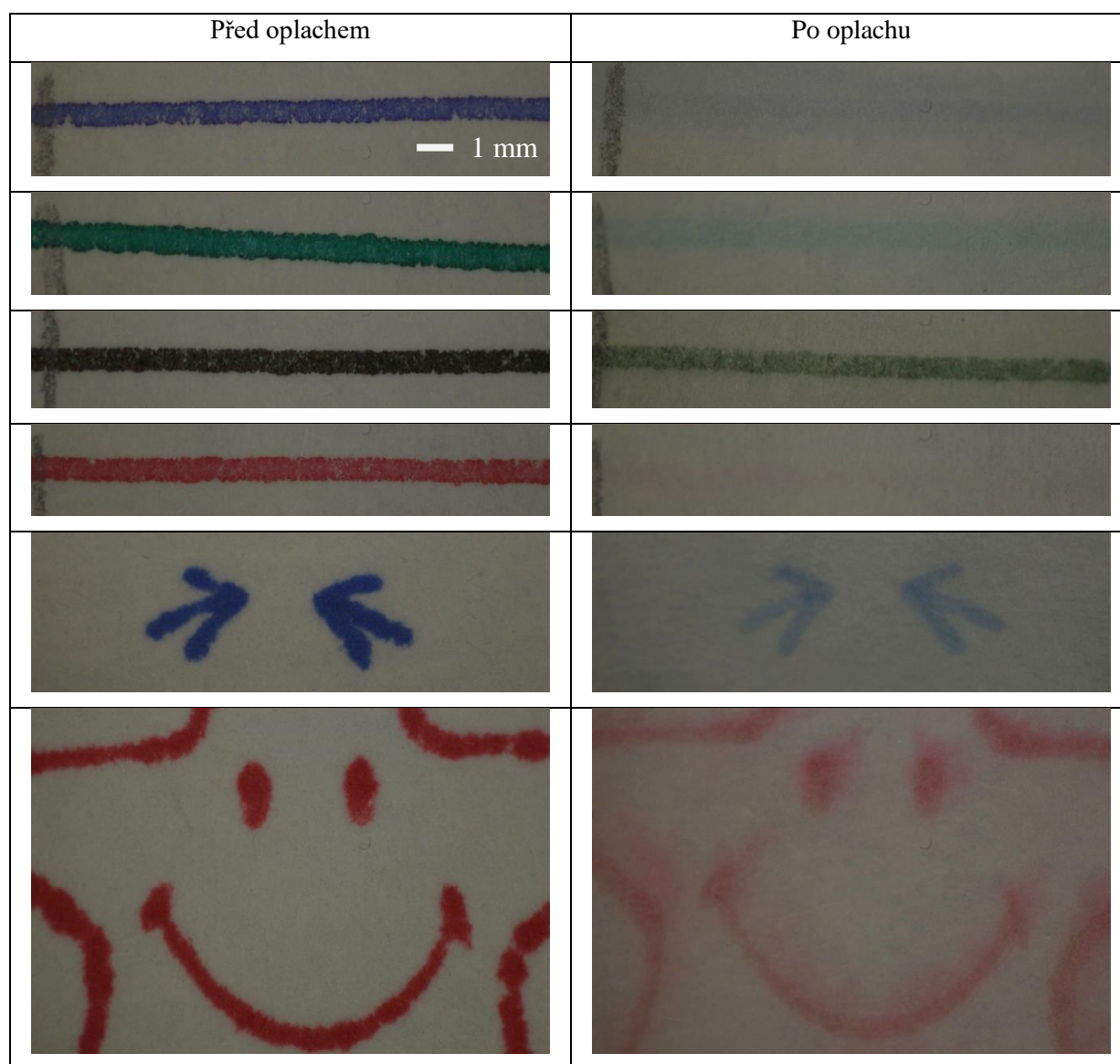
Vzorky, promývané etanolem (obr. č. 18 – 20), reagovaly na rozpouštědlo při ponoření následovně. Na dřevitém papíru se zelený inkoust rozpíjelihned, modré razítko po cca 3 minutách. Ostatní záznamové prostředky zůstaly stabilní. Na dokumentním papíru se ihned po ponoru začal rozpíjet zelený inkoust. Ostatní se jevily být stabilní. Na ručním papíru se mírně rozpíjelo modré razítko.

Fixované vzorky, promývané etanolem při porovnání fotodokumentace dopadly na dřevitém papíru lépe, než vzorky srovnávací. Méně stabilní byl pouze modrý razítkový inkoust. U dokumentního papíru byl výsledek srovnatelný se srovnávacím vzorkem. U ručního papíru byla fixace úspěšnější.

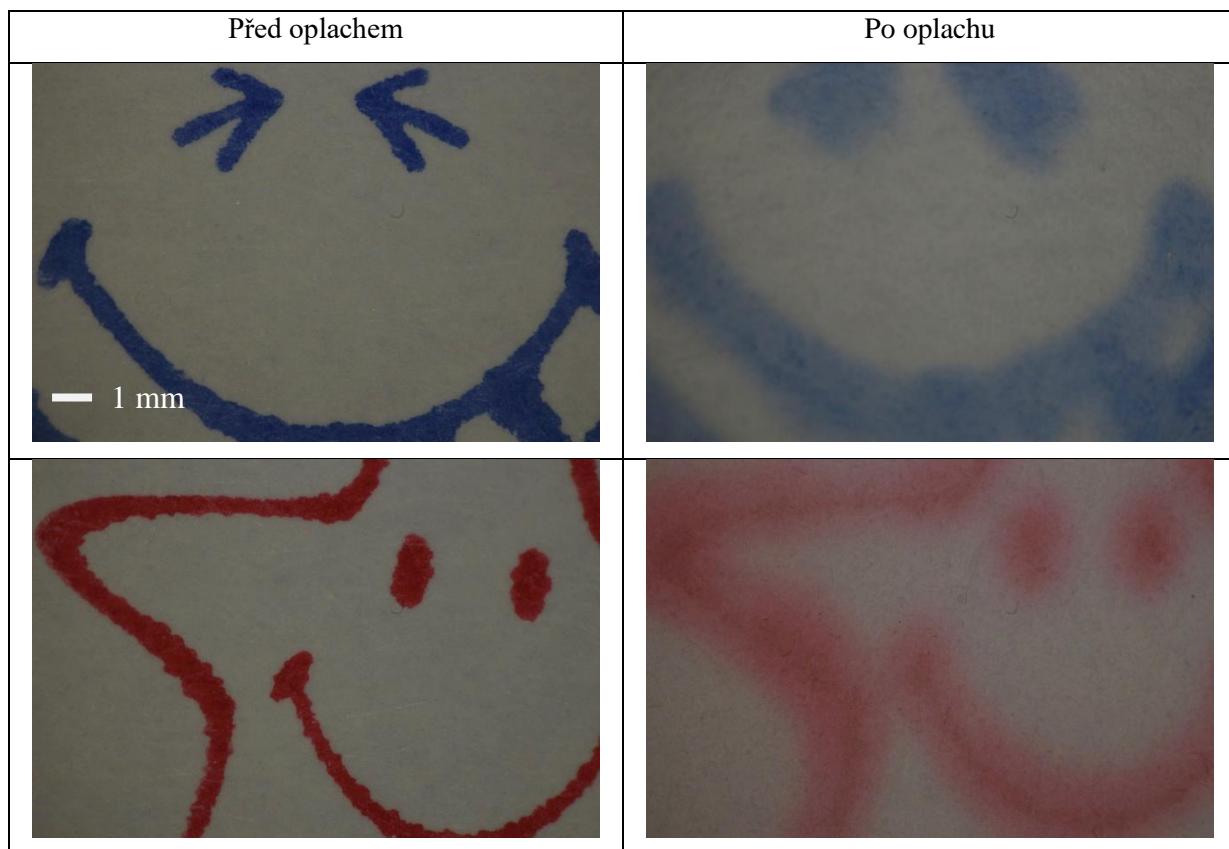




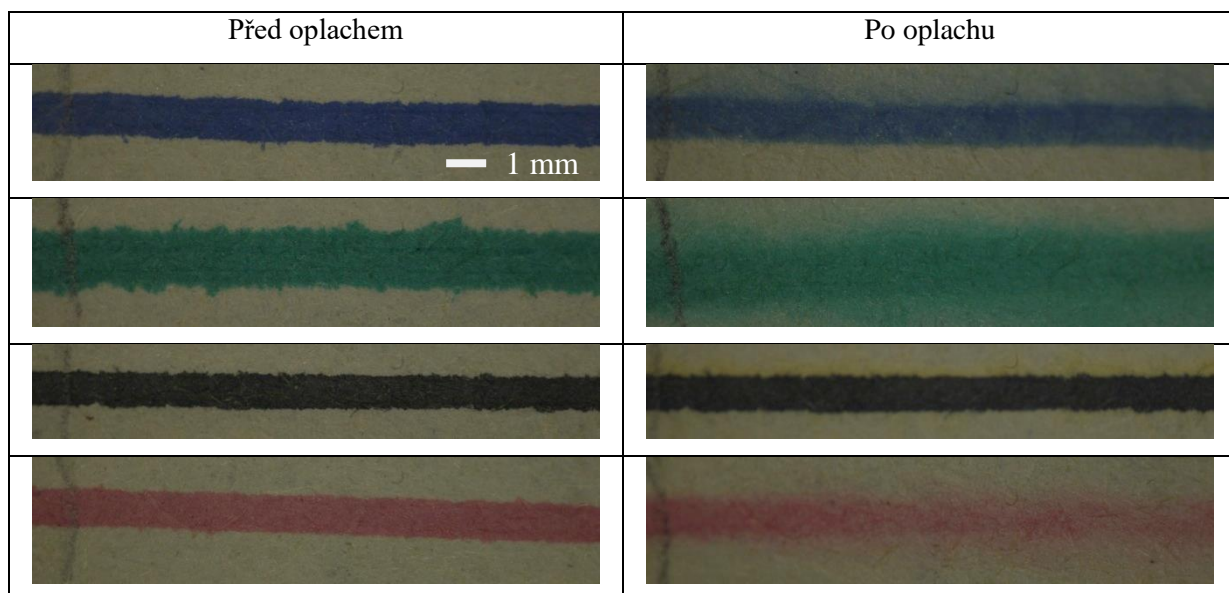
Obrázek 9 - Dřevitýpapír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě



Obrázek 10 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě

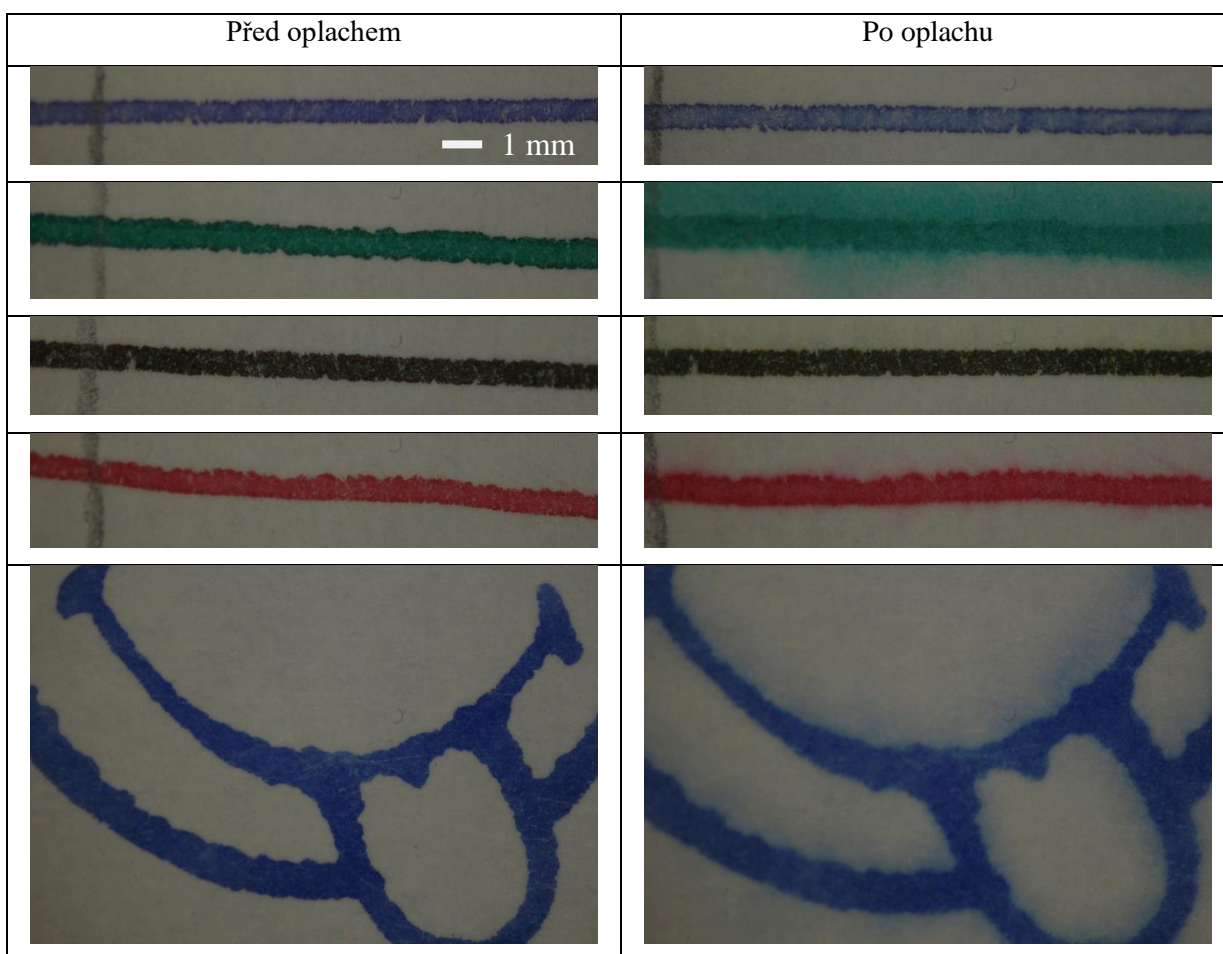


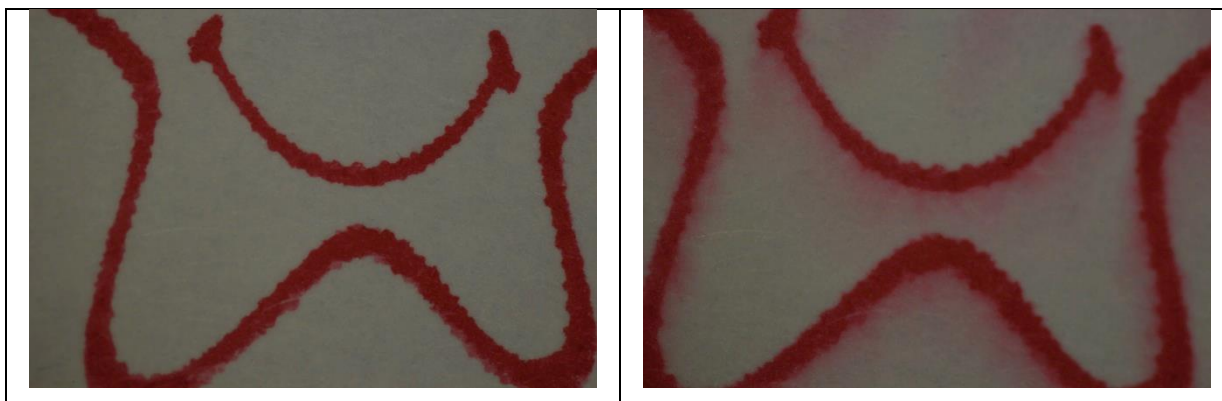
Obrázek 11 - Ruční papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě



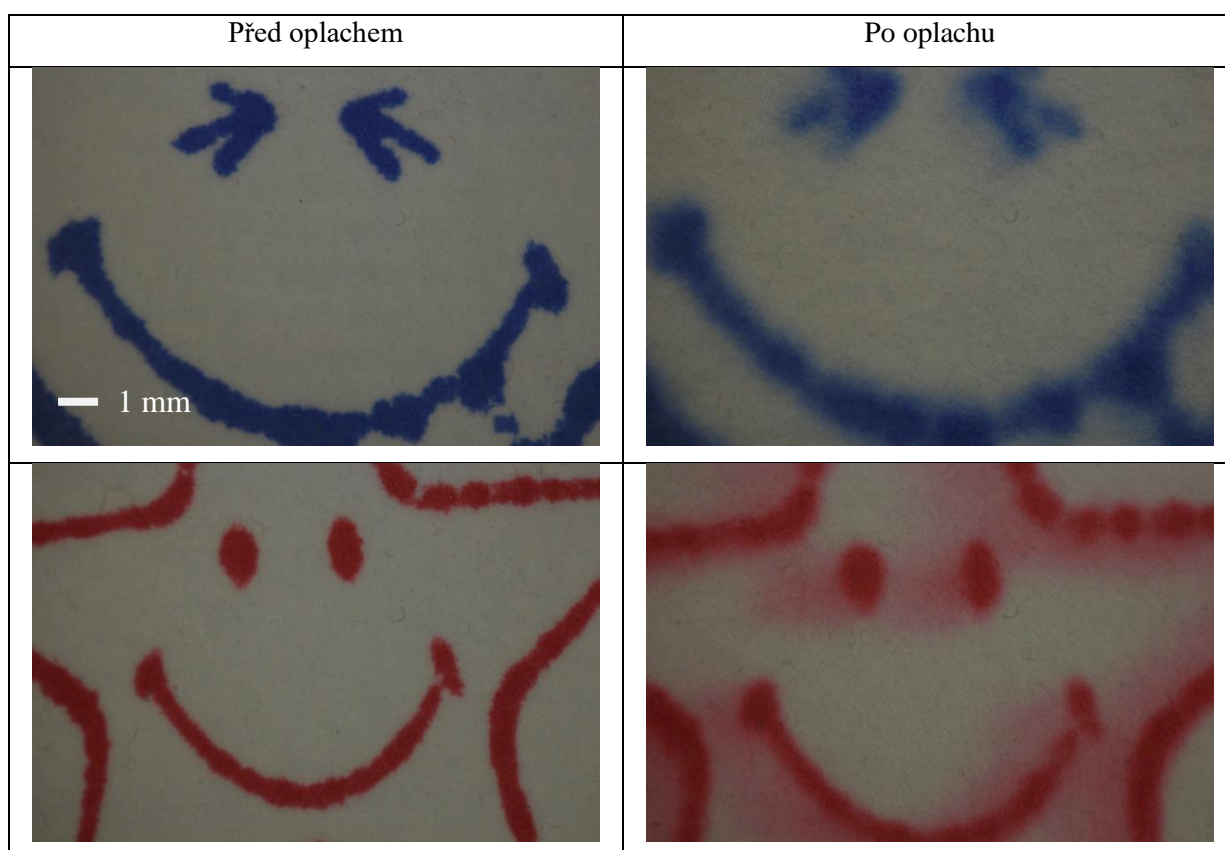


Obrázek 12 - Dřevitý papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu

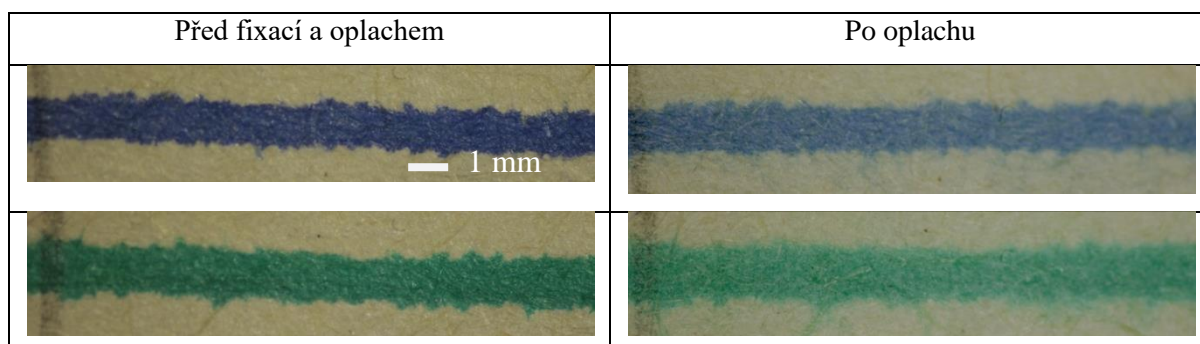


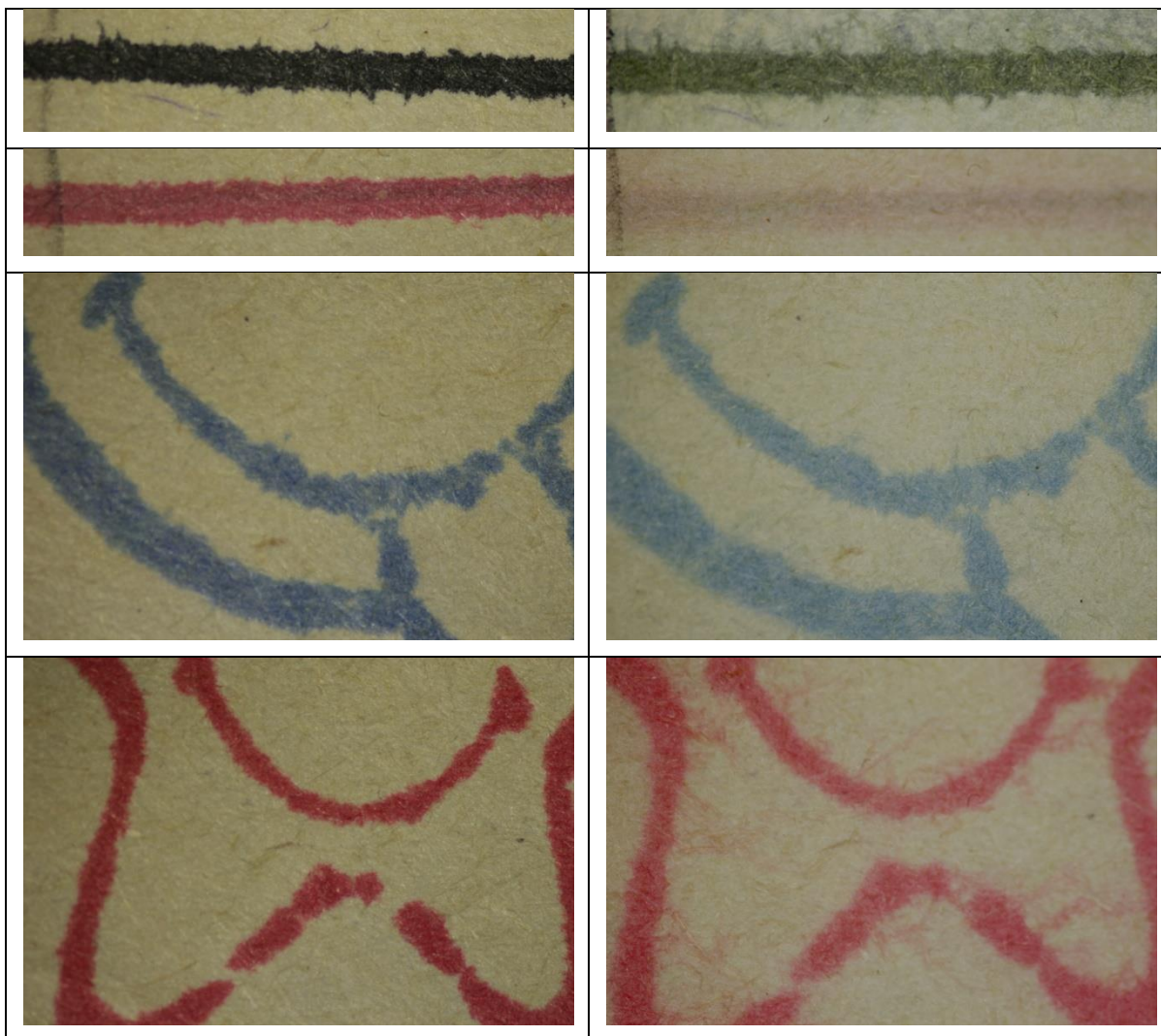


Obrázek 13 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu





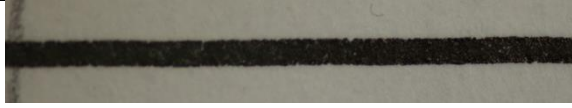


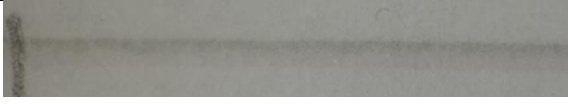


Obrázek 14 - Ruční papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu



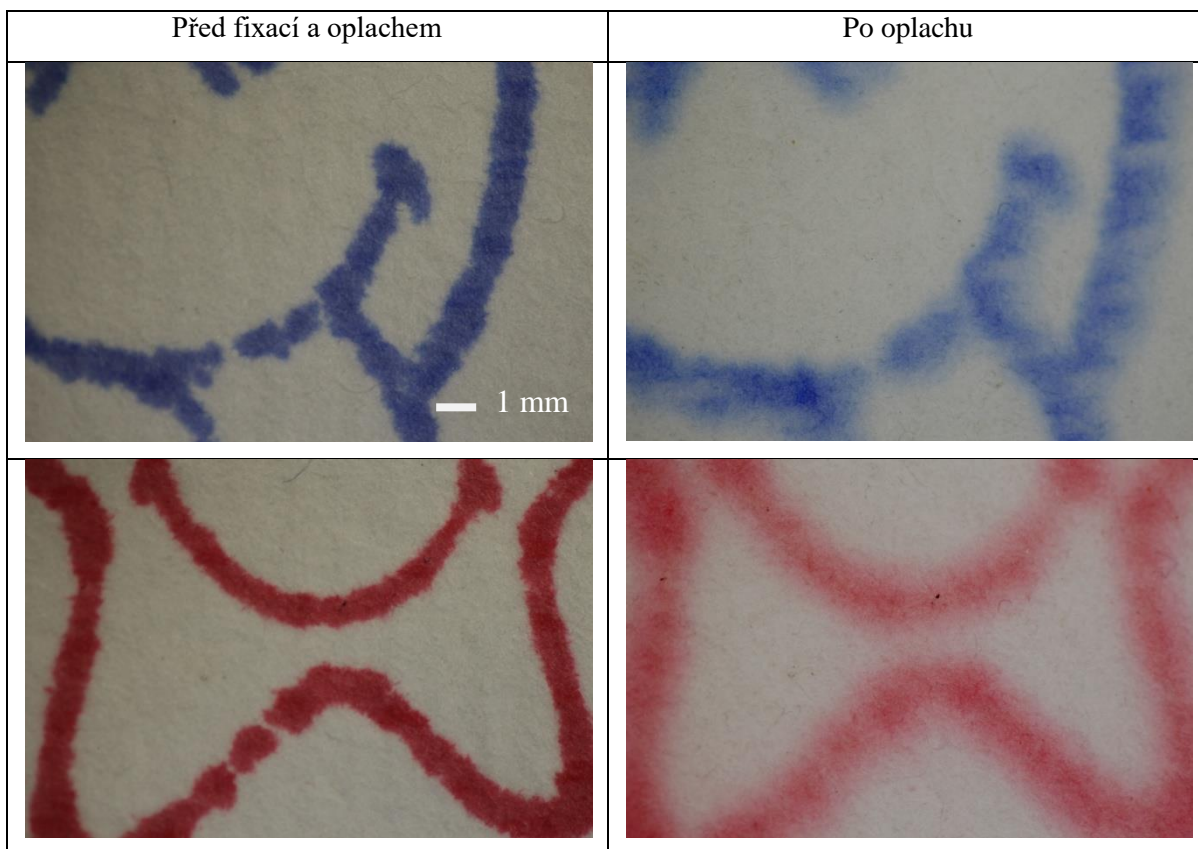


Obrázek 15 - Dřevitý papír – vzorky, ošetřené cyklosiloxanem, oplachované v deionizované vodě

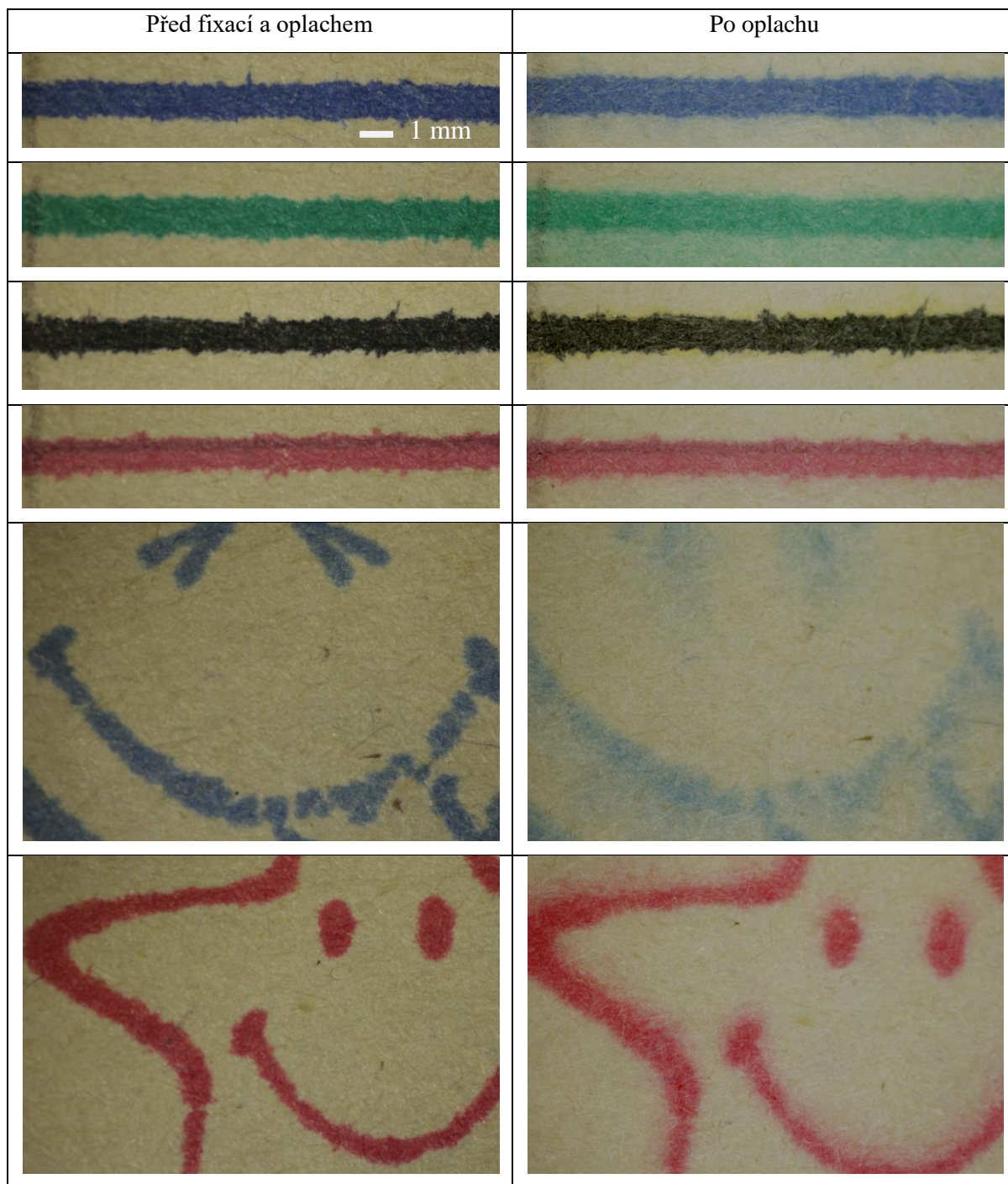
Před fixací a oplachem	Po oplachu
	
	
	
	



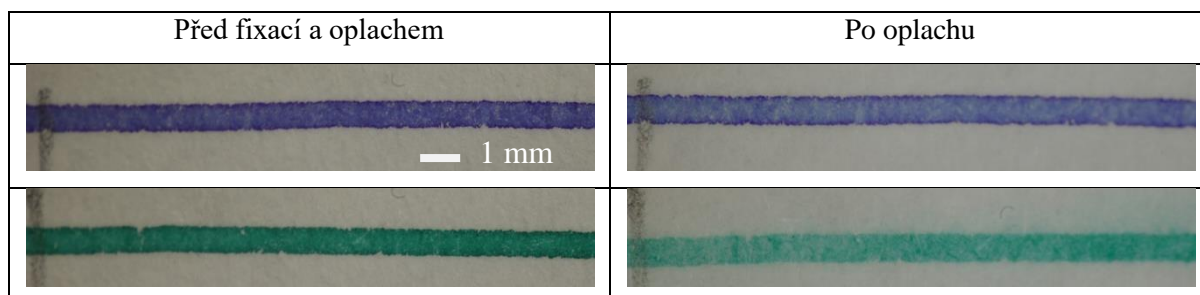
Obrázek 16 - Dokumentní papírdle ČSN ISO 9706 –vzorky, ošetřenécyklosiloxanem, oplachované v deionizované vodě

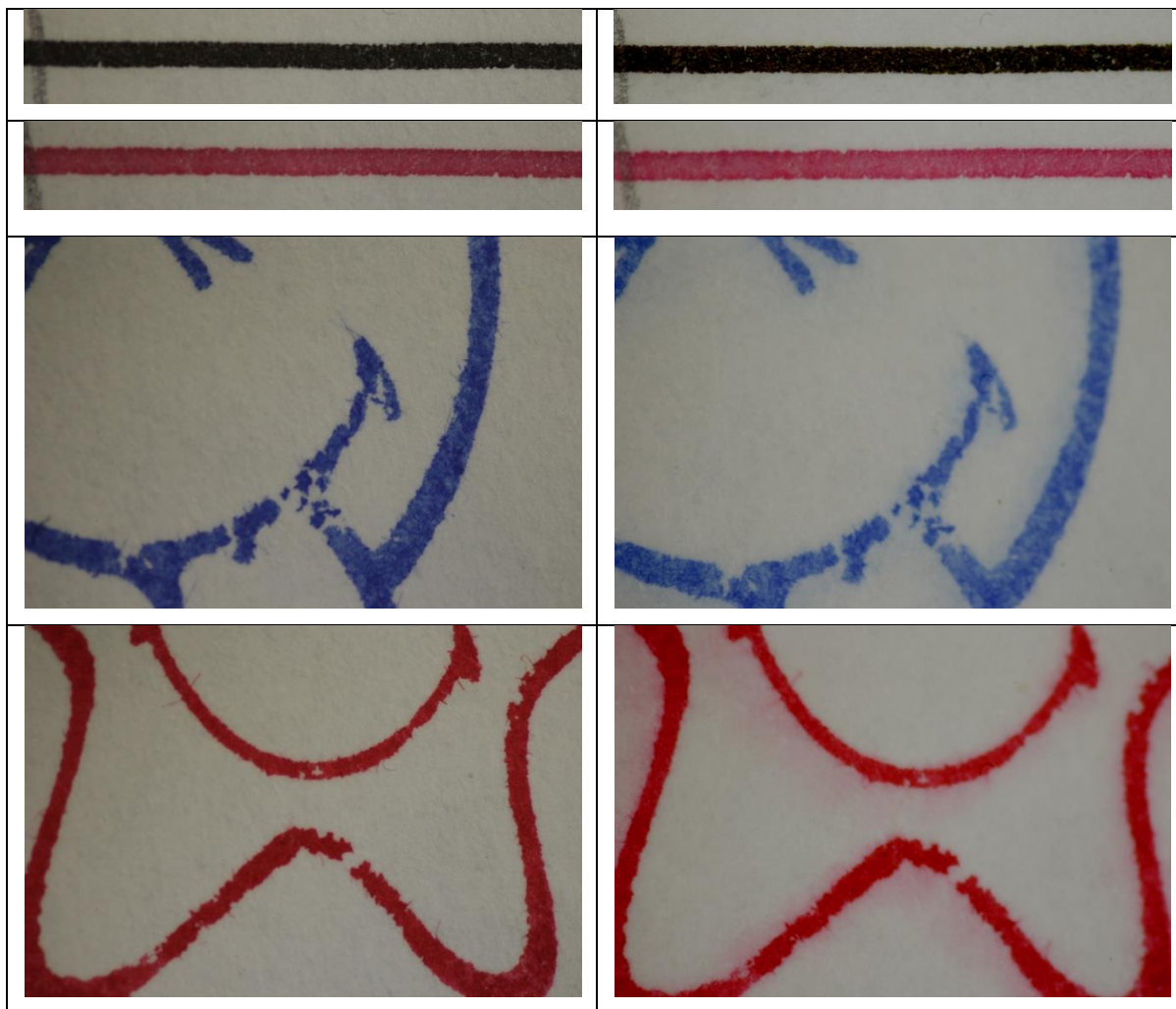


Obrázek 17 - Ruční papír –vzorky, ošetřené cyklosiloxanem, oplachované v deionizované vodě

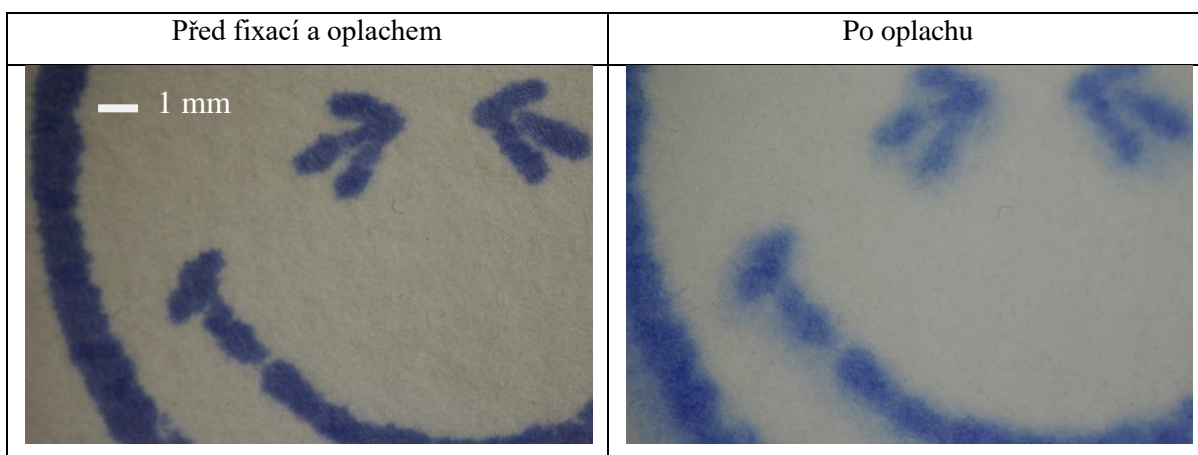


Obrázek 18 - Dřevitý papír –vzorky, ošetřené cyklosiloxanem, oplachované v etanolu





Obrázek 19 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – vzorky, ošetřené cyklosiloxanem, oplachované v etanolu

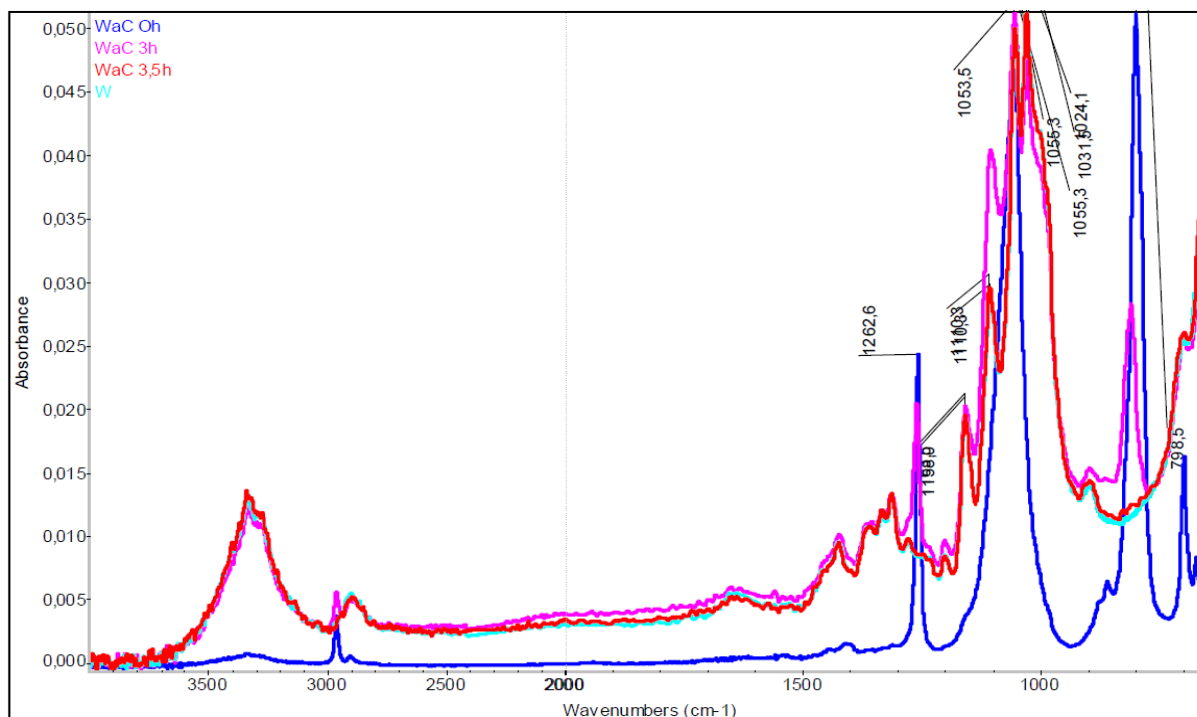




Obrázek 20 - ruční papír –vzorky, ošetřené cyklosiloxanem, oplachované v etanolu

3.2 FTIR spektra

Zpráva o infračervené spektroskopii se nachází v přílohách. Byla vypracována Ing. Alenou Hurtovou. Vzorek s označením *W*, zastupuje spektrum filtračního papíru Whatman 1. Ve spektru filtračního papíru Whatman 1 s dekametylcyklopentasiloxanem (vzorek *WaC 0h*), na počátku měření, převažuje složka cyklosiloxanu a složka filtračního papíru Whatman 1 je téměř nezatelná. Vypařováním cyklosiloxanu se postupně zvýrazňuje složka filtračního papíru Whatman 1 (vzorek *WaC 3h*). Odpaření cyklosiloxanu trvalo 3,5 h při teplotě 19°C, kdy sespektrum ošetřeného papíru shodovalo se spektrem neošetřeného filtračního papíru Whatman 1 (vzorek *WaC 3,5 h*).



Obrázek 21 - Spektra, znázorňující odpařování cyklosiloxanu z papíru Whatman 1

4Závěr

Tato práce byla zaměřena na využití cyklosiloxanů pro potřeby fixace záznamových prostředků v průběhu vodného čištění. Výsledky efektivity fixace nedopadly, navzdory očekávání, příznivě. V některých případech se dokonce méně rozpíjely záznamové prostředky, neošetřené cyklosiloxany. Pro potřeby fixace záznamových prostředků je tedy vhodné používat jiné, již zavedené, metody, které jsou popsány v literární části práce.

Z výsledku infračervené spektrometrie vyplývá, že dekametylcyklopentasiloxan se z papíru vypaří za cca 3,5 hodiny při běžných laboratorních podmínkách, aniž by v papíru zůstala jeho rezidua.

I když dekametylcyklopentasiloxan není vhodným prostředkem k fixaci inkoustů, mohl by být využit jiným způsobem v oboru restaurování papíru. Mohl by např. sloužit jako čisticí prostředek, obdobně jako organická rozpouštědla. Toto využití by však ještě mělo být prozkoumáno a ověřeno i s přihlédnutím k tomu, že každý objekt je unikátní a proto je nutné stanovit individuální postupy restaurování pro každé dílo zvlášť.

5 Použitá literatura

1. Ďurovič, M.; et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*; Paseka: Praha, 2002.
2. *Color Index*. Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists, 1956 - 63
3. Bredereck K., Siller-Grabenstein A. Fixing of ink dyes as a basis for restoration and preservation techniques in archives. *Restaurator* 1988, (9), 113–135.
4. Ďurovič M., Denderová M., Matušík J., Straka R. Fixace novodobých psacích prostředků syntetickými polymery - studium odstranitelnosti a fyzikálně-chemických vlastností některých vybraných fixačních prostředků. In *X. Seminář restaurátorů a historiků*; Ed.; 1997; pp 248–264.
5. Vrbičanová, M. Štúdium stálosti záznamových farbív na papierovej podložke pri umelom stárnutí. diplomová práce, Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2002.
6. Borodkin, V. *Chemie organických barviv*; SNTL: Praha, 1987.
7. Mináriková J., Hanus J., Hanusová E. Fixácia novodobých písacích prostriedkov iónovými činidlami. In *Sborník z XI. semináře restaurátorů a historiků*; , Ed.; 2000.
8. Hloušková D. *Problémy fixace barevné vrstvy*; Státní restaurátorské ateliéry: Praha, 1991.
9. Havlínová B., Mináriková J., Švorcová L., Hanus J., Brezová V. Influence of fixatives and deacidification on the stability of arylmethane dyes on paper during the course of accelerated aging. *Restaurator* 2005, 1 (26), 1–13.
10. Brückle I., Thornton J., Nichols K., Strickler G. Cyclododecane: Technical Note on Some Uses in Paper and Objects Conservation. *Journal of the American Institute for Conservation* 1999, 2 (38), 162–175.
11. Horie, V. *Materials for Conservation*, 2nd ed.; Routledge: New York, 2011.
12. Zelinger J., Heidingsfeld V., Kotík P., Šimůnková E. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*, 2nd ed.; Academia: Praha, 1987.
13. Ďurovič M., Široký M. Vodné disperze syntetických polymerů v konzervátorské praxi. In *Sborník ze VII. semináře restaurátorů a historiků*; , Ed.; 1988; pp 127–186.
14. Rodgers S. M.; et al. Consolidation/fixing/facing. *Paper conservation catalog* 1988, (23).

15. Blüher A., Haberditzl A., Wimmer T.; et al. Aqueous conservation treatment of 20th century papers containing water-sensitive inks and dyes. *Restaurator* 1999, (20), 181–197.
16. Hangleiter, H. M., Jägers E., Jägers E.; et al. Flüchtige Bindemittel. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1995, (9), 385–392.
17. Rowe S., Rozeik Ch. The use of cyclododecane in conservation. *Reviews in conservation* 2008, (9), 17–31.
18. Paulusová H. Využití cyklo-dodekanu pro přechodnou fixaci vodorozpustných barviv. In *Sborník z XI. semináře restaurátorů a historiků*; , Ed.; 2000; pp 250–255.
19. Viñas S. M. A dual-layer technique for the application of a fixative on water-sensitive media on paper. *Restaurator* 2007, 2 (28), 78–94.
20. Watters Ch. Cyclododecane: A Closer Look at Practical Issues. 2007, 195–204.
21. Viñas S. M., Vivancos-Ramón V., Ruiz-Segura P. The Influence of Temperature on the Application of Cyclododecane in Paper Conservation. *Restaurator* 2016, 1(37), 29–48.
22. Leroy M., Flieder F. The Setting of Modern Inks Before Restoration Treatments. *Restaurator* 1993, (14), 131–140.
23. Porto S., Shugar A. The Effectiveness of Two cationic Fixatives in Stabilizing Water-Sensitive Dye-Based Inks on Paper. *The Book and Paper Group Annual* 2008, (27), 63–69.
24. Letouzey M., Barbalat M., Rouchon V. Side effects of ionic fixatives: colour changes versus artificial and real ageing. *PapierRestaurierung: Mitteilungen der IADA* 2008, 9 (1), 29–37.
25. Roller J., Pataki A., Potthast A., Brückle I. Aqueous Washing Treatment Aids: How to Remove Ionic Fixatives from Paper. *Restaurator* 2015, 4 (36), 307–331.
26. Technický list oktametylcyklotetrasiloxanu (firma Momentive)
27. Technický list dekametylcyklopentasiloxanu (firma Momentive)
28. Curley, A. P. Silicone solvents in paper conservation: benchtop experiments. University of Delaware, 2013.
29. Benner, J. Investigating the potential of decamethylcyclopentasiloxane (D5) as an alternative solvent for textile conservation cleaning.. University of Glasgow, 2012.
30. Wolbers, R. Icon Book & Paper Group, 2013. Přednáška *The Use of Gels in Aqueous Conservation of Paper by Richard Wolbers*. https://www.youtube.com/watch?v=mu7_nS-zF1c (accessed Dec 20, 2016).

31. Technický list oktametylcyklotetrasiloxanu (firma Advanced Polymers, Inc.)
32. Technický list dekametylcyklopentasiloxanu (firma Kremer Pigmente)
33. ČSN ISO 9706. Informace a dokumentace -Papír pro dokumenty - Požadavky na trvanlivost. Praha: Český normalizační institut, 1996.

6 Přílohy

Příloha I. – Analýza pomocí infračervené spektrometrie. Vypracovala Ing. Alena Hurtová.