

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování

**TENZIDY A JEJICH VYUŽITÍ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ NEČISTOT
Z OBJEKTŮ S BAREVNÝMI POVRCHOVÝMI ÚPRAVAMI**

Michaela Navrátilová

Teoretická bakalářská práce

2010

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování
Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michaela NAVRÁTILOVÁ**
Osobní číslo: **R06006**
Studijní program: **B8206 Výtvarná umění**
Studijní obor: **Restaurování a konzervace nástěnné malby a sgrafita**
Název tématu: **Tenzidy a jejich využití pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami**
Zadávací katedra: **Katedra chemické technologie FR**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- zpracování literární rešerše na zadané téma
- shromáždění údajů o základních vlastnostech povrchově aktivních látek
- sumarizace současných možností pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami, především z povrchu nástěnných maleb, na základě publikovaných prací
- hodnocení rizik souvisejících s aplikací povrchově aktivních látek na nástěnných malbách

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Doporučená literatura:

bakalářské práce FR UPCE,

Zelinger, J., Chemie v práci konzervátora a restaurátora, Praha 1987,

Odborná periodika:

Studies in Conservation,

Restauero,

Journal of the American Institute for Conservation,

Zprávy památkové péče,

Kámen,

Internetové zdroje:

www.sciencedirect.com,

<http://aata.getty.edu/NPS/>,

www.springerlink.com

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karol Bayer

Katedra chemické technologie FR

Datum zadání bakalářské práce: **30. října 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **17. srpna 2010**

L.S.

Ing. Karol Bayer

děkan

Ing. Alena Hurtová

vedoucí katedry

dne

Prohlašuji, že jsem tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60, odst. 1 autorského zákona, s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence k užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Litomyšli dne 15.8.2010

Michaela Navrátilová

Za pomoc a podporu při psaní této bakalářské práce bych ráda poděkovala mému vedoucímu práce Ing. Karolu Bayerovi a také Mgr. Janě Šupíkové, Mgr. Art. Veronice Kopecké, Daně Večeřové a Tomášovi a Zoe Papáčkovým.

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování
Katedra chemické technologie

Michaela Navrátilová
Teoretická bakalářská práce
Vedoucí práce: Ing. Karol Bayer

NÁZEV:

Tenzidy a jejich využití pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami

ANOTACE:

Tato bakalářská práce je úvodem k problematice využití tenzidů pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami, především z povrchu nástěnných maleb. Zabývá se základní charakteristikou a vlastnostmi tenzidů, pojednává stručně o znečištění nástěnných maleb, představuje jednotlivé čisticí systémy na bázi tenzidů a uvádí jejich příklady použití. Práce také zhodnocuje rizika související s použitím tenzidů při čištění maleb a na závěr uvádí seznam vybraných tenzidů a jejich základní charakteristiky.

KLÍČOVÁ SLOVA:

čištění – emulze – nástěnné malby – nečistoty – rozpouštědlové gely – vodné systémy – tenzidy

TITLE:

Surfactants and their use for soil removal from painted surfaces

ANNOTATION:

This bachelor thesis introduces the issue of using surfactants for soiling removal from painted surfaces, especially from surfaces of wall paintings. It deals with basic characteristics and properties of surfactants, briefly mentions the soil of murals, furthermore it presents individual cleanings systems based on surfactants and examples of their use. Moreover this study evaluates the risk related to use of surfactants for cleaning paintings and at the end presents a list of selected surfactants and their basic characteristics.

KEYWORDS:

cleaning – emulsions – wall paintings – soils – solvent's gels – aqueous systems – surfactants

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>AE</i>	alkylpolyethylenglykoether
<i>APG</i>	alkylpolyglykosidy
<i>CID</i>	(Comité International des Dérivés tensio-actifs) Mezinárodní organizace pro povrchově aktivní látky
<i>CMC</i>	(critical micelle concentration) kritická micelární koncentrace KMK karboxymethylcelulóza
<i>cps</i>	(centipoise viskozity units) hodnota viskozity
<i>EMA/MA</i>	kopolymer ethylmethakrylátu s methylakrylátem
<i>FTIR</i>	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
<i>GCI</i>	Getty Conservation Institute
<i>GC-MS</i>	(gas chromatography-mass spectrometry) plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
<i>HEC</i>	hydroxyethylcelulóza
<i>HLB</i>	(hydrophilic-lipophilic balance) hydrofilně-lipofilní rovnováha
<i>HPC</i>	hydroxypropylcelulóza
<i>HPMC</i>	hydroxypropylmethylcelulóza
<i>LAS</i>	lineární alkylbenzensulfonát
<i>M (MH)</i>	molární hmotnost
<i>MC</i>	methylcelulóza
<i>MHEC</i>	methylhydroxyethylcelulóza
<i>N</i>	počet molekul asociační číslo micely (počet molekul tenzidu které tvoří asociativní micelu)
<i>ND</i>	komerční nitrorozpouštědlo (směs xylenů a chlorovaných derivátů uhlovodíků)
<i>PAL</i>	povrchově aktivní látka
<i>PIT</i>	(phase inversion temperature) teplota inverzí fází
<i>PEG</i>	polyethylenglykol
<i>RH</i>	(relative humidity) relativní vzdušná vlhkost
<i>SDS</i>	dodecylsulfát sodný
<i>SLS</i>	laurylsulfát sodný
<i>SEM-EDX</i>	skenovací elektronová mikroskopie s energodisperzivním rentgenovým spektroskopem
<i>TEA</i>	triethanolamin
<i>W_n</i>	hmotnostní zlomek

OBSAH

ÚVOD	9
1. TENZIDY	10
1.1. Terminologie tenzidů (povrchově aktivních látek)	10
1.2. Obecná charakteristika tenzidů	11
1.2.1. Struktura tenzidů	11
1.3. Klasifikace tenzidů podle ionicity	12
1.3.1. Ionické tenzidy	12
1.3.1.1. Anionické tenzidy	12
1.3.1.2. Kationické tenzidy	14
1.3.1.3. Amfolytické tenzidy	14
1.3.2. Neionické tenzidy	15
1.4. Vlastnosti tenzidů	17
1.4.1. Chování tenzidu na fázovém rozhraní a v objemové fázi roztoku	17
1.4.1.1. Mícely	18
1.4.1.2. Kritická micelární koncentrace	20
1.4.2. Rozpustnost tenzidů ve vodě	23
1.4.3. Typické fyzikálně chemické a biochemické vlastnosti tenzidů	24
1.4.3.1. Smáčecí schopnost	24
1.4.3.2. Emulgační a dispergační schopnost	25
1.4.3.3. Micelární solubilizační schopnost	26
1.4.3.4. Detergenční schopnost	27
1.4.3.5. Pěnicí schopnost	30
1.4.3.6. Biologické rozložitelnost, toxicita, estrogenita	31
1.5. Hydrofilně-lipofilní rovnováha	32
1.6. Průmyslové detergenty	34
1.6.1. Aktivační přísady	34
1.6.2. Pomocné přísady	35
1.6.3. Plnicí přísady	35
1.7. Historie a vývoj výroby a využití tenzidů	35
1.8. Využití tenzidů v oblasti konzervování a restaurování	36
2. NÁSTĚNNÉ MALBY A JEJICH ZNEČIŠTĚNÍ	37
2.1. Příčiny znečištění nástěnných maleb	37
2.2. Nečistoty – obecná charakteristika	37
2.2.1. Prachové nečistoty	38
2.2.1.1. Saze	38
2.2.1.2. Usazování prachových nečistot	39
2.2.2. Ostatní nečistoty	40
3. ČIŠTĚNÍ NÁSTĚNNÝCH MALEB	42
3.1. Cíle čištění	42

3.2. Obecné požadavky na čištění	42
3.3. Tenzidy při čištění	43
3.3.1. Obecné předpoklady a doporučení pro užití tenzidů	45
3.3.2. Možné problémy při užití	46
3.3.2.1. Teplota	47
3.3.2.2. Vliv pH	47
3.3.2.3. Zvýšení vlhkosti.....	47
3.3.2.4. Rezidua tenzidu.....	48
3.3.3. Možnosti aplikace čistících látek	49
3.3.4. Vodné systémy s tenzidy	52
3.3.5. Emulze	52
3.3.5.1. Mikroemulze	56
3.3.5.2. Rozpouštědlové gely.....	57
ZÁVĚR	60
POZNÁMKY K VLASTNÍMU TEXTU	63
LITERATURA A PRAMENY	70
Literatura	70
Studentské závěrečné práce	71
Internetové zdroje	72
Zdroje vyobrazení	72
TEXTOVÁ PŘÍLOHA	75
I. Pigmenty citlivé na pH prostředí	75
II. Příklady použití čistících systémů s tenzidy	76
II.I. Vodné systémy s tenzidy	76
II.II. Emulze	78
II.III. Mikroemulze	80
II.IV. Rozpouštědlové gely.....	81
III. Vybrané tenzidy	84
III.I. Průmyslově vyráběné neionické tenzidy	84
III.II. Průmyslově vyráběné anionické tenzidy	89
III.II. Laboratorně připravovaná mýdla	91
POZNÁMKY K TEXTOVÉ PŘÍLOZE	94

Celkový počet stran práce: 96

Počet stran vlastního textu: 53

Počet stran textové přílohy: 19

Počet vyobrazení: 21

ÚVOD

Tato bakalářská práce je úvodem k problematice využití tenzidů pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami, především z povrchu nástěnných maleb. Zabývá se základní charakteristikou a fyzikálně chemickými vlastnostmi tenzidů, především procesem odstraňování nečistot z pevných povrchů. Tato práce dále stručně pojednává o znečištění nástěnných maleb, představuje jednotlivé čisticí systémy na bázi tenzidů a uvádí jejich příklady použití. Práce také zhodnocuje rizika související s použitím tenzidů při čištění maleb a na závěr uvádí seznam vybraných tenzidů a jejich základní charakteristiky.

Není snadné získat ucelené souborné informace, které by srovnávaly vlastnosti různých typů tenzidů vhodných pro konzervátorské účely a také informace, které by srovnávaly jejich užití pro čištění různých materiálů uměleckých děl. Tato problematika stojí poněkud stranou zájmu jak klasické chemie, tak technologů průmyslových pracích a čisticích prostředků. Výzkum čistých základních tenzidů není v jejich zájmu, protože pracují s poměrně složitými systémy detergentů (přípravky, které mimo tenzidu obsahují také další přísady jako např. parfémy, bělidla, optické zjasňovače, fungicidy, rozpouštědla, plastifikátory, enzymy, komplexotvorné látky atd.). Detergenty jsou často využívány také pro čištění v oblasti konzervace a restaurování, kde se využívají dětské mýdla, draselné mýdla, šampóny, lékařské detergenty, detergenty na čištění filmových negativů a přípravky na mytí nádobí. Všechny tyto přípravky obsahují výše zmíněné přísady které jsou potencionálně škodlivé pro většinu materiálů uměleckých děl. Navíc typ a kvalita detergentů jsou často ovlivněny jejich cenou, jejich složení je velice komplikované, stejně jako sama teorie praní, příp. čištění a její vysvětlení. *„Z toho důvodu je vhodné, v zájmu definovaného a reprodukovatelného konzervátorského postupu, nepoužívat na trhu přístupné prací a čisticí prostředky, ale zásadně používat chemicky definované tenzidy, přirozeně v kombinaci se znalostí a pochopením jejich základních mezipovrchových vlastností.“¹* Obor konzervování a restaurování nemá prostředky na vývoj vlastních bezpečných a účinných tenzidů a jejich výběr je proto založen na komerčně dostupných čistých tenzidech používaných při průmyslové výrobě pracích a čisticích prostředků, v kosmetickém, farmaceutickém a také potravinářském průmyslu. V oboru konzervace a restaurování nástěnných maleb není dostupných mnoho souborných informací o využití tenzidů pro čištění běžných nečistot. Je nutné využívat informace z oborů, které se využitím tenzidů pro čištění zabývají ve větší míře, jako je konzervace a restaurování závěsných obrazů, historického textilu a papíru.

1. TENZIDY

1.1. Terminologie tenzidů (povrchově aktivních látek)²

Terminologie v této oblasti prošla ve 2. pol. 20. stol. řadou změn a proto se i dnes můžeme setkat s nepřesnými a různorodými označeními pro povrchově aktivní látky a to nejen u široké spotřebitelské veřejnosti, ale také v odborném literatuře (české termíny často vznikají ve výrobní praxi, odkud jsou přejímány do odborné literatury).

Historicky hlavní povrchově aktivní látkou bylo "mýdlo" (viz. kap. 1.3.1.1. Anionické tenzidy). Po 2. světové válce nastal prudký rozvoj petrochemického průmyslu, který vyvolal nutnost odlišit nové syntetické produkty od mýdel. Nomenklatura českých pojmů v této oblasti vycházela především ze zahraničních odborných pojmů. Nejprve se začal užívat pojem syntetické prací prostředky, které ve svých jazycích akceptovala německá (synthetische waschmittel) a anglická (detergents) literatura. Postupně se preferovalo označení syntetické detergenty, zkráceně sydety. Tento pojem nebral v úvahu, že značná část produktů se vyráběla stále z přírodních surovin. V naší oblasti se začal používat pojem saponáty, který měl odlišit tyto výrobky od mýdla. Tento pojem ale nevystihoval, zdali se jedná o čistou povrchově aktivní látku, nebo o její směs s dalšími látkami. Proto se u nás začal pro aplikační směsi s povrchově aktivními látkami používat pojem detergent. Převahu postupně získala nomenklatura vycházející ze základních fyzikálně chemických vlastností těchto látek. Začal se užívat všeobecný pojem povrchově aktivní látky, užívaný do dnešní doby. Tento pojem je mezinárodně akceptovaný, v anglickém jazyce jako surface active agents, zkráceně surfactants, v německém jazyce tenside (pojem vycházející z latinského tensio, vyjadřující měnící se povrchové a mezifázové napětí). Pojem tenzid se ujal také v české odborné literatuře jako zkrácený výraz pro povrchově aktivní látky.

Pojem detergent se stále užívá pro směs tenzidů a doplňujících přísad, které dohromady slouží k co nejlepšímu aplikačnímu účinku, především detergenčnímu (viz. kap. 1.6. Průmyslové detergenty).

Mezinárodní organizace CID vydává sjednocující názvosloví povrchově aktivních látek. V praxi se užívají směsi mnoha anorganických i organických sloučenin a proto se namísto chemických názvů užívají technické a komerční názvy a často také zkratky převzaté z angličtiny.

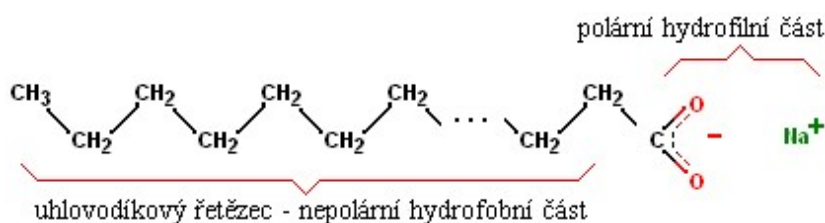
1.2. Obecná charakteristika tenzidů³

Snahou každého systému je dosáhnout stavu z co nejnižší volnou energií. Jako tenzidy je označována skupina organických povrchově aktivních látek, jejichž charakteristickou vlastností je schopnost samovolně se koncentrovat na fázovém rozhraní a snižovat tak povrchovou, případně mezifázovou energii soustavy. Pojem fázové rozhraní vyjadřuje plochy, které oddělují dvě fáze soustavy, jimiž mohou být kapalina/kapalina, kapalina/pevná látka a kapalina/plyn. Pojmeme povrch se rozumí fázové rozhraní v případě, že jedna ze dvou fází je plynná. Ke koncentraci molekul tenzidu na fázovém rozhraní dochází jejich difúzí na povrch kapalné fáze (rozpouštědla), kde se na fázovém rozhraní hromadí, adsorbují a vytváří monomolekulární vrstvu. V soustavě kapalina/plyn s tenzidem rozpuštěným v kapalné fázi se adsorpcí na pohyblivém fázovém rozhraní snižuje povrchové napětí. V soustavě kapalina/kapalina se tenzid adsorbuje na povrchu jedné z kapalných fází a snižuje tak mezifázové napětí. V soustavě kapalina/pevná látka se tenzid rozpuštěný v kapalné fázi adsorbuje na povrchu kapalné nebo pevné fáze a snižuje mezifázové napětí resp. smáčecí napětí.

1.2.1. Struktura tenzidů⁴

Molekula tenzidu má dipolární asymetrickou strukturu, která má za následek jeho amfifilní (amfipatické) vlastnosti. Obsahuje skupiny s velkou afinitou k rozpouštědlu a skupiny, které rozpouštědlo odpuzují. Je-li rozpouštědlem voda, jedna část molekuly je přitahována k vodě (hydrofilní) a odpuzována od organických nepolárních agens, např. lipidů (lipofobní) a druhá část molekuly je naopak odpuzována od vody (hydrofobní) a přitahována k lipidům (lipofilní). Hydrofilní částí molekuly je nejčastěji polární nebo silně iontová skupina a lipofilní částí je nejčastěji uhlovodíkový radikál s rozvětvenou nebo lineární strukturou tvořený 12–18 uhlíkovými atomy.

Tenzidy mohou mít v molekule také dvě hydrofilní a jednu hydrofobní část, dále hydrofilní část mezi dvěma hydrofobními částmi anebo hydrofilní část navázanou ve středu jedné hydrofobní části.



Obr. 1. Molekula sodného mýdla. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

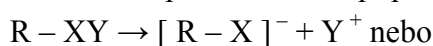
1.3. Klasifikace tenzidů podle ionicity⁵

Tenzidy je možné klasifikovat podle různých kritérií (na základě jejich hydrofobní složky, číselné hodnoty HLB, aplikace, biologické rozložitelnosti, schématu CID atd.). Nejrozšířenější je klasifikace na základě jejich ionicity⁶.

1.3.1. Ionické tenzidy⁷

Ionické tenzidy obsahují funkční hydrofilní skupiny, které ve vodě disociují. Výsledné ionty jsou nositeli povrchové aktivity. Jsou tvořené hydrofobním radikálem vázaným buď na polární disociovanou skupinu nebo přes další skupiny. Podle iontového náboje rozdělujeme tyto látky na anionické, kationické a amfolytické (amfoterní).

Ve vodném prostředí se štěpí podle schématu:⁸



R hydrofobní uhlíkatý radikál

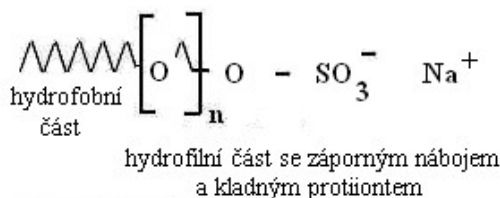
XY iontová elektrolyticky disociovaná skupina

$[R - X]^-$ anionický tenzid se záporným nábojem hydrofobního radikálu

$[R - X]^+$ kationický tenzid s kladným nábojem hydrofobního radikálu

1.3.1.1. Anionické tenzidy⁹

Ve vodném prostředí disociují molekuly na záporně nabitý organický iont a díky tomu podporují sorpci nečistot, které mají většinou slabý kladný náboj. Protiiont je většinou sodíkový. Mezi tenzidy mají anionické tenzidy nejúčinnější detergenční vlastnosti. Mezi pozitivní vlastnosti patří také snižování oxidační schopnosti mikroorganismů a při vyšších koncentracích rovněž snižování činnosti nitrifikačních bakterií. Nejaktivnější jsou v alkalickém a neutrálním prostředí. Jsou obecně nestálé v kyselém prostředí.¹⁰



laurylethersulfát sodný (SLES)

Obr. 2. Schéma molekuly anionického tenzidu na příkladu laurylethersulfátu sodného (SLES). Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Podle druhu ionizované funkční hydrofilní skupiny je rozdělujeme do tří skupin:

- ***Tenzidy na bázi solí karboxylových kyselin a jejich derivátů:***

Do této podskupiny řadíme alkalické soli organických monokarboxylových kyselin a jejich derivátů. V kyselém prostředí nastává jejich hydrolyza na mastné kyseliny. V přítomnosti vápenatých a hořečnatých iontů, vyskytujícími se v tvrdé vodě nebo v nečistotách, tvoří málo rozpustné vápenaté a hořečnaté soli (sraženiny, které se usazují na povrchu). Tenzidy v roztoku se spotřebovávají za vzniku těchto solí, snižuje se hydratační a disociační schopnost karboxylové skupiny, omezuje se tvorba micel (viz. kap. 1.4.1.1. Micely) a tím se snižuje detergenční schopnost. Tento nedostatek vyrovnává použití komplexotvorných přísad v běžných detergentech, které navazují ionty vápníku a hořčíku v roztoku.¹¹

Alkalické soli vyšších mastných kyselin – mýdla

Jsou to sodné, případně draselné soli vyšších mastných kyselin (zejména palmitové, stearové, olejové), nebo jejich soli s organickými dusíkatými zásadami (aminy).

Výchozími surovinami jsou mastné kyseliny s 12–18 uhlíkovými atomy v molekule, buď volné, nebo vázané ve formě jejich esterů s glycerolem. Získávají se z rostlinných olejů a živočišných tuků zmýdlením (alkalickou hydrolyzou) především hydroxidem sodným nebo draselným. Poté se produkt okyseluje, hydrolyzuje a čistí destilací.

Mýdla mají velmi dobré detergenční, dispergační a antiredepoziční účinky (zabraňují zpětnému usazování, neboli redepozici nečistoty na čištěném a praném substrátu). Jejich čistící schopnost je v alkalickém prostředí nejlepší. Svou alkalitou mohou hydrolyzovat mastnou nečistotu a také účinně působit na slabě kyselou nečistotu. Dále potlačují pění ostatních anionických tenzidů.

Alkalické soli pryskyřičných kyselin – pryskyřičná mýdla

Připravují se neutralizací pomocí alkálií z pryskyřičných kyselin z kalafuny nebo z talového oleje. Mastné a pryskyřičné kyseliny talového oleje jsou přítomné v jehličnatých dřevinách ve formě esterů glycerolu a sterolů. Z pryskyřičných kyselin jde především o karboxylovou kyselinu abietovou.

Vyznačují se především emulgačními a dispergačními vlastnostmi. Používají se jako stabilizátory emulzí, disperzí a pěn.

Žlučová mýdla

Tímto souhrnným názvem se označují sodné a draselné soli odvozené od kyseliny cholové, deoxycholové, glykocholové a taurocholové. Tyto tenzidy vynikají velmi dobrými emulgačními účinky emulzí typu O/V (olej ve vodě; emulze ve které je disperzní podíl napolární kapalina a disperzní prostředí více polární kapalina).

Mezi tradičně užívané prostředky ve výtvarném umění patří alkalické soli žlučových kyselin, tzv. volská žluč. Slouží jako smáčedla různých druhů podkladů před samotným procesem malby (historicky se takto smáčely např. slonovinové destičky či pergamen před malbou akvarelem). K tomuto účelu jej využívá také obor konzervace a restaurování, především k úpravě povrchů před retušemi.¹²

- **Sulfosloučeniny a jejich deriváty (sulfáty a sulfonany):**

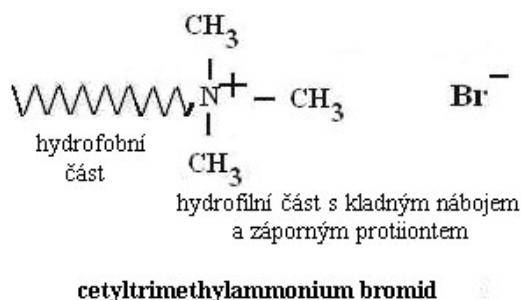
Jsou dobře biologicky rozložitelné a nejběžněji používané, např. *lineární alkylbenzensulfonáty* (LAS) a *sulfáty mastných alkoholů*. Rozpustnost jejich vápenatých aj. solí ve vodě klesá se stoupající délkou uhlíkového řetězce.

- **Fosforečnany a jejich deriváty**

Tato podskupina zahrnuje především estery kyseliny fosforečné, a to sodné, amonné a alkanolaminové soli *mono- a diesterů kyseliny fosforečné s alifatickými alkoholy*.

1.3.1.2. Kationické tenzidy¹³

Ve vodném prostředí nese iont hydrofobní části molekuly kladný náboj a díky tomu se prakticky neuplatňují v detergenčním procesu. Protiiont je většinou anorganický (halogen). Jejich detergenční schopnost je ve srovnání s ostatními typy tenzidů nižší. Využívají se především jejich mikrobiální, změkčovací a antistatické vlastnosti, používají se také jako inhibitory koroze. Vykazují také smáčecí, emulgační a dispergační vlastnosti. Oproti anionickým tenzidům mají obecně nižší biologickou rozložitelnost a jsou toxické. Neaktivnější jsou v kyselém a neutrálním prostředí a nejsou stálé v alkalickém prostředí.



Obr. 3. Schéma molekuly kationického tenzidu na příkladu cetyltrimethylammonium bromidu. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Podle druhu ionizované funkční hydrofilní skupiny je rozdělujeme do dvou skupin:

- **Organické dusíkaté sloučeniny:**

K nejběžněji používaným patří *polyaminy a jejich soli* a *kvartérní amoniové soli*.

- **Organické bezdusíkaté sloučeniny**

Používají se především *jodoniové, sulfoxoniové a sulfoniové sloučeniny*.

1.3.1.3. Amfolytické tenzidy¹⁴

Amfolytické tenzidy obsahují ve své molekule zásaditou (amino-) a kyselou (karboxy-) skupinu. Disociují v závislosti na pH prostředí na záporně nebo kladně nabitě ionty. V alkalickém prostředí se chovají jako anionické a v kyselém prostředí jako kationické. Elektroneutrální jsou v takovém pH, které umožňuje tvorbu vnitřní soli. V tomto

izoelektrickém bodě nabývají jejich charakteristiky (rozpuštnost, povrchově aktivní schopnost) nejnižších hodnot.

Amfolytické tenzidy mají obecně velmi dobré detergenční a jiné typické vlastnosti. Jsou stálé relativně v kyselém a výborně v zásaditém prostředí a ve vodě obsahující vápenaté a hořečnaté ionty. Jsou netoxické a výborně biologicky rozložitelné. Jsou použitelné v kombinaci s velkou řadou kationických, anionických, neionických tenzidů a přísad, se kterými uplatňují pozitivní synergický účinek. Mají antimikrobiální účinky. Betain v amfolytických prostředcích snižuje dráždivost, stabilizuje pěnivost a umožňuje vyšší viskozitu i při nízké koncentraci tenzidu. Vzhledem ke svým vlastnostem jsou velice perspektivní a to i v oboru konzervace a restaurování. Jsou nejdražší ze všech tenzidů.



Obr. 4. Schéma molekuly amfolytického tenzidu na příkladu kokamidpropyl betainu. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Jde většinou o tenzidy betainového typu, které dělíme podle druhu ionizovaných funkčních hydrofilních skupin je na:

- **Tenzidy se zásaditou aminovou, resp. amoniovou a kyselou karboxylovou skupinou**

Tato skupina je reprezentována především sec. alkylaminoalkankarboxylovou kyselinou a její sodnou solí.

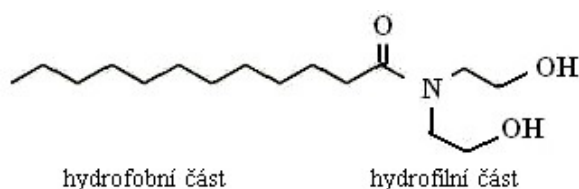
- **Tenzidy se zásaditou aminovou, resp. amoniovou a kyselou sulfoskupinou**

Jde především o tzv. *sulfobetainy*.

1.3.2. Neionické tenzidy¹⁵

Neionické tenzidy obsahují hydrofilní skupiny, které ve vodě nedisociují. Tyto skupiny jsou vázány buď přímo nebo přes další funkční skupiny na hydrofilní část molekuly. Hydrofobní část molekuly tvoří alkylový řetězec, nebo alkylem substituovaný aromatický uhlovodík. Ve vodě se rozpouštějí díky svým hydratačním vlastnostem.

Jejich detergenční vlastnosti a také pěnivost jsou obecně nižší než u anionických tenzidů. Nejsou příliš stálé v silně kyselém a silně alkalickém prostředí.



kokamid diethanolamin (kokoamid DEA)

Obr. 5. Schéma molekuly neionického tenzidu na příkladu kokoamid diethanolaminu. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Neionické tenzidy rozdělujeme podle druhu můstku, který spojuje hydrofilní polyethylenoxidovou resp. polyhydroxyalkylovou část s hydrofobní částí molekuly:

- **Tenzidy na bázi oxidů**

Mezi tyto sloučeniny patří *aminoxidy* a *sulfoxidy*.

- **Tenzidy s etherovým můstkem (oxyethylenáty):**

Oxyethylenáty alifatických alkoholů (AE, alkylnpolyethylenglykolethery) patří k nejběžněji používaným. Jsou velice odolné vůči polyvalentním kovům (např. z tvrdé vody). Mají obecně horší biologickou rozložitelnost.

- **Tenzidy s aminovým, resp. amidickým můstkem (alkanolaminy, aminoxidy)**

Aminooxidy se jako neionické chovají v neutrálním a zásaditém prostředí. V $\text{pH} < 3$ se chovají jako kationické. Používají se podobně jako betainy.

- **Tenzidy s esterovým můstkem (polyhydroxysloučeniny):**

*Alkylpolyglykosidy s alkylem C_{12} – C_{14} (APG)*¹⁶

Tyto látky patří mezi glykosidické tenzidy a jsou od 90 let 20. stol. nejperspektivnější tenzidy. Suroviny pro výrobu pochází z obnovitelných přírodních surovin (hydrofobní část molekuly z rostlinných tuků, např. kokosového nebo palmojádrového a hydrofilní část molekuly z kukuřičného nebo pšeničného škrobu). Tyto tenzidy jsou rychle a dokonale biologicky rozložitelné, zdravotně nezávadné a s vynikajícími aplikačními vlastnostmi (např. stálé v kyselé i alkalické oblasti). Tyto vlastnosti jsou příznivé pro použití v restaurování, kde by jejich případně nevymyté zbytky nemusely činit potíže. Jedno z předních míst mezi výrobci náleží od r. 1992 firmě Henkel KGaA.

*Saponiny*¹⁷

Saponiny jsou neionické glykosidické tenzidy obsažené v rostlinách. Název pochází ze slova *sapindus* "mýdlo indiánů". Skládají se z hydrofobního steroidního nebo triterpenického aglykonu (*sapogeninu*) a hydrofilní cukerné složky. Jsou tedy určitou přírodní analogií alkylnpolyglykosidů. V Evropě se vyskytují především triterpenické saponiny z lékořicového kořene, prvosenkového kořene, semena jírovce – maďalu, břečťanového listu, kořene mydlice barvířské, kořene šateru (bílý čily levantský kořen) atp. Saponin je bílý prášek, ve vodě rozpustný na pěnivý roztok. Jeho povrchově aktivních vlastností se průmyslově využívá, v oblasti restaurování se využívá k čištění a praní textilu,

kde se projevuje bez vedlejších účinků. Dříve se používal také k čištění maleb a jako smácedlo při malbě akvarelem. Mnohé druhy saponinů patří mezi drogy a jsou silně toxické.

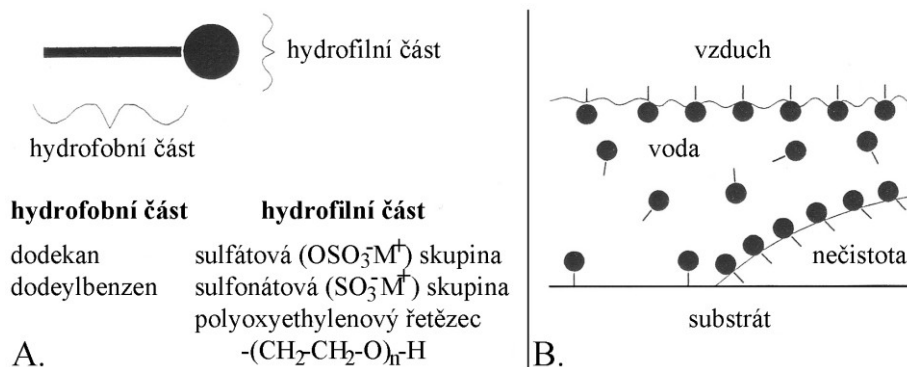
V rámci této kapitoly je nutné se zmínit o lecitinu (E 322); tradičním přírodním neionickým tenzidu. Lecitin je fosfolipid, složený z mastné kyseliny, glycerolu, kyseliny fosforečné a cholinu. Je obsažen ve většině tuků a mastných kyselin a zvláště hojně se vyskytuje ve vaječných žloutcích a v buňkách semen rostlin. Lecitin je důležitý přírodní emulgátor. Emulguje např. vodu s tuky a proteiny ve vaječném žloutku (který obsahuje cca. 52% vody, 22% tuku, 16% proteinů a 10% lecitinu), čehož se tradičně využívá ve výtvarném umění při přípravě žloutkových a vaječných temper.¹⁸

1.4. Vlastnosti tenzidů¹⁹

Řada fyzikálně chemických vlastností vodných roztoků tenzidů je dána antagonistickým působením polárních a nepolárních skupin molekul tenzidu ve vodě. Důsledkem toho je adsorpce molekul tenzidu na fázovém rozhraní mezi jeho vodným roztokem a vzduchem nebo jinou kapalinou či pevnou látkou a rozsáhlá agregace molekul tenzidu do různých druhů agregátů, tzv. micel (viz. kap. 1.4.1.1. Micely).

1.4.1. Chování tenzidu na fázovém rozhraní a v objemové fázi roztoku²⁰

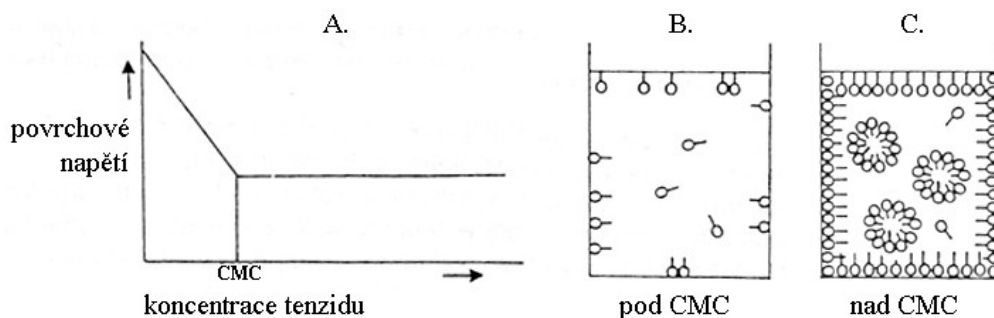
Při rozpouštění tenzidu ve vodě je rozhodující rovnováha dipolárních částí molekuly. Pokud silně převažuje hydrofilní část, látka je ve vodě rozpustná a může se chovat jako elektrolyt. Pokud převažuje část hydrofobní, je látka ve vodě nerozpustná. Pokud jsou obě části v určité rovnováze dojde k orientovanému hromadění, adsorpci těchto látek na povrchu, nebo fázovém rozhraní. Polární část molekuly tenzidu je obklopena silným elektromagnetickým polem, má vysokou afinitu vůči jiným polárním skupinám a molekulám. Naopak nepolární část molekuly má nízkou afinitu vůči polárním molekulám. Každá soustava má tendenci se uspořádat tak, aby povrchová energie měla minimální hodnotu a proto dochází na fázovém povrchu k orientovanému uspořádání molekul tenzidu takovým způsobem, aby existovala minimální styčná plocha mezi molekulami vody a hydrofobním řetězcem molekuly tenzidu. Molekuly tenzidu se v povrchové vrstvě orientují tak, že polární hydrofilní skupiny směřují do vody a hydrofobní řetězce ven z fázového rozhraní do vzduchu, nebo méně polární kapaliny. V systému voda/olej hovoříme o hydrofilně-lipofilní rovnováze (HLB).



Obr. 6. A. Schéma typické molekuly tenzidu s hydrofilní a hydrofobní částí a příklady těchto částí. B. Orientace molekuly tenzidu na fázovém rozhraní vzduch/voda, voda/pevný substrát a voda/nečistota. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

1.4.1.1. Micely²¹

Ve vodném prostředí dochází při nízkých koncentracích k adsorpci tenzidu na fázovém rozhraní čímž se snižuje povrchové napětí. Se zvyšující se koncentrací tenzidu v roztoku dochází k postupnému obsazování fázového rozhraní, zvyšující se adsorpci a neustálému snižování povrchového napětí. Při překročení jisté koncentrace tenzidu, tzv. kritické micelární koncentrace (CMC), se molekuly tenzidu začnou asociovat do micel, povrchové napětí se již nesnižuje a zůstává konstantní. Další zvyšování koncentrace již nesnižuje povrchové napětí ale ovlivňuje tvorbu micel. Micely jsou tedy asociované monomery tenzidů, vznikající po překročení CMC (viz. kap. 1.4.1.2. Kritická micelární koncentrace).

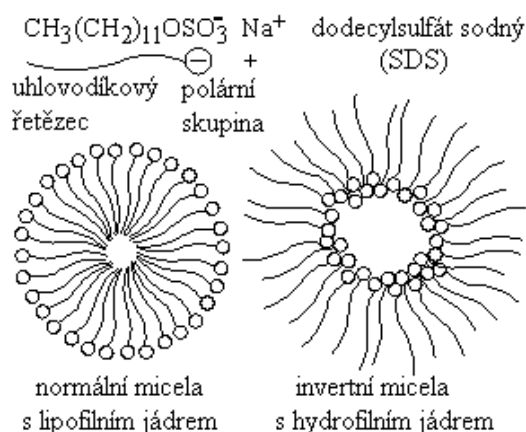


Obr. 7. A. Schéma závislosti povrchového napětí vodného roztoku tenzidu na jeho koncentraci. B. Vodný roztok tenzidu pod CMC. C. Vodný roztok tenzidu nad CMC. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Termín micela byl navržen pro částice stabilního solu (heterogenní disperzní soustava, obsahující částice koloidních rozměrů). Podle prostředí, ve kterém micely vznikají se dělí na normální a invertní. Normální micely vznikají v polárních rozpouštědlech, např. ve vodném prostředí. Jádro micely je tvořeno z navzájem propletených uhlovodíkových řetězců

molekul tenzidu a vnější povrch micely tvoří polární, příp. hydrofilní skupiny. Tím je dosaženo minimálního styku mezi molekulami polárního rozpouštědla a nepolárními částmi molekul tenzidu.

V nepolárních rozpouštědlech se vyskytují micely invertní, jejichž částice jsou orientovány opačně ve srovnání s micelami normálními. Jádro micely je tvořeno polárními, příp. hydrofilními skupinami a povrch nepolárními, příp. hydrofobními skupinami. Tyto micely bývají tvořeny menším počtem částic monomeru, než micely téhož tenzidu ve vodném prostředí.

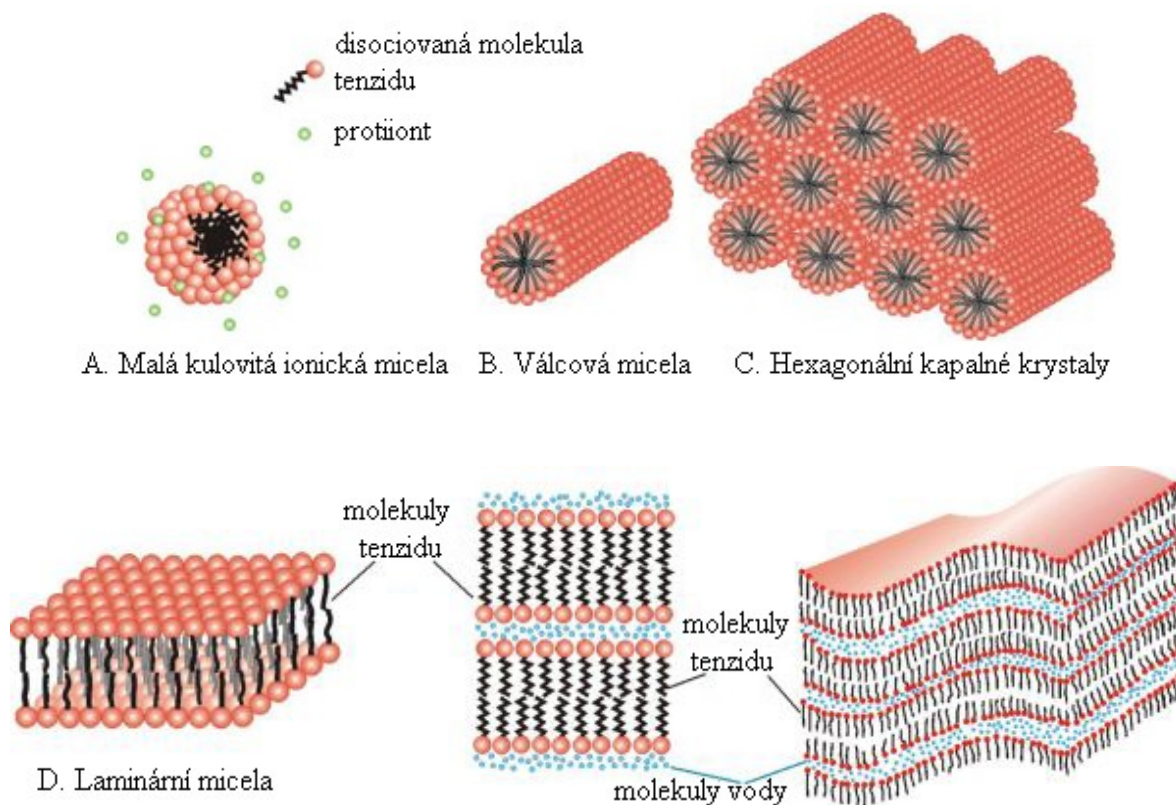


Obr. 8. Schéma normální a invertní micely s příkladem anionického tenzidu dodecylsulfátu sodného (SDS). Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Rozměry micel (viz. asociační číslo) zvyšuje:

- Rostoucí délka hydrofobního řetězce tenzidu.
- Rostoucí koncentrace tenzidu.
- Rostoucí koncentrace elektrolytu u ionických tenzidů.
- Klesající teplota.

V roztocích těsně nad hodnotu CMC vznikají malé kulovité tzv. asociativní micely, jejichž poloměr je přibližně roven délce molekuly tenzidu. Při zvyšujících se koncentracích roztoků se zvětšuje rozměr micel, uhlovodíkové řetězce se orientují navzájem rovnoběžně a vznikají válcovité micely, které mohou při vyšších koncentracích vytvářet hexagonální kapalně krystalové struktury. Při nejvyšších koncentracích se vytváří laminární micely a důsledkem toho mohou dostatečně koncentrované roztoky přecházet v tzv. gel.



Obr. 9. Schéma základních tvarů micel vytvořených v závislosti na koncentraci tenzidu. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

O počtu molekul, které tvoří asociativní micelu daného tenzidu vypovídá jeho asociativní číslo (N). Toto číslo roste s délkou uhlovodíkového řetězce a klesá s velikostí plochy, kterou na povrchu micely zaujímá jedna polární skupina. Tato hodnota závisí na fyzikálních podmínkách, pohybuje se nejčastěji mezi 50 a 150 a je možné ji spočítat (hodnotu získáme, pokud molární micelární hmotnost dělíme molární hmotností tenzidu).

Micely jsou velice důležité ve vztahu k pracím (čistícím) schopnostem. Představují rezervoár molekul tenzidu, které sytí povrch kapaliny tak, aby povrchové napětí bylo minimální a mohou také solubilizovat.

1.4.1.2. Kritická micelární koncentrace²²

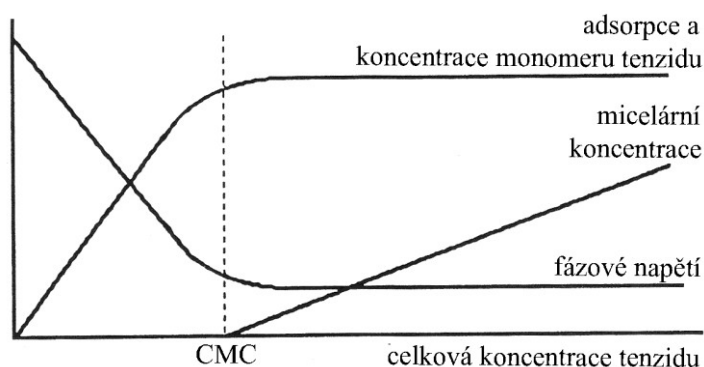
Při této koncentraci se v pravém roztoku micelárního koloidu při přidavku dalších tenzidů již nezvyšuje počet monomerů v roztoku, ale tvoří se micely. Hodnoty CMC jsou závislé na typu tenzidu, na jeho struktuře a vlastnostech hydrofobní a hydrofilní skupiny tenzidu. Pro jednotlivé typy tenzidu je možné tyto hodnoty stanovit, obecně jsou velice malé, mezi 10 mg/l a 2000 mg/l, tedy zjednodušeně mezi 0,001% a 0,2%. Nízká CMC se nachází v hodnotách pod 1 mM [mmol/l], střední mezi 2–20 mM a vysoká nad 20 mM.

CMC ionických tenzidů je obecně vyšší než u neionických, CMC ionických tenzidů se nachází v řádech 10^{-2} M, CMC neionických v řádech 10^{-4} M.

Rozpuštěním tenzidu ve vodě pod hodnoty CMC se snižuje bod mrazu vody, zvyšuje se její teplota varu, snižuje se tlak par a pokud je tenzid ionický, zvyšuje se vodivost roztoku. S tvorbou micel se zvyšuje viskozita, index lomu roztoku a snižuje se vodivost.

Na hodnotu CMC má vliv:

- *Délka a struktura uhlovodíkového řetězce*: S rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce a tedy zvýšením hydrofobicity CMC klesá. Rozvětvenost uhlovodíkového řetězce, přítomnost dvojných vazeb, polární substituce v alkylovém řetězci a přemístění iontové skupiny od konce do středu řetězce vedou ke zvýšení CMC. U neionických tenzidů stoupá CMC se zvyšující se molekulovou hmotností polyoxyethylenových skupin. Připojení benzenového jádra k alkylovému řetězci vede ke snížení CMC.
- *Vlastnosti hydrofilní skupiny*: Při stejné délce uhlovodíkového řetězce je CMC ionických tenzidů vyšší než neionických, díky větším odpuzivým silám iontů. Hodnoty CMC neionických tenzidů značně závisí na rozměrech a povaze hydrofilní skupiny, u ionických tenzidů jsou mezi různými hydrofilními skupinami malé rozdíly. Hodnoty CMC amfolytických tenzidů leží mezi oběma skupinami.
- *Vlastnosti protiiontů vzniklých disociací (u ionických typů)*: CMC klesá se zvyšujícím se nábojem protiiontů.
- *Přítomnost dalších látek v roztoku*: Jednoduché anorganické elektrolyty (např. voda) i neelektrolyty mohou snižovat hodnotu CMC. Vliv elektrolytů na CMC neionických typů je méně výrazný než u ionických. Nepochární látky mají na CMC většinou malý vliv. Silně polární látky mají komplexní účinky a zvyšují CMC.
- *Teplota*: S rostoucí teplotou se hodnota CMC obvykle u ionických typů zvyšuje a u neionických typů snižuje.
- *Kombinaci různých tenzidů*: Pokud smícháme tenzidy s blízkou hodnotou CMC, budou se chovat, jako by v roztoku byl jen jeden tenzid a teoretická hodnota CMC pro jednotlivé tenzidy bude platná pro jejich směs. Pokud jsou ve směsi tenzidy s různou hodnotou CMC, tenzid s nejvyšší hodnotou bude aktivní v mnohem nižších koncentracích, než je jeho CMC a hodnoty CMC všech tenzidů ve směsi klesnou. Tento efekt bude nejsilnější pokud bude prakticky užitá koncentrace tenzidu s nejvyšší CMC převyšovat hodnotu CMC tohoto tenzidu. Hodnota CMC směsi tenzidů je tím menší, čím je větší podíl tenzidu s delším uhlovodíkovým řetězcem.



Obr. 10. Schéma závislosti koncentrace tenzidu na adsorpci, fázovém napětí, a agregaci tenzidu. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Na závěr této kapitoly uvádím příklad výpočtu CMC, který může mít praktický význam v konzervátorské praxi. V informacích od výrobce, příp. dodavatele je většinou uvedena hodnota CMC daného tenzidu v jednotkách mM [mmol/l]. Pro praktickou přípravu vodného roztoku tenzidu je potřebné převést tuto hodnotu na g/l. Příklad zde uvedený představuje výpočet CMC neionického Tritonu X-100 (CMC 0,23 mM, MH 625 g/l). K výpočtu použijeme běžnou matematickou trojčlenku:

$$\begin{aligned} \text{CMC} &= 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = ? \text{ g/l} \\ \text{MH} &= 625 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \dots\dots\dots 625 \text{ g} \\ 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \dots\dots\dots x \text{ g} \\ \hline x \quad 0,23 \cdot 10^{-3} \\ \hline 625 \quad 1 \end{array}$$

$$\begin{aligned} x &= 0,23 \cdot 10^{-3} \cdot 625 \\ x &= \underline{0,144 \text{ [g/l]}^{23}} \end{aligned}$$

Hodnota CMC Tritonu X-100 je 0,144 g/l.

MH znamená molární hmotnost, můžeme se setkat rovněž s pojmem "hmotnostní průměr molárních hmotností". V některých zdrojích je pod tímto značením uvedena průměrná molární micelární hmotnost (pro Triton X-100 = 80 000), proto je nutné hodnoty vždy čerpat přímo z technických listů výrobce/dodavatele.

1.4.2. Rozpustnost tenzidů ve vodě²⁴

Při rozpouštění tenzidů ve vodě se hydrofilní skupina hydratuje a hydrofobní skupina je vytlačena kohezními silami vody z roztoku. Rozpustnost tenzidů ve vodě se mění v závislosti na jejich chemické struktuře, teplotě, přítomnosti elektrolytů, nerozpustných látek, rozpouštědel, pH atd.

Hydrofobní část molekuly ovlivňuje rozpustnost svou délkou i strukturou. Se stoupající délkou alifatického uhlovodíkového řetězce klesá rozpustnost. Rozvětvenost a přítomnost dvojných vazeb rozpustnost naopak zvyšují.

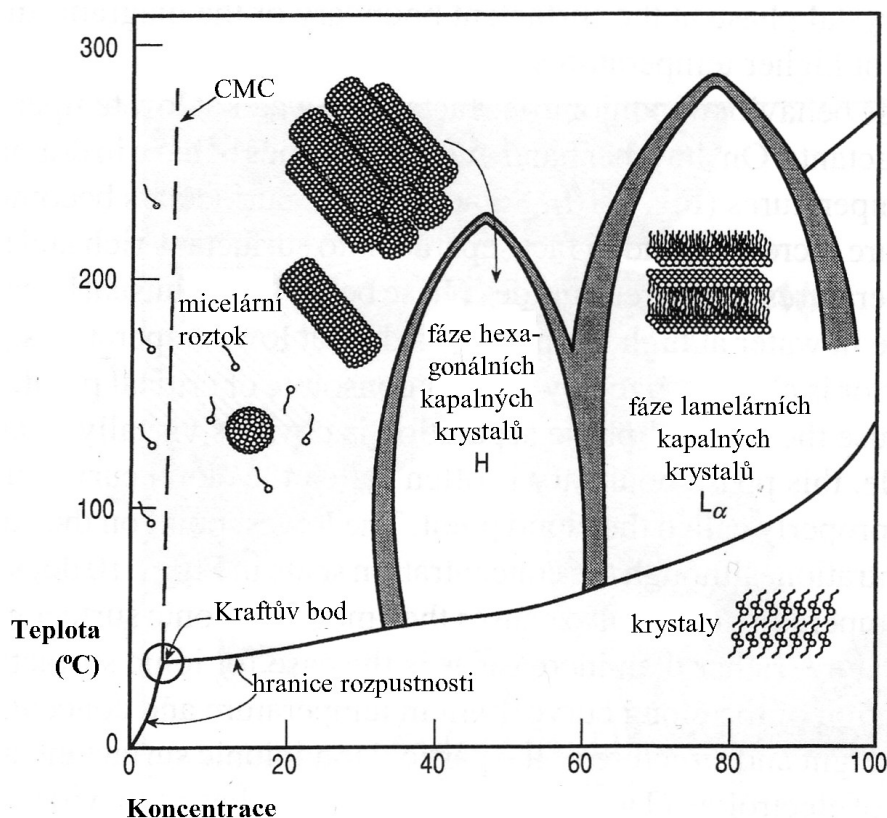
Hydrofilní část molekuly ovlivňuje rozpustnost svou velikostí, tvarem a druhem hydrofilní skupiny včetně polárně nabitých iontů. Rozpustnost se zvyšuje s polaritou. U anionických tenzidů klesá rozpustnost s rostoucím oxidačním číslem kationů. Pro jednotlivé typy tenzidů je možné hodnoty rozpustnosti stanovit.

- **Rozpustnost ionických tenzidů**

Rozpustnost ionických tenzidů je při nízkých teplotách obecně malá, ale po dosažení určité teploty silně vzrůstá. Tato teplota se označuje jako Krafftův bod nebo kritická micelární teplota. Při teplotách pod Krafftovým bodem je celková rozpustnost tenzidů určena nízkou rozpustností monomeru tenzidů (molekuly, iontu) a netvoří se micely. Při vyšších teplotách nad Krafftovým bodem, kdy koncentrace tenzidů dosáhla CMC, je rozpustnost určena přítomností micel. Jejich existence umožňuje vyšší koncentraci tenzidů v objemové fázi. S rostoucí délkou (molekulovou hmotností) uhlovodíkového řetězce se rozpustnost posouvá směrem k vyšším teplotám.

- **Rozpustnost neionických tenzidů**

Neionické tenzidy se při rozpouštění ve vodě chovají odlišně. Při vyšších teplotách, než je tzv. teplota bodu zákalu, se původně čiré roztoky kalí, případně vylučují ve vodě nerozpustný podíl a přestávají být mísitelné s vodou. Příčinou je tepelná dehydratace oxyethylenových skupin tenzidů. Hodnota bodu zákalu závisí na chemické struktuře tenzidů. Obecně se snižuje se zvyšováním koncentrace tenzidů ve vodě. Co se týká struktury tenzidů, při velmi nízkém poměru molekulové hmotnosti oxyethylenových skupin vůči uhlovodíkovému řetězci není tenzid rozpustný ve vodě. Se zvyšujícím se množstvím polyoxyethylenových skupin je více hydrofilnější, rozpustnější ve vodě a zvyšuje se i jeho bod zákalu. Při velmi vysokém množství těchto skupin se tenzid stane nerozpustný v organických rozpouštědlech, ale pouze ve vodě. Zvyšováním koncentrace tenzidů ve vodném roztoku se bod zákalu snižuje.



Obr. 11. Schématický fázový diagram ionických tenzidů, znázorňující agregaci tenzidu ve vztahu k jeho koncentraci ve vodném roztoku a k teplotě. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

1.4.3. Typické fyzikálně chemické a biochemické vlastnosti tenzidů²⁵

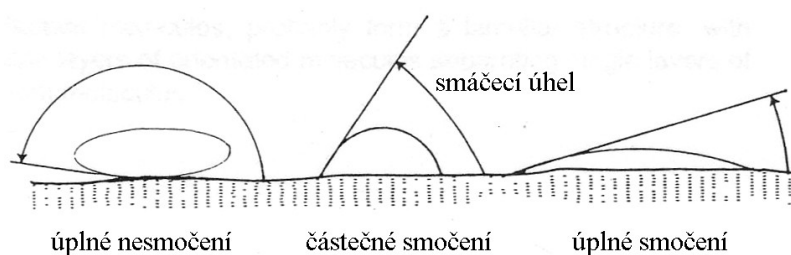
1.4.3.1. Smáčecí schopnost²⁶

Smáčení je schopnost kapaliny rozprostírat se po povrchu pevného tělesa a případně pronikat do jeho pórů. Závisí především na povrchovém napětí kapaliny, mezipovrchovém napětí na rozhraní fází, charakteru pevné fáze, koncentraci tenzidu, teplotě, rozpouštění pevného povrchu kapalinou atd. Jde o první a zásadní stupeň procesu odstraňování nečistoty. Pokud má tenzid v roztoku koncentraci pod CMC a netvoří se tedy micely, uplatňuje se výhradně jeho smáčecí schopnost.

Povrchové napětí je dáno mezimolekulárními interakcemi mezi molekulami a má za následek sílu působící kolmo na hladinu kapaliny, která se vlivem povrchového napětí snaží zaujmout nejmenší možný povrch, tedy kulovitý tvar. V kapalině se molekuly navzájem přitahují mezimolekulárními silami a uvnitř kapaliny jsou tyto síly vyvážené. Na rozhraní dvou fází jsou tyto síly nevyvážené a kapalina působí na molekuly povrchové vrstvy takovou silou, která představuje povrchové napětí.

Je-li kapalina ve styku s pevnou látkou, vstupují do vztahu mezimolekulární síly kapaliny a přitažlivé síly povrchu pevné látky. Pokud jsou přitažlivé síly molekul kapaliny a povrchu pevné látky větší než mezimolekulární síly kapaliny, je povrch kapalinou smáčen.

Míra smáčení pevného nerozpustného povrchu danou kapalinou je dána velikostí smáčecího (kontaktního) úhlu, který vypovídá o tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu pevné látky. Tento úhel svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním povrchu pevné látky. Smáčecí úhel je možné měřit; pokud je roven 180° , jde o úplné smočení, úhel 0° představuje úplné nesmočení. Ve většině praktických případů je úhel 90° považován za rozhraní smáčení a nesmáčení.



Obr. 12. Kapka kapaliny na pevném povrchu; úhel smáčení kapaliny. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

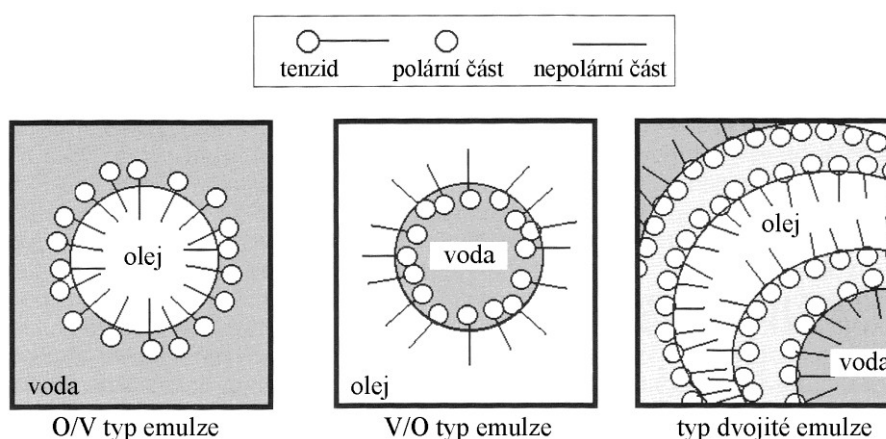
Smáčení drsných a nehomogenních povrchů se projevuje různorodě. Každá rýha na povrchu může působit jako kapilára, v níž dochází ke kapilární elevaci (stoupání kapaliny), je-li úhel smáčení ostrý, nebo depresi (klesání kapaliny), je-li tupý. Drsný povrch je obvykle lépe smáčen dobře smáčejícími kapalinami než povrch hladký, zatímco špatně smáčející kapaliny smáčí lépe hladký povrch, nežli drsný.

1.4.3.2. Emulgační a dispergační schopnost²⁷

Soustava, která obsahuje dva druhy složek nebo fází se nazývá disperze. V disperzích je jedna fáze nebo složka rozptýlená (dispergovaná) ve druhé (spojitá) ve formě jemných částic. Pokud jsou spjitá i dispergovaná fáze heterogenní kapalně a nemísitelné, jde o emulzi (Více kap. 3.3.5. Emulze). V případě, že dispergovaná fáze je pevná a spjitá fáze kapalná, jde o suspenzi. Smísení obou fází umožňuje přítomnost tenzidu který slouží jako emulgátor, případně dispergátor.

Pochod, při němž ze dvou nemísitelných kapalných fází (olej a voda) vzniká emulze, se nazývá emulgace. Je umožněn přítomností tenzidu který snižuje mezipovrchové napětí a dále intenzivním mechanickým dispegováním (třepáním, mícháním, prosáváním, ultrazvukem apod.), které vede k vzájemnému pronikání obou nemísitelných kapalin. Tenzid se adsorbuje na povrch kapek nebo částiček dispergované fáze a vytváří na fázovém rozhraní souvislý film s určitým nábojem. Vzájemné odpuzování jednotlivých částiček se stejným nábojem zabraňuje jejich spojování. Pokud by v emulzi tenzid nebyl přítomen, po

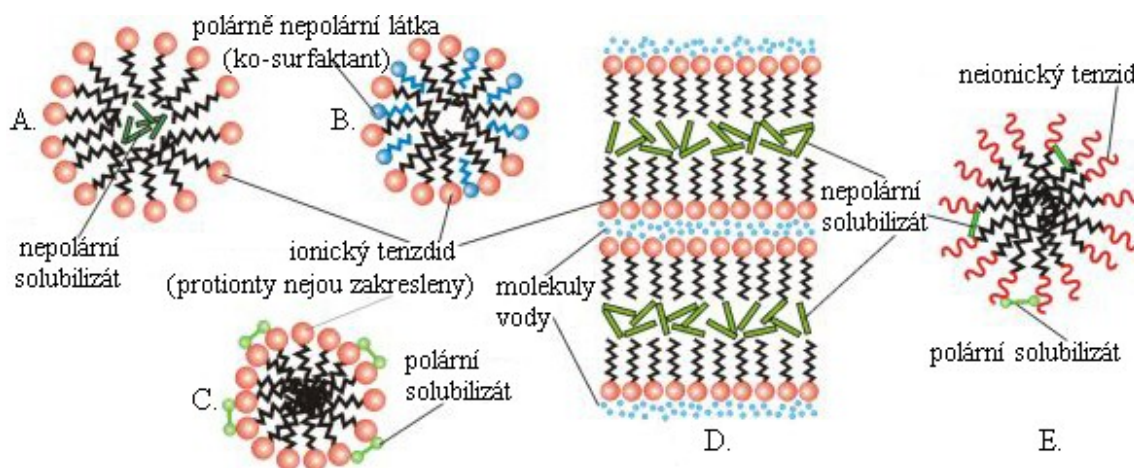
skončení mechanického dispergování by se obě soustavy vrátily do původního odděleného stavu. Základní emulze je olej ve vodě (O/V, emulze ve které je disperzní podíl nepochopitelně kapalina a disperzní prostředí více polární kapalina) a voda v oleji (V/O, emulze ve které je disperzní podíl více polární kapalina a disperzní prostředí nepochopitelně kapalina). Ve vodě působí vodíkové můstky, v oleji Van der Waalsovy interakce. Mezi těmito fázemi nepůsobí žádné sekundární přitažlivé síly a existuje mezi nimi značné mezifázové napětí. Tenzid snižuje toto napětí, mezi ním a kapalinami se vytváří slabé vazebné interakce. Schopnost tenzidu stabilizovat určitý typ emulze hodnotí hodnota HLB (viz. kap. 1.5. Hydrofilně-lipofilní rovnováha).



Obr. 13. Schéma základních typů emulzí. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

1.4.3.3. Micelární solubilizační schopnost²⁸

Micelární solubilizace je jev, kterým se označuje tzv. rozpouštění látek nerozpustných, nebo nepatrně rozpustných ve vodných roztocích tenzidů. Základním předpokladem je obsah micel. To znamená, že koncentrace tenzidu ve vodě musí dosahovat hodnoty CMC. Mechanismus solubilizace se rozlišuje podle polaritě solubilizované látky a tedy umístění její molekuly v micelle. Nepochopitelně látky se solubilizují blízko jádra normálních micel, polární látky se solubilizují u povrchu normální micely a amfifilní látky se v micelle orientují analogicky jako molekuly tenzidu.



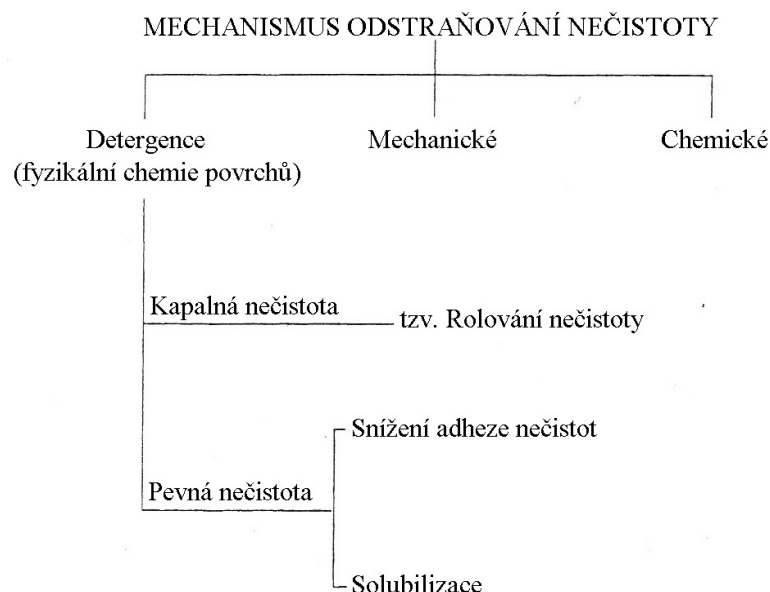
Obr. 14. Schéma přímé solubilizace (A.) nepolárních látek, (B.) polárně-nepolárních látek, (C.) polárních látek v malých kulovitých micelách, (D.) nepolárních látek v laminárních micelách, (E.) nepolárních a polárních látek v neionických micelách. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Na solubilizaci má vliv:

- *CMC*: Solubilizace obecně stoupá se zvyšující se *CMC*.
- *Velikost micel*: Solubilizace stoupá se zvětšující se velikostí micel (většinou se zvyšující se teplotou).
- *Koncentrace tenzidu*: Solubilizace stoupá se zvyšující se koncentrací tenzidu (neboť určité množství tenzidu může solubilizovat jen určité množství látky a zvýšíme-li koncentraci, zvýšíme i množství solubilizované látky).
- *Délka a struktura uhlovodíkového řetězce*: U anionických tenzidů solubilizace výrazně stoupá s růstem délky uhlovodíkového řetězce a klesá s přítomností dvojných vazeb a rozvětvených řetězců. U neionických tenzidů má délka uhlovodíkového řetězce malý význam, resp. s jeho prodloužením se solubilizace mírně zvyšuje. U neionických tenzidů je důležitý hydrofilní (polyoxyethylenový) řetězec. Musí mít dostatečnou délku na to, aby se tenzid rozpustil ve vodě a nad tuto délkovou hranici je solubilizační schopnost tím větší, čím je řetězec kratší.
- *Elektrolyty*: Solubilizaci jak podporují, tak omezují.

1.4.3.4. Detergenční schopnost²⁹

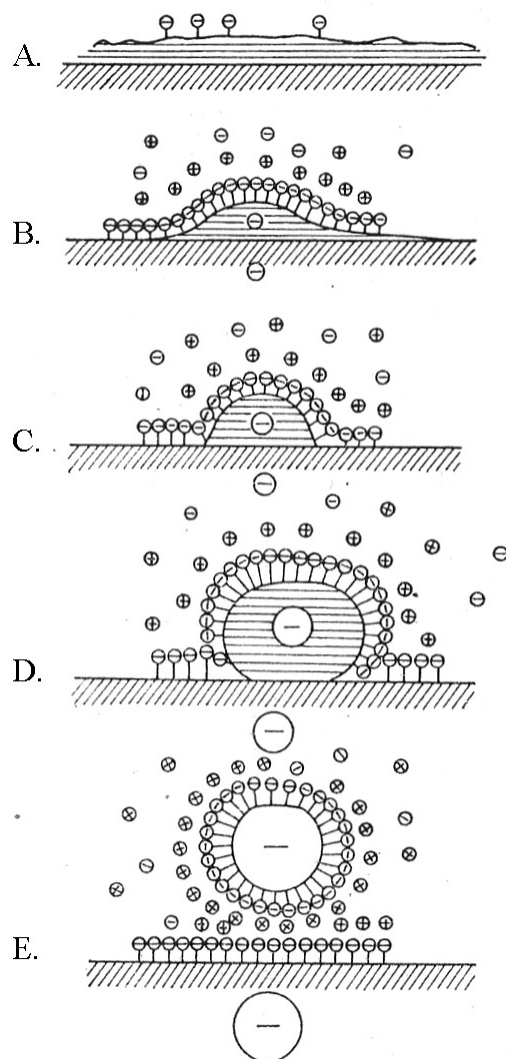
Detergence je jev, při němž se nečistota odstraňuje z povrchu pevného substrátu a převádí se do objemové fáze roztoku nebo disperze. Jedná-li se o odstraňování nečistoty z textilních tkanin (a např. také papíru) jde o prací proces. Jedná-li se o odstraňování nečistoty z jiných pevných povrchů hovoříme obecně o čistícím procesu (mytí, odmašťování atd.). Charakteristika nečistoty je vysvětlena v kap. 2.2. Nečistoty – obecná charakteristika.



Obr. 15. Základní rozdělení mechanismu odstraňování nečistoty. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Mechanismus odstraňování nečistoty z pevného substrátu je rozdělen do několika fází. V primární fázi se tenzidy rozpuštěné v čistícím roztoku adsorbují na nečistotě a to převážně na jejich hydrofobních podílech (tuky, oleje, saze). Rozprostírání tenzidu na povrchu nečistoty je analogické s procesem smáčení. Smáčení a adsorpce jsou nejdůležitější primární podmínky detergence (více o adsorpci viz. kap. 3.3.2.4. Rezidua tenzidu). Adsorpcí tenzidu na hydrofobní nečistotě se snižuje její bod tání a toto "ztekucování" má za následek pronikání vodného roztoku do vrstvy nečistoty a její oddělování od čistěného substrátu. K adsorpci dochází nejen na povrchu nečistoty, ale také na povrchu substrátu, takže mají stejné, ale různě silné náboje. Vzniklé odpuzivé síly mezi částicemi nečistoty a povrchem také přispívají k odlučování nečistoty z povrchu. Nečistota se uvolňuje ve formě malých kulových částic do objemu roztoku; dochází k tzv. rolování nečistoty. Tento děj podporuje mechanická síla vyvolaná pohybem čistěného substrátu a čistícího roztoku tenzidu. Pokud nečistota obsahuje hydrofobní látky spolu s pevnými částicemi, odstranění hydrofobního podílu pomáhá odstranit i podíl pevných částic.

V následující sekundární fázi pracího, příp. čistícího procesu se uvolněné částice stabilizují v objemu roztoku, aby se zabránilo jejich zpětnému usazení (redepozici) na povrchu čistěného substrátu. Tukové podíly nečistoty jsou stabilizovány v emulgované formě, ostatní ve formě disperze nebo suspenze, případně jsou částice nečistoty solubilizovány v micelách. K čištění je většinou nezbytný mechanický pohyb (mimo jiné i např. ultrazvukem).



Obr. 16. Schéma postupného odstraňování kapalné mastné nečistoty: A. adsorpce tenzidu na povrchu nečistoty; B.–D. tzv. rolování nečistoty; E. uvolnění nečistoty do objemu čistícího roztoku. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Na detergenční účinek má vliv:

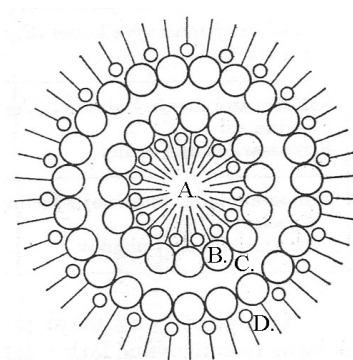
- **CMC:** Má-li být detergenční proces účinný, musí koncentrace tenzidu převyšovat CMC. Uvádí se, že čistící schopnost je v praxi účinná také při nižších koncentracích než nad CMC.
- **Koncentrace tenzidu:** Detergenci podporují nadkritické koncentrace.
- **Teplota:** Zvyšující se teplota má za následek pozitivní i negativní vlivy. Pozitivním efektem je tepelný pohyb molekul a zvyšující se rozpustnost mastných nečistot. Negativním efektem je zvyšování CMC, dehydratace tenzidu a snižování jeho adsorpce na nečistotě což má za následek snižování samotné detergence. U neionogenních tenzidů je detergenční schopnost optimální těsně pod bodem zákalu roztoku, poněvadž solubilizace olejových

nečistot micelami v tomto bodě významně vzrůstá. Tenzidy s bodem zákalu pod teplotu pracovního roztoku nebo výrazně nad tuto teplotu vykazují malou detergentní schopnost.

- *Délka a struktura uhlovodíkového řetězce:* Detergenci podporuje vzrůstající délka uhlovodíkového řetězce. U neionických tenzidů není tento fakt jednoznačný, neboť bylo prokázáno, že se stoupající délkou uhlovodíkového řetězce klesalo množství odstraněné olejovité nečistoty z pevných povrchů.³¹
- *pH:* U anionických tenzidů detergenti podporuje vzrůst pH do alkalické oblasti, neboť zvyšující se koncentrace iontů OH^- zvyšuje odpudivé síly tenzidu adsorbovaném na nečistoty a substrátu. Obecně alkálie podporují odstraňování nečistoty.
- *Přítomnost dalších látek v roztoku:* Detergenci podporuje přítomnost ochranných koloidů, solí a komplexotvorných látek polyvalentních kationů.

1.4.3.5. Pěnicí schopnost³²

Vodné roztoky tenzidů mají schopnost vytvářet pěnu. Pěna je disperzní soustava složená z plynné disperzní fáze (vzduchu) a kapalného (vodného) disperzního prostředí. Obsahuje bubliny plynu oddělené tenzidem od tenkého filmu kapaliny, stabilizovaného z vnější strany také tenzidem. Pěnění představuje velký vzrůst mezifázového rozhraní kapalina/plyn, který umožňuje přítomnost tenzidu. Stabilita pěny je závislá na vlastnostech kapalných filmů v pěně, zvláště na jejich elasticitě. Stabilitu ovlivňuje také teplota a CMC, která je pro stabilitu pěny nejpříznivější ve svých nejnižších hodnotách. Stabilitu pěny je možné podpořit stabilizátory, naopak její tvorbu je možné potlačit inhibitory pěny. Obecně nízkou pěnivost mají neionické tenzidy.



Obr. 17. Schéma ochranného obalu vzduchové bubliny: A. vzdušný prostor; B. tenzid; C. vodný film; D. stabilizátor pěny (tenzid). Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

1.4.3.6. Biologická rozložitelnost, toxicita, estrogenita³³

- **Biologická rozložitelnost**

Biologickou rozložitelností obecně myslíme biochemický rozklad látek účinkem živých mikroorganismů, zejména bakteriemi. Posuzování biologické rozložitelnosti tenzidů probíhá v podstatě od padesátých let 20. stol., kdy náhrada mýdla synteticky vyrobenými látkami vedla v řadě zemí k tak významným vodohospodářským problémům, že v některých zemích byla výroba biologicky těžko rozložitelných tenzidů legislativně zakázána. Zpočátku byla kritériem primární biologická rozložitelnost, využívaná většinou i v poslední čtvrtině 20. stol. Primárně jsou tenzidy štěpeny působením mikroorganismů a ztrácí tak své povrchově aktivní vlastnosti. Z ekologického hlediska je však potřeba, aby byly tenzidy, stejně jako ostatní organické látky, zcela biologicky rozloženy na konečné produkty látkové přeměny metabolismu mikroorganismů CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Pokud není možné tenzidy odbourat ve vodárenských čistících stanicích, případně při samočisticí schopnosti vod, jsou označovány jako biologicky nerozložitelné. V minulosti byly nejčastěji používané alkybenzensulfonáty, jejichž rozvětvená struktura alkylových řetězců a přítomnost benzenového jádra způsobovala vznik stabilní pěny ve vodách. Tato pěna narušovala biologické čištění (vodárenských čistících zařízeních i samočisticí schopnost vod). Masovost užívání těchto látek měla negativní vliv na život ve vodách a tyto látky se rovněž akumulovaly v pitné vodě. Postupem doby se projevovала jejich špatná biologická nedegradovatelnost a od roku 1961 se jejich výroby postupně zastavovaly. Rozvětvené struktury tenzidů byly nahrazeny lineárními (alkylsulfonaty, alkylsulfáty) a byla také vyvinuta výroba snadno rozložitelných syntetických mastných alkoholů. Také některé v minulosti hojně užívané přísady detergentů (polyfosforečnany) vedly k vážným ekologickým problémům zejména ve stojatých vodách. Tento tzv. fosfátový problém byl řešen snížením jejich obsahu a postupným nahrazováním. Neionické tenzidy s rozvětvenými oktylovými nebo nonylovými skupinami v postranním řetězci začaly být nahrazovány tenzidy na podkladě lineárních alkoholů. Oxyethylenované alkylfenoly mají špatnou biologickou rozložitelnost. Obecně je snaha veškeré tenzidy na bázi derivátů ethylenoxidu nahrazovat (přípravky, které nejsou na jejich bázi se označují "PEG FREE"). Z neionických alkanoamidů jsou problematické diethanolamidy kokosových kyselin, neboť ze zbytkového diethanolaminu se v kyselém prostředí tvoří karcinogenní nitrosamin. Obecně deriváty alkanoaminů se přestávají používat. Nejperspektivnější jsou z hlediska biologické rozložitelnosti neionické alkylpolyglykosidy.

- **Toxicita**

Míra toxicity pro člověka, mikroorganismy a různé formy vodního života je různá, např. kationické tenzidy jsou více toxické než anionické nebo neionické, obecně je však toxicita tenzidů poměrně malá, takže předpisy upravující jejich maximální koncentrace ve vodách vycházejí spíše z hlediska estetického, kterým je pění vody.

- **Estrogenita**

Stinná stránka některých tenzidů je estrogenita, neboli substituce funkcí estrogenu. Estrogen je hormon, který ovlivňuje vývoj ženských pohlavních znaků a funkce pohlavních orgánů. Estrogenní účinky se mohou negativně projevat u všech živých organismů.

1.5. Hydrofilně-lipofilní rovnováha³⁴

Tenzidy se mohou klasifikovat podle hodnoty HLB (hydrofilně-lipofilní rovnováha). Tato pomocná hodnota charakterizuje poměr vlivu hydrofilní a lipofilní části molekuly tenzidu na jeho vlastnosti. Je úměrná poměru rozpustnosti tenzidu ve vodné a olejové fázi. Hodnota HLB je vyjádřena bezrozměrným číslem v rozmezí 0–40, podle kterého můžeme tenzidy rozdělit do aplikačních skupin. Většina literatury uvádí, že se vzrůstající hodnotou HLB se obecně zvyšuje hydrofilita a "síla" tenzidu. Dále se většinou uvádí následující hodnocení: nízké hodnoty (cca 0–9) mají lipofilní tenzidy, s malou rozpustností ve vodě, které dobře stabilizují emulze typu V/O. Střední hodnoty se nacházejí v rozmezí 9–11. Vysoké hodnoty (nad 11) mají hydrofilní tenzidy s velkou rozpustností ve vodě, které dobře stabilizují emulze typu O/V a vytvářejí micely. Nejvyšší hodnoty odpovídají tenzidům které nejsilněji solubilizují a mají nejsilnější polaritu. Tato hodnocení však nejsou tak jednoznačná. Jak již bylo řečeno, hodnoty HLB jsou založeny na afinitě tenzidu k vodě a minerálnímu oleji. Vysoké hodnoty HLB charakterizují tenzidy, které vykazují jak silnou hydrofilitu, tak silnou lipofilitu, zatímco nízké hodnoty HLB charakterizují tenzidy slabě lipofilní i hydrofilní. Hodnota HLB také souvisí s CMC, zjednodušeně lze konstatovat že tenzidy s nízkou hodnotou CMC (< 1 mM) jsou převážně lipofilní a mají nižší hodnoty HLB. Tenzidy s vysokou CMC (> 20 mM) jsou převážně hydrofilní a mají také nižší hodnotu HLB. Tenzidy se střední CMC (2–20 mM) mají většinou nejvyšší hodnoty HLB a jsou silně lipofilní či hydrofilní.

Většině tenzidů včetně všech neionických jsou přiřazeny hodnoty 0–20. Uvedený rozsah je minimum požadované pro danou aplikaci, tenzidy s vyšší hodnotou je možné k dané aplikaci také využít:

HLB	3–6	emulgátory V/O
HLB	7–9	smáčedla
HLB	8–18	emulgátory O/V
HLB	13–15	detergenty (vztahuje se většinou na dispergaci nečistoty)
HLB	15–18	solubizátory (vztahuje se většinou na dispergaci širší řady materiálů.)

Hodnota HLB pomáhá uživatelům orientovat se v širokém poli komerčně dostupných tenzidů. Tenzidy s různou chemickou strukturou mohou mít stejnou hodnotu HLB, být stejně hydrofilní či lipofilní a mohou být použity v podobných aplikacích. Bez ohledu na chemickou strukturu tenzidu, která je většinou velice složitá, může mít uživatel přehled o základních funkcích tenzidu. Hodnoty HLB komerčních tenzidů by měly být uvedeny

výrobce, příp. dodavatelem a většinu lze vyhledat také v literatuře³⁵. U jednodušších tenzidů je možné hodnoty určit experimentálně nebo je matematicky odvodit podle empirických vzorců, nejčastěji podle příspěvků standardních hodnot funkčních skupin. Např. výpočet HLB pro deoxycholát sodný (běžná žlučová kyselina nebo mýdlo) $C_{24}H_{39}O_4Na$, kde 10 skupin $-CH_2-$ a 2 skupiny $-CH_3$ tvoří základní uhlovodíkový řetězec C_{12} (proto nejsou do výpočtu zahrnuty)³⁶:

2	=C=	2 x	(-0,475)	=	-0,95
8	=CH-	8 x	(-0,475)	=	-3,8
3	$-CH_3$	1 x	(-0,475)	=	-0,475
10	$-CH_2-$	0 x	(-0,475)	=	0
2	$-OH$ (nevázaný)	2 x	(1,9)	=	3,8
1	$-COO^-Na^+$	1 x	(19,1)	=	19,1
HLB $C_{24}H_{39}O_4Na$				=	17,65

Pokud mícháme dva a více různých tenzidů, HLB výsledné směsi počítáme podle vzorce:

$$HLB_{\text{mix}} = \sum (HLB_A) \times (W_A) + (HLB_B) \times (W_B) + \dots + (HLB_n) \times (W_n)$$

W_n vyjadřuje hmotnostní zlomek udávající, jakou část z celkové hmotnosti směsi tvoří daný tenzid. Je roven podílu hmotnosti daného tenzidu a celkové hmotnosti směsi. Součet všech hmotnostních zlomků je roven 1. Údaje o hmotnostních zastoupeních jednotlivých látek (hmotnostní procenta) získáme, vynásobíme-li jednotlivé hmotnostní zlomky 100.

HLB_n znamená individuální hodnotu HLB daného tenzidu

Při míchání dvou tenzidů s různou hodnotou HLB, např. anionického laurylsulfátu s HLB 40 a neionického Tritonu X-100 s HLB 13,5, můžeme získat podle užitého množství každého z nich směs s HLB od 13,5 do 40. Např. smícháme 20% laurylsulfátu a 80% Tritonu X-100:

$$HLB_{\text{mix}} = 40 \times 0,2 + 13,5 \times 0,8 = 18,8$$

Používání směsi tenzidů se pozitivně projevuje nejen v synergickém účinku, ale také nám dovoluje připravit si směs pro konkrétní aplikaci aniž bychom museli vlastnit mnoho různých tenzidů s různými hodnotami HLB.

1.6. Průmyslové detergenty³⁷

Detergenty se nazývají čisticí a prací prostředky pro průmysl a domácnost, které obsahují kromě aktivní látky (tenzidu), také další látky – přísady. Přísady zlepšují aplikační účinek tenzidu, především detergenci a také užité vlastnosti detergentu, které přímo nesouvisí s jeho detergenčním účinkem a slouží obecně k vhodné prodejní formě a koncentraci a také usnadňují technologii výroby. Kombinace jednotlivých tenzidů v detergentu (a také kombinace přísad) slouží k dosažení synergického účinku, který umožňuje dvěma i více tenzidům dosáhnout dané účinnosti v nižších koncentracích, než by vyplynulo ze závislosti této účinnosti na koncentraci jednotlivých látek ve směsi. Pokud se míchají podobné tenzidy, výsledný účinek se také zvyšuje.

Následující výčet přísad je uveden pro uvědomění si, jaké látky mohou být v kontaktu s uměleckým dílem při užití běžných detergentů k čištění.

1.6.1. Aktivační přísady³⁸

Aktivační přísady se podílí velkou měrou na prací účinnosti detergentů.

- **Komplexotvorné látky:** patří mezi základní přísady pracích prostředků. Jedná se především o polykarboxylové kyseliny a hlinitokřemičitany sodné, jejichž základní vlastnosti jsou komplexotvorné účinky. Ionty Mg^{2+} a Ca^{2+} obsažené ve vodě působí při vzniku nerozpustných usazenin na substrátu. Komplexotvorné látky zabraňují vzniku inkrustů tím, že tvoří s těmito ionty komplexy rozpustné ve vodě.

Některé komplexotvorné látky mají také dispergační a deflokulační účinky a také pufrovací účinky alkalické oblasti o pH 9–10.

- **Chemické bělicí látky:** odbarvují barevné složky nečistoty oxidací, případně redukcí. Jedná se především o peroxoboritan sodný (následně stabilizován např. sodnými solemi kyseliny ethylendiamintetraoctové, neboli EDTA) a také o látky na bázi aktivního chloru.
- **Alkalické přísady:** alkalická reakce ve vodném roztoku podporuje detergenční proces.
- **Křemičitany (sodné, hořečnaté):** slouží především jako antiredepoziční látky a také slouží jako alkalická pufrovací činidla a stabilizátory pro kyslíkaté bělicí látky.
- **Uhličitany:** udržují pH v alkalické oblasti a zmýdelňují tukové složky nečistoty.
- **Antiredepoziční látky:** jsou ochranné koloidy – deriváty celulózy (nejčastější karboxymethylcelulóza) nebo oligomerní polyestery a polyamidy.
- **Enzymy:** uplatňují se zejména proteolytické a amylolytické enzymy, které pomáhají rozkládat ve vodě nerozpustné vysokomolekulární bílkovinné a polysacharidické složky nečistoty na kratší molekuly s vyšší rozpustností ve vodě.
- **Regulátory pěnovosti:** v pracích prostředcích na bázi anionických tenzidů se používají vápenatá a hořečnatá mýdla vyšších mastných kyselin. V prostředcích na bázi neionických tenzidů se používají mastné alkoholy s delším uhlíkovým řetězcem.

1.6.2. Pomocné přísady³⁹

Pomocné přísady se nepodílí na detergentním účinku, ale na užité hodnotě detergentu.

- **Optické zjasňovací prostředky:** adsorbují se na tkanině, kde kompenzují pokles bělosti a zažloutnutí prádla ke kterému dochází při opakovaném praní.
- **Inhibitory koroze:** mají antikoroziční účinky (např. křemičitany sodné).
- **Antistatické látky:** snižují elektrostatický náboj a tím snižují následující depozici nečistot. Mezi tyto látky patří některé typy dusíkatých kationických tenzidů.
- **Mikrobicidní látky:** jsou jimi kvartérní amoniové sole (kationické tenzidy), deriváty fenolu, nebo sloučeniny uvolňující chór.
- **Parfémovací látky:** vonné látky, které se adsorbují na tkaninu. Jsou velice nestálé.

1.6.3. Plnicí přísady⁴⁰

Plnicí přísady slouží k dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace detergentu a celkově upravují fyzikální vlastnosti produktů.

- **Anorganické látky:** mají vysoký sorpční účinek, snižují hygroskopičnost konečných výrobků (např. síran sodný).
- **Rozpouštědla:** určují formu detergentu od pastovité až po kapalnou. Nejvýhodnější jsou rozpouštědla mísitelná s vodou a zároveň zvyšující rozpustnost hydrofobních přísad a tenzidů.
- **Hydrotropní látky:** zvyšují vzájemnou rozpustnost a mísitelnost organických látek s vodou a anorganickými solemi.

1.7. Historie a vývoj výroby a využití tenzidů⁴¹

Mýdla – alkalické soli vyšších mastných kyselin se využívaly pro čištění, mytí a praní od nepaměti. První manufakturní výroba mýdla se datuje do 18. stol., předpokladem pro jeho výrobu byl objev výroby sody z chloridu sodného, který učinil v roce 1791 Nicolas Leblanc. K mýdlům byla přidávána hlína, písek, alkalické přísady jako např. dřevný popel (obsahující potaš) a později alkálie samotné (soda, potaš, borax). Vývoj prokázal, že alkalické přísady v mýdlech (soda, křemičitany, fosforečnany) zvyšují prací a čistící účinnost a proto byly přidávány do mýdlových pracích prášků, které se používaly v naší oblasti i v období po 2. světové válce.

Nevýhody užívání mýdla vedly ke zvyšující se potřebě nahradit jej. Již v r. 1834 byl připraven sulfátovaný ricinový olej, který se však později používal jako smáčedlo při barvení v textilních technologiích. Po 1. světové válce nastal nedostatek rostlinných i živočišných tuků a olejů, což uspišilo vývoj nových tenzidů. V meziválečném období začal vývoj látek potřebných k výrobě syntetických tenzidů (alkylsulfonáty). Ve třicátých letech

20. stol. byly vyrobeny první syntetické tenzidy (syntetické alkany) pro průmyslové účely. V období 2. světové války se začaly vyrábět první kapalné prací prostředky z petrochemických surovin (sekundární alkylsulfonáty).

Po 2. světové válce rostly požadavky na produkty tenzidů pro domácnost i pro průmyslové použití. Přírodní zdroje byly limitované, tenzidy z petrochemických zdrojů měly lepší vlastnosti než mýdla a jejich výroba byla levnější. To vše podporovalo rychlý nárůst využívání syntetických tenzidů, především alkylbenzensulfonátů. Kvůli své biologické nedegradovatelnosti byly od 60. let nahrazovány rozložitelnými lineárními deriváty sulfosloučenin a mastných alkoholů. Následující vývoj odrážel zvyšující se spotřebu tenzidů a zaměřoval se na vývin doplňujících přísad zlepšujících danou aplikaci. Nastalo snižování výroby anionických tenzidů a zvyšování výroby tenzidů neionických. Dále se vývoj zaměřoval na vývin biologicky odbouratelných netoxických tenzidů a přísad detergentů. V současné době pozorujeme v surovinách pro tenzidy posun od užívání petrochemické báze k oleochemické alkoholové bázi. Roste také zájem o zemědělské výrobky jako cukry a škrob⁴². K využívání biologicky dobře rozložitelných tenzidů na bázi obnovitelných rostlinných surovin směřují současné trendy v západní Evropě a Severní Americe.

1.8. Využití tenzidů v oblasti konzervování a restaurování⁴³

Kromě tenzidů a detergentů určených k čištění slouží povrchově aktivní látky v oblasti konzervace a restaurování obecně jako emulgátory nebo smáčedla.

- Jejich emulgační vlastnosti jsou využívány ve speciálních čistících gelech a pastách s rozpouštědly, čistících emulzích a mikroemulzích (viz. kap. 3.3.5. Emulze). Pro odstraňování pryskyřičných laků se využívají speciální pryskyřičná mýdla (viz. kap. 3.3.4. Vodné systémy s tenzidy).
- Slouží při odmašťování kovů.
- V polymerních disperzích slouží tenzidy jako emulgátory, resp. dispergátory, stabilizují částičky disperze v rozpouštědle a zabraňují jejich srážení.
- Při přípravě temper slouží jako emulgátory. Při přípravě akrylátových barev mají dispergační, emulgační, proti-flokulační, proti-pěnicí a smáčecí vlastnosti.
- Smáčení hydrofobních povrchu se využívá např. při retušování, kde jsou v minimálních koncentracích přidávány např. volská žluč nebo mýdlo.
- Při přípravě speciálních porézních omítek se využívá pěnicích vlastností k napěnění malty, např. u sanačních omítek.
- U kationických tenzidů (především kvartérní amoniové sole) se využívají jejich biocidní účinky.

2. NÁSTĚNNÉ MALBY A JEJICH ZNEČIŠTĚNÍ

2.1. Příčiny znečištění nástěnných maleb⁴⁴

Nástěnná malba má specifické a vždy konkrétní podmínky existence. Různorodosti materiálů a technik nástěnné malby, způsob provedení, stav architektury a obecně charakter prostředí a klimatu ve kterém je umístěna ovlivňují její vlastnosti a chování v procesu stárnutí. Tyto faktory souvisí se znečištěním nástěnné malby, jako jedním z degradačních procesů. Materiály nástěnné malby a textura jejich povrchu nikdy nejsou zcela homogenní, zvláště u rozsáhlejších objektů, což má za následek nehomogenitu usazených nečistot a jejich rozdílnou rozpustnost. Při zhodnocování znečištění nástěnných maleb musíme mít povědomí o veškerých skutečnostech týkajících se materiálů nástěnné malby, musíme rozeznat jednotlivé typy znečištění, porozumět mechanismům jejich vzniku a znát jejich možné interakce.

2.2. Nečistoty – obecná charakteristika⁴⁵

Nečistotou se v konzervování a restaurování nástěnných maleb rozumí každá nežádoucí sekundární látka nanesená nebo vytvořena na povrchu nebo uvnitř původního díla. Jde o heterogenní směs chemicky a fyzikálně rozdílných látek, které se ve formě prachu usazují na materiálu z okolního prostředí a mohou kromě optických změn, způsobovat další fyzikální a chemické poškození. Kromě nečistot spojených s prachovými depozity se může jednat o biologické napadení mikroorganismy a jejich produkty, eflorescence vodorozpustných solí, druhotné zásahy (přemalby, fixáže, laky) a ostatní specifické nečistoty. Nečistotou se v následujícím textu této kapitoly rozumí převážně prachové depozity a olejovité nepolární nečistoty (v některé české literatuře pojednávající o tenzidech i zahraniční literatuře z oboru konzervace a restaurování nazývané také jako "mastné" nečistoty).

V podstatě rozeznáváme tři základní typy nečistot na pevném povrchu: kapalné olejovité nečistoty, nerozpustné anorganické nebo organické částice (v literatuře pojednávající o tenzidech označovány termínem "pigment") a smíšené nečistoty. Nečistoty se rozlišují na hydrofobní a hydrofilní typy. Obecné složení nečistoty na exteriérových površích uváděné v literatuře je následující⁴⁶:

Hydrofilní materiál	15,9 %
Lipofilní materiál	7,1 %
Anorganický materiál (popel)	56.3%
Vlhkost	3.0 %

pH (10% suspenze, kalu) 6,7

2.2.1. Prachové nečistoty⁴⁷

Prach jsou pevné částice rozptýlené ve vzduchu. Jde o aerosol, tedy kapalnou nebo pevnou látku rozptýlenou v plynu, s velikostmi částic koloidních směsí 10^{-9} – 10^{-7} m.

Rozdělení prachu podle velikosti částic:

- *Ultrajemný prach (pod 0,1 μ m) a jemný (do 10 μ m):* Vzniká především procesem hoření a spalováním; v atmosféře může vznikat chemickou reakcí při které dochází ke konverzi plynných látek na pevné.
- *Hrubý prach (10–500 μ m):* Vzniká především jako vedlejší produkt mechanických procesů.

Rozdělení prachu podle původu:

- *Antropogenní:* Zemědělský, vesnický původ (biologické typy) a průmyslový, městský původ (průmyslová činnost, energetika, spalování fosilních paliv)
- *Přírodní:* Půdní eroze, vulkanická činnost, hoření

Vzduch obsahuje kromě základních složek (především dusíku, kyslíku, oxidu uhličitého a vzácných plynů) také ozón, oxidy síry (SO_x), dusíku (NO_x), uhlíku (CO_x) a kovů (Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO), různé plyny – chlor (Cl), amoniak (NH_3), vodní páru, soli. Dále obsahuje produkty mikroorganismů (spory, houby, plísně) a vyšších živých organismů (vlasy, chlupy, exkrementy), produkty rostlin (pyly), vlákna anorganická (azbest) i organická. Průmyslové procesy, eroze anorganických materiálů a sopečné erupce jsou zdrojem pevných anorganických částic (anorganické popílký - SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO a černé uhlí). Energetický průmysl, činnosti spalovacích motorů a hoření antropogenního i přírodního původu produkují nerozpustné organické saze a popílký, dehet, nikotin, uhlíkové částice. Součástí průmyslových zplodin mohou být také rozpustné organické frakce.

2.2.1.1. Saze⁴⁸

Saze jsou nečistoty vznikající procesem nedokonalého spalování organických materiálů. V prostředí historických objektů s aktivním životem a kultem vznikaly především spalováním v kamnech a hořením svíček a lamp. Mohou obsahovat až 50–96% uhlíku. Jejich velikost je 5–500 nm. Jsou hydrofobické, dobře přilnavé a mají velký měrný povrch, což způsobuje vázání vysokého množství vody. Při zvýšené relativní vlhkosti vzduchu, která je typická pro historické objekty, vznikají suspenze sazí ve vodě, které penetrují do porézního systému malby. Tyto jevy mohou způsobovat další poškození (viz. následující kap. 2.2.1.2. Usazování prachových nečistot).

2.2.1.2. Usazování prachových nečistot⁴⁹

Prachové a jiné nečistoty se mohou na povrch nástěnné malby dostávat spolu se vzdušnou vlhkostí. Při průchodu atmosférou sebou voda strhává pevné částice prachu a rozpouští některé plyny a soli obsažené v prachových částicích. Spolu s atmosférickou vlhkostí se tyto rozpuštěné i nerozpustné pevné částice dostávají na povrch i do pórů materiálu. Usazování prachu ovlivňuje nerovnost povrchu, odolnost materiálu proti vlhku, jeho elasticita, hydrofobita či hydrofilita, lepkavost a elektrické vlastnosti.

Síly poutající nečistotu k substrátu jsou:

- *Mechanické a kapilární*
- *Mezimolekulové Van der Waalsovy (indukční a disperzní), dipolární a vodíkové můstky:* Převládají u částic menších v průměru než 1 μm.
- *Elektrostatické (Coulombické):* Prach zesiluje vliv vzniknutého statického náboje, jinak se tyto síly uplatňují v menší míře. Rostou se ze zvyšující se styčnou plochou mezi nečistotou a substrátem a se snižující se velikostí částic. Jsou dominantní ve velikostech částic nad 1 μm v průměru. Přítomnost vody omezuje vznik elektrostatického náboje. Voda (vlhkost) tím také snižuje napětí, které se může vytvořit při usazování stejně nabitých částic.
- *Iontové:* Uplatňují se u všech velikostí částic. Na jejich uvolnění jsou potřeba většinou komplexotvorné látky.

U adheze kapalných nečistot má svůj vliv kapilární efekt. Čím jsou kapiláry jemnější tím větší bude obecně pronikavost nečistoty a její adheze na substrát. Může se projevovat také difúze kapaliny (např. mastnoty) dovnitř materiálu.

Adheze tuhých částic nečistot je komplikovaná, ovlivněná velkou měrou styčnou plochou mezi nečistotou a substrátem a tedy jejich tvarem a velikostí. Adheze tuhých nečistot se zvyšuje nepřímo úměrně s velikostí částic a přímo úměrně se zvětšující se heterogenitou povrchu. Minimální je na extrémně hladkém a extrémně hrubém povrchu, zatímco na mírně hrubém povrchu je adheze největší. Uvádí se, že mezní velikost částic, které jdou odstranit je 0,1 μm.⁵⁰ Čím menší jsou částice tuhé nečistoty, tím větší mají krycí mohutnost.

Obecně platí, že polární povrchy budou poutat nečistotu polárními interakcemi. Čím je povrch propustnější pro vlhkost a hydrofobnější, tím větší je možnost adsorpce nečistot kondenzací vlhkostí. Naopak u více hydrofobního povrchu, méně propustného pro vlhkost se budou projevovat více elektrostatické síly. Elasticitější povrch bude poutat nečistotu snadněji, nežli povrch tvrdý.

Ve středoevropském prostředí se u interiérových nástěnných maleb setkáváme především s technikou secco nebo s malbou vápennými barvami (tzv. kalkmalerei). Secco je technikou, při níž se maluje na upravený povrch již zkarbonatované omítky. Pojivem barev (ve vodě rozetřených pigmentů) může být kaseinový roztok, nebo v obecnějším smyslu

jakékoliv vodorozpustné pojivo (klih, žloutek, bílek). Podklad těchto maleb má ve většině případů zrnitější povrch, aby docházelo k lepší vazbě barevných pigmentů. Na porézním a zdrsněném povrchu se lépe uchycují prachové depozity a olejovité saze, které se kondenzací vodní páry fixují k povrchu malby. Prach se také často usazuje v prasklinách a v jejich okolí, vzhledem k tomu, že praskliny v sobě udržují více vlhkosti, která je mírně rozšířena do okolí, mají nižší teplotu a nejsou tolik ovlivňovány prouděním vzduchu. Tyto podmínky jsou odlišné oproti kompaktní nepopraskané omítce.

Proces ukládání prachu na povrchu malby může být následující:

- Usazování prachu na povrchu malby.
- Prachové částice mohou být hygroskopické, i když se nemusí pevně usadit a propojit s povrchem malby, způsobují sorpci jiných nečistot na svém povrchu a akumulaci dalších pachových částic.

Pokud je vyšší relativní vzdušná vlhkost ($RH > 65\%$) může voda kondenzovat mezi částicemi nečistot a povrchem malby a způsobovat kapilárními silami adhezi nečistoty k povrchu.

- Vrstva nečistot na povrchu se projevuje viditelným šednutím a tmavnutím malby, vzniká tzv. patina.
- Vysoká adsorpce vody a kumulace prachových částic, způsobuje zvětšování objemu částic a vznik homogenní vrstvy na povrchu malby, která způsobuje uzavírání povrchu a změnu paropropustnosti.
- Vysoká adsorpce vody na povrchu malby může podporovat růst mikroorganismů, zasolení a kumulaci dalších nečistot.
- Kompaktní vrstva nečistot může vést k poškození pojiva a pigmentů malby.
- V nejhorším případě může dojít k tvorbě nerozpustné krusty na povrchu malby, která zcela mění její fyzikální i estetické vlastnosti.

Proces čištění nemusí být pouze estetickou (apod.) záležitostí, ale může také prospívat celkovému stavu malby.

2.2.2. Ostatní nečistoty⁵¹

V této kapitole budou stručně shrnuty nejčtenější problémy nástěnných maleb, které se mohou projevovat jako nečistota na povrchu.

- ***Soli a zasolení***

Vodorozpustné soli, především sírany, chloridy a dusičnany alkalických prvků nebo kovů alkalických zemin, mohou být vysoce hygroskopické látky, schopné cyklicky krystalizovat a hydratovat. Tyto děje jsou spojené s objemovými změnami a vznikem tlaků v pórech materiálu. Soly mohou způsobovat také chemická poškození materiálu. Na povrchu nástěnných maleb se může projevit jejich eflorescence.

- **Biologické napadení**

Biologické napadení způsobují bakterie, řasy, houby (plísně) a případně lišejníky (symbiotické organismy hub s řasami). Tyto organismy zadržují vodu, mohou produkovat organické kyseliny a způsobovat vznik solí a anorganických kyselin. Růst vyšších organismů může způsobovat také fyzikální rozrušování materiálu. Na povrchu nástěnných maleb se mohou projevit např. produkty kyseliny šťavelové (oxalátové soli) ve formě zákalů a povlaků.

- **Restaurátorské zásahy⁵²**

V minulosti byly jako konsolidanty, adheziva, média pro přemalby, retuše a závěrečné laky používány nejrůznější přírodní organické látky (bílkoviny, zvláště klič, dále vosky, oleje, fermeže, polysacharidy a pryskyřice) ve formě roztoků a emulzí. Zhruba v pol. 60. let 20. stol. se začaly používat akrylátové a vinylové polymery (především polymery ethylakrylátů, methylakrylátů, methylmetakrylátů, ethylmethakryláty, butylmetakrylátu, styrenakrylátu ale také vinylacetátu aj.). Většina těchto makromolekulárních látek může vytvářet na povrchu nástěnné malby hydrofobní neprodyšný film, který zamezuje odpařování vlhkosti a může způsobit podpovrchové rozrušování uzavřeného materiálu malby. Organické polymerní látky během stárnutí degradují. Jejich depolymerace, vznik příčných vazeb ("síťování") a nových funkčních skupin mají za následek změnu veškerých chemických a fyzikálních vlastností povrchu malby. Např. změnu vzhledu (žloutnutí, lesky), změnu polaritu a rozpustnosti, vznik mikroprasklinek a také miskovitě odlupování těchto filmů spolu s barevnou vrstvou.

3. ČIŠTĚNÍ NÁSTĚNNÝCH MALEB

Následující dvě podkapitoly 3.1. Cíle čištění a 3.2. Obecné požadavky na čištění jsou vzhledem k obecnému povědomí o této problematice v oboru restaurování a konzervování pojednány velice stručně a plní pouze roli úvodu k následující kap. 3.3. Tenzidy při čištění (více o těchto zásadách viz.⁵³).

3.1. Cíle čištění⁵⁴

- *Estetické cíle (umělecko historické, náboženské, sociální apod.):* Tyto cíle souvisí především se snahou o navrácení původního vzhledu. Jde o odstranění vizuálně rušivých součástí díla a s tím souvisejícím zlepšením čitelnosti a dosažením harmonického vzhledu. Do této kategorie může patřit odstranění nepůvodních součástí díla ve snaze po "obnovení" původnosti.
- *Konzervační cíle:* Materiál nečistot je často pro umělecké dílo škodlivý a může být počáteční fází jeho degradace. Čištěním můžeme odstranit nebo redukovat látky podílející se na vzniku poškození, stabilizovat stav, prodloužit životnost díla a umožnit přístup k dalším konzervátorským krokům.

Intenzita vyčištění může být rozdělena do třech přístupů:

- *Celkové:* Kompletní odstranění nepůvodního materiálu nečistot.
- *Částečné:* Redukce části nečistot.
- *Selektivní:* Výběr intenzity vyčištění se odvíjí od problematiky jednotlivých oblastí díla.

3.2. Obecné požadavky na čištění⁵⁵

Obecné rozdělení mechanismů čištění:

- *Fyzikální:* Mechanické metody, fyzikální rozpouštění nečistot aj. (z fyzikálních mechanismů např. ultrazvuk, laser).
- *Chemické:* Chemická reakce s nečistotou, mění její chemické složení (z chemických mechanismů např. iontoměniče).
- *Biologické:* Využití některých kmenů bakterií.

Obecné požadavky na konzervační, restaurátorský zásah jsou:

- Znalost původního i druhotných materiálů díla.
- Pochopení současného stavu díla vzhledem k přírodním procesům, kterými prošlo během své existence.
- Zachování autentického výrazu (podoby).

- Minimální intervence.
- Možnost rekonzervace (nebo také rekonolidace), tedy možnost znovu opakovat konzervační, restaurátorský zásah (v anglickém jazyce se používají také pojmy retreatability, repeatability). Případně reverzibilita, tedy vratnost konzervačního zásahu.
- Stabilita zásahu, minimalizace vedlejších produktů a negativních efektů.
- Kompatibilita materiálů zásahu s originálním materiálem díla.
- Zdravotní a enviromentální bezpečnost.
- Dokumentace zásahu.

Kritéria vlastního zásahu čištění:

- Kompatibilita materiálů a technologií čištění s materiály díla, které zachováváme.
- Kontrolovatelnost procesu čištění.
- Minimální fyzikální a chemické změny materiálů díla, které zachováváme.
- Neaktivování mechanismů poškození díla.
- Nezanechávání vedlejších produktů a reziduí.
- Homogenita vyčištění.
- Rekonzervovatelnost (týká se částečného a selektivního čištění).
- Zdravotní a enviromentální bezpečnost.

Ideální požadavky na kroky předcházející vlastnímu čištění:

- Vizuelní průzkum originálního a sekundárního materiálu díla.
- Vyhodnocení vnějších podmínek, ve kterých se dílo nalézá.
- Vědecká analýza originálního a sekundárního materiálu díla.
- Systematické laboratorní testování čistících látek a technologií.
- Zkoušky in situ vybraných čistících látek a technologií.
- Vyhodnocení zkoušek.

3.3. Tenzidy při čištění⁵⁶

K odstraňování běžných prachových nečistot se většinou používaly suché nebo vodné metody. Mechanické čištění suchou cestou může způsobit mechanické namáhání povrchu malby. Tato metoda je vhodná spíše pro jemnější práci se suchými anorganickými depozity, které nejsou vázány na povrch malby. V případě silných prachových usazenin je suché utírání nevhodné, neboť se nečistota vtírá do povrchu a na její odstranění je třeba vynaložit větší práci.⁵⁷ Vodných metod se široce využívá, především v kombinaci s dalšími látkami podporujícími čistící proces, neboť samotná voda nedokáže rozpustit olejovité podíly nečistoty. S vodou se nejčastěji využívají a v historii využívaly tenzidy. Pomocí vodných metod s tenzidy je možné odstraňovat nejen prachové, mastné a jiné nečistoty, ale také nežádoucí druhotné vrstvy organického původu.

Ostatními metodami, které se také používají k odstraňování běžných nečistot jsou organické kyseliny a slabší alkálie, které dokáží hydrolyzovat a zmýdelňovat olejovité nečistoty; komplexotvorné látky (soli organických kyselin); iontoměničce, které vzhledem ke své kyselosti nebo zásaditosti mohou atakovat také mastné nečistoty aj. Tyto látky však nejsou k čištění běžných nečistot primárně určené a jejich užití k těmto účelům sebou nese mnohá rizika.

K čištění se tenzidy využívají v mnoha oborech restaurování a konzervování. Nejrozsáhlejší využití sledujeme v oblasti čištění a praní historického textilu, kde lze vyhledat poměrně obsáhlé informace⁵⁸. Další oblast, která široce využívá tenzidy je čištění a praní papíru. Informace v této oblasti jsou poměrně řídké, ovšem mohou být využívány z oblasti čištění a praní historického textilu a to vzhledem k tomu, že chemické složení papíru je nejbližší složení textilního vlákna bavlny a lnu. Jiná situace je u čištění tzv. pevných povrchů uměleckých děl (kovy, keramika, malované povrchy apod.), kde analogie čištění a praní textilu není možné použít. Co se týká čištění malovaných povrchů uměleckých děl, v 80. letech 20. stol. začal Richard Wolbers z Winterhur University of Delaware v USA se zásadním výzkumem metod čištění malovaných povrchů založených na gelových systémech s tenzidy a rozpouštědly. Jeho přínos je zásadní a jeho práce jsou často citované. Jednou z takových prací je publikace z r. 2000⁵⁹, ze které vycházím v následujícím textu. V publikaci se nalézají základní informace o vlastnostech tenzidů a nejrůznějších čistících systémech. Ačkoli se jedná o práci která se zabývá především čištěním závěsných olejomalb a snímáním olejo-pryskyřičných laků, na příkladech použití je možné pochopit principy výběru jednotlivé tenzidů pro danou problematiku. V letech 1998–2003 se Getty Conservation Institute (GCI) společně s dalšími institucemi podílely na projektu "Gels Cleaning Research Project"⁶⁰, který se zabýval výzkumem čistících gelů a jejich komponentů především z hlediska reziduí. Projekt byl směřován také k přípravě specifických čistících směsí použitelných restaurátory.⁶¹

V oboru konzervace nástěnných maleb jsou významné výzkumné práce Enzo Ferroniho, profesora fyzikální chemie na University of Florence v Itálii. V 90. letech 20. stol. začal využívat mikroemulze V/O na odstraňování hydrofobních nečistot z povrchu nástěnných maleb. Na jeho práci navazují především Piero Baglioni, Emiliano Carretti a Luigi Dei, z jejichž článků v této části textu také vycházím.⁶² Zmíněné metody jsou alternativou k dříve běžnému užívání nadměrného množství samotných organických rozpouštědel (ale také alkalických látek či nešetrných mechanických metod). Při použití organických rozpouštědel k čištění může docházet k penetraci rozpuštěných látek do porézního materiálu nástěnné malby. Vzhledem ke zmiňované penetraci a také odparu se rozpouštědla používají ve vyšším množství; tato penetrovaná množství rozpouštědla mohou způsobovat nežádané interakce s některými organickými pojivy maleb. Rozpouštědla s vysokou retencí mohou v materiálu zanechávat rezidua, která mohou způsobovat další poškození barevné vrstvy a také růst mikroorganismů. Mnoho z nich je toxických.

V současné době je známo nespočetně mnoho čistících micelárních systémů, jejichž schopnost solubilizovat konkrétní typ odstraňovaného materiálu byla nejprve odzkoušena laboratorně a poté v praxi in situ.⁶³ Jednotlivé čistící systémy na bázi tenzidů lze rozdělit na vodné roztoky s tenzidy, emulze a mikroemulze. Pro emulze zahuštěné gelační makromolekulární látkou se v konzervátorské praxi ustálil název rozpouštědlové gely. V pojmenování micelárních systémů panuje nejednota podobně jako v hodnocení jednotlivých komponent.⁶⁴

3.3.1. Obecné předpoklady a doporučení pro užití tenzidů⁶⁵

Prvotní podmínkou je náležitý průzkum všech materiálů díla, zkoušky rozpustnosti nečistoty a zkoušky jednotlivých čistících metod. Na základě tohoto průzkumu je možné odůvodněně zvolit konkrétní čistící systém se všemi jeho součástmi. Ideální čistící proces by měl splňovat následující základní podmínky: vlastní účinné čištění, následné kompletní odstranění čistící směsi a minimální intervence do vlastní malby. Obecně se doporučuje užívat tenzidy, které jsou chemickou strukturou podobné materiálu nečistoty, mají účinnou adsorpci na nečistotě a uvnitř nečistoty, ale minimální adsorpci na povrchu malby. Dále se doporučuje užívat tenzidy pracující v oblasti pH, které neatakuje povrch malby. V neposlední řadě je nutné užívat ty, které jdou účinně odstranit z materiálu.

Volba vhodného tenzidu není jednoduchá, v literatuře se vyskytují mnohá doporučení. Všeobecně rozšířené je užití anionických tenzidů na bázi dodecylsulfátu sodného (SDS), nebo laurylsulfátu sodného (SLS) a neionických tenzidů z řady Triton X, Brij, Tween a Synperonic. Německý restaurátor Paul-Bernhard Eipper, zabývající se od 90. let. 20. stol. oblastí čištění maleb, doporučuje jako šetrný neionický tenzid Marlipal 1618/25, který již nachází široké uplatnění při čištění uměleckých děl.⁶⁶ Údaje o jednotlivých tenzidech se nachází v textové příloze III. Vybrané tenzidy.

- ***Ionicita tenzidů***

Jak již bylo zmíněno, pro odstraňování nečistot se nejvíce využívají anionické a neionické tenzidy. Anionické tenzidy jsou obecně nejúčinnější ze všech tenzidů. Jejich hodnoty HLB mohou dosahovat 40 a v těchto vysokých hodnotách vykazovat silnou polaritu a solubilizační schopnost všech druhů nečistot. Amfolytické tenzidy jsou v oboru konzervace a restaurování vzhledem ke svým pozitivním vlastnostem a předpokládanou neškodnost doporučovány (viz. kap. 1.3.1.3. Amfolytické tenzidy). Jejich užívání však není stejně jako v průmyslu nakloněna jejich vysoká cena a také neuspokojivý stav současného výzkumu v oboru konzervace a restaurování. Kationické tenzidy nejsou průmyslově využívány vzhledem k jejich malé detergentní účinnosti. V oblasti konzervace a restaurování se jejich užití zvažuje, neboť slabá detergentce může být v mnohých případech pozitivem. Obecně ionické tenzidy jsou účinnější při čištění povrchů nesoucích opačný elektrický náboj. Užití neionických tenzidů není ovlivněno polaritou nečistot.

V porovnání s anionickými tensidy mají většinou nižší hodnoty CMC a relativně dobrý solubilizační účinek, takže se doporučují pro odstraňování olejovitých nečistot. Na příkladu nečistoty vytvořené ze stearinu a grafitového prachu se dokazuje, že neúčinnější u neionických oxyethylenátů je směs látek s C₆, C₈ a C₁₀, majících hmotnostní poměr polyoxyethylenových skupin vůči uhlovodíkům cca. 50% (hm).⁶⁷ Ionické tensidy spolu nemohou být míchány, neboť se srážejí na nerozpustný aglomerát. Zvláště mohou být míchány s tensidy amfolytickými a neionickými.

- **CMC a HLB**

Tenzidy je vhodné užívat v koncentracích min. 3–5x převyšující CMC, protože adsorpci tenzidů na povrchu se může silně snižovat koncentrace tenzidu udržovaného v roztoku, a to může mít za následek nedostatečný vznik micel a omezenou solubilizaci. (dále viz. kap. 3.3.2.4. Zbytková rezidua).

Pro odstraňování běžných nečistot v konzervátorské praxi jsou nejvhodnější tensidy s hodnotou HLB do 20. Tenzidy s vyššími hodnotami mají větší prací a čistící účinky – jsou silně polární a mají silnou schopnost solubilizace všech druhů materiálů, takže mohou negativně působit také na materiál malby. Solubilizace běžných olejových nečistot počíná u tenzidů s hodnotou HLB 13 a výše. Silně olejové nečistoty není vždy jednoduché odstranit. K tomu by byla potřeba zvýšená teplota a koncentrace tenzidu vysoce převyšující jeho hodnotu CMC (vysoké koncentrace tenzidu ale rovněž ztěžují jeho následné vymývání). Pokud odstraňujeme materiál, který je silně polární, není vždy nutné používat silný anionický tenzid s vysokou hodnotou HLB. Postačí slabší tenzid s mírným zvýšením pH čistícího roztoku.

Pro restaurátorské účely mají veškeré doporučení výrobce omezenou vypovídající hodnotu, protože se týkají čištění např. nádobí, oděvů, vlasů, nebo lidské kůže, nikoli maleb. Veškeré doporučené hodnoty (pracovní teplota, koncentrace tenzidu) bychom měli vnímat jako limitní.

3.3.2. Možné problémy při užití⁶⁸

Užití tenzidů s sebou nese mnohá rizika. Tenzidy jsou navrženy pro smáčení, detergenti a solubilizaci nečistot – anorganických (pevných) a organických (většinou olejovitých) částic. Materiál některých maleb (vyjma fresek a maleb pojenými vápennými aj. anorganickými pojivy) je složen z podobných částí – z pevných částic pigmentu a z organického pojidla. Toto zobecnění předpokládá velké nebezpečí užití tenzidů pro čištění. Materiály malby a nečistoty však nejsou zcela totožné a výběrem vhodného tenzidu, jeho koncentrace, nastavením pH, teploty a způsobu aplikace můžeme předejít nežádoucím interakcím. Je nutné si pamatovat, že malbě může více uškodit vymývání tenzidu po čištění,

nežli vlastní působení tenzidu (detergence, solubilizace) na povrchu malby při čištění (viz. kap. 3.3.2.3. Zvýšení vlhkosti a 3.3.2.4. Rezidua tenzidu.).

3.3.2.1. Teplota⁶⁹

Vzrůst teploty usnadňuje detergenční proces, u běžných olejových depozitů dostačuje vyšší pokojová teplota (18–24°C), kdy tukové částice změkknou. Při teplotě nad 40°C většina tuků taje, což by bylo pro odstraňování těchto částic nejvhodnější. Vysoké teploty ovšem mohou stejným způsobem působit také na pojidla maleb. Při vyšší vlhkosti jsou pojiva maleb na teplotu ještě citlivější a snižuje se jejich teplota měknutí.

3.3.2.2. Vliv pH⁷⁰

Při čištění maleb je nejbezpečnější udržovat pH čistící směsi mezi 5,5–8,5. Tenzidy s vyšší a nižší hodnotou pH mohou hydrolyzovat nejen olejovité části nečistoty, ale také pojiva barevné vrstvy. Rezidua alkalických látek, např. u anionických tenzidů protiionty kovů alkalických zemin (nejčastěji Na⁺) můžou ve vlhkém prostředí zapříčinit vznik vodorozpustných solí. Při čištění anionickými tenzidy může alkalické pH zbytečně zvyšovat iontovou sílu čistícího roztoku a nadměrný čistící efekt může narušit také povrch malby. Mnohé z pigmentů jsou také citlivé na alkalitu nebo kyselost (viz. text. příloha. I.

Pigmenty citlivé na pH prostředí.

3.3.2.3. Zvýšení vlhkosti⁷¹

Při použití tenzidu v systému, který obsahuje vodu, může dojít k nežádoucímu zvlhčení materiálu malby. Problém nastává především ve vymývání zbytkového tenzidu po čištění, který způsobuje zvýšení vlhkosti čištěného objektu. Většina malovaných povrchů je citlivá na penetraci vody a organických rozpouštědel, která měkkí, bobtnají a v nejhorším případě rozpouští organické filmy (ačkoliv měkčení může pomáhat odstranění nečistot). Na vodu jsou citlivé nejen malby pojené vodorozpustnou technikou, ale také méně rozpustné mastné tempery a olejomalby. Povrch maleb pojených organickými přírodními materiály se navíc stárnutím stává více polárnější a na vodu citlivější. Pórovitá struktura s otevřeným povrchem, mikropraskliny a různá narušení barevné vrstvy umožní vlhkosti proniknout do materiálu malby. Rozpouštět se mohou nejen pojiva, ale i pigmenty, především jsou-li nedostatečně vázané pojivem nebo narušené určitým pH prostředí. Zvláště zranitelné jsou veškeré nelakované a nefixované povrchy, které nemají žádnou bariéru proti přístupu vody a jiných rozpouštědel. U nástěnných maleb může zavlhčování aktivovat vodorozpustné soli, které mohou migrovat k povrchu malby a na těchto místech krystalizovat (eflorescence).

3.3.2.4. Rezidua tenzidu⁷²

Mnoho studií se věnovalo odstranění netěkavých stálých materiálů přítomných v čistících směsích a jejich potenciálním dlouhodobým účinkům na malované povrchy, především závěsné obrazy (komplexní přehled literatury na toto téma sepsal Lang v r. 1998⁷³, známá publikace na téma reziduí čistících gelů pochází od Štulíka z r. 2004⁷⁴). V oblasti čištění nástěnných se touto problematikou zabývá výše zmíněný Carretii.⁷⁵

Tenzidy nemají dlouhodobou stabilitu a dochází k jejich rozkladu. Ne všechny součásti tenzidu resp. rozloženého tenzidu jsou těkavé a proto je potřeba tyto složky z malby bezpečně a efektivně odstranit. Tenzidová rezidua mohou zvýšit měknutí a rozpustnost organického pojidla malby. Na povrchu maleb pojených anorganickými pojivy mohou vytvářet bílé povlaky, mohou migrovat hlouběji do materiálu a vést v některých případech k tvorbě vodorozpustných solí. Pozůstatky tenzidů na povrchu malby obvykle mají za následek zvýšenou adsorpci nečistot z okolního prostředí. Rezidua mohou také ztěžovat následující restaurátorské zákroky, jelikož je-li přítomen tenzid, dochází při mechanickém namáhání ve vlhčím prostředí k pění. Je nutné počítat s tím, že nástěnná malba je většinou křehká, porézní, nasákavá, méně pojená apod. A proto nemůže být vždy natolik zavlhčována, aby byl tenzid efektivně vymyt.

Potíže při odstraňování způsobuje několik skutečností, které spolu velice úzce souvisí:

- Přítomnost tenzidů s vyšší adsorpcí na povrchu malby.
- Vysoké koncentrace tenzidu v čistící směsi.
- Zvýšená adsorpce tenzidu na povrchu malby.
- Zvýšené pH čistící směsi.
- Přítomnost méně rozpustných iontů v čistící směsi.

- ***Adsorpce tenzidu na fázovém rozhraní***

Adsorpce tenzidu na rozhraní pevná fáze/kapalina je velice komplikovaný fyzikálně chemický jev a proto je možné odvodit jen málo všeobecných závěrů. Adsorpci tenzidu na povrchu malby ovlivňuje:

- *CMC*: Adsorpci tenzidu ovlivňuje jeho CMC. U hydrofobního povrchu malby je doporučováno užívat tenzidy s CMC vyšší než 1 mM. Tenzidy s nižší CMC vykazují vyšší hydrofobnost, vyšší adsorpci na hydrofobním povrchu a nižší rozpustnost ve vodě. Tenzidy s CMC vyšší než 1–2 mM jsou více hydrofilní, vodorozpustné a tedy snadněji odstranitelné vodou.⁷⁶ Při použití tenzidů s nízkou hodnotou CMC je doporučováno použít dvoufázové odstranění – nejprve povrch vymýt vodou, aby se vymyly veškeré ostatní součásti čistící směsi, povrch nechat vyschnout a poté použít organické rozpouštědlo, ve kterém je tenzid více rozpustný.

- *Délka a struktura uhlovodíkového řetězce*: Tenzidy s kratší délkou uhlovodíkového řetězce vykazují obecně nižší adsorpci. Tuto skutečnost vysvětluje rostoucí rozpustnost těchto tenzidů ve vodě se stoupající CMC a tedy zvýšené uplatňování solubilizace. Na

adsorpci má dále vliv poměr vlivu hydrofilní, příp. polární a hydrofobní, příp. nepolární části molekuly tenzidu. Obecně při vyšším poměru obsahu hydrofilní části molekuly ku obsahu hydrofobního uhlovodíkového řetězce má tenzid sníženou adsorpci na olejovitých nečistotách (u neionických oxyethylenátů se např. uvádí, že látkové množství ethylenoxydu v polyoxyethylenovém řetězci převyšující 10 mol snižuje adsorpci tohoto tenzidu na olejových pevných površích⁷⁷)

- *pH*: Zvýšené pH napomáhá adsorpci ionických tenzidů. Alkalické prostředí podporuje adsorpci tím, že způsobuje bobtnání a neměkčení organického filmu malby. Toto měkčení je zároveň pro malbu destruktivní.

- *Protiionty*: Protiionty mohou adsorpci zvyšovat i snižovat. Anionické tenzidy jejichž protiionty jsou silně poutané k záporně nabitě hydrofilní části mají vyšší adsorpci na oleji a mastnotě (např. NH_4^+ , TEA^+ , více jak Na^+ a K^+).

- *Teplota*: Adsorpci snižuje zvýšená teplota, kterou ale není vždy příhodné na malovaném povrchu uměleckého díla použít.

Materiál ke kompletnímu vymytí volíme s ohledem na typ malby, nečistoty a použitého tenzidu. V některých případech u hydrofilnějších tenzidů s vyšší hodnotou CMC je dostačující odstranění pomocí vody (např. anionický triethanolaminlaurylsulfát, HLB 20, CMC 8 mM). V jiných případech u hydrofobnějších tenzidů s nízkou hodnotou CMC je nutné použít organické rozpouštědlo (např. neionický Tween 21, polyoxyethylen(4) lauryl alkohol, HLB 13,3, CMC 0,2 mM), případně organické rozpouštědlo smíšené s vodou.⁷⁸ Vodorozpustné tenzidy se v případě maleb pojených organickými pojivy doporučuje vymývat méně polárními rozpouštědly nežli vodou.

Rozklad problematických tenzidů je zmíněn v kapitole 1.4.3.6. Biologická rozložitelnost, toxicita, estrogenita. U neionických oxyethylenátů inklinuje oxyethylenová část k hydrolyze relativně rychle. Za přítomnosti kyslíku se ale mohou tvořit peroxidy, které jsou pro malbu potencionálně škodlivé. Těkavé látky (ethanol) vyprchají a zůstanou rezidua hydrofobních částí – netěkavé mastné kyseliny atd. Anionické tenzidy jsou naopak mnohem více stabilní a nepodléhají tak snadno rozkladu. Problematické jsou málo rozpustné ionty alkalických kovů, které mohou ve vlhkém prostředí zapříčinit vznik vodorozpustných solí. Účinnost tenzidu a jeho rezidua je možné identifikovat.⁷⁹

3.3.3. Možnosti aplikace čistících látek⁸⁰

Při čištění pevných povrchů se často nepracuje se samotným vodným roztokem tenzidů, ale využívají se nosné substráty (celulózová vlákna) nebo se čistící směs připravuje se zahušťovadly (ethery celulózy, kyselina polyakrylová). Namísto vodných roztoků může být také použita pěna. Při práci se využívají ochranné mezivrstvy mezi dílem a čistící látkou (japonský papír, netkaná textilie).

Zahušťovadla jsou látky zvyšující viskozitu disperzního prostředí. Jsou jimi většinou polymerní látky přírodního nebo syntetického původu schopné vázat velké množství vody a vytvářet tak vodné koloidní roztoky, případně vodné disperze se zvýšenou viskozitou. Tyto látky slouží také jako ochranné koloidy (polymerní látky zvyšující stabilitu disperzí) a antiredepoziční látky (problém s redepozicí vzniká především při odstraňování většího množství materiálu, jako např. druhotných vrstev spíše než při odstraňování běžné nečistoty). Z přírodních materiálů slouží jako zahušťovadla živočišné polypeptidy (želatina), rostlinné polysacharidy (arabská guma, pektin), živočišné polysacharidy (agar-agar z mořských řas), jíly atp. Z chemicky upravovaných materiálů jsou významné deriváty celulózy, modifikované škroby a modifikované jíly (funkční koloidy – jíly upravené pro menší polaritu). Ze syntetických polymerů se uplatňuje především kyselina polyakrylová a také koloidní oxid křemičitý. Co se týká výběru jednotlivých zahušťovadel pro danou aplikaci, nepadá mezi restaurátory jednotný názor. V systémech, kde voda hraje aktivní úlohu při čištění se obecně používají ethery celulózy. Naopak v systémech, kde voda není hlavní aktivní čisticí látkou se využívá kyselina polyakrylová, případně tenzid Ethomeen.⁸¹ Kyselina polyakrylová, komerčně dodávaná pod názvem Carbopol, se v konzervátorské praxi hojně využívá a proto je jí v následujícím textu věnována větší pozornost.

Zahušťovadlem lze docílit gelové konzistence.⁸² Hlavními vlastnostmi gelů jsou snižování difúze vlhkosti, zvyšování povrchového napětí a snižování kontaktního úhlu. Tyto vlastnosti redukuje kapilaritu a penetraci vody příp. jiných použitých kapalin z čistícího systému do materiálu malby. Gely také omezují těkavost použitých látek v čistícím systému. Žádný z gelů ale nemůže těmto efektům zabránit zcela. Gely také obecně snižují působení tenzidů a jiných aktivních látek. Použití čistících látek v gelu umožňuje selektivní a plošné působení pouze na povrch nečistoty a tzv. kolmé působení pouze v místech, kde je gel nanesen. Vzhledem ke svým vlastnostem umožňují prodloužit dobu kontaktu (působení) čistících prostředků, což může pomoci např. k odstranění nepoddajných nečistot.

Negativem užití čistících gelů může být větší změkčení povrchu malby v porovnání s použitím vodného roztoku nebo pěny. Někteří restaurátoři se k jejich využití staví negativně také proto, že jejich použití může zahrnovat mnohem více vymývání, stírání a namáhání povrchu malby, nežli čištění pomocí vodného roztoku nebo pěny. Připravit čistící gel je složité kvůli nalezení rovnováhy mezi efektivním smáčením a detergencí na jedné straně a sníženou penetrací vlhkosti na straně druhé.

- ***Alifatické ethery celulózy***⁸³

V molekule celulózy mohou být etherifikovány tři hydroxylové skupiny (–OH). Tyto skupiny jsou nahrazeny –O–R skupinami, kde –R může být –methyl, –ethyl, –karboymethyl, –hydroxyethyl a –hydroxypropyl atd. Obecně platí, že čím větší počet hydroxylových skupin je nahrazen a čím je alkylový řetězec substituentů delší, tím menší je rozpustnost těchto derivátů ve vodě, a naopak tím vyšší je jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech. V konzervátorské praxi se především používají:

- *Methylcelulóza* (MC; Methylan fa. Henkel, Tylose MB fa. Hoechst)
- *Hydroxyethylcelulóza* (HEC; Tylose H fa. Hoechst)
- *Hydroxypropylcelulóza* (HPC; Klucel fa. Aqualon)
- *Methylhydroxyethylcelulóza* (MHEC; Tylose MH fa. Hoechst)
- *Karboxymethylcelulóza* (CMC; Lovosa fa. Lovochemie, Tylose C fa. Hoechst)

Tyto látky samy o sobě redukuje povrchové napětí, takže mohou být také použity na čištění povrchových nečistot. MC a HEC mají neionický charakter, CMC a MHEC anionický.

- ***Kyselina polyakrylová***⁸⁴

Samotná kyselina polyakrylová je rozpustná v řadě polárních rozpouštědel od ethanolu po vodu. V nepolárním rozpouštědle může být rozpuštěna, pokud je v neutrálním komplexu se zásaditými alifatickými aminy (např. dodecyl amin). Vytvořený komplex se stává viskózním gelem za přítomnosti vody. V podstatě tvoří velkou neionickou strukturu polymeru s aminem, rozpustnou v širokém okruhu rozpouštědel a schopnou solubilizovat polární nečistotu. Komplex také pomáhá vytvářet suspenzi s nečistotou a zabraňovat její zpětné redepozici.

Komerčně se síťovaná kyselina polyakrylová vyrábí ve formě prášku pod názvem Carbopol (fa Lubrizol). Jde o akrylátový polymer s vysokou molární hmotností, který se vyrábí v mnoha různých typech pro mnoho různých aplikací. Carbopol vytváří čistý gel založený na vodě, jehož viskozita je stabilní i při změnách teploty. Funguje v téměř všech čistících systémech za dodržení následujících podmínek: přítomnosti polárního prostředí (s nepolárními látkami nevytvoří Carbopol viskózní gel), pH 4–5 a vyšší, pracovní teplota nesmí přesáhnout 85°C a v prostředí nesmí být vysoká koncentrace rozpustných solí.

Příprava:

1. Za stálého míchání deionizované vody se přisypává prášek Carbopol. Pokud by se použila normální voda, gel by se srazil vlivem přítomných iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+}).
2. Mícháme dokud se veškerý prášek nedisperguje, nehydratuje a nerozpustí. Podle typu připravovaného gelu se mohou následně přidat další přísady. Poté se směs nechá několik hodin odstát.
3. Směs s Carbopolem ("kyselina") se náledně neutralizuje přidáním tenzidu ("zásada"), často se využívá Ethomeen C 12 a C25, obojí s pH 11. Carbopol musí být neutralizovaný za účelem dosažení maximální viskozity. V základní formě má gel při pH v rozmezí 2,5–3,5. Optimální neutralizace je dosaženo při pH 6,5–7,0, požadované viskozity je však možno dosáhnout v širším rozmezí 5,0–9,0. Při pH 9 dochází k poklesu viskozity, vzhledem k utlumení elektrostatického odpuzování způsobeného nadměrnou přítomností elektrolytu.

- **Koloidní oxid křemičitý**⁸⁵

Koloidní pyrogenní oxid křemičitý je bezbarvé jemné plnivo a zahušťovadlo s nízkou hustotou a velkým měrným povrchem amorfních nanočástic (7– 40 nm). Podporuje viskozitu, tixotropii, adsorpci vlhkosti, mechanickou stabilitu směsí. Komerčně se koloidní oxid křemičitý vyrábí ve formě prášku pod názvem Aerosil (fa Evonik).

- **Celulózová vlákna**⁸⁶

Jemně rozmělněná celulózová vlákna se v konzervátorské praxi používají jako nosný substrát. Mají účinnou schopnost vázat velké množství vody a bobtnat. Komerčně se vyrábí pod názvem Arbocel. Pro konzervátorské účely vyrábí fa Tecno edile Toscana několik druhů podle délky vlákna (Arbocel BC 1000, Arbocel BC200, Arbbocel BW40).

3.3.4. Vodné systémy s tenzidy

Použití tenzidů ve vodných systémech je nejjednodušší z hlediska přípravy. Mezi tyto metody na vodné bázi patří také použití pryskyřičných a žlučových mýdel pro odstraňování pryskyřičných laků. V konzervátorské praxi se užívají také jemná mýdla benátská a marseillská. Mezi běžná a méně vhodná mýdla patří sodné jádrové mýdlo a draselné mazlavé mýdlo. Jádrové mýdlo vzniká zmýdelněním živočišných tuků hydroxidem sodným. Mimo mastných kyselin a vody obsahuje glycerin a stopy chloridu sodného. Mělo by obsahovat jen minimum volných alkálií. Mazlavé mýdlo vzniká zmýdelněním tuků nebo rostlinných olejů hydroxidem draselným s přísadou uhličitanu draselného. Mimo mastných kyselin a vody obsahuje větší množství glycerinu, volné zásady a zbytky nezemýdelněného oleje. Tato mýdla nejsou pro jejich alkalitu a obsah dalších potenciálně škodlivých příměsí vhodná pro konzervátorské účely.⁸⁷

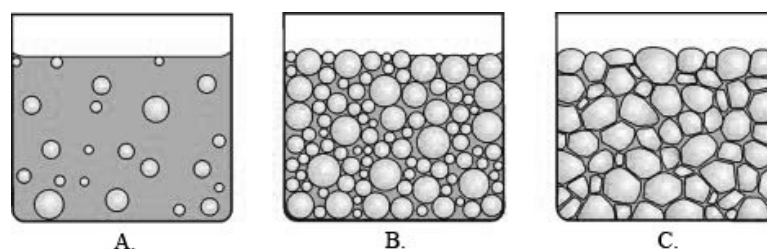
3.3.5. Emulze⁸⁸

Emulze je heterogenní směs dvou nemísitelných kapalin (obvykle s různou hustotou a polaritou), v základě jde o emulze vody v oleji O/V nebo oleje ve vodě V/O. Emulze je tvořena dispergovanou fází emulgovanou tenzidem ve fázi spojité (viz. kap. 1.4.3.2. Emulgační a dispergační schopnost). Částice (kapky) dispergované fáze jsou obklopené vrstvou tenzidu, čímž v podstatě vytváří micely. Velikost těchto micel ovlivňuje teplota, iontová síla, druh a množství dispergovaného materiálu, druh a množství tenzidu, míra mechanické emulgace atd. Velikost micel se projevuje na vzhledu emulze⁸⁹:

- Větší než 1 μm (průměr) mléčně bílá (makroemulze)
- 1–0,1 μm modro-bílá (makroemulze)
- 0,1–0,005 μm průsvitná, našedivělá (mikroemulze)
- Menší než 0,005 μm transparentní (mikroemulze)

Podle koncentrace disperzní fáze rozdělujeme emulze na:

- *Zředěné emulze*: Disperzní fáze zaujímá max. 2% celkového objemu, průměr částic je zpravidla řádově 10^{-7} m, tedy blízký rozměru koloidních částic.
- *Koncentrované emulze*: V monodisperzních systémech (se stejnou velikostí částic) může koncentrace disperzní fáze dosáhnout max. 74% (obj.), což odpovídá nejtěsnějšímu geometrickému uspořádání kulovitých částic. Polydisperzní emulze (s různou velikostí částic), kde malé částice mohou vyplnit prostory mezi velkými, lze připravit i koncentrovanější.
- *Gelovité (vysoce koncentrované) emulze*: V těchto emulzích jsou částice disperzního podílu uloženy tak těsně, že se vzájemně deformují a nabývají tvaru mnohostěnů, oddělených od sebe tenkými filmy koloidních rozměrů - vrstvičkami disperzního prostředí a emulgátoru. Srovnej s kap. 1.4.1.1. Micely.



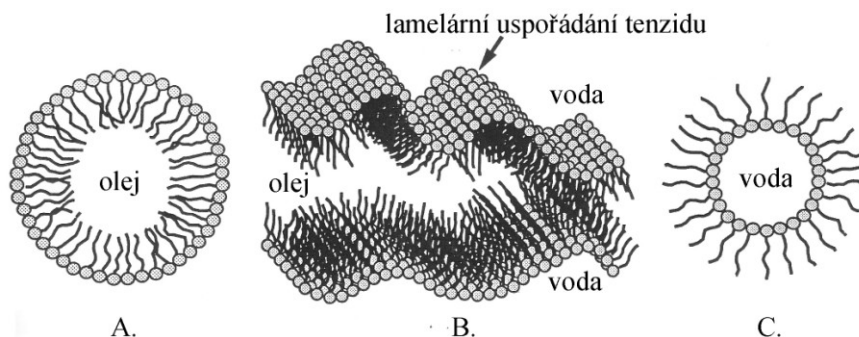
Obr. 18. Schéma různých typů emulzí: A. zředěné, B. koncentrované, C. vysoce koncentrované gelovité. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

- **Inverze emulze**⁹⁰

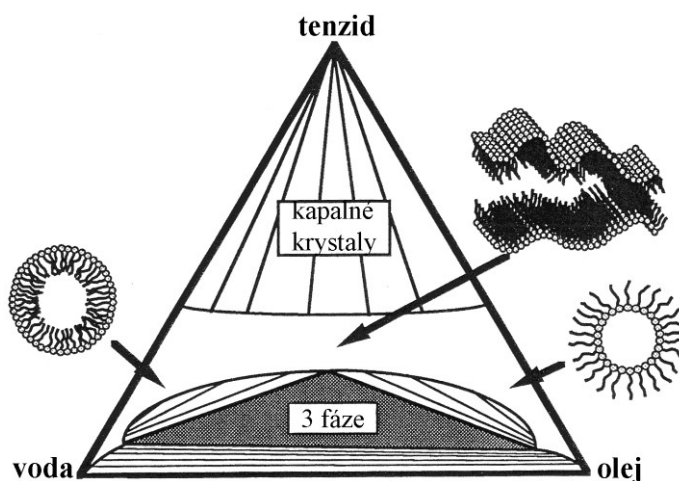
Za určitých podmínek dochází k přechodu emulze daného typu na emulzi opačného typu. Příčinou můžou být: 1. fyzikální změny (změna teploty nebo koncentrace emulgátoru), kterými se mění rozpustnost emulgátoru v obou fázích; 2. chemické reakce, převádějící emulgátor na látku stabilizující opačný typ emulze (např. po přidavku elektrolytu). Tyto změny jsou vratné, zvláště jsou-li vyvolány změnami fyzikální povahy. Inverzní stav lze za určitých podmínek vyvolat i dlouhodobým mechanickým působením. Teplota, při níž nastává tento děj, se nazývá teplota inverze fází (PIT).

Emulze stabilizované určitým typem neionického tenzidu mění během teploty inverze fází a při vysoké koncentraci tenzidu typ O/V na V/O. Emulze má tendenci vytvořit typ V/O, protože hydrofilita oxyethylenového řetězce při vyšších teplotách slábne následkem tepelné dehydratace oxyethylenových skupin. Pokud se tedy vytvoří emulze O/V, se zvyšováním teploty se snižuje povrchové napětí obou fází, interakce mezi vodou a olejem se snižují a tenzid se stává více lipofilním. Při dosažení určité teploty jsou lipofilní a hydrofilní tendence obou fází v rovnováze, mezifázové napětí je nulové a micely se netvoří. Mléčné bílá emulze O/V se stává transparentní. Tenzidy se stávají v podstatě třetí fází, všechny tři fáze jsou lamelárně uspořádané. Tato fáze bývá nazývaná mikroemulzí, ačkoliv pravou

mikroemulzí není (viz. kap. 0. Mikroemulze). Zvyšujeme-li nadále teplotu, tenzidy se budou stávat více lipofilnější a začnou se tvořit micely vody v oleji. Veškerá volná voda bude v těchto micelách adsorbována a vznikne termodynamicky velmi stabilní emulze V/O. Podobný děj sledujeme při zvýšení koncentrace tenzidu.



Obr. 19. Schéma jednotlivých typů emulze: A. emulze O/V; B. emulze se separovanými lamelárně uspořádanými fázemi oleje, vody a tenzidu (ve zdroji nazvaná mikroemulzí); C. emulze V/O. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.



Obr. 20. Schéma fázového diagramu oleje, vody a tenzidu, znázorňující relativní oblast vzniku kapalných krystalů a oblast vzniku třech separovaných lamelárně uspořádaných fází (ve zdroji nazvaná mikroemulzí). Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

- Inverzní emulze typu xylén/voda/Triton X-100⁹¹

Předem je nutné uvést, že dříve velmi hojně používaný neionický tenzid Triton X-100 se dnes vzhledem ke své ekologické závadnosti již nepoužívá a je nahrazován ekologičtějšími produkty s velice podobnými vlastnostmi, např. Tritonem XL-80N (viz. textová příloha III.I. Průmyslově vyráběné neionické tenzidy). Mnohá starší doporučení pro konzervátorskou praxi ale Triton X-100 zmiňují, proto jej v této práci nelze opomenout.

Neionický Triton X-100 je vzhledem k HLB 13,5 schopný tvořit emulze O/V i V/O. Pokud smícháme za pomoci třepání vodu a xylen v podobném množství, obě kapaliny se po ustálení oddělí. Voda s vyšší hustotou vytvoří spodní fázi, xylen fázi horní. Po přidání malého množství Tritonu X-100 (0,5 % z celkového množství směsi), následném třepání a odstátí se směs opět oddělí do dvou oddělených fází. Mléčně bílá spodní fáze bude tvořena emulzí xylenu ve vodě. Téměř transparentní horní fáze bude tvořena emulzí vody v xylenu. Při pokojové teplotě je Triton X-100 schopný se rozpouštět buď v jedné nebo v druhé fázi. Pokud se do směsi xylenu a vody přidá větší množství Tritonu X-100 (10–11%), směs se opět protřepe a ustálí, trvá mnohem déle, než se vytvoří dvě oddělené fáze, jako v předchozím případě. Pokud koncentrace Tritonu X-100 dosáhne hodnot od 12–13% do 20% z celkového množství směsi, začne tvořit lamelární strukturu tekutého krystalu a směs zgelovatí. Pokud přidáme větší množství tenzidu, začnou se tvořit micely vody v xylenu a směs se stane hustým transparentním a velmi stabilním gelem. Bez jakéhokoliv polymerního zahušťovačla je dosaženo vysoké viskozity a ve směsi se nenachází žádná volná voda, takže v praxi lze s tímto systémem pracovat jako s bezvodným. Tento gel zároveň umožňuje solubilizovat polární, ve vodě rozpustné materiály. Je mnohem bezpečnější při odstraňování běžné prachové nečistoty z povrchů maleb, které jsou citlivé na vodu, jako tempera, kvaš apod. Maximální množství vody v této směsi, kterou je možné dispergovat, je 25%. Xylenu je v této směsi přibližně 53% a Tritonu X-100 22% (poměr tenzidu k organickému rozpouštědлу je obecně přibližně 2:1).

- ***Příprava emulze***

Při přípravě emulzí nejprve smísíme tenzid s látkou, kterou emulgujeme (dispergovaná fáze). Volíme tenzid, který je více rozpustný v dispergované fázi, nežli ve spojitě. Polotuhé a tuhé tuky a vosky upravujeme při vyšších teplotách než jsou jejich teploty tání. Připravenou směs tenzidu s dispergovanou fází poté za stálého míchání smísíme s vodou. Emulze připravujeme při teplotách, při kterých jsou kapalné a přidávaná voda má mít stejnou teplotu. U emulzí V/O postupujeme opačně. Nejprve si připravíme směs emulgátoru a spojitě fáze a poté do směsi za stálého míchání pomalu přidáváme potřebné množství vody. Emulze skladujeme v koncentrovaném stavu, vodu přidáváme až před použitím.

Při přípravě stabilních emulzí je možné pracovat se speciálním ternárním fázovým diagramem který nám pomáhá se orientovat ve formách emulze (O/V, V/O aj.) a vytvořených micelárních strukturách v závislosti na teplotě a poměru olejové fáze, vodní fáze a tenzidu ve směsi. Pomocí těchto diagramů můžeme sestavit konkrétní typ emulze.

- ***Stabilita emulze***

Stabilita emulze může být teoreticky stanovena pomocí hodnoty HLB použitého tenzidu. Stabilita emulze je vždy časově omezená. Nestabilita emulzí se projevuje sedimentací dispergované fáze, která je tím výraznější, čím jsou dispergované částice objemnější (tzn.

S jejich rostoucím průměrem). Dále se nestabilita projevuje flokulací (reverzibilní aglomerací částic) a následně koagulací (ireverzibilním spojováním částic).

Stabilitu emulzí snižuje:

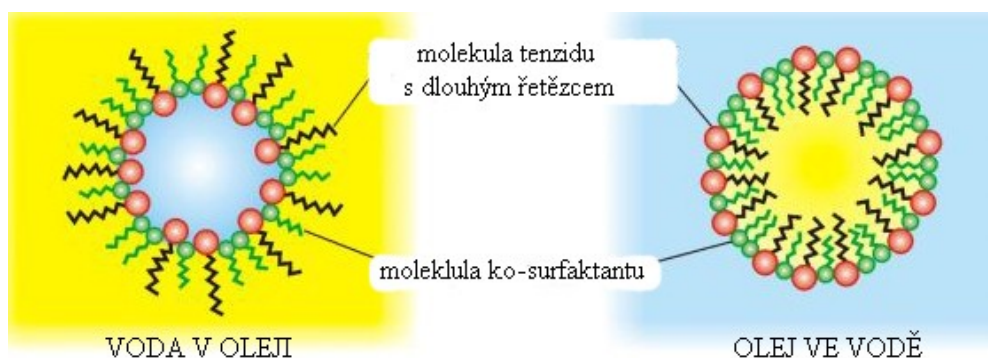
- Vzrůstající teplota, přídavek rozpouštědla a mechanický stres.

Stabilitu pozitivně ovlivňují:

- Vyšší viskozita spojitě fáze v porovnání s viskozitou dispergované fáze (např. přidání methyl celulózy do O/V omezuje sedimentaci a shlukování částic).
- Vysoká koncentrace tenzidu (omezuje shlukování částic a vytváří větší micely).
- Malá velikost dispergovaných částic (větší měrný povrch dispergované fáze umožňuje zvýšené množství adsorbovaného tenzidu). Obecně roztoky s menší velikostí dispergovaných částic mají menší sklon k sedimentaci.
- Homogenita dispergovaných částic.
- Vyšší pracovní teplota.
- Pracovní teplota při které je tenzid co nejlépe rozpustný v obou fázích (většinou vyšší teplota).
- Podobné hustoty obou fází.
- Vysoké hodnoty HLB tenzidů.
- Nízké koncentrace protiiontů (vysoká iontová síla protiiontů potlačuje náboj hydrofilních skupin ionického tenzidu, které tvoří vnější obal micel v emulzi O/V. Pro zamezení srážení dispergované fáze je potřeba silný náboj na povrchu souhlasně nabitých micel, které se tudíž vzájemně odpuzují).
- stabilní pH (ionické tenzidy jsou citlivé na změnu náboje vlivem změny pH).

3.3.5.1. Mikroemulze⁹²

Mikroemulze mohou vzniknout spontánně za přítomnosti ko-surfaktantu (spolupůsobícího tenzidu) a jsou charakteristické malou velikostí micel (10^{-9} m) a velkým obsahem solubilizované látky v těchto micelách. Mikroemulze tvoří přechod mezi emulzemi a micelárními koloidy (micelární koloidy jsou systém skládající se z kapalného disperzního prostředí a micel koloidních velikostí, jaké vznikají překročí-li jejich koncentrace CMC). Na rozdíl od většiny běžných emulzí jsou mikroemulze průhledné a jsou termodynamicky stabilní. Ko-surfaktanty jsou povrchově aktivní látky, jejichž uhlovodíkový řetězec není dost dlouhý na to, aby mohly jednotlivé molekuly samostatně asociovat v micely, ale mohou vstupovat do struktury micel asociativních koloidů. Příkladem mohou být alkoholy o střední délce řetězce (např. hexanol). Ko-surfaktanty způsobují další snížení mezifázového napětí a mají obecně synergické účinky.



Obr. 21. Schéma emulgovaných kapek mikroemulze s molekuly tenzidu a ko-surfaktantu. Obr. převzat a upraven, viz. Zdroje vyobrazení.

Ferroni popsal v r. 1991 mikroemulze O/V pro čištění porézních materiálů nástěnných maleb a kamenných objektů. Tyto speciální emulze jsou obzvlášť vhodné k odstraňování hydrofobních organických přírodních materiálů (především proteinových vrstev, olejovitých nečistot a sazí) a syntetických akrylátových a vinylových vrstev. Mikroemulze charakterizoval měřením kvazielastického rozptylu světla k určení velikosti částic a ternárními fázovými diagramy. Tyto čisticí směsi jsou alternativou k užívání organických rozpouštědel; množství rozpouštědla je omezeno na max. 15% (hm.). Hydrofobní materiál je solubilizovaný v micelách tenzidu a jeho pronikání zpět do porézní struktury zabraňuje spojitá vodní fáze vytvářející tzv. hydrofilní bariéru. Ferroni poprvé zkoušel použít tento systém při čištění hydrofobních olejovitých voskových nečistot z lamp a svíci na nástěnných malbách v Kapli Brancacciů ve Florencii (tenzid SDS (dodecylsulfát sodný) a ko-surfaktant pentan-1-ol).⁹³

Rozpouštědla volíme na základě jejich vlastností a parametrů rozpustnosti. K odstraňování akrylátových polymerů použijeme spíše nepolární rozpouštědla, k odstraňování vinylových polymerů polárnější rozpouštědla ve vodě rozpustná. Účinnost jednotlivých mikroemulzí je možné laboratorně testovat pomocí měření kontaktního úhlu smáčení (který vypovídá o hydrofobitě/hydrofilitě povrchu).

3.3.5.2. Rozpouštědlové gely⁹⁴

Rozpouštědlové gely je vžitý název pro zahuštěné emulze. Emulgovanou fází je organické rozpouštědlo nebo směs organických rozpouštědel, spojitou fází je gelační makromolekulární látka vázána s vodou. Tenzid slouží jako emulgátor. Rozpouštědlové gely byly vyvinuty Wolbersem v 80. letech 20.stol. jako alternativa k užití samotných rozpouštědel. Tyto gely se využívaly především k čištění závěsných obrazů, ale jejich použití se rozšiřuje i do oblasti čištění nástěnných maleb.

V rozpouštědlových gelech se nejčastěji používají alifatická nebo aromatická nepolární organická rozpouštědla. Organická rozpouštědla by mohla být za daných podmínek používána jen s tenzidy, ale přídavek vody k systému rozpouštědlo/tenzid zvyšuje viskozitu

systemu, působí pozitivně na odstranění složek nečistoty rozpustných ve vodě a na antiredepozici nečistot. Voda je také potřebná pro tvorbu gelu. Rozpouštědlové gely bývají míchány také s komplexotvornými látkami (cheláty) a enzymy.⁹⁵

Rozpouštědlové gely se užívají k čištění materiálů citlivých na vodu, k odstraňování druhotných fixází, laků a přemaleb. Především těch, které nejsou zestárlé oxidací a zvětráváním a jejichž povrch je nepolární, takže by nemusely být účinně odstraněné vodným systémem. Organická rozpouštědla mají nízké povrchové napětí a jsou dobrými smáčedly. Rozpouštějí olejovité nečistoty. Rozpouštědlové gely se však používají také na odstraňování polárních materiálů a polymerů.

V organických rozpouštědlech je adsorpce tenzidu na fázovém rozhraní pomalejší, v porovnání s vodnými roztoky je pro zaplnění fázového rozhraní zapotřebí vyšší koncentrace. Absolutní hodnotu CMC použitého tenzidu ovlivňuje typ rozpouštědla, teplota a množství vody adsorbované na polárních koncích tenzidu (v invertních micelách). Určit CMC tenzidu v konkrétním rozpouštědlovém systému je obtížné. Tyto hodnoty je možné měřit, metody měření však nejsou lehce dostupné. Přidávat do systému tenzid preventivně v nadbytku ztěžuje jeho následné vymývání. Proto je nutné dodržovat přesnou recepturu. Níže jsou uvedeny dva základní recepty podle druhu rozpouštědla a volby tenzidu, který je v daných rozpouštědlech rozpustný. Mísitelné jsou pouze gely založené na základě jedné či druhé receptury. Gely připravené pro nepolární rozpouštědla bychom neměli míchat s gely připravenými pro polární rozpouštědla. Gel vymýváme rozpouštědly, která byla pro práci použita.

*Receptury:*⁹⁶

Aromatické a alifatické uhlovodíky

100 ml	rozpouštědlo /směs rozpouštědel
20 ml	"nepolární" tenzid (Ethomeen C12)
2g	Carbopol 934 (943, 954, 980, Ultrez 10; gelační látka)
1,5 ml	deionizovaná (destilovaná) voda

Polární rozpouštědla

100 ml	rozpouštědlo /směs rozpouštědel
20 ml	"polární" tenzid (Ethomeen C25)
2 g	Carbopol 934 (943, 954, 980, Ultrez 10; gelační látka)
10–15 ml	deionizovaná (destilovaná) voda

Příprava a poznámky: Nejprve se vytvoří hladká pasta z Carbopolu a tenzidu, ta se poté disperguje v rozpouštědle. Následně se do směsi pomalu přidává malé množství vody pro vytvoření viskózního gelu o neutrálním pH. První molekuly vody se adsorbují ve středu micel (tzv. hydratační voda), další přidaná voda se chová jako volná kapalina (tzv. separovaná nebo emulgovaná fáze). Je diskutováno, jestli je možné nazývat malé množství

vody v micelách v těchto systémech jako mikroemulze. Tenzidy s vysokou hodnotou HLB mohou tvořit stabilní micely s rozpouštědly a malým množstvím vody, pokud nejsou natolik hydratované/ionizované, že by se staly silně polárními a těžko rozpustnými v rozpouštědle. Množství polárních nečistot solubilizovaných v micelách lineárně souvisí s množstvím doplněné vody v micelách a na tom, jak je tato voda schopná tyto polární nečistoty solubilizovat. Při aplikaci se může stát, že se některá voda ze systému vytratí a adsorbuje se do polárního materiálu který čistíme. Tato ztráta je spojena s poklesem solubilizace. Solubilizace neprobíhá, pokud se v micelách nenachází žádná adsorbovaná voda.

ZÁVĚR

Tato práce se zabývala základními fyzikálně chemickými vlastnostmi tenzidů, možnostmi jejich využití při odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami a riziky spojenými s tímto užitím. Cílem bylo zaměřit se především na problematiku nástěnné malby. V závěru shrnuji informace, které jsou v textu podrobně rozvedeny, a nastíním možnosti další práce v této problematice.

Na prvním místě je nutné připomenout rozdíl mezi označením tenzid (povrchově aktivní látka, angl. surfactant) a názvem detergent (angl. detergent). Detergent je komerční směs tenzidů s různými příměsemi, podílejícími se na požadovaném účinku. Složení detergentů je komplikované a mnoho jejich komponent může být pro malbu potencionálně škodlivých.

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky mající amfifilní charakter, který jim umožňuje snižovat fázové napětí. Díky této jejich základní charakteristice vykazují následující vlastnosti: smáčecí, pěnicí, dispergační, příp. emulgační, detergenční a solubilizační. Tyto vlastnosti se podílí na odstraňování nečistoty při čištění, příp. praní. Nečistotou rozumíme prachové a olejovité depozity a některé druhotné vrstvy na čištěném povrchu. Proces odstraňování nečistot, v tomto případě z povrchu nástěnných maleb, je složen z následujících fází: rozpouštění tenzidu v rozpouštědle použitým k čištění (především voda nebo organické rozpouštědlo), adsorpce tenzidu na povrchu nečistoty a na povrchu malby, odstranění nečistoty neboli její převedení do objemu čistícího roztoku, stabilizace nečistoty v objemu roztoku (dispergace, solubilizace) a závěrečné odstranění čistícího roztoku z malby. Základními požadavky při výběru tenzidu v konkrétním čistícím systému jsou jeho účinné čištění, kompletní odstranění po čištění a v neposlední řadě minimální intervence do vlastní malby. Konkrétní podmínky výběru vhodného tenzidu vyplývají z jednotlivých fází čištění, a sice:

- Počáteční fází čistícího procesu je rozpouštění tenzidu v objemu čistícího roztoku. První podmínkou při výběru tenzidu k čištění je tedy jeho mísitelnost s daným rozpouštědlem, ve kterém je připraven. Rozpouštědlo volíme především s ohledem na typ a stav malby. Údaje o rozpustnosti jednotlivých tenzidů jsou obvykle uvedeny v příslušných technických listech. Pro základní orientaci můžeme využít hodnotu hydrofilně-lipofilní rovnováhy (HLB) dostupnou v literatuře, v technických listech, a kterou je možné i vypočítat. Zjednodušeně, čím nižší je hodnota HLB daného tenzidu, tím je tenzid lipofilnější a naopak. Dalším základním údajem uváděným ve zdrojích k danému tenzidu je hodnota jeho kritické micelární koncentrace (CMC). U tenzidu s vyšší hodnotou CMC se dají očekávat hydrofilnější vlastnosti.
- Dále se tenzid adsorbuje na povrchu nečistoty a na povrchu malby. Požadavkem při čištění maleb je maximální adsorpce tenzidu na povrchu nečistoty a minimální adsorpce na povrchu malby. Je důležité mít na paměti, že čím slaběji se bude tenzid adsorbovat na malbě, tím snadněji jej bude možné po čištění vymýt. Při čištění běžných nečistot bývá

zmiňovaný požadavek problematický, neboť charakter nečistoty a povrchu malby může být často velice podobný. Schopnost adsorpce tenzidu na různé typy maleb můžeme odvodit především z výše zmíněných hodnot HLB a CMC. Na hydrofilní povrchy se lépe adsorbují tenzidy s vyšší hodnotou CMC i HLB, u hydrofobních povrchů je tomu zpravidla naopak.

- Dalším kritériem při volbě tenzidu je jeho schopnost odstraňovat nečistotu z povrchu malby. Tuto schopnost můžeme usuzovat z hodnoty HLB, která nás především informuje o jednotlivých vlastnostech tenzidů (smáčecí, emulgační, detergenční a solubilizační). Tenzid je nutné připravit v koncentracích, které převyšují jeho CMC. Při nižších koncentracích se molekuly tenzidu hromadí na povrchu fázového rozhraní (na povrchu malby, nečistoty, čistícího roztoku atd.), teprve při vyšších koncentracích tvoří molekuly tenzidu kulovité útvary zvané micely, které v sobě adsorbují nečistotu, tzv. ji solubilizují. Schopnost tvořit micely je základní vlastností tenzidů.
- Související podmínkou je schopnost tenzidu stabilizovat nečistotu v objemu roztoku, neboli ji solubilizovat (či dispergovat) v micelách tak, aby se neusazovala zpět na povrch malby. O schopnosti tenzidu solubilizovat nás v základu opět spravuje jeho hodnota HLB, obecně nejsilnější solubilizační schopnosti mají tenzidy s nejvyšší hodnotou HLB.
- Poslední základní podmínkou při výběru tenzidu v konkrétním čistícím systému je možnost jej po čištění kompletně odstranit. Tato podmínka je velice důležitá, neboť rezidua tenzidu mohou být potencionálním zdrojem poškození malby. Z důvodu snadného odstranění se snažíme volit takové tenzidy, které mají slabou afinitu k povrchu malby a silnou afinitu k rozpouštědлу, ve kterém jej připravujeme. V jiných případech je nutné po čištění povrch malby znovu vymýt jiným rozpouštědlem, ve kterém je tenzid dobře rozpustný. Tenzidy používáme je nízkých koncentracích, které nepřevyšují příliš silně svou hodnotu CMC.

Tenzidy můžeme používat s nejrůznějšími přísadami, které pozitivně ovlivňují čistící proces (např. zahušťovadla zabraňují redepozici nečistoty). Čistící schopnosti tenzidu ovlivňují kromě přísad také fyzikálně chemické podmínky čištění, především pH a teplota. S tenzidy pracujeme v nejrůznějších čistících systémech: vodných roztocích, emulzích a mikroemulzích. Výhodné může být použití zahušťovadel (gelů); zahuštěné emulze se v konzervátorské praxi nazývají rozpouštědlové gely.

Pro výběr tenzidu je důležitá jejich klasifikace podle ionicity na tenzidy ionické, které ve vodném roztoku disociují, a tenzidy neionické, které nedisociují. Ionické tenzidy se dále dělí na anionické, kationické a amfolytické. Anionické tenzidy mají obecně silnou schopnost odstraňovat polární nečistoty a při vyšších hodnotách HLB mohou velice účinně odstraňovat také olejovité a jiné nečistoty. Kationické tenzidy jsou slabé detergenty a jako takové se příliš nevyužívají k odstraňování nečistot, přesto se právě pro jejich mírnější účinky užití v konzervátorské praxi zvažuje. Výhledově je pravděpodobné rozšíření oblastí aplikací amfolytických tenzidů, jejichž použití v konzervátorské praxi je spíše řídké vzhledem k neuspokojivému stavu současného výzkumu a k jejich vysoké ceně. Neionické tenzidy jsou společně s anionickými tenzidy nejvyužívanější v konzervátorské praxi. Díky

tomu, že ve vodě nedisociují, se využívají především k odstraňování nepolárních olejovitých nečistot.

Výběr tenzidů posuzujeme také z hlediska jejich biologické rozložitelnosti a celkové zdravotní nezávadnosti. V minulých letech se např. hojně využívaly tenzidy s rozvětvenými hydrofobními řetězci (např. neionický Triton X-100), které způsobovaly vážné ekologické a zdravotní problémy a z těchto důvodů jsou dnes nahrazovány tenzidy s lineárními řetězci (např. Triton XL-80N). Budoucí práce by se tedy měla zabývat biologicky rozložitelnými tenzidy, konkrétně neionickými alkylpolyglykosidy, které jsou vyrobeny z obnovitelných rostlinných surovin, jsou netoxické a jejich nevymyté zbytky by nemuseli dílo poškozovat.

Při psaní této práce jsem si uvědomila, že bez solidnějšího fyzikálně chemického vzdělání není možné plně pochopit veškeré děje týkající se čištění pomocí tenzidů, jejichž struktura je mnohdy komplikovaná. Připravit si požadovanou čisticí směs (emulzi) s vyváženým poměrem všech součástí a cíleným účinným použitím je spíše práce pro organického chemika. Mé následující úsilí by mělo směřovat k hlubšímu vhledu do všech chemických a fyzikálních jevů, které se týkají čištění nástěnných maleb pomocí micelárních čisticích systémů.

V poslední části textu (Kap. 3.3. Tenzidy při čištění) jsem se věnovala problému užití tenzidů na obecně všechny malované povrchy a to také z důvodu, že informací o čištění nástěnných maleb pomocí tenzidů není mnoho. V další práci bude nutná hlubší literární rešerše k vybraným tenzidům a možnostem jejich aplikace na jednotlivé typy nástěnných maleb (buono fresco, fresco na vápenném nátěru, vápenno-kaseinové secco, olejomalba, křehová a vaječná tempera). Velmi přínosné by bylo, kdyby se práce věnovala také praktickému laboratornímu odzkoušení vybraných tenzidů u zmíněných typů maleb s různými druhy nečistot. Takto by bylo možné stanovit účinnosti tenzidů, zhodnotit vliv čisticího procesu na stav povrchu nástěnné malby a posoudit vlivy reziduí tenzidů na optické, mechanické a chemické vlastnosti nástěnné malby za působení umělého stárnutí. Přínosné by také bylo praktické odzkoušení vybraných látek in situ.

POZNÁMKY K VLASTNÍMU TEXTU

-
- ¹ EIPPER, Paul-Bemhard ; REISS, Gebhard. Comparative Examinations of Cleaning Agents Applied to Surfaces of Paintings. *The picture restorer*. 1996, no. 10. Introduction, s. 5.
ZELINGER, Jiří. Tenzidy v konzervátorské praxi. In *Zpravodaj pobočky ČIS při Státním ústředním archivu v Praze*. 1997, č. 47. Úvod, s. 55.
- ² BAREŠ, Milan, ZAJÍC, Jiří. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Praha : VŠCHT Praha v Čs. redakci VN MON, 1988. Terminologie tensidů a detergentů, s. 5-6.
ŠMIDRKAL, Jan. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*. 1999. Terminologie, s. 421.
- ³ Bareš (pozn. 2.), Charakteristika tensidů, s. 3–5.
- ⁴ ZEMÁNKOVÁ, Hana. *Využití tensidů v konzervaci papírových sbírek*. 2000. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav chemické technologie restaurování památek. Diplomová práce. Struktura tensidů, s. 3.
- ⁵ Bareš (pozn. 2.). Klasifikace tensidů, s. 6–9. Tenzidy, jejich příprava a vlastnosti 58–147.
- ⁶ Termíny ionicita, ionické, anionické, kationické, a neionické tensidy by se měly užívat namísto starších termínů ionogenita, ionogenní, anionaktivní, kationaktivní a neionogenní tensidy. Šmidrkal (pozn. 2.), s. 421.
- ⁷ Bareš (pozn. 2.), Charakteristika tensidů, s. 3–5.
- ⁸ MORAVCOVÁ, Iveta. *Povrchově aktivní látky netoxické a bioakceptovatelné, jejich vlastnosti a charakterizace*. 2007. Univerzita Pardubice. Bakalářská práce, s. 11.
- ⁹ Bareš (pozn. 2.). Klasifikace tensidů, s. 6–9. Tenzidy, jejich příprava a vlastnosti 58–147.
- ¹⁰ TOGNEROVÁ, Marie; TOGNER, Milan. Použití tensidů a detergentů v restaurátorské praxi. *Sborník restaurátorských prací*. 1989, č. 2-3. s. 92.
- ¹¹ Zelinger (pozn. 1.), *Prací proces*, s. 65–67.
- ¹² KUBIČKA, Roman; ZELINGER, Jiří. *Výkladový slovník : Malířství, grafika, restaurátorství*. Praha : Grada Publishing, a. s., 2004. Žluč volská, s. 330. ISBN 80-247-9046-7.
- ¹³ Bareš (pozn. 2.). Klasifikace tensidů, s. 6–9. Tenzidy, jejich příprava a vlastnosti 58–147.
- ¹⁴ Bareš (pozn. 2.). Klasifikace tensidů, s. 6–9. Tenzidy, jejich příprava a vlastnosti 58–147.
- ¹⁵ Bareš (pozn. 2.). Klasifikace tensidů, s. 6–9. Tenzidy, jejich příprava a vlastnosti 58–147.
- ¹⁶ Moravcová (pozn. 8.), Tenzidy v souvislosti s polysacharidy a jejich využití, s. 31–33.
Šmidrkal (pozn. 2.), s. 424–426.
- ¹⁷ Kubička (pozn. 12.), Saponiny, s. 263.
Zelinger (pozn. 1.), *Základní typy tensidů*, s.57–58.
- ¹⁸ BAYER, Karol. Přednášky k výuce předmětu Technologie. Fakulta restaurování, Litomyšl. 2007–2010.
Lecitin. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 31.10.2008, last modified on 16.7.2010 [cit. 2010-08-27]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Lecitin>>.
- ¹⁹ Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tensidů, s. 148–187.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tensidů, s. 6–14.

-
- 20 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
BLAŽEJ, Anton, a kolektiv. *Tenzidy*. Bratislava : Alfa, 1977. Micely tenzidov, s. 221–231.
Micely tenzidov v organických rozpůšťadlech, s. 231–232.
Moravcová (pozn. 8.), Charakteristika a rozdělení micel, s.14–17.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 21 Tamtéž.
- 22 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
BARTOVSKÁ, Lidmila ; ŠIŠKOVÁ, Marie . Co je co v povrchové a koloidní chemii :
Výkladový slovník [online]. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2010-07-04].
Kritická micelární koncentrace. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/kriticka_micelarni_koncentrace.html>.
Blažej (pozn. 20.). Micely tenzidov, s. 221–232.
Moravcová (pozn. 8.) Charakteristika a rozdělení micel, s.14–17.
WOLBERS, Richard. *Cleaning Painted Surface s : Aqueous Methods*. London : Archetype Books, 2000. Critical micelle concentration (CMC), s. 30–34. ISBN 1 873132 36 0.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 23 Tuto hodnotu uvádí také Wolbers (pozn. 22.).
- 24 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 25 Tamtéž.
- 26 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
Bartovská (pozn. 22.), Úhel smáčení. Dostupné z WWW:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html>.
Kubička (pozn. 17.), Povrchové napětí, s. 237.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 27 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
Bartovská (pozn. 22.), Emulze. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/emulze.html>. [cit. 2010-08-02].
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 28 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
Blažej (pozn. 20.), Solubilizácia, s. 269–275.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 29 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
Blažej (pozn. 20.), Detergencia, s. 275–291.
Zelinger (pozn. 1.), Chemie a fyzikální chemie tenzidů s. 59–64. Prací proces, s. 65–67.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 30 Wolbers (pozn. 22.), s. 56–57.
- 31 Wolbers (pozn. 22.), s. 63.
- 32 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187.
Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 33 Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187. Biologická rozložitelnost tensidů, s. 185–187.
Blažej (pozn. 20.). Biodegradabilita tenzidov, s. 356.

-
- HUBKA, Tomáš. *Extrakce významných metabolitů vznikajících biologickým rozkladem oxyethylenovaných 4-nonylfenolů z vody magneticky modifikovanými sorbenty*. 2008. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vlastnosti, s. 17–21. Biologická rozložitelnost, s. 22–29. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Dostupné z WWW: <http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/29088/1/HubkaT_Extrakce%20vyznamnych_KK_2008.pdf>. Vlastnosti, s. 17–21. Biologická rozložitelnost, s. 22–29.
- Zemánková (pozn. 4.), Vlastnosti tenzidů, s. 6–14.
- 34 Bartovská (pozn. 22.), Hydrofilně-lipofilní rovnováha. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/emulze.html>. [cit. 2010-08-02].
- Blažej (pozn. 20.). Klasifikácia tenzidov podľa hodnoty HLB, s. 39–40.
- SOUTHALL, Anna. Detergents, soaps, surfactants. In HACKNEY, Stephen; TOWNSEND, Joyce; EASTAUGH, Nick. In *Dirt and pictures separated : papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery, January 1990*. London : United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1990. Surfactants, their structure, s. 29–30. ISBN 1-871656-08-7.
- Wolbers (pozn. 22.), Hydrophile-lipophile balance (HLB) number, s. 86–92.
- 35 Wolbers (pozn. 22.), s. 87 uvádí zdroj: McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 1991, vols I–II (Glen Rock, New Jersey: MC Publishing Co.).
- 36 Wolbers (pozn. 22.), s. 88.
- 37 Bareš (pozn. 2.), Výchozí látky pro výrobu detergentů, s. 40–57.
- 38 Bareš (pozn. 2.), Výchozí látky pro výrobu detergentů, s. 40–57.
- 39 Tamtéž.
- 40 Tamtéž.
- 41 Bareš (pozn. 2.), historie vývoje výroby tensidů a detergentů a hlavní směry současného a předpokládaného vývoje v dalším období, s. 9–12.
- 42 Moravcová (pozn. 8.), s. 21.
- 43 Bayer (pozn. 18.).
- Southall (pozn. 32.), Paint film, s. 32.
- 44 Bayer (pozn. 18.).
- VANĚČEK, Ivan. *Nástěnné malby*. Praha : STOP, 2000. Příčiny poškození nástěnných maleb, s. 15–28. ISBN 80-902668-3-5.
- 45 Bayer (pozn. 18.).
- Blažej (pozn. 20.) Nečistota, s. 275–277.
- KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. Koroze stavebních materiálů, s. 57–72. ISBN 978-80-7080-347-9.
- LEHMANN, Martin; BOGIN, Stephanie. Přednášky konané v rámci semináře na téma Čištění nástěnných maleb, který proběhl ve dnech 29–31. 3. 2010 na Fakultě Restaurační v Litomyšli. Seminář byl pořádán v rámci projektu Restaurátoři pro evropskou praxi – Inovace bakalářského a studijního programu fakulty restaurování.
- Vaněček (pozn. 43.), Příčiny poškození nástěnných maleb, s. 15–28.
- Wolbers (pozn. 22.). Adhesion of soils, s. 1–5.
- 46 Wolbers (pozn. 22.), s. 5.

-
- 47 Bayer (pozn. 18.).
Blažej (pozn. 20.) Nečistota, s. 275–277.
Kotlík (pozn. 45.).
Lehman (pozn. 45.).
Vaněček (pozn. 43.), Příčiny poškození nástěnných maleb, s. 15–28.
Wolbers (pozn. 22.). Adhesion of soils, s. 1–5.
- 48 Tamtéž.
- 49 Tamtéž.
- 50 Blažej (pozn. 20.), s. 276.
- 51 Bayer (pozn. 18.).
Blažej (pozn. 20.), Nečistota, s. 275–277.
Kotlík (pozn. 45.).
Lehman (pozn. 45.).
Vaněček (pozn. 43.), Příčiny poškození nástěnných maleb, s. 15–28.
Wolbers (pozn. 22.). Adhesion of soils, s. 1–5.
- 52 Bayer (pozn. 18.).
CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero. Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation. *Langmuir*. 2003, no. 19, vol. 19, s. 7867-7872.
CARRETTI, Emiliano; SALVADORI, Barbara; BAGLIONI, Piero, DEI, Luigi. Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wall Painting Surfaces. *Studies in conservation*. 2005, 50. s. 131.
Vaněček (pozn. 44), Příčiny poškození nástěnných maleb, s. 15–28.
- 53 Více např. MORA, Laura, MORA, Paolo, PHILIPPOT, Paul. *Conservation of Wall Painting*. London : Butterworths, 1984. Organization of the conservation of wall paintings, s. 7–10. Examination and dokumentation, s. 17–34. The critical approach, s. 283–285. The technical approach, s. 285–287. ISBN 0-408-10812-6.
- 54 Bayer (pozn. 18.).
Lehmann (pozn. 45.).
- 55 Lehmann (pozn. 45.).
- 56 Bayer (pozn. 18.).
BOURSOVÁ, Sean. *Možnost čištění povrchu nástěnných maleb pomocí iontoměničů*. 2006. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Katedra chemické technologie. Bakalářská práce. Čištění, s. 18–23.
Wolbers (pozn. 22.), Traditional aqueous methods, s. 5–7.
Zelinger (pozn. 1.). Úvod, s. 55.
- 57 Blažej (pozn. 20.), Nečistota, s. 275–277.
- 58 Literaturu uvádí např. Zelineger (pozn. 1.).
- 59 Wolbers (pozn. 22.).
- 60 *Getty.edu* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16]. Gels Cleaning Research (1998–2003). Dostupné z WWW: < <http://www.getty.edu/conservation/science/gels/>>.

-
- ⁶¹ Vice *Cool.conservation-us.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16]. The Modular Cleaning Program. Dostupné z WWW: < <http://cool.conservation-us.org/byauth/stavroudis/mcp/>>.
- ⁶² Carretti, 2003 (pozn. 52.).
Carretti, 2005 (pozn. 52.).
- ⁶³ Carretti, 2003 (pozn. 52.).
Getty.edu (pozn. 60.).
- ⁶⁴ KHANDEKAR, Narayan. A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces. *Reviews in conservation*. 2000, vol. 6, no. 1. Conclusions, s. 17.
- ⁶⁵ Southall (pozn. 34.), Surfactants, their structure, s. 29–30, Use in surface cleaning paintings, s. 32–33.
Wolbers (pozn. 22.), Surfactant adsorption as a function of CMC, pH, and counter-ion concentration, s. 63–66. Detergent systems design, s. 66–71. Clearance, s. 157–165.
Zelinger (pozn. 1.), Základní typy tenzidů, s.57–58.
- ⁶⁶ Vice EIPPER, Paul-Bernhard; FRANKOWSKI Gottfried; OPIELKA, Horst; WELZEL, Julia. *Ölfarben-Oberflächenreinigung : Die Reinigung von Ölfarbenoberflächen und ihre Überprüfung durch das Raster-Elektronen-Mikroskop, das Niederdruck-Raster-Elektronen.Mikroskop, die Laser-Profilometrie und die 3D-Messung im Streifenprojektionsverfahren*. München : Verlag Dr. Christian Müller Straten, 2004. 152 s. ISBN 932704-76-2.
- ⁶⁷ Wolbers (pozn. 22.), s. 63.
- ⁶⁸ Southall (pozn. 34.), Use in surface cleaning paintings, s. 32–33, Conclusion, s. 33–34.
Wolbers (pozn. 22.), Clearance, s. 157–165.
- ⁶⁹ Southall (pozn. 34.), Use in surface cleaning paintings, s. 32–33, Conclusion, s. 33–34.
- ⁷⁰ Southall (pozn. 34.), Use in surface cleaning paintings, s. 32–33, Conclusion, s. 33–34.
Wolbers (pozn. 22.), s. 24.
- ⁷¹ Southall (pozn. 34.), Use in surface cleaning paintings, s. 32–33, Conclusion, s. 33–34.
Wolbers (pozn. 22.), Traditional aqueous methods, s. 5–7.
- ⁷² Blažej (pozn. 20.), Adsorpcia na rozhraní tuhá fáza-kvapalina, s. 212–216.
Southall (pozn. 34.), Clearance, s. 33.
Wolbers (pozn. 22.), Surfactant adsorption as a function of CMC, pH, and counter-ion concentration, s. 63–66. Detergent systems design, s. 66–71. Clearance, s. 157–165.
- ⁷³ Wolbers (pozn. 22.), s. 157.
- ⁷⁴ STULIK, Dusan, et al. Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art : The Residue Question. Getty Conservation Institute, 2004.
- ⁷⁵ Carretti, 2008 (pozn. 52.).
- ⁷⁶ Wolbers (pozn. 22.), s. 68–70.
- ⁷⁷ Blažej (pozn. 20.), s. 214.
Eipper (pozn. 1.), s. 9.
- ⁷⁸ Wolbers (pozn. 22.), s.162.

- ⁷⁹ Množství zbytkových reziduí tenzidu stejně jako pozůstatky nečistot je možné identifikovat na odebraném mikrovzorku nástěnné malby pomocí instrumentálních metod jako infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energodisperzním rentgenovým spektroskopem (EDX) a plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC-MS). Na odebraných mikrovzorcích před čištěním, po čištění a v různých fázích čištění srovnáváme jednotlivá měření. Tento průzkum by měl samozřejmě předcházet samotnému čištění a měl by být součástí zkoušek čistících metod. Viz. Carretti, 2005 (pozn. 52.), s. 131; Khandekar (pozn. 64.), s. 13.
- ⁸⁰ Kubička (pozn. 17.), Zahušťovadla (látky zvyšující viskozitu disperzního prostředí), s. 322. Southall (pozn. 34.), Detergent solution, s. 32–33. Wolbers (pozn. 22.), Detergency in non-aqueous systems, s. 71–84.
- ⁸¹ Khandekar (pozn. 64.), Conclusions, s. 17.
- ⁸² Gel je systém tvořený trojrozměrnou sítí, vytvářející souvislou strukturu. Disperzní prostředí i disperzní podíl jsou spojitě. Disperzní částice nejsou po spojení do síťové struktury v disperzním prostředí pohyblivé. Disperzní částice bývají většinou koloidních rozměrů (500–1 nm). Mechanické vlastnosti gelů jsou podobné pevným látkám. Váha, objem a hustota zůstává podobná kapalinám. Mnoho gelů má tixotropní vlastnosti. Jeden z projevů stárnutí gelu je např. synereze (samovolné vytékání kapaliny z gelu). Bartovská (pozn. 22.), Gel. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/gel.html>. [cit. 2010-08-08].
- ⁸³ Bayer (pozn. 18.). Kubička (pozn. 17.), Ethers celulosy, s. 65.
- ⁸⁴ *Apps.webcreate.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Carbopol Resin. Dostupné z WWW: <http://apps.webcreate.com/ecom/catalog/product_specific.cfm?ClientID=15&ProductID=23642>. *Lubrizol.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Carbopol. Dostupné z WWW: <<http://www.lubrizol.com/Carbopol/default.html>>. Wolbers (pozn. 22.), Detergency in non-aqueous systems, s. 71–84.
- ⁸⁵ *Aerosil.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13]. Aerosil. Dostupné z WWW: <<http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/Pages/default.aspx>>. Kubička (pozn. 12.), Aerosil, s. 10.
- ⁸⁶ *Art-protect.cz* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13]. Tecno Edile Toscana. Dostupné z WWW: <<http://www.art-protect.cz/Cenik/PDF/127.pdf>>.
- ⁸⁷ Kubička (pozn. 12.), Mýdlo jádrové, s. 179. Mýdlo mazlavé, s. 179.
- ⁸⁸ Bareš (pozn. 2.), Vlastnosti tenzidů, s. 148–187. Blažej (pozn. 20.), Emulzie, s. 257–265. Wolbers (pozn. 22.), Macroemulsions. s. 92–102.
- ⁸⁹ Wolbers (pozn. 22.), s. 92.
- ⁹⁰ Bartovská (pozn. 22.), Inverze emulze. Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/inverze_emulze.html. [cit. 2010-08-05]. Blažej (pozn. 20.), Teplota inverze fáz, s. 263–264. Wolbers (pozn. 22.), Phase inversion temperature (PIT). s. 95.
- ⁹¹ Wolbers (pozn. 22.), a ternary system: xylene/water/Triton X-100, s. 96–98.

-
- ⁹² Bartovská (pozn. 22.), Mikroemulze. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mikroemulze.html>. [cit. 2010-08-05].
Ko-surfaktant. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/ko-surfaktant.html>. [cit. 2010-08-02].
Carretti, 2005 (pozn. 52.).
Wolbers (pozn. 22.), Microemulsions, s. 102–108.
- ⁹³ Carretti, 2005 (pozn. 52.), s. 128 uvádí zdroj: Ferroni, E., Gabrielli, G., and Caminati, G., Process for Cleaning Hydrophobic Porous Matrices, European patent 91105096 (1991).
- ⁹⁴ Southall (pozn. 34.), Non-aqueous systems, s. 32.
Wolbers (pozn. 22.), Detergency in non-aqueous systems, s. 71–84.
- ⁹⁵ Více např. Wolbers (pozn. 22.), Chelation, s. 109–126. Enzymes, s. 127–156.
- ⁹⁶ Bayer (pozn. 18.).

LITERATURA A PRAMENY

Literatura

- BLAŽEJ, Anton, a kolektiv. *Tenzidy*. Bratislava : Alfa, 1977. 481 s.
- BAREŠ, Milan, ZAJÍC, Jiří. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Praha : VŠCHT Praha v Čs. redakci VN MON, 1988.
- BARTOVSKÁ, Lidmila ; ŠIŠKOVÁ, Marie . Co je co v povrchové a koloidní chemii : Výkladový slovník [online]. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2010-07-04]. Dostupné z WWW: < http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/>.
- CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero. Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation. *Langmuir*. 2003, no. 19, vol. 19, s. 7867-7872.
- CARRETTI, Emiliano; SALVADORI, Barbara; BAGLIONI, Piero, DEI, Luigi. Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wall Painting Surfaces. *Studies in conservation*. 2005, no. 50, s. 128-136.
- EIPPER, Paul-Bemhard ; REISS, Gebhard. Comparative Examinations of Cleaning Agents Applied to Surfaces of Paintings. *The picture restorer*. 1996, no. 10, s. 5-10.
- K. Robert Lange (ed.). *Detergents and Cleaners : a Handbook for Formulators*. Munich, Vienna, New York : Hanser Publishers, 1994. 276 s. ISBN 1-56990-167-8.
- KHANDEKAR, Narayan. A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces. *Reviews in conservation*. 2000, vol. 6, no. 1, s. 10-20.
- KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. 112 s. ISBN 978-80-7080-347-9.
- KUBIČKA, Roman; ZELINGER, Jiří. Výkladový slovník : Malířství, grafika, restaurátorství. Praha : Grada Publishing, a. s., 2004. 344 s. ISBN 80-247-9046-7.
- MORA, Laura, MORA, Paolo, PHILIPPOT, Paul. *Conservation of Wall Painting*. London : Butterworths, 1984. 494 s. ISBN 0-408-10812-6.
- MÜLLEROVÁ, Martina; ŠVÁB, Marek; MOREIRA DOS SANTOS, Manuela. Měření kritických micelárních koncentrací tensidů ve vodných roztocích. *Chemické listy*. 2007, 101, s. 509 - 514.
- SOUTHALL, Anna. Detergents, soaps, surfactants. In HACKNEY, Stephen; TOWNSEND, Joyce; EASTAUGH, Nick. In the *Dirt and pictures separated : papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery, January 1990*. London : United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1990. s. 29–34. ISBN 1-871656-08-7.

- STULIK, Dusan, et al. *Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art : The Residue Question*. Getty Conservation Institute, 2004.
- ŠIMŮNKOVÁ, Eva; BAYEROVÁ, Tatiana. *Pigmenty*. Praha : STOP, 2008. 129 s. ISBN 978-80-86657-11-0.
- ŠMIDRKAL, Jan. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*. 1999, 93, s. 421 - 427.
- TINKHAM, Rebecca; KERR, Nancy. Effectiveness of soil removal by two new nonionic surfactants, Orvus WA Paste, and Suffactant blends. In *The textile specialty Group Postprints : Papers delivered at the textile subgroup session*. Texas : American Institute for Conservation, 2001. s. 47-57.
- TOGNEROVÁ, Marie; TOGNER, Milan. Použití tensidů a detergentů v restaurátorské praxi. *Sborník restaurátorských prací*. 1989, č. 2-3, s. 91–99.
- VANĚČEK, Ivan. *Nástěnné malby*. Praha : STOP, 2000. 67 s. ISBN 80-902668-3-5.
- WOLBERS, Richard. *Cleaning Painted Surface s : Aqueous Methods*. London : Archetype Books, 2000. 198 s. ISBN 1 873132 36 0.
- ZELINGER, Jiří. Tenzidy v konzervátorské praxi. *Zpravodaj pobočky ČIS při Státním ústředním archivu v Praze*. 1997, č. 47, s. 55-71.

Studentské závěrečné práce

- BOURSOVÁ, Sean. *Možnost čištění povrchu nástěnných maleb pomocí iontoměníčů*. 2006. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Katedra chemické technologie. Bakalářská práce.
- HERINGOVÁ, Iva. *Komparativní posouzení komerčních povrchově aktivních látek*. 2005. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav ochrany životního prostředí. Diplomová práce.
- HUBKA, Tomáš. *Extrakce významných metabolitů vznikajících biologickým rozkladem oxyethylenovaných 4-nonylfenolů z vody magneticky modifikovanými sorbenty*. 2008. Univerzita Pardubice, 142 s. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Dostupné z WWW: http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/29088/1/HubkaT_Extrakce%20vyznamnych_KK_2008.pdf.
- MORAVCOVÁ, Iveta. *Povrchově aktivní látky netoxické a bioakceptovatelné, jejich vlastnosti a charakterizace*. 2007. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav ochrany životního prostředí. Bakalářská práce.
- ZEMÁNKOVÁ, Hana. *Využití tensidů v konzervaci papírových sbírek*. 2000. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav chemické technologie restaurování památek. Diplomová práce.

Internetové zdroje

Aaa.getty.edu/NPS

Aerosil.com

Apps.webcreate.com

Art-protect.cz

Bcin.ca

Cat.inist.fr

Cool.conservaion-us.com

Conservation-by-design.com

Dspace.upce.cz

Enaspol.cz

Getty.edu

Chemiplast.hu

Icon.org.uk

Iiconservation.org

Inoalex.com

International.icomos.org

Lubrizol.com

Merck-chemicals.com

Pgpro.com

Roche-applied-science.com

Sasolos.de

Sciencedirect.com

Sigmaaldrich.com

Slovchema.sk

Springerlink.com

Surfactants.akzonobel.com

Vydavatelstvi.vscht.cz

Web.natur.cuni.cz

Wikipedie.org

Zdroje vyobrazení

Obr. 1. *Molekula sodného mýdla.* Zdroj: Commons. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 3.3.2006, last modified on 18.3.2009 [cit. 2010-08-24]. Dostupné z WWW:

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/76/Molekula_mýdla.PNG>. 11

Obr. 2. *Schéma molekuly anionického tenzidu na příkladu laurylsulfátu sodného. (SLES).* Zdroj: Soubor:SLES - anionic surfactantr.PNG. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 5.3.2007, last modified on 20.11.2009 [cit.

2010-08-24]. Dostupné z WWW: < http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:SLES_-_anionic_surfactantr.PNG >.	12
Obr. 3. <i>Schéma molekuly kationického tenzidu na příkladu cetyltrimethylammonium bromidu.</i> Zdroj: Soubor:Cetyltrimethylammonium bromider.png. In <i>Wikipedia : the free encyclopedia</i> [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 5.3.2007, last modified on 11.4.2007 [cit. 2010-08-24]. Dostupné z WWW: < http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Cetyltrimethylammonium_bromider.png >.	14
Obr. 4. <i>Schéma molekuly amfolytického tenzidu na příkladu kokamidpropyl betainu.</i> Zdroj: Soubor:Cocamidopropylbetainer.PNG. In <i>Wikipedia : the free encyclopedia</i> [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 5.3.2007, last modified on 14.4.2007 [cit. 2010-08-24]. Dostupné z WWW: < http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Cocamidopropylbetainer.PNG >.	15
Obr. 5. <i>Schéma molekuly neionického tenzidu na příkladu kokoamid diethanolaminu.</i> Zdroj: Soubor:CocamideDEAr.PNG. In <i>Wikipedia : the free encyclopedia</i> [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 5.3.2007, last modified on 14.4.2007 [cit. 2010-08-24]. Dostupné z WWW: < http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:CocamideDEAr.PNG >.	16
Obr. 6. <i>A. Schéma typické molekuly tenzidu s hydrofilní a hydrofobní částí a příklady těchto částí. B. Orientace molekuly tenzidu na fázovém rozhraní vzduch/voda, voda/pevný substrát a voda/nečistota.</i> Zdroj: K. Robert Lange (ed.). <i>Detergents and Cleaners : a Handbook for Formulators.</i> Munich, Vienna, New York : Hanser Publishers, 1994. Figure 3.1, Figure 3.2, s. 43-44. ISBN 1-56990-167-8.	18
Obr. 7. <i>A. Schéma závislosti povrchového napětí vodného roztoku tenzidu na jeho koncentraci. B. Vodný roztok tenzidu pod CMC. C. Vodný roztok tenzidu nad CMC.</i> Zdroj: SOUTHALL, Anna. <i>Detergents, soaps, surfactants.</i> In HACKNEY, Stephen; TOWNSEND, Joyce; EASTAUGH, Nick. In <i>Dirt and pictures separated : papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery, January 1990.</i> London : United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1990. Fig 5 and 6, s. 31. ISBN 1-871656-08-7.	18
Obr. 8. <i>Schéma normální a invertní micely s příkladem anionického tenzidu dodecylsulfátu sodného (SDS).</i> Zdroj: Obr. 1. Dostupné z WWW: < http://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/images/obr57.gif >.	19
Obr. 9. <i>Schéma základních tvarů micel vytvořených v závislosti na koncentraci tenzidu.</i> BARTOVSKÁ, Lidmila ; ŠIŠKOVÁ, Marie . <i>Co je co v povrchové a koloidní chemii : Výkladový slovník</i> [online]. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2010-07-04]. Obr. 1, Obr. 2, Obr. 3, Obr. 4. Dostupné z WWW: < http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/micela_-asociativni-.html >.	20
Obr. 10. <i>Schéma závislosti koncentrace tenzidu na adsorpci, fázovém napětí, a agregaci tenzidu.</i> Zdroj: K. Robert Lange (viz. Obr. 6.), Figure 2.3, s. 34.	22
Obr. 11. <i>Schématický fázový diagram ionických tenzidů, znázorňující agregaci tenzidu ve vztahu k jeho koncentraci ve vodném roztoku a k teplotě.</i> Zdroj: K. Robert Lange (viz. Obr. 6.), Figure 1.9, s. 15.	24

Obr. 12. <i>Kapka kapaliny na pevném povrchu; úhel smáčení kapaliny.</i> Zdroj: Southall (viz. Obr. 7.), Fig 7, s. 31.	25
Obr. 13. <i>Schéma základních typů emulzí.</i> Zdroj: WOLBERS, Richard. <i>Cleaning Painted Surface s : Aqueous Methods.</i> London : Archetype Books, 2000. Figure 5.1, Figure 5.2, Figure 5.3, s. 86. ISBN 1 873132 36 0.	26
Obr. 14. <i>Schéma přímé solubilizace (A.) nepochárných látek, (B.) polárně-nepochárných látek, (C.) polárných látek v malých kulovitých micelách, (D.) nepochárných látek v laminárních micelách, (E.) nepochárných a polárných látek v neionických micelách.</i> Bartovská (viz. Obr. 9.), Obr. 1. Dostupné z WWW: < http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/solubilizace.html >.	27
Obr. 15. <i>Základní rozdělení mechanismu odstraňování nečistoty.</i> Zdroj: K. Robert Lange (viz. Obr. 6.), Figure 3.4, s. 46.	28
Obr. 16. <i>Schéma postupného odstraňování kapalné mastné nečistoty: A. adsorpce tenzidu na povrchu nečistoty; B.–D. tzv. rolování nečistoty; E. uvolnění nečistoty do objemu čistícího roztoku.</i> BLAŽEJ, Anton, a kolektiv. <i>Tenzidy.</i> Bratislava : Alfa, 1977. Obr. 4.32., s. 283.	29
Obr. 17. <i>Schéma ochranného obalu vzduchové bubliny: A. vzdušný prostor; B. tenzid; vodný film; D. stabilizátor pěny (tenzid).</i> Blažej (viz. Obr. 16.), Obr. 4.33., s. 285.	30
Obr. 18. <i>Schéma různých typů emulzí: A. zředěné, B. koncentrované, C. vysoce koncentrované gelovité.</i> Bartovská (viz. Obr. 9.), Obr. 1. Dostupné z WWW: < http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/emulze.html >.	53
Obr. 19. <i>Schéma jednotlivých typů emulze: A. emulze O/V; B. emulze se separovanými lamelárně uspořádanými fázemi oleje, vody a tenzidu (ve zdroji nazvaná mikroemulzí); C. emulze V/O.</i> Zdroj: K. Robert Lange (viz. Obr. 6.), Figure 1.12, s. 19.	54
Obr. 20. <i>Schéma fázového diagramu oleje, vody a tenzidu znázorňující relativní oblast vzniku kapalných krystalů a oblast vzniku třech separovaných lamelárně uspořádaných fází (ve zdroji nazvaná mikroemulzí).</i> Zdroj: K. Robert Lange (viz. Obr. 6.), Figure 1.13, s. 20.	54
Obr. 21. <i>Schéma emulgovaných kapek mikroemulze s molekuly tenzidu a ko-surfaktantu.</i> Zdroj: Bartovská (viz. Obr. 9.), Obr. 1. Dostupné z WWW: < http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mikroemulze.html >.	57

TEXTOVÁ PŘÍLOHA

I. Pigmenty citlivé na pH prostředí⁹⁷

- *Olovnatá běloba*: Snadno rozpustná ve zředěné kys. dusičné a v kys. octové.
- *Zinková běloba*: Snadno rozpustná ve slabých kyselinách (kys. octová) a slabých zásadách (zředěný amoniak).
- *Auripigment a Realgar*: Rozkládají se působením koncentrovaných kyselin.
- *Barytová žluť*: Rozkládá se v zředěných minerálních kyselinách a v alkáliích.
- *Chromová žluť*: Rozpustná v minerálních kyselinách a v zásadách.
- *Kobaltová žluť*: Rozkládá se v koncentrovaných kyselinách a v zředěných i koncentrovaných zásadách.
- *Masikot*: Rozpouští se v kys. dusičné a octové; je citlivý k zásadám.
- *Sušík (Minium)*: Rozpustný ve zředěných kyselinách (kys. dusičná).
- *Azurit přírodní a umělý*: Snadno se rozkládá zředěnými minerálními kyselinami.
- *Pruska modř*: Rozpustná v 10% kys. šťavelové; odbarvuje se působením alkálií.
- *Ultramarín přírodní a umělý*: Snadno se rozkládá kyselinami (odbarvuje se).
- *Chromová zeleň*: Citlivá na kyseliny a zásady (mění barevnost).
- *Malachit*: Rozkládá se kyselinami (i kys. octovu).
- *Malachit umělý*: Rozkládá se působením zředěných minerálních kyselin.
- *Měděnka*: Je citlivá na alkálie a mění s nimi barevnost.
- *Scheeleho zeleň*: Rozkládá se kyselinami.
- *Svinibrodská zeleň*: Je rozpustná v minerálních kyselinách a citlivá k zásadám.
- *Země zelená*: Částečně rozpustný v kyselinách a zásadách.
- *Kasselská hněd'*: Rozpustný v hydroxidu sodném.
- *Kostní čern'*: Částečně se rozkládá působením kyselin.

II. Příklady použití čistících systémů s tenzidy

II.I. Vodné systémy s tenzidy

Příklad č. 1.:⁹⁸ Cílem bylo odstranit nečistoty z povrchu nelakované závěsné olejomalby z let 1918/19. Malba nebyla od svého vytvoření čištěna, nečistoty byly složeny ze silných prachových a olejovitých depozit.

Složení:

- Roztok č. 1. 0,2% roztok Marlipalu 1618/25 v deionizované vodě (polyoxyethylen(25) hexadecylstearylether, tenzid; HLB 16,1, CMC 0,2%⁹⁹ při pH 6,5–7)
- Roztok č. 2. 0,2% roztok SDS v demineralizované vodě (laurylsulfát sodný; tenzid; HLB cca 35, CMC 7 mM).

Příprava a aplikace: Povrch malby byl nejprve čištěn na sucho latexovou houbou Wishab a poté čištěn vodným roztokem tenzidu pomocí rolování bavlněného tampónu ve směru tahů štětce autora. Po čištění byl povrch vymyt deionizovanou vodou a ponechán vyschnout. Vymývání bylo provedeno pomocí čistících mikroporézních syntetických hub (např. polyvinyl acetátová houba Blitzfix), jejichž výhodou je schopnost nasátí a udržení velkého množství vody.

Poznámky: Roztok obou tenzidů byly připraveny v hodnotách jejich CMC. Před vlastním čištěním byly provedeny rozsáhlé zkoušky deionizovanou vodou, Marlipalem 1618/25 a SDS v různých kombinacích. Vodné roztoky Marlipalu 1618/25 a SDS vykazovaly stejné účinky (roztok č. 1. A 2.). K čištění byl zvolen šetrnější Marlipal 1618/25. Pokud bychom zvolili tenzid SDS, je nutné několikanásobné vymytí (viz. kap. III.II. Průmyslově vyráběné anionické tenzidy).

Příklad č. 2.:¹⁰⁰ Cílem bylo odstranit vrstvu sazí z povrchu závěsné olejomalby. Saze se na povrch dostaly výbuchem kotle v domě, kde byl obraz umístěn. Mezi výbuchem a restaurováním uplynula značná doba a vrstva sazí byla k povrchu houževnatě vázána.

Složení:

- 100 ml deionizovaná voda
- 4,5 g Brij 700 (polyoxyethylen(100) stearylether; tenzid; HLB 18,8, CMC 1–2 mM)
- 0,5 ml kyselina octová ledová (CH₃COOH; pH pufr)
- 1N hydroxid sodný (NaOH; pH pufr).
- 1,5g Methylcelulóza (MC; zahušť'ovadlo; 4000 cps¹⁰¹)
- 0,05 g Dovicide OBCP (o-benzyl-p-chlorophenol; antimikrobiální prostředek)

Příprava a aplikace: Pevná látka Brij 700 byla na zahřivaném míchadle rozpuštěna ve vodě, směs byla ochlazena a poté byla přidána kyselina octová a pH adjustováno na 6. Následně byla přidána MC pro vytvoření gelu a poté přidán Dovicide. Směs byla natřena na

povrch a po ošetření (rolování bavlněného tampónu) setřena suchým bavlněným tampónem spolu se solubilizovanou nečistotou. Po vyschnutí byl povrch vymyt deionizovanou vodou.

Poznámky: Zkoušky čištění prokázaly, že samotná deionizovaná voda pouze maže vrstvu sazí a organická rozpouštědla sice saze odstraňují, ale také atakují povrch mladé olejomalby. Z toho důvodu byl vytvořen vodný systém s tenzidem. pH bylo udržováno v hodnotě 6, při které olejová malba nebobtná. Neionický Brij 700 je mísitelný s vodou, jeho působení je nezávislé na pH a vzhledem k vyšší hodnotě HLB 18,8 vykazuje výborné solubilizační účinky. Je účinný na odstraňování olejovitých nečistot a sazí. Ionty Na^+ hydroxidu sodného snižovaly případnou adsorpci tohoto tenzidu na povrchu vlastní malby. Methylcelulóza sloužila jako zahušťovadlo, antiredepoziční přísada a slabá komplexotvorná látka pro dvojmocné ionty kovů, které by se případně mohly v nečistotě vyskytovat. Dovicide je neutrální antimikrobiální prostředek, umožňující delší skladovatelnost připravené směsi.

Příklad č. 3:¹⁰² Voskovo-olejovitá nečistota na zvětralém oxidovaném olejo-pryskyřičném laku historické skříně. Cílem bylo odstranit nečistotu.

Složení:

- 100 ml deionizovaná voda
- 1,5 ml triethanolamin (TEA; pH pufr; pK 7,9)
- 1M kyselina octová (CH_3COOH ; pH pufr)
- 0,5 ml Triton XL-80N (Ethoxylated propoxylated $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ alcohols; tenzid; HLB 13,5, CMC 0,23 mM)
- 1,5 g hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC; zahušťovadlo; 4000 cps)

Příprava a aplikace: Deionizovaná voda byla smíchána s TEA, pH roztoku bylo nastaveno na 8,5 pomocí CH_3COOH a byl přidán Triton a poté HPMC. Po ošetření povrchu malby byl gel setřen suchým bavlněným tampónem a deionizovanou vodou. Po vyschnutí byl povrch malby vymyt lakovým benzinem s xylenem 3:1, který odstraní pozůstatky Tritonu XL-80N.

Poznámky: Na odstranění voskovo-olejovité nečistoty postačí tenzid s hodnotou HLB vyšší jak 13, který bude schopný detergence (Triton XL-80N má HLB 13,5). Triton XL-80N má nízkou hodnotu CMC 0,23, což zaručuje relativně hydrofobní vlastnosti, a proto nebylo třeba se obávat zvýšené adsorpce na polárnějším povrchu zvětralého olejo-pryskyřičného laku. Z téhož důvodu nemusel být během vymývání gelu vodou zcela odstraněn a proto bylo provedeno sekundární vymytí lakovým benzinem s xylenem¹⁰³.

Příklad č. 4:¹⁰⁴ Cílem bylo odstranění olejo-pryskyřičného laku ze závěsné olejomalby pomocí laboratorně připraveného triethanolaminabietátového (pryskyřičného) mýdla.

Složení:

- 100 ml deionizovaná voda
- 2 g kyselina abietová (základ pro výrobu mýdla; CMC 1–2 mM, HLB 8,2)
- 10 ml triethanolamin (TEA; základ pro výrobu mýdla; pH pufr, pK 7,9)
- 1 N kyselina chlorovodíková (HCl ; Ph pufr)

- 1 g Brij 35 (polyoxyetylen(23) laurylether; tenzid; HLB 16,9, CMC 0,2 mM)
3 g methylcelulóza (MC; zahušťovadlo; 4000 cps)

Příprava a aplikace: Kyselina abietová byla za stálého míchání (na magnetickém míchadle) rozpuštěna v deionizované vodě s rychlým přidáním TEA (volná abietová kyselina je těžko rozpustná ve vodě). Po 1 min. míchání byly nerozpuštěné součásti odfiltrány. pH vytvořeného mýdla tlumila HCl na 8,5. Brij 35, při pokojové teplotě pevná látka, byl rozpuštěn za mírného zahřátí a stálého míchání v deionizované vodě. Po rozpuštění byl přidán k pryskyřičnému mýdлу. Nakonec byla přidána MC a výsledná směs promíchávána dokud se nevytvořil čistý, nažloutlý gel. Směs byla natřena na povrch laku. Po pár minutách působení a následném ošetření bylo pryskyřičné mýdlo setřeno bavlněným tampónem nasucho a povrch vymyt lakovým benzínem.

Poznámky: Volbu pryskyřičného mýdla a druh přidávaného tenzidu volíme dle konkrétní situace. V tomto případě je lak olejo-pryskyřičný, takže vzhledem k podílu olejových částí volíme tenzid s vyšší hodnotou HLB, který usnadní jejich solubilizaci (Brij 35). V případě čistě pryskyřičného laku, který by byl navíc zestárlý (a tedy více polární) bychom zvolili tenzid s nižší hodnotou HLB (Triton XL 80N). Namísto abietátového pryskyřičného mýdla bychom také mohli použít polárnější deoxycholové žlučové mýdlo. pH 8,5 bobtná kyselé komponenty pryskyřičných kyselin a olejové části laku a pomáhá je solubilizovat.

II.II. Emulze

Příklad č. 1:¹⁰⁵ Dřevěná bysta je pokrytá podkladní bitumenovou vrstvou. Na některých místech je namísto bitumenu vrstva pojená vápnem s přísádkem bílkovin. Následná polychromie je pojená olejem. Polychromie je znečištěná, nečistoty jsou houževnatě vázány k olejovému povrchu, obsahují olovnaté mýdla. Na nečistotě se vyskytují degradovaný pryskyřičný lak a olejové retuše. Po této opravě byl povrch opět znečištěn. Cílem bylo odstranit nečistoty s fragmenty pryskyřičného laku a olejové přemalby.

Složení:

- 50 ml Xylen
20 ml Triton X-100 (polyoxyetylen(9,5) oktylfenol; tenzid; HLB 13,5, CMC 0,23 mM)
30 ml deionizovaná voda
1 ml triethanolamin (TEA; pH pufr; pK 7,9)
1N kyselina chlorovodíková (HCl; Ph pufr)

Příprava a aplikace: Triton X-100 byl rozpuštěný v xylenu. TEA byl rozpuštěn ve vodě s přidáním HCl (adjustace pH na 8,5). Následně byly obě směsi intenzivně promíchávány v uzavřené nádobě tak dlouho, dokud se nevytvořila emulze formy hustého gelu. Byla nanášena na povrch bysty, chvíli se nechala působit, poté byla nasucho setřena a povrch byl vymyt xylenem.

Poznámky: Zkoušky čištění prokázaly, že druhotné olejové retuše byly odstranitelné aromatickými rozpouštědly; problematické bylo odstranění nečistoty s fragmenty

pryskyřičného laku nalézající se pod retušemi. Samotná polární rozpouštědla odstraňovala částečně polární pryskyřičný lak, ale narušovala také olejovou polychromii, která byla velice citlivá na vodu a polární rozpouštědla. Emulze na hranici O/V a V/O byla zvolena kvůli nutnosti odstranit velmi odlišné materiály téměř současně (nečistotu, polární pryskyřičný lak a nepolární druhotné olejové retuše). Mírně alkalické pH pomohlo solubilizovat slabě kyselé komponenty. pH pufr sloužil také jako slabé chelační činidlo pro bivalentní ionty olova vyskytující se v nečistotě. Triton X-100 účinně solubilizuje nečistotu a pryskyřičný lak. Xylen slouží na odstranění přemaleb a pomáhá odstranit také některé komponenty pryskyřičného laku. Xylen je vhodný také pro závěrečné vymytí Tritonu X-100 po čištění, neboť tento tenzid je jediná netěkavá součást emulze a zůstává na ošetřeném povrchu.

Příklad č. 2.:¹⁰⁶ Cílem bylo odstranit polyvinylacetátový film z povrchu exteriérové renesanční fresky, který pocházel z restaurátorského zásahu provedeného v 50. letech 20. stol.

Recept:

69,0% (hm.) deionizovaná voda

22,0% propylenkarbonát (PC; ester propylenglykolu a kyseliny uhličitě, 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one; polární rozpouštědlo; čistý > 99.5%)

5,1% 1-pentanol (1-PeOH; ko-surfaktant, viz. kap. 3.3.5.1. Mikroemulze)

3,9% dodecylsulfát sodný (SDS; tenzid; HLB 35, CMC 7–10 mM)

Příprava a aplikace: SDS byl za stálého míchání a mírného zahřívání na 40 °C 15 min. rozpouštěn ve vodě. Poté byla směs odstavena, aby se ochladila a získala pokojovou teplotu. Po ochlazení byl ke směsi pomalu po kapkách za stálého míchání přidán 1-PeOH a vše bylo míchané dokud se nevytvořil transparentní systém. Nakonec byla přidána tzv. olejová fáze PC a směs byla míchána dokud se nevytvořila stabilní emulze. Na povrch malby byla aplikovaná v kompresním obkladu z celulózových vláken Arbocel přes ochranou vrstvu japonského papíru. Kompresní obklad maximalizoval kontaktní dobu mezi emulzí a povrchem malby. Aby se minimalizovalo vypařování byl obklad překryt polyethylenovou fólií přilepenou po stranách lepicí páskou k povrchu malby. Takto byl zábal na povrchu malby ponechán 3 hod. Po jeho následném odstranění byl povrch malby opakovaně vymyt deionizovanou vodou.

Poznámky: K odstraňování polyvinylových druhotných vrstev na povrchu fresky bylo zkoušeno několik systémů – čistý PC; PC s 1-PeOH; PC/SDS/voda a PC/SDS/voda/1-PeOH. Pouze poslední zmíněná kombinace, použitá v tomto případě byla úspěšná, pravděpodobně vzhledem k silnému solubilizačnímu účinku SDS a synergickému účinku PC a 1-PeOH. Propylen carbonate je účinné rozpouštědlo polyvinylových filmů. Ačkoliv je rozpustné ve vodě, přednostně se solubilizuje v micelách SDS, spíše u hydrofilního povrchu micely, nežli v jeho hydrofobním jádře. Stejným způsobem je solubilizován také ko-surfaktant 1-PeOH. SDS je nutné po čištění zcela odstranit z materiálu. Po vymytí nebyly ve vzorku malby, odebraném do hloubky 3 mm, nalezeny žádné jeho pozůstatky (metodou SEM-EDX).

II.III. Mikroemulze

Příklad č. 1.:¹⁰⁷ Na první renesanční fresce bylo cílem odstranit druhotnou hydrofobní vrstvu kopolymeru ethylmethakrylátu s methylakrylátem (EMA/MA). Tato vrstva pocházela z restaurátorského zákroku z 60. let 20. stol (použita emulze 1., 2., 3.). Na druhé renesanční fresce bylo cílem odstranit přírodní organický materiál (vejce a živočišné kliš) nanesený druhotně v 19. stol. Na této fresce byly nalezeny také oxaláty, které pravděpodobně vznikly jako degradační produkty druhotných organických vrstev (použita emulze 3.).

Složení::

1. 85,4% (hm.) deionizovaná voda
 - 7,9% 1-pentanol (1-PeOH, ko-surfaktant; čistý > 98.5%)
 - 4,1% dodecylsulfát sodný (SDS; tenzid; čistý > 98.5%)
 - 2,6% p-xylen (organické rozpouštědlo; čistý > 99.5%)
2. 79,2% deionizovaná voda
 - 7,6% Tween 20 (Polyoxyethylen(20) sorbitanmonolaurát; tenzid)
 - 7,3% p-xylen
 - 5,9% 1,2-ethandiol (ethylenglykol; EG; ko-surfaktant; čistý > 99.5%)
3. 86,2% deionizovaná voda
 - 6,5% 1-pentanol
 - 3,9% dodecylsulfát sodný
 - 1,8% p-xylen
 - 1,6% komerční nitrozpouštědlo (ND; směs xylenů a chlorovaných derivátů uhlovodíků)

Příprava a aplikace: u všech emulzí byl postup přípravy totožný. Tenzidy (SDS, Tween 20) byly za stálého míchání a mírného zahřátí na 40 °C 15 min. rozpouštěny ve vodě. Poté byla směs odstavena, aby se ochladila na pokojovou teplotu. Po ochlazení byly ke směsi pomalu po kapkách za stálého míchání přidány ko-surfaktanty (1-PeOH, EG) a vše bylo mícháno, dokud se nevytvořil transparentní systém. Nakonec byla přidána dispergovaná olejová fáze (p-xylen) a směs byla míchána dokud se nevytvořila stabilní emulze. 3. mikroemulze je připravena stejným způsobem jako 1. A 2. A na samém závěru do ní bylo přidáno ND (sekundární dispergovaná fáze). Emulze s ND je stabilní po více než jeden rok.

Mikroemulze byly na povrch malby aplikovány v kompresním obkladu z Arbocelu přes ochrannou vrstvu japonského papíru. Obklad byl přelepen polyethylenovou fólií a takto byl na povrchu malby ponechán 2,5 hod. (při T > 25 °). Po jeho následném odstranění byl povrch malby opakovaně vymyt deionizovanou vodou.

Poznámky: Povrch fresky degradovaný vrstvou EMA/MA byl před čištěním silně hydrofobní. Po čištění mikroemulzemi 1. A 2. byla hydrofobita výrazně snížena. Bylo prokázáno více jak 95% odstranění EMA/MA filmu z povrchu malby. Po čištění mikroemulzí 3. byla akrylátová vrstva téměř kompletně odstraněna. Tato mikroemulze s ND je vhodná na

odstraňování silnějších, degradovaných akrylátových vrstev z povrchu fresky, které nejdou odstranit jinými metodami. Byla také dostatečně silná na odstranění degradovaných přírodních organických vrstev.

II.IV. Rozpouštědlové gely

Příklad č. 1.:¹⁰⁸ Předmětem zájmu byl znečištěný voskový lak dřevěné skříně. Cílem bylo odstranit nečistoty spolu s částečným ztenčením laku.

Složení:

20 ml	Armeen 12D (N,N-dimethyldodekan-1-amin; tenzid; MH 184)
2 g	Carbopol 934 (kyselina polyakrylová; gelační látka;)
100 ml	lakový benzín (nepolární organické rozpouštědlo)
1,5 ml	deionizovaná voda

Příprava a aplikace: K připravené pastě z Carbopolu a Armeenu (příprava viz. kap. 3.3.5.2. Rozpouštědlové gely) přidáme lakový benzín a mícháme až vznikne mléčná suspenze. Následně přidáváme po kapkách vodu. Dojde k vytvoření jasného viskózního gelu. Gel aplikujeme tvrdším štětinovým štětcem, chvíli jej rolujeme po povrchu bavlněným tampónem a po ošetření utřeme suchým tampónem a vymyjeme lakovým benzínem. Použitelná by byla také celá řada organických rozpouštědel, vyjma polárních rozpouštědel.

Poznámky: Armeen 12D pomohl solubilizovat polární nečistoty, lakový benzín pomohl ztenčit lak. CMC dodecylaminu (Armeen 12D) v lakovém benzínu není známa, ale vzhledem k tomu, že veškeré aminy jsou vázány na polymer (Carbopol) a v systému by se neměly žádné volné nacházet, neměl by být problém s následným vymytím.

Příklad č. 2.:¹⁰⁹ Cílem bylo odstranit vrchní akrylátový lak a olejové přemalby z černobílé grafiky pokryté druhotně pryskyřičným lakem, kolorované olejovými barvami a zalakované akrylátovým lakem.

Složení:

20 ml	Ethomeen C-25 (Polyoxyethylen(15) kokoalkylamin; tenzid)
2 g	Carbopol 934 (kyselina polyakrylová; gelační látka;)
100 ml	N-Pyrrole (1-methyl-2-pyrrolidinone; organické rozpouštědlo)
12 ml	deionizovaná voda

Příprava a aplikace: Gel připravíme a používáme stejně jakou příkladu 2. Po ošetření a vyklizení gelu povrch vymyjeme směsí isopropanolu a lakového benzínu (1:1).

Poznámky: Zkoušky čištění prokázaly, že akrylátový lak nešel odstranit mírně polární řadou rozpouštědel (aceton) a více polární rozpouštědla a alkalické přípravky narušovaly nejen tento lak a přemalby, ale také originální malbu.

Rozpouštědlo N-Pyrrole je účinné na bobtnání a rozpouštění "zesíťovaných" akrylátových polymerů. Účinně bobtnaly také druhotné olejové přemalby, které byly odstraněny během následného vymytí relativně nepolárním isopropanolem a lakovým benzínem. Viskozita gelu (15–20 Kcps) je v tomto systému dostatečně vysoká, aby N-Pyrrol nepenetroval do spodních

vrstev a nenarušoval originální malbu. Ethomeen C-25 je slabý kationický/neionický tenzid, který pomáhá solubilizovat polární látky. V neionickém komplexu Carbopol/Ethomeen C-25 s poměrem 1 "řetězec" Carbopolu na 1 "řetězec" Ethomeenu C-25 představují polyoxyethylenové skupiny Ethomeenu polární část, která na sebe váže vodu, zatímco akrylátový polymer Carbopolu je méně polární a tudíž více lipofilní část. Co se týče vymytí po čištění, Carbopol v komplexu s Ethomeenem C-25 je možné vymýt méně polárními rozpouštědly, než při vymývání samotné kyseliny polyakrylové.

Příklad č. 3.:¹¹⁰ Cílem bylo odstranit olejovité nečistoty z exteriérové nástěnné temperové malby. Nečistoty se na povrchu malby nacházely především v místech, kde se lidé dotýkali zdi a byly proto složeny především z olejového kožního mazu.

Složení:

- | | | |
|----|--------|--|
| A. | 100 ml | lakový benzín |
| | 2g | Carbopol 954 (kyselina polyakrylová; gelační látka) |
| | 25 ml | Ethomeen C-12 (Bis (2-hydroxyethyl) kokoalkylaminu; tenzid) |
| | 1,5 ml | Deionizovaná voda |
| B. | 50 ml | lakový benzín (organické nepolární rozpouštědlo) |
| | 5g | Brij 35 (polyoxyethylen(23) laurylether; tenzid; HLB 16,9; CMC 0,2 mM) |
| C. | 50 ml | deionizovaná voda |
| | 1ml | Triethanolamine (TEA; pH pufr; pK 7,9) |
| | 1M | kyselina chlorovodíková (HCl; Ph pufr) |

Příprava a aplikace: Brij byl rozpuštěn v lakovém benzínu za stálého míchání a mírného ohřívání (B). Směs C (dispergovaná vodní fáze) byla připravena smícháním vody s TEA a nastavením pH na 8,5 přídatkem HCl. Následně bylo smíšeno 5ml směsi C se směsí B, byly protřepávány v uzavíratelné nádobě a poté ponechány cca půl hodiny v klidu, aby se vytvořené emulze oddělily. Po oddělení byla horní emulze (V/O) odebrána a velice pomalu s minimem mechanického míchání přidána k emulzi a (rozpouštědlovému gelu). Tento gel byl separátně připraven smícháním Ethomeenu a Carbopolu za vzniku hladké pasty. Poté byl přidán lakový benzín a následně po kapkách přidána voda. Směs byla míchána až vznikl jasný gel.

Výsledná gelová emulze byla aplikována na povrch malým štětcem, chvíli na povrchu míchána a poté setřena suchým vatovým tampónem. Po vyschnutí byl povrch vymyt lakovým benzínem.

Poznámky: Zkoušky čištění prokázaly, že organická rozpouštědla nebyla účinná a běžné vodné systémy s tenzidem nebylo možné použít vzhledem k vysoké citlivosti malby na vodu. Byla připravena vysoce stabilní viskózní gelová emulze. Rozpouštědlový gel A. byl připraven separátně kvůli své vysoké viskozitě (20 kcps). Nebylo by možné emulgovat třesením dispergovanou vodu (C) v lakovém benzínu (B), pokud by již tato směs B. byla ve formě gelu (smíšená s C.). Brij 35 s HLB 16,9 je schopný emulgovat V/O. Je kompatibilní s Carbopolem a Ethomeenem C-12. Mírné zvýšení pH vodní dispergované fáze zvyšuje solubilizaci slabě

kyselé nečistoty. Carbopol, Ethomeen a Brij zůstávají po čištění na povrchu, takže je nutné je vymýt lakovým benzínem, ve kterém se rozpouštějí.

III. Vybrané tenzidy

V této kapitole je uvedena řada tenzidů, kterých se užívá při čištění v konzervátorské praxi. U některých tenzidů nebylo možné v rámci práce získat kompletní informace (např. hodnoty CMC, HLB, MH) a to vzhledem k jejich nedostupnosti.

III.I. Průmyslově vyráběné neionické tenzidy

- ***Alvol OMK***¹¹¹

Složení: kokosdimethyl-aminoxid

Charakteristika: Žlutobílá čirá kapalina; 100%

pH: 100% roztok 7,85

1% roztok 7,1–7,3

Výrobce: Chemotex a. s.

Doporučení: Jemný tenzid využívaný v oblasti praní a čištění papíru.

- ***Brij 35(Brij L23)***¹¹²

Složení: Polyoxyetylen(23) laurylether

Charakteristika: Bezbarvá viskózní kapalina (30% H₂O); ve 100% stavu pevná vosková látka

HLB: 16,9

CMC: 0,092 mM (ve vodě při 20–25°C), Wolbers uvádí 0,2 mM

MH: 1182, 1125 g/l (cca. 1200 g/l; bezvodý)

Micelární hmotnost: 48000 g/l

N: 20–40

Bod zákalu: > 100°C

pH: 5–7 (ve vodě při 20 °C)

Rozpustnost: Rozpustný ve vodě

Výrobce: Merck

Obecné doporučení: Vykazuje dobrou solubilizační účinnost všech druhů nečistot. Používaný především v oblasti čištění maleb.

- ***Brij 700***¹¹³

Složení: Polyoxyetylen(100) stearyl ether

CMC: cca 0,9–2 mM

HLB: 18,8

MH: 4585, 4670 g/l

Micelární hmotnost: 48000 g/l

Rozpustnost: Slaběji rozpustný ve vodě, lépe rozpustný v slaběji polárních rozpouštědlech.

Obecné doporučení: Vykazuje vysokou solubilizační schopnost všech druhů nečistot. Používá se především v oblasti čištění maleb.

- ***Emulsogen M*¹¹⁴**

Složení: Oleyl/cetyl alkohol polyglykol ether

Charakteristika: Žlutá, čirá kapalina; 100%

HLB: 9

pH: 100% roztok 8,4

1% roztok 5–8

Výrobce: Sanofi-Aventis

Doporučení: Využíván na v oblasti čištění papíru.

- ***Ethofat 242/25*¹¹⁵**

Složení: Ethoxy-ester kyseliny abietové (25 molů ethylenoxidu přidaných ke kyselině abietové)

Charakteristika: Nonionické pryskyřičné mýdlo

HLB: cca 15,6

CMC: 0,1–0,4 mM

Výrobce: Akzo Chemie

Doporučení: Používá se na šetrnější částečné sejmutí pryskyřičných laků.

- ***Ethomeen C-25*¹¹⁶**

Složení: Polyoxyetylen(15) kokoalkylamin

Charakteristika: tmavě žlutá viskózní kapalina; cca. 98%

HLB: 16,8

MH: cca 850 g/l

PH: 11

Rozpustnost (5% roztok při 20°C): Rozpustný v 2-propanolu, ethanolu, propylen glykolu, vodě a xylenu. Nerozpustný ve slabě aromatických rozpouštědlech a v lakovém benzínu.

Výrobce: Akzo Nobel

Doporučení: Neutralizuje Carbopol v rozpouštědlových gelech, zahušťuje polární rozpouštědla. Je použitelný na odstraňování polárních nečistot, akrylátových druhotných vrstev apod.

- ***Ethomeen C-12*¹¹⁷**

Složení: Bis(2-hydroxyethyl) kokoalkylamin

Charakteristika: světle žlutá viskózní kapalina; cca. 98%

HLB: 12,2

pH: 9–11 (1%)

Rozpustnost (5% roztok při 20°C): Rozpustný v 2-propanol, ethanol, propylen glykolu, mírně aromatických rozpouštědlech, lakovém benzínu a xylenu. Nerozpustný ve vodě (je možné ji dispergovat).

Výrobce: Akzo Nobel

Doporučení: Neutralizuje Carbopol v rozpouštědlových gelech, zahušťuje nepolární rozpouštědla.

- **Marlipal 1618/25 (Cetareth-25, Cremophor a 25)**¹¹⁸

Složení: Polyoxyethylen(25) hexadecylstearylether (C₁₆-C₁₈)

Charakteristika: Bílý prášek, 90% biodegradabilita

HLB: 15–17

CMC: 0,2% (H₂O)

pH: 5–7

Rozpustnost: Rozpustný ve vodě a alkoholech (čirý roztok). Rozpustný v rostlinných a minerálních tucích a olejích. Mísitelný za tepla s minerálními, rostlinnými a syntetickými tuky a oleji, mastnými alkoholy, mastnými kyselinami, mono- a di- stearáty a polyethylen glykolem.

Výrobce: Sasol

Doporučení: Šetrný účinný tenzid na čištění maleb.

- **Slovafol 909**¹¹⁹

Složení: Polyoxyethylen(9) nonylfenol

Charakteristika: Čirá až žlutá kapalina; 100%

pH: 100% roztok 9,8

1% roztok 6,4

Bod zákalu: 53–56°C

Výrobce: Slovchema

Doporučení: Využíván v oblasti čištění a praní papíru.

- **Synperonic A7**¹²⁰

Složení: Polyoxyethylen (7) mastných alkoholů C₁₃ a C₁₅

Charakteristika: Bílá viskózní kapalina; 100%

CMC: 0,013 g/l

pH: 5,66, 6

Bod zákalu: 45–50°C (1%w/v)

Rozpustnost: Rozpustný ve vodě (> 10%), ethanolu, glykoletheru, chloroformu/tetrachlormethanu, a rostlinných olejích. Nerozpustný v minerálních olejích.

Výrobce: Croda International PLC.

Doporučení: Náhrada za biologicky nedegradovatelný Synperonic N používaný ve všech oblastech konzervování. Má velice dobré smáčecí a detergenční účinky na běžné prachové a mastné nečistoty. Rozpuštění ve vodě usnadňuje zvýšená teplota mírně nad 30°C.

- **Synperonic N**¹²¹

Složení: Polyoxyethylen nonylfenol

Charakteristika: Za pokojové teploty bezbarvá až jemně nažloutlá kapalina, < 10°C houstne; 27%

pH: 7–8,5 (10% roztok s destilovanou vodou)

Bod zákalu: 30–34°C (1%)

Rozpustnost: Je rozpustný ve vodě a v rozpouštědlech 'Oxitol', 'Cellosolve', methanol, ethanol a isopropanol. Nerozpustný v rozpouštědlech nemísitelných s vodou.

Toxicita: Synperonic N a NDB se rozkládají na nonylfenol. Ten je špatně biologicky odbouratelný, způsobuje ekologické problémy a je považován za potenciální karcinogen. V západní Evropě bylo jeho použití zakázáno od r. 1998 v komerčních prostředcích pro domácnost a od r. 2000 také v průmyslových prostředcích.

Výrobce: ICI

Doporučení: Byl používán ve všech oblastech čištění, např. praní a čištění textilu a papíru a čištění maleb. Kvůli ekologické závadnosti je dnes nahrazován; alternativami mohou být např. Synperonic 91/6 pro čištění malovaných povrchů a Synperonic A7 pro čištění textilu.

- **Triton X-100**¹²²

Složení: Polyoxyethylen(9,5) oktylfenol

Charakteristika: Viskózní látka, světle žlutá; poměrně stálá, citlivá na světlo; 100%. Je nutné jej chránit před světlem. Je možné jej slučovat s jinými anionickými, kationickými a neionickými tenzidy. Kromě Tritonu X-100 patří do této řady také Triton X-15, Triton X-35, Triton X-45, Triton X-114, Triton X-102, Triton X-705 a jiné.

HLB: 13,5

CMC: 0,22–0,24 mM (ve vodě při 20–25°C)

MH: 625 g/l (bezvodný)

Micelární hmotnost: 80000 g/l

N: 100–155 (140)

Bod zákalu: 63–69°C

PIT: 37–40°C

Toxicita: Triton X-100 se rozkládá na nonylfenol. Ten je špatně biologicky odbouratelný, způsobuje ekologické problémy a je považován za potenciální karcinogen. Na doporučení Union Carbide je nahrazován Tritonem XL-80N (lineární oxyethylenát) se stejnou hodnotou HLB a CMC. Rozkladem za přítomnosti kyslíku tvoří peroxidy (obsahuje až 25% peroxidu vodíku). Proto je dodavatelem (Sigma-Aldrich) doporučováno používat alternativu Triton X-100-PC a X-100R-PC.

pH: 6–8 (5% vodný roztok)

Rozpustnost: Je rozpustný ve všech poměrech při 25°C ve vodě, benzenu, toluenu, xylenu, trichlorethylenu, ethylenglykolu, ethyletheru, ethanolu, isopropanolu a ethylendichloridu (ve

většinou polárních organických rozpouštědlech a aromatických uhlovodících). Není rozpustný v alifatických uhlovodících.

Výrobce: Dow Chemical Co.

Doporučení: Řada tenzidů Tritonu X je všestranně neionická a používaná v průmyslu i v restaurování především při čištění pevných povrchů. Triton X-100 má velice nízkou hodnotu CMC a nižší molární hmotnost polyoxyethylenových skupin, což zaručuje dobrou adsorpci na hydrofobní olejové materiály. Z tohoto důvodu není doporučován k odstraňování nečistot z mladých olejových maleb. Vzhledem ke své hodnotě HLB 13,5 je Triton X-100 zároveň účinný detergent běžných nečistot a proto se doporučuje na odstraňování čištění zestárých, zvětralých, polárnějších organických povrchů maleb. Z těchto maleb, které mohou být citlivé na vodu, jej lze vymýt aromatickými rozpouštědly.

- ***Triton XL-80N***¹²³

Složení: Oxyethylen,oxypropylen alkohol (C₈-C₁₀); alkoholy s ethoxy- a propyloxy-skupinami

Charakteristika: Kapalina našedlé barvy

HLB: 13,5

CMC: 0,23 mM

MH: 420 g/l

pH: 6,3

Bod zákalu: 50°C

Rozpustnost: Vodorozpustný při 20°C

Výrobce: Dow Chemical Co. (Union Carbide)

Doporučení: Použití podobné jako Triton X-100.

- ***Tween 20 (Polysorbát 20)***¹²⁴

Tween je souhrnné označení pro jedny z nejběžněji užívaných tenzidů. Do této skupiny tenzidů patří Tween 20, Tween 40, Tween 60 (polyoxyethylensorbitanmonostearát, Polysorbát 60), Tween 65 (polyoxyethylensorbitantristearát, Polysorbát 65), Tween 80 (polyoxyethylensorbitanmonooleát, Polysorbát 80).

Složení: Polyoxyethylen(20) sorbitanmonolaurát. Více než 70% oxyethylenových skupin, což odpovídá více než 97,3 % polyoxyethylen(20) sorbitanmonolaurátu (ve vysušeném stavu).

Charakteristika: Při 25°C olejovitá kapalina s jasně žlutou až jantarově žlutou barvou. Většina polysorbátů je vyrobena ze živočišných zdrojů. Použití této látky nebylo pro její negativní účinky v ČR povoleno. Dnes se Tween smí v ČR používat, v USA či Austrálii je zakázán.

HLB: 16,7

CMC: 0,06 mM (ve vodě při 20–25°C)

MH: 1228 g/l (bezvodný)

Bod zákalu: 76°C

Rozpustnost: Výborná rozpustnost ve vodě, ethanolu, methanolu, ethylacetátu a dioxanu. Nerozpustný v minerálních olejích a petroletheru.

Výrobce: Croda International PLC

Doporučení: Široké použití ve všech oblastech, také na čištění maleb.

- ***Tween 40 (Polysorbát 40)***¹²⁵

Složení: Polyoxyethylensorbitanmonopalmitát.

Charakteristika: Při 25°C citronově až jantarově žlutá olejovitá nebo gelovitá kapalina.

HLB: 15,6

CMC: 0,027 mM (ve vodě při 20–25°C)

pH: 5–7

MH: 1227 g/l

Rozpustnost: Výborná rozpustnost ve vodě, ethanolu, methanolu, ethylacetátu a acetonu. Nerozpustný v minerálních olejích.

Výrobce: Croda International PLC

Doporučení: Široké použití ve všech oblastech, také na čištění maleb.

III.II. Průmyslově vyráběné anionické tenzidy

- ***Abeson NA 30***¹²⁶

Složení: dodecylbenzensulfonát sodný

Charakteristika: Světle jantarová viskózní kapalina; 30%

pH: 30% roztok 8,2

1% roztok 7,5–8,0

Výrobce: ENASPOL a. s.

Doporučení: Účinný tenzid v oblasti čištění a praní papíru.

- ***Maypon 4C (dříve Lexein S620)***¹²⁷

Složení: Sodná sůl kokosové mastné kyseliny a polypeptidu derivovaného z kolagenu (potassium cocoyl hydrolyzed collagen)

Charakteristika: Tzv. proteinové mýdlo

Výrobce: Inolex

Doporučení: Používané na snímání druhotných bílkovinných vrstev.

- ***Spolapon AOS 146***¹²⁸

Složení: α -olefin (C_{14} – C_{16}) sulfonát sodný (směs lineárních alkensulfonátů a hydroxyalkansulfonátů)

Charakteristika: Světle žlutá kapalina; 38%

CMC: 2519, 2961 mg/l

pH: 36% roztok 6,35

1% roztok 6,5–8,0

Rozpustnost: Vodorozpustný

Výrobce: ENASPOL a. s.

Doporučení: Velice účinný tensid v oblasti čištění a praní papíru.

- **SDS**¹²⁹

Složení: Dodecyl sulfát sodný

Charakteristika: bílý prášek; cca 99%; s vodou tvoří čistou bezbarvou kapalinu; silně hydrofobická látka (při vysychání při 20 °C ztráty ≤ 3%)

HLB: 40

CMC: 7–10 mM (ve vodě při 20–25°C); 2177 mg/l, 2373 mg/l dle Mülllerové

MH: 289 g/l (bezvodný)

Micelární hmotnost: 18000 g/l

N: 62

pH: 6,5–7 (0,5% H₂O)

Bod zákalu: > 100°C

Rozpustnost: Vodorozpustný

Výrobce: Sigma-Aldrich

Doporučení: Velice silný tensid se silnou solubilizací. Po čištění je nutné jej kompletně vymýt z malby. SDS nejen že během vysychání krystalizuje na povrchu malby a vytváří bílý zákal, ale jeho rezidua mohou způsobit vážné potíže. Uvádí se, že tento ester kyseliny sírové není příliš stabilní. Pozůstatky SDS mohou hydrolyzovat na vysoce hydrofobickou kyselinu sírovou, která může degradovat pojivo malby a být zdrojem vodorozpustných solí. K SDS čistícímu roztoku by bylo možné přidat analytické množství hydrogenuhličitanu vápenatého (CaHCO₃) pro jeho pufovací schopnosti udržovat pH v přijatelné oblasti a tlumit sílu kyseliny sírové. Doporučuje se také provést sekundární čištění neionickým tensidem (ve zdroji uveden Marlipal), který by případná rezidua molekul SDS odstranil.

- **Laurylsulfát sodný (SLS) a laurylethersulfát sodný (SLES)**¹³⁰

Charakteristika: SLS a SLES patří mezi primární tensidy s nejvyšším mycím a pracím účinkem, mají nejvyšší odmašťovací schopnost. Zároveň tvoří nejméně stabilní pěnu. Tyto tensidy jsou hlavní součástí většiny průmyslových prostředků.

HLB: 40

CMC: 8,27 mM

MH: 288,5 g/l

N: 62 (se zvyšující se koncentrací Na⁺ > 0,1M může stoupnout až na 101)

- **Orvus W. A. Paste (Canpac 645)**¹³¹

Složení: voda a laurylsulfát sodný s minimem přísad

Charakteristika: bílá pasta nebo jantarová kapalina, 29% (hm)

CMC: 3g/l

pH: 7,8 (10% vodný roztok)

Rozpustnost: Vodorozpustný

Výrobce: Procter and Gamble

Doporučení: Doporučován v oblasti čištění a praní historického textilu pro jeho schopnost odstraňovat veškerou běžnou nečistotu.

III.II. Laboratorně připravovaná mýdla

- **Benátské mýdlo lněné alkalické**¹³²

Složení: Laboratorní příprava:

Složení::

350g lněný olej

900 ml ethanol (96%)

70g hydroxid draselný

800 ml destilovaná voda

Příprava: Nejdříve se rozpustí hydroxid draselný v destilované vodě, pak se přidá ethanol. Směs se při rozpouštění za stálého míchání silně zahřívá. Horký roztok se umístí na magnetické míchadlo a za stálého míchání se přidá olivový olej. Směs se míchá dokud nedojde ke spojení fází a zmýdelnění oleje (cca 1–2 hod. při laboratorní teplotě).

Charakteristika: tmavě jantarová kapalina, 18,6%

pH: 18,6% roztoku 9,4

1% roztoku 10,6–10,8

Doporučení: Benátské mýdla jsou po řadu let používána v konzervátorské praxi, především na čištění a praní papíru, ale dosud nebyla pravděpodobně studována z hlediska účinnosti ani vlivu na vlastnosti papíru.

- **Benátské mýdlo olivové odkyselené**¹³³

Složení: Laboratorní příprava:

Složení:

350g olivový olej

900 ml ethanol (96%)

70g hydroxid draselný

800 ml destilovaná voda

kyselina octová

Příprava: Postup přípravy mýdla je obdobný přípravě benátského alkalického mýdla. Pro úpravu pH se do neutrální oblasti (pH 8) se přidává kyselina octová.

Charakteristika: žlutá kapalina, 18,6%

pH: 18,6% roztok 7,8

1% roztok 8,5

- **Marseillské mýdlo (*Savon de Marseille*)**¹³⁴

Složení: Zmýdelněný olivový nebo bavlníkový olej s velmi nízkým obsahem alkalických přísad.

Příprava: Toto tradiční francouzské mýdlo se připravuje smícháním olivového oleje, uhličitanu sodného a mořské vody ze Středoziemního moře ve velkém kotli. Tato směs se po několik dnů za stálého míchání zahřívá. Poté se dá odstát, nalije se do plytké formy a až mírně zatuhne, nařeže se do bloků a označuje. Celý proces trvá až měsíc.

Charakteristika: Bílé až nazelenalé

Doporučení: Toto běžné komerční mýdlo se po řadu let používá k čištění povrchů uměleckých děl a jako emulgátor barev. Jeho využití není podloženo výzkumem jeho vlastností.

- **Triethanolamin abietátové (pryskyřičné) mýdlo**¹³⁵

Složení: laboratorní příprava:

Složení:

100 ml deionizovaná voda

2 g kyselina abietová (technická čistá kyselina; 85%; pK je cca 6,7)

5 ml triethanolamin (TEA)

1 N kyselina chlorovodíková

1 ml Triton X-100

1,5–2 g hydroxypropylmethylcelulóza (4000 cps)

Příprava: Příprava viz. kapitola vodné systémy s tenzidy.

HLB: 8,97

Rozpustnost: Volná abietová kyselina je nerozpustná ve vodě.

pH: 8,5

Doporučení: Relativně slabě odstraňuje čistě olejové materiály. Velice dobře solubilizuje přírodní pryskyřice (mastix, damara), vzhledem k jejich podobné struktuře.

- **Kyselina abietová ($C_{20}H_{30}O_2$)**

Charakteristika: Diterpenoidní technicky čistá kyselina; 85%

HLB: 8,2

CMC: 1–2 mM

pH: cca 6,7

- **Triethanolamin, ($HOCH_2CH_2$)₃N**¹³⁶

Charakteristika: nažloutlá kapalina

MH: 149,19 g/l

pH: 10,5

Rozpustnost: Rozpustný v glycerinu, ethylalkoholu, chloroformu, mísitelný s vodou.

Doporučení: Uplatňuje se při výrobě tenzidů, zmýdelňuje tuky a oleje na triethanolaminová mýdla. Narušuje linoxyn, je součástí odstraňovačů starých nátěrů. Je silně hydrofobický a slabě se odpařuje.

- **Žlučové mýdlo**¹³⁷

Složení: Deoxycholová kyselina patří mezi žlučové kyseliny. Ke zmýdelnění dochází nejčastěji hydroxidem sodným a vzniká tak sodné deoxycholové mýdlo.

Doporučení: Deoxycholátové mýdlo je polárnější nežli abietátové mýdlo. Odstraňuje více polární zestárlé pryskyřičné laky. Je používán v kombinaci s komplexotvornými látkami (cheláty). Deoxycholátové mýdlo má poměrně silné univerzální čistící účinky.

- **Kyselina deoxycholová ($C_{24}H_{40}O_4$)**

HLB: 17,6

CMC: 2–6 mM ve vodě při 20–25°C (sodné mýdlo cca 5 mM)

MH: 415 g/l (bezvodá)

Micelární hmotnost: 12000–5000, 17000

N: 2 (sodné mýdlo 3–12, se zvyšující se koncentrací $Na^+ > 0,1M$ může stoupnout na 19)

pK: pK agregátu je 6,6 (v tomto pK je kyselina plně ionizovaná a dokáže tvořit čistý gel, tzv. pseudo-polymer z volných kyselin).

Rozpustnost: Vodorozpustná

Výrobce: Sigma-Aldrich

POZNÁMKY K TEXTOVÉ PŘÍLOZE

-
- ⁹⁷ Boursová (pozn. 56.) Pigmenty citlivé na alkalitu nebo kyselost, s. 25–27.
ŠIMŮNKOVÁ, Eva; BAYEROVÁ, Tatiana. *Pigmenty*. Praha : STOP, 2008. 129 s. ISBN 978-80-86657-11-0.
- ⁹⁸ Eipper (pozn. 1.).
- ⁹⁹ Hodnota CMC v mM není u Marlipalu 1618/25 dostupná. Hodnotu CMC 0,2% uvádí zdroj příspěvku Eipper (pozn. 1.).
- ¹⁰⁰ Wolbers (pozn. 22.), s. 67–70.
- ¹⁰¹ cps je hodnota viskozity, která se odvozuje se od viskozity vody při 70°C, kdy má voda 1 cps. Cps = cst x hustota, přičemž cst (centistoke) je hodnota kinematické viskozity v jednotkách mm²s⁻¹. 1 cst = 1 x 10⁻⁶ metrů čtverečných za sekundu.
- ¹⁰² Wolbers (pozn. 22.), s. 69–71.
- ¹⁰³ Ačkoliv dle informací výrobce by Triton XL-80N měl být vodorozpustný.
- ¹⁰⁴ Wolbers (pozn. 22.), s. 44–47.
- ¹⁰⁵ Wolbers (pozn. 22.), s. 98–102.
- ¹⁰⁶ Carretti, 2003 (pozn. 52.).
- ¹⁰⁷ Carretti, 2003 (pozn. 52.).
Carretti, 2005 (pozn. 52.).
- ¹⁰⁸ Wolbers (pozn. 22.), s. 74–76.
- ¹⁰⁹ Wolbers (pozn. 22.), s. 80–81.
- ¹¹⁰ Wolbers (pozn. 22.), s. 107–109.
- ¹¹¹ Zemánková (pozn. 4.), s. 22.
- ¹¹² *Merck-chemicals.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Brij 35 Detergent, 30% Aqueous Solution. Dostupné z WWW: <http://www.merck-chemicals.com/czech-republic/life-science-research/brij-35-detergent-30%25-aqueous-solution/EMD_BIO-203724/p_Ltab.s1L_.8AAAEWhmEfVhTm?PortalCatalogID=merck4biosciences>.
Wolbers (pozn. 22.), s. 153–154.
- ¹¹³ Wolbers (pozn. 22.), s. 67–70.
- ¹¹⁴ Zemánková (pozn. 4.), s. 22.
- ¹¹⁵ Wolbers (pozn. 22.), s. 49–50.
- ¹¹⁶ *Apps.webcreate.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Ethomen C 25. Dostupné z WWW: <http://apps.webcreate.com/ecom/catalog/product_specific.cfm?ClientID=15&ProductID=21196>
Surfactants.akzonobel.com [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Ethomen C/25. Dostupné z WWW: <<http://www.surfactants.akzonobel.com/pds/external/130.pdf>>.
<<http://www.surfactants.akzonobel.com/pds/external/130.pdf>>.
Wolbers (pozn. 22.), s. 164–165.
- ¹¹⁷ *Apps.webcreate.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Ethomen C 12. Dostupné z WWW: <http://apps.webcreate.com/ecom/catalog/product_specific.cfm?ClientID=15&ProductID=21199>

-
- Surfactants.akzonobel.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-08]. Ethomen C/12. Dostupné z WWW: <<http://www.surfactants.akzonobel.com/pds/external/40.pdf>>. <<http://www.surfactants.akzonobel.com/pds/external/706.pdf>>. Wolbers (pozn. 22.), s. 164–165.
- ¹¹⁸ *Chemiplast.hu* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16]. Cremophor a Grades. Dostupné z WWW: <<http://www.chemiplast.hu/specik/CREMOPHOR%20A%206.pdf>>. *Kremer-pigmente.de* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16]. Marlipal 1618/25. Dostupné z WWW: <<http://kremer-pigmente.de/shopint/PublishedFiles/78057e.pdf>>. *Sasolos.de* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16]. Sasol Olefins & Surfactants : Raw materials for cosmetics. Dostupné z WWW: <http://www.sasolos.com/products/pdf/raw_materialscosmetics.pdf>.
- ¹¹⁹ *Slovchema.sk* [online]. 2009 [cit. 2010-08-08]. Slovafoľ 909. Dostupné z WWW: <http://www.slovchema.sk/?str=produkty&produkt=slovafoľ_909-sk>. Zemánková (pozn. 4.), s. 22.
- ¹²⁰ *Conservation-by-design.com* [online]. 4/21/99 [cit. 2010-08-13] Synperonic A7. Dostupné z WWW: <http://www.conservation-by-design.co.uk/pdf/datasheets/Syperonic_A7_data_sheet.pdf>. TINKHAM, Rebecca; KERR, Nancy Effectiveness of soil removal by two new nonionic surfactants, Orvus WA Paste, and Sulfactant blends. In *The textile specialty Group Postprints : Papers delivered at the textile subgroup session*. Texas : American Institute for Conservation, 2001, s. 49.
- ¹²¹ *Conservation-by-design.com* [online]. 4/21/99 [cit. 2010-08-13] Synperonic N. Dostupné z WWW: <<http://www.conservation-by-design.co.uk/pdf/datasheets/Syperonic%20N%20Product%20Data%20Sheet.pdf>>. Wolbers (pozn. 22.), Substitution of less toxic materials for cleaning, s. 164.
- ¹²² Moravcová (pozn. 8.), s. 27–28. *Sigmaaldrich.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13] Triton X-100. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/t8532pis.P ar.0001.File.tmp/t8532pis.pdf>. Wolbers (pozn. 22.), s. 68–69, Substitution of less toxic materials for cleaning, s. 164.
- ¹²³ *Sigmaaldrich.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13] Triton XL-80N. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=XL80N%7CSIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC>. Wolbers (pozn. 22.), s. 69–71.
- ¹²⁴ Moravcová (pozn. 8.), s. 29–30. *Roche-applied-science.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13] Tween 20. Dostupné z WWW: <<http://www.roche-applied-science.com/pack-insert/1332465a.pdf>>. *Sigmaaldrich.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13] Tween 20. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=P1379|SIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPECi>.
- ¹²⁵ Moravcová (pozn. 8.), s. 30.

-
- Sigmaaldrich.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13] Tween 40. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=P1504%7CSIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC>.
- ¹²⁶ *Enaspol.cz* [online]. 2009 [cit. 2010-08-13] Abeson NA 30. Dostupné z WWW: <http://www.enaspol.cz/data/blob-rename/shop_products-application_pdf-20090701020153-4713-abeson-na-30.pdf/>.
Zemánková (pozn. 4.), s. 21.
- ¹²⁷ *Inolex.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-13]. Maypon 4C. Dostupné z WWW: <http://www.inolex.com/cosmetic_ingredients/conditioning_ingredients/maypon_4c>.
Southall (Pozn. 34.), Detergent solution, s.32–33.
- ¹²⁸ *Enaspol.cz* [online]. 2009 [cit. 2010-08-13] Spolapon AOS 146. Dostupné z WWW: <<http://www.enaspol.cz/produkty/spolapon-aos-146-1-33>>.
MÜLLEROVÁ, Martina; ŠVÁB, Marek; MOREIRA DOS SANTOS, Manuela. Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích. *Chemické listy*. 2007, 101, s. 509 - 514.
Zemánková (pozn. 4.), s. 22.
- ¹²⁹ Eipper (pozn. 1.).
Moravcová (pozn. 8.), s. 21–22.
Müllerová (pozn. 128.).
Sigmaaldrich.com [online]. 2010 [cit. 2010-08-16] Detergents Properties and Applications. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/15402/Detergent_Selection_Table.pdf>. Sodium didesyl sulfate. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=71727%7CFLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC>.
- ¹³⁰ Wolbers (pozn. 22.), s. 30.
- ¹³¹ *Pgpro.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16] Material Safety Data Sheet Orvus WA Paste. Dostupné z WWW: <http://www.pgpro.com/Portals/0/images/msds/OrvusWAPaste_MSDS_0606_eng.pdf>.
Tinkham (pozn. 120.), s. 49.
- ¹³² Zemánková (pozn. 4.), s. 22–23.
- ¹³³ Zemánková (pozn. 4.), s. 23.
- ¹³⁴ Kubička (pozn. 17.), Mýdlo marseillské, s. 179.
Marseille soap. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 9 February 2007, last modified on 10 April 2010 [cit. 2010-08-17]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Marseille_soap>.
- ¹³⁵ Wolbers (pozn. 22.), s. 39–50.
- ¹³⁶ Kubička (pozn. 17.), Ethanolaminy, s. 65.
- ¹³⁷ *Sigmaaldrich.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-16] Detergents Properties and Applications. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/15402/Detergent_Selection_Table.pdf>.
Wolbers (pozn. 22.), s. 29, s.50–52.