

VLIV ČIŠTĚNÍ KOVOVÝCH DOPLŇKŮ NA TEXTILIE

Autor: Bc. Jan Krejčí

Vedoucí: Ing. Markéta Škrdlantová, PhD.

Konzultant: Ing. Klára Drábková

ABSTRACT

This study discusses an influence of the metal cleaning by solution of EDTA-Na, solution of citric acid and solutions of formic acid with thiourea on cotton textile. The degree of cotton degradation caused by chemical treatment and artificial aging (UV aging, dry heat aging, wet heat aging) was studied. The properties of cotton were determined by means of viscosimetry, colorimetry and tensile strength was measured.

ABSTRAKT

Práce se zabývá vlivem čištění kovů na textilu roztoky Chelatonu III, kyseliny citronové a kyseliny mravenčí s thiomocovinou na bavlněný podklad. Zkoumá míru poškození bavlny měřením barevných změn, měřením pevnosti a viskozimetrickým stanovením průměrného polymeračního stupně celulosy s ohledem na druh ošetření a druh umělého stárnutí (UV stárnutí, suché tepelné stárnutí, vlhké tepelné stárnutí).

ÚVOD

V konzervátorské praxi se často setkáváme s materiálovou kombinací kovu a textilu. Jedná se buď o konstrukční prvky (kostice, rámy), funkční prvky (přezky, knoflíky) nebo především ozdobné prvky (dracouny, bulióny, atd.). Jejich konzervování musí být prováděno vždy šetrně s ohledem na citlivost textilního podkladu.

Práce se zabývá tím, jaký vliv na bavlněné textilie má použití vybraných prostředků pro čištění kovových doplňků. Byl zjišťován vliv vodného roztoku Chelatonu III, vodného roztoku kyseliny mravenčí s thiomocovinou, vodného roztoku kyseliny citronové a isopropanolového roztoku kyseliny mravenčí s thiomocovinou.

Aby byl zjištěn vliv výše uvedených látek na bavlněné textilie při různých podmínkách uložení, byly vzorky uměle stárnuty. Pro každý druh ošetření (včetně neošetřených standardů) byly použity tři druhy umělého stárnutí (UV stárnutí, suché tepelné stárnutí, vlhké tepelné stárnutí)

Byla sledována možnost úplného vymytí použitých konzervačních prostředků destilovanou vodou a jeho vliv na degradaci bavlny při umělém stárnutí.

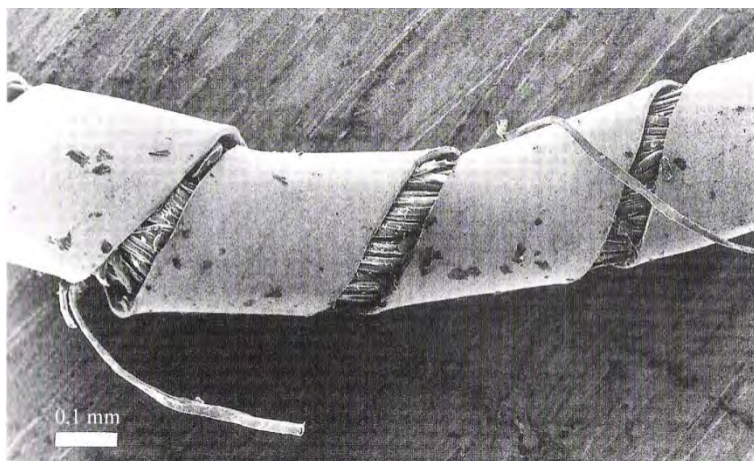
TEORETICKÁ ČÁST

Kovové doplňky spojené s textiliemi

Na konci prvního tisíciletí byly tkaniny poprvé protkávány drahým kovem, především zlatými plíšky a stříbrnými drátky. Ale protože zlato je poměrně měkké, vytkané motivy byly většinou v porovnání s plochou tkaniny velice malé. Zlatem se textilie protkávaly pouze ve středověku, ale stříbro bylo používáno ještě několik století poté. [1]

Na začátku druhého tisíciletí se v Evropě poprvé objevila tzv. *kyperská nit* - drahý kov (zlato, stříbro) na organickém nosiči, kterým bylo většinou na tenké proužky nastříhané zvířecí střívko, kůže, pergamen i papír. Kov byl na membránu aplikován ve formě plátků, popř. prachu, s užitím gum, želatiny, klihu nebo vaječného bílku. [1]

Pokud je tenký plíšek zlata, stříbra, popř. jiného kovu nastříhán na velmi úzké proužky (tzv. lamely), kterými je obtáčena jemná textilní nit (tzv. duše), výslednou nit nazýváme dracoun (Obrázek 1). [1]



Obrázek 1: snímek kovového vlákna ze střípce ze SEM [2]

Duši mohou tvořit buď vlákna živočišného původu (hedvábí, vlna) nebo rostlinného původu (len, konopí, bavlna). [2]

Čištění kovových doplňků na textilu

Kovová součást bývá demontovatelná jen zřídka, proto musí být většinou zvolena metoda vhodná pro oba materiály. Vždy musí být zvýhodněn citlivější materiál (tedy textil), protože při příliš drastickém odstranění korozních produktů kovu by mohlo dojít k jeho poškození. Je tedy vždy nutné znát složení kovových i textilních částí, aby byl zvolen nejvhodnější postup.

Často je povrch kovu chráněn povrchovou úpravou, přesto, jsou-li příznivé podmínky, mohou vznikat na povrchu mědi charakteristické korozní produkty - oxidy mědi, černý sulfid měďnatý a zelené formy zásaditých síranů a uhličitánů mědi. Korozní produkty mědi se dobře rozpouští v roztoku disodné soli kyseliny ethylen-1,2-diamintetraoctové, tzv. Chelatonu III (v anglické literatuře označován jako EDTA-Na). Dále je možné je odstranit v silně kyselém prostředí kyseliny citronové. Běžně se používají i méně koncentrované roztoky organických kyselin (mravenčí, šťavelová). [1] Roztoky silných

anorganických kyselin (sírová, fosforečná) s přídavkem peroxidu vodíku používané k čištění mědi na povrchu dracounů nemohou být použity vzhledem k citlivosti textilního materiálu.

Nejčastějšími korozními produkty na povrchu stříbra jsou jeho oxidy, sulfidy, chloridy, popř. bromidy. Sulfid stříbrný je jedním z nejstabilnějších korozních produktů a důsledkem jeho vytvoření, je zmatnění, zašednutí až zčernání kovu. K chemickému odstranění korozních produktů stříbra se používají roztoky organických kyselin do 5 % (mravenčí, citronová) s přídavkem thiomocoviny, případně roztok Chelatonu III. Vzhledem k tomu, že většinou se nejedná o čisté stříbro, ale o slitinu stříbra s mědí, vyskytují se zde také korozní produkty mědi.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Předúprava pláten

Odstranění případných nečistot a předchozích degradačních produktů bylo provedeno zpracováním bavlněného plátna v 0,5% (hm.) roztoku NaOH. Poměr vyvářecí lázně byl 1:15 (tj. na 1 g vzduchosuchého plátna 15 ml roztoku NaOH).

Plátno bylo vloženo do studeného roztoku NaOH a během 30 minut bylo za občasného převracení a míchání přivedeno k varu. Poté byla lázeň odstavena a ponechána 5 minut odstát. Následně bylo plátno vyjmuté z lázně a mácháno v čisté vodě, několik závěrečných proplachů bylo provedeno v destilované vodě, a to až do vymizení alkalické reakce (změřeno univerzálními indikátorovými papírkami). Plátna byla volně sušena na vzduchu.

Ošetření vzorků

Byly vytvořeny vzorky neošetřené, ošetřené a ošetřené vyprané, které byly po ošetření příslušným roztokem vyprány 10x v destilované vodě.

Byly použity následující roztoky:

- 5% vodný roztok Chelatonu III [1]
- roztok 3 % kyseliny mravenčí a 2 % thiomocoviny v isopropanolu [1]
- 5% vodný roztok kyseliny citronové [1]
- roztok 3 % kyseliny mravenčí a 2 % thiomocoviny ve vodě [1]

Vzorky byly uměle stárnuty. Byly vytvořeny sady vzorků pro následující tři typy umělého stárnutí:

- UV stárnutí (70° C, 1 W.m⁻², 10 dní)
- suché tepelné stárnutí (90° C, 21 dní)
- vlhké tepelné stárnutí (90° C, 80% RV, 21 dní)

Stanovení sušiny

Byly připraveny dva vzorky (neošetřené, nezestárnuté) o hmotnosti cca 0,4 g. Tyto vzorky byly vysušeny v sušárně při 110 °C do konstantní hmotnosti a podle následujícího vztahu (rovnice 1) byla vypočtena sušina, která byla použita při výpočtu koncentrace jednotlivých vzorků pro viskozimetrické stanovení PPS celulosy:

$$S = \frac{m_s}{m} \quad (1)$$

m_s hmotnost vysušeného materiálu [g]

m hmotnost materiálu před vysušením [g]

Změna barevnosti

Byla zjišťována změna barevnosti bavlněných vláken s ohledem na druh ošetření a druh stárnutí. Barevnost byla měřena spektrofotometrem Datacolor Mercury 2000, a to v barevném systému CIELab (D65 Deg 10). Barevnost je v tomto systému určena třemi kartézskými souřadnicemi, které charakterizují umístění barvy v barevném prostoru. Souřadnice L^* : 100 - bílá, 0 - černá; souřadnice a^* : záporná - zelená, kladná - červená; souřadnice b^* : záporná - modrá, kladná - žlutá.

Barevnost byla měřena na čtyřech místech každého vzorku, výsledkem je aritmetický průměr těchto 4 měření. Změna barevnosti byla vypočtena podle vztahu 2:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2} \quad (2)$$

ΔE změna barevnosti

L_0^*, a_0^*, b_0^* parametry barevnosti před stárnutím

L_1^*, a_1^*, b_1^* parametry barevnosti po stárnutí

Tabulka 1: Úroveň poškození podle ΔE . [3]

Změna ΔE	Poškození
do 0,2	zanedbatelné
0,2 - 0,5	velmi malé
0,5 - 1,5	malé
1,5 - 3,0	významné
3,0 - 6,0	velmi významné
6,0 - 12,0	silné
> 12,0	velmi silné

Měření pevnosti v tahu

Pevnost vzorků v tahu byla měřena na jednotlivých nitích, výsledkem je aritmetický průměr 10 měření. Pevnost [N.tex⁻¹] byla vypočtena z maximálního zatížení jednotlivé niti vztaženého k jemnosti

nití [$\text{tex}=\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$]. Jemnost nití byla vypočtena jako poměr z průměrů délek a hmotností tří náhodně vybraných nití.

Pevnost nití byla měřena na přístroji INSTRON 3365 a výsledky zpracovány programem Instron Bluehill. Parametry měření: posun čelistí $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, upínací délka 8 cm.

Viskozimetrické stanovení průměrného polymeračního stupně celulosy

Průměrný polymerační stupeň (PPS) celulosy byl stanoven viskozimetricky dle normy ČSN 800811. Pro stanovení průměrného polymeračního stupně celulosy bylo jako rozpouštědlo použito tzv. EWN (železito-sodný komplex kyseliny vinné, v anglické literatuře označení FeTNa), protože patří mezi rozpouštědla, která způsobují jen minimální poškození celulosy.

Bavlna je podle normy považována za stoprocentní celulosu, případná izolace čisté celulosy by způsobila poškození řetězců, a tudíž i snížení polymeračního stupně. [4]

Do PE baněk bylo vždy odváženo přibližně 0,02 g (s přesností na 4 desetinná místa) vzorku (pro každý druh ošetření a každý druh stárnutí) a zalito 20 ml železito-sodného komplexu kyseliny vinné, který byl připraven podle normy [4]. Pak byly PE baňky i s roztokem umístěny do lednice (cca $6\text{ }^{\circ}\text{C}$) a tam ponechány až do úplného rozpuštění. Rozpuštění bylo podpořeno opakovaným protřepáváním vzorků.

Po úplném rozpuštění vzorků byla měřena jejich viskozita pomocí Ubbelohdeho viskozimetru. Měření probíhalo při teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z průměru (tří) průtokových časů jednotlivých vzorků byla nejprve vypočtena specifická viskozita podle vztahu 3, poté limitní viskozitní číslo podle vztahu 4 a nakonec i průměrný polymerační stupeň celulosy podle vztahu 5 [4]:

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (3)$$

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{sp}}{0,1\cdot c}}{1+0,3\cdot\eta_{sp}} \quad (4)$$

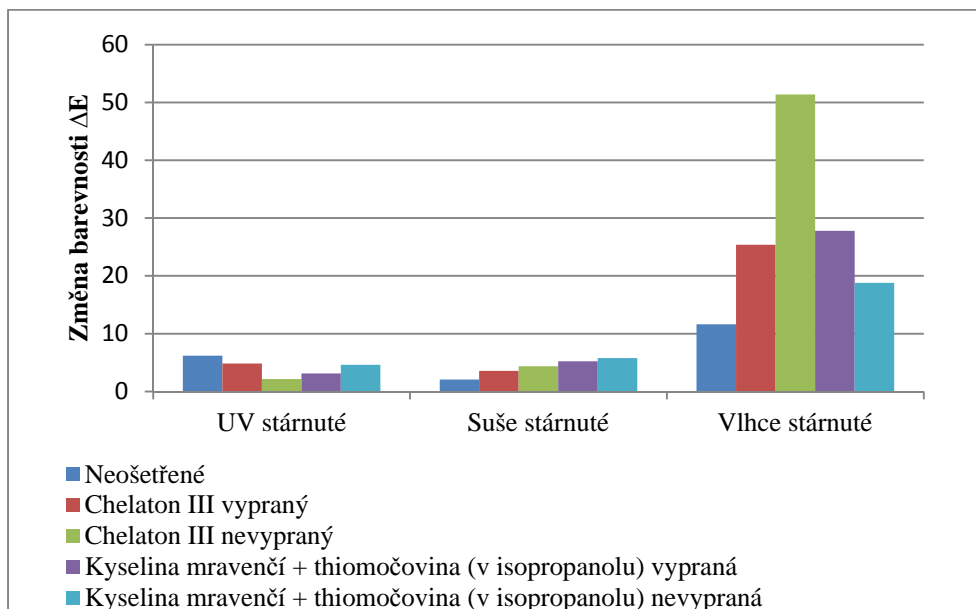
$$PPS = 152 \cdot [\eta] \quad (5)$$

η_{sp}	specifická viskozita [1]
t_0	průtokový čas čistého rozpouštědla [s]
t	průtokový čas roztoku [s]
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo [$\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$]
c	koncentrace roztoku vypočtená z navážky a sušiny [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
PPS	průměrný polymerační stupeň celulosy [I]

VÝSLEDKY A DISKUZE

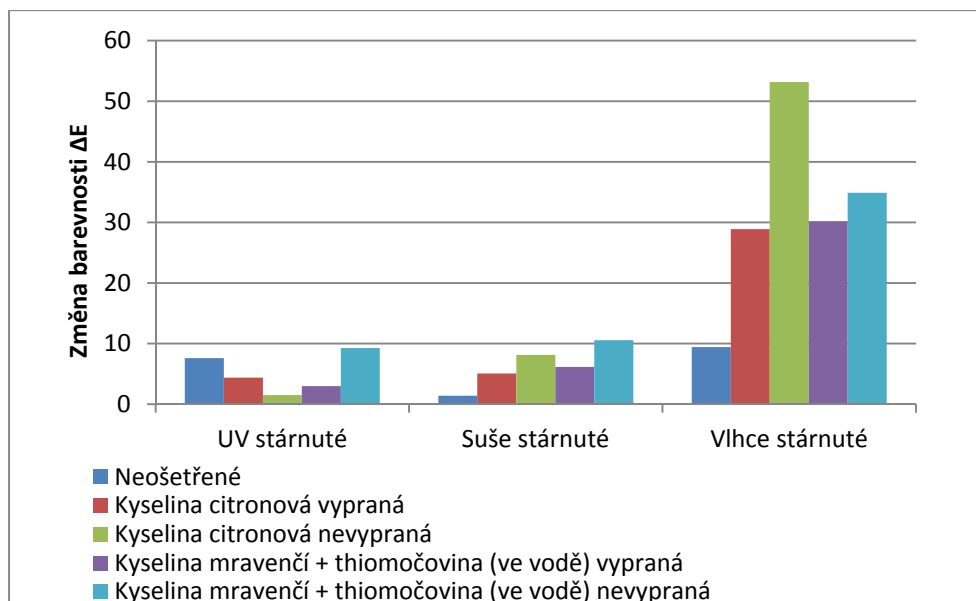
Změna barevnosti

Z hlediska barevnosti se jako nejvíce poškozující projevilo vlhké stárnutí. Patrný je nárůst ΔE u vzorků podrobených stárnutí vlhkým teplem a to především vzorků ošetřených Chelatonem bez vyprání (Graf 1).



Graf 1: Změna parametru ΔE v důsledku stárnutí a druhu ošetření (Chelaton III, kyselina mravenčí s thiomočovinou v isopropanolu).

V druhé sadě vzorků největší změnu barevnosti také vykazují vlhké stárnuté vzorky. Nejvíce se parametr ΔE změnil u vzorků ošetřených kyselinou citronovou bez následného vyprání (Graf 2).



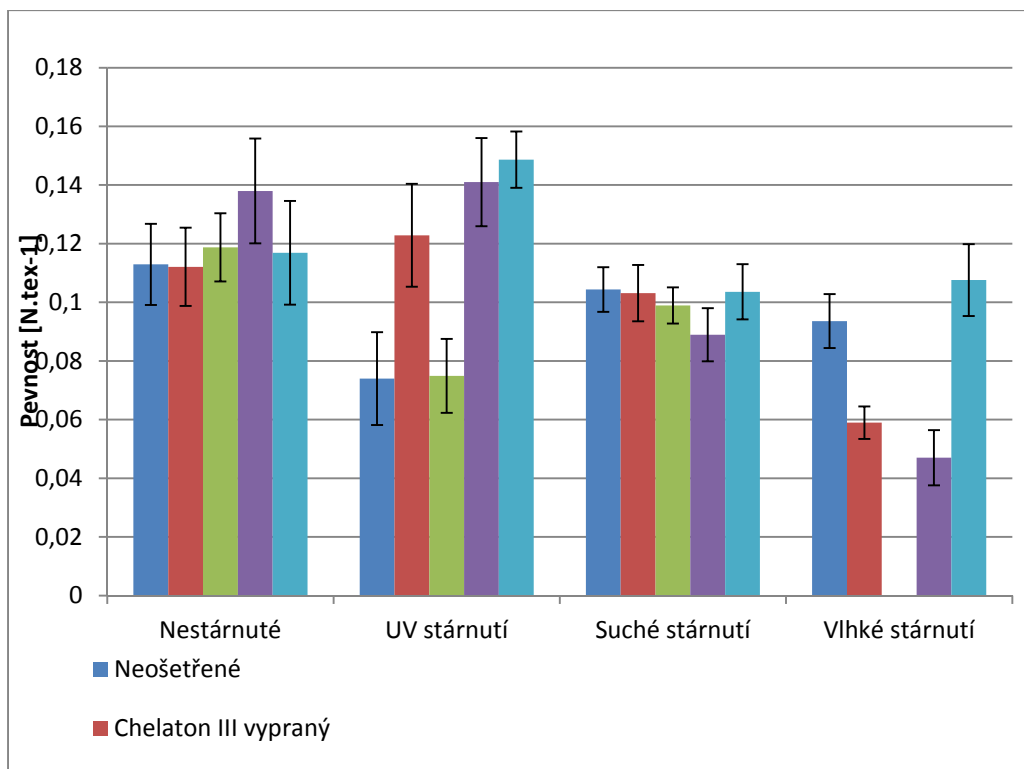
Graf 2: Změna parametru ΔE v důsledku stárnutí a druhu ošetření (kyselina citronová, kyselina mravenčí s thiomocovinou ve vodě).

Při UV stárnutí vzorky blednou (navýšení parametru L^*), zatímco vlhké tepelné stárnutí způsobuje naopak tmavnutí (pokles L^*).

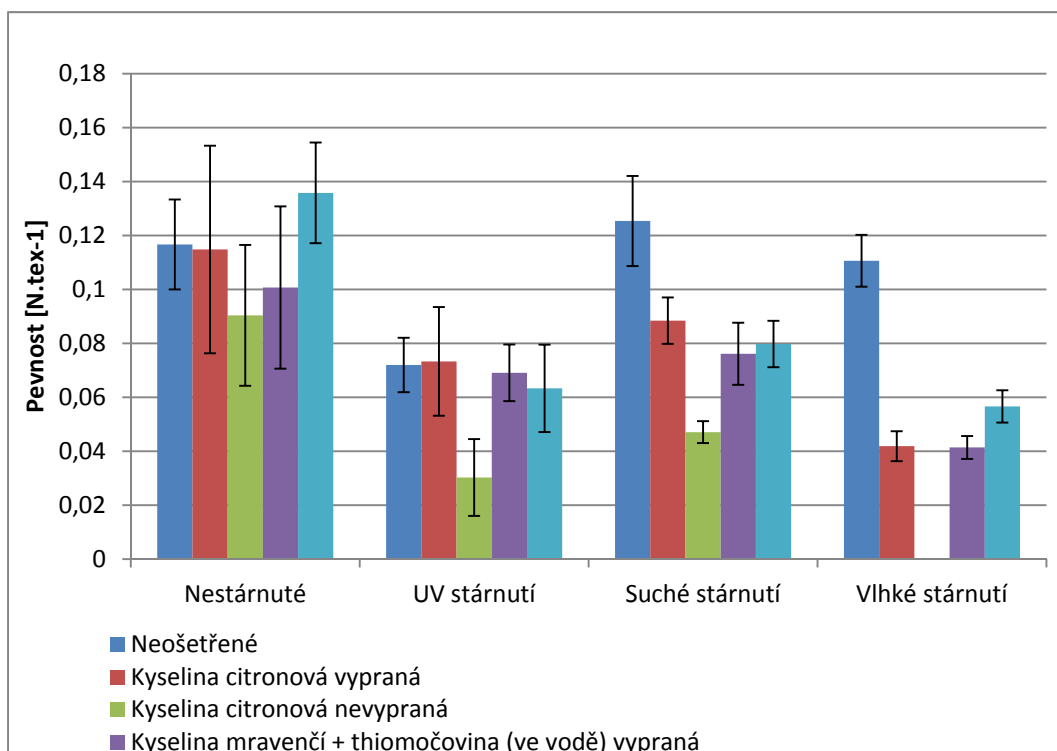
Měření pevnosti v tahu

K poklesu pevnosti dochází především v případě vlhkého stárnutí (Graf 3,4), protože na rozdíl od suchého stárnutí zde dochází k hydrolytickému štěpení celulosy. Nárůst pevnosti v případě některých UV stárnutých vzorků je možné vysvětlit chybným výběrem nití z jednotlivých vzorků. Pravděpodobně došlo k odebrání nití z části vzorku, která nebyla ozářena díky špatnému uchycení v komoře. Proto v tomto případě nedošlo k poklesu pevnosti.

U vzorků ošetřených Chelatonem III (Graf 3) nebo kyselinou citronovou (Graf 4), nevyprané a zestárnuté vlhkým stárnutím nebyla pevnost měřena, protože kvůli značné degradaci vzorků nebylo možné vytáhnout jednotlivá vlákna.



Graf 3: Pevnost v tahu vzorků (Chelaton III, kyselina mravenčí s thiomocovinou v isopropanolu).



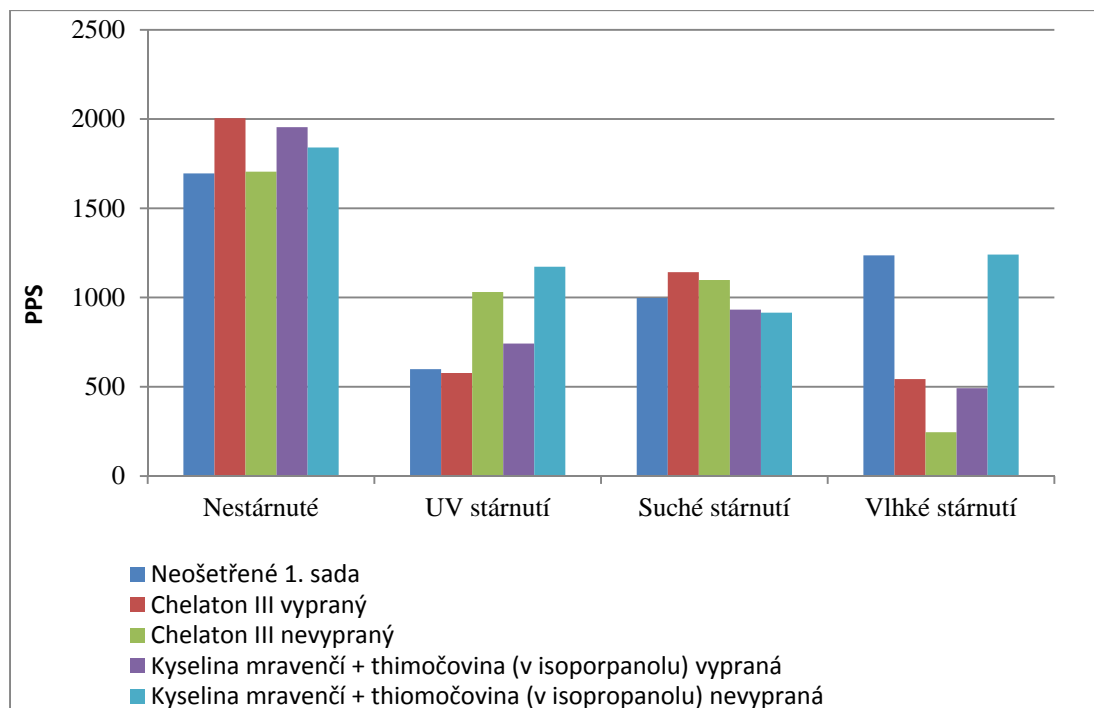
Graf 4: Pevnost v tahu vzorků (kyselina citronová, kyselina mravenčí s thiomocovinou ve vodě).

Viskozimetrické stanovení průměrného polymeračního stupně celulosy

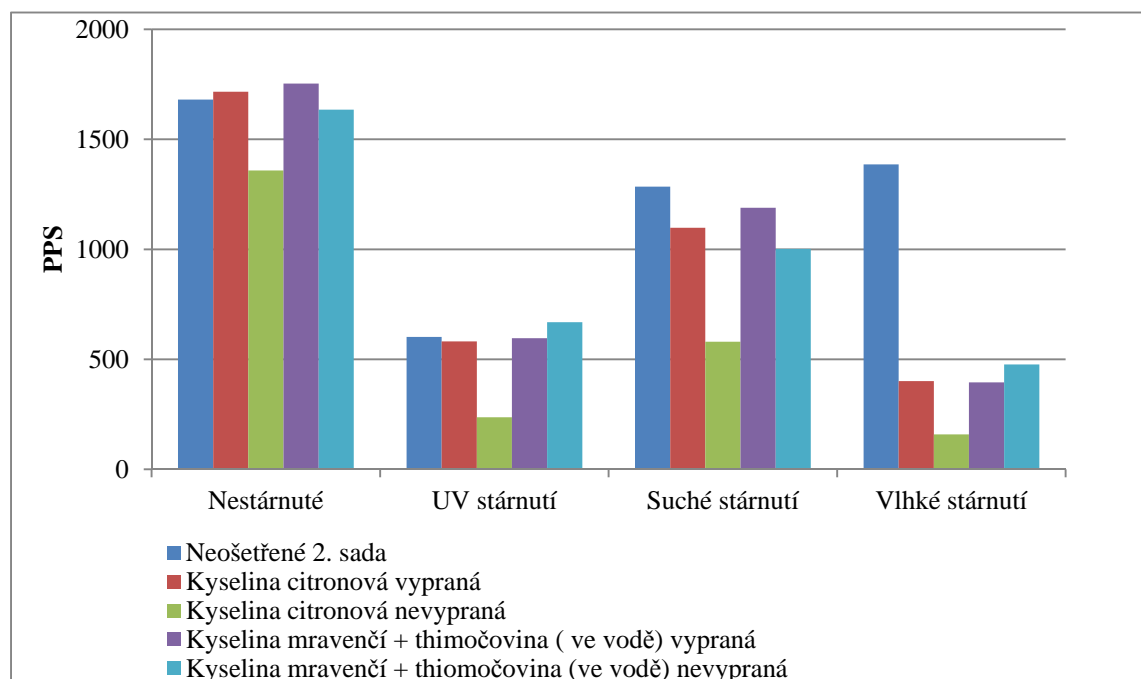
Po UV stárnutí překvapivě vzorky nevypraného Chelatonu III vykazují výrazně vyšší PPS než vzorky ošetřené stejným způsobem, ale vyprané (Graf 5). To lze opět vysvětlit odběrem nedostatečně reprezentativní části zestárnutých vzorků pro viskozimetrické stanovení PPS, protože UV stárnutí se na vzorcích projevilo nerovnoměrně.

U vzorků zestárnutých suchým stárnutím nebyly zaznamenány významné rozdíly změn PPS v závislosti na druhu ošetření. To znamená, že Chelaton III se projevil v tomto případě podobně destruktivní jako thiomocovina s kyselinou mravenčí. Výjimku tvoří vzorky ošetřené kyselinou citronovou bez vyprání, u nichž se PPS celulosy po suchém stárnutí výrazně snížil (Graf 6).

Vyšší naměřený průměrný polymerační stupeň u nevypraných vzorků kyseliny mravenčí s thiomocovinou oproti vzorkům vypraným koresponduje s výsledky ostatních metod, např. měření pevnosti v tahu. Možným vysvětlením může být, že dochází k síťování celulosy a tím zvýšení PPS a pevnosti.



Graf 5: Průměrný polymerační stupeň celulosy (ošetření Chelatonem III a kyselinou mravenčí s thimočovinou v isopropanolu)



Graf 6: Průměrný polymerační stupeň celulosy (ošetření kyselinou citronovou a kyselinou mravenčí s thimočovinou ve vodě)

ZÁVĚR

Ze zkoumaných roztoků se jako nejvíce destruktivní pro jeví bavlnu 5% vodný roztok Chelatonu III a 5% vodný roztok kyseliny citronové. V případě použití těchto roztoků pro odstranění korozních produktů na kovech spojených s bavlněnými textiliemi se ukazuje, že jejich vyprání po ošetření výrazně snižuje poškození bavlny během stárnutí.

Naopak v případě použití roztoku 3 % kyseliny mravenčí a 2 % thiomočoviny v isopropanolu, popř. roztoku 3 % kyseliny mravenčí a 2 % thiomočoviny ve vodě, se neprojevil kladný vliv vyprání na poškození bavlny během stárnutí. Důvodem může být interakce celulosy s použitými roztoky a její následné zesíťování, které by mohlo vést ke zvýšení pevnosti a průměrného polymeračního stupně.

Z hlediska barevnosti bylo potvrzeno, že UV stárnutí obecně způsobuje zesvětlení bavlny. Naopak suché a vlhké tepelné stárnutí způsobuje její tmavnutí.

Lze tedy říci, že chemické čištění dracounů, popř. dalších objektů kde se setkáváme zároveň s kovy a textilními vlákny, není příliš vhodné. Přistupovat by se k němu mělo pouze v případech, kde není možné použít jiné postupy. Zároveň je v těchto odůvodněných případech nutné zvolit vždy takový postup chemického čištění, který zvýhodňuje citlivější materiál, kterým je v tomto případě textilní vlákno.

Literatura

[1] Společnost pro technologie ochrany památek: *Restaurování textilií*. Sborník konference STOP, Praha, s. 12, 2004.

[2] **Tímár-Balázs Á., Eastop D.:** *Chemical Principles of Textile Conservation*, Butterworth-Heinemann, 1999.

[3] **Vávrová, P.:** *Využití perlové celulózy při čištění papíru*, VŠCHT Praha, Praha, 2009.

[4] norma ČSN 80 0811 - *Stanovení vnitřní viskozity a průměrného polymeračního stupně celulosy v EWN*, Praha: Český normalizační institut, 1994.