

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA RESTAUROVÁNÍ**

**MOŽNOST ČIŠTĚNÍ POVRCHU NÁSTĚNNÝCH MALEB
POMOCÍ IONTOMĚNIČŮ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Sean Boursová

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Renata Vyskočilová

2006

zadání

Prohlašuji:

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, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o 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 Univerzity Pardubice (pobočka FR Litomyšl).

V Litomyšli dne.....

Sean Boursová

Obsah

I. Úvod	7
II. Teoretická část	8
1. Obecné poznatky o iontoměničích.....	8
1.1. Historie iontoměničů.....	8
1.2. Použití iontoměničů v současnosti.....	8
2. Základní charakteristika a funkce iontoměničů.....	9
2.1. Přírodní iontoměniče.....	9
2.2. Syntetické iontoměniče.....	10
2.2.1. Skelet.....	11
3. Vlastnosti a rozdělení iontoměničů.....	12
3.1. Rozdělení podle výměny iontů.....	13
3.2. Dělení podle kyselosti a zásaditosti iontoměničů.....	13
3.3. Velikost částic iontoměničů.....	15
1. Regenerace iontoměničů.....	16
2. Oblasti aplikace iontoměničů v restaurování nástěnných maleb.....	16
5.1 Čištění	18
5.1.1. Odstranění vápenných zákalů	19
5.1.2. Odstranění organických nečistot a pojiv.....	19
5.2. Odsolování.....	20
5.2.1. Odstranění síranu vápenatého.....	20
5.2.2. Ostatní vodorozpustné soli.....	23
6. Možné problémy při užití iontoměničů.....	23
6.1. Zavlhčování.....	23
6.2. Možné reakce s čištěným povrchem.....	24
6.3. Pigmenty citlivé na alkalitu a kyselost.....	25
7. Použití iontoměničů v restaurování nástěnných maleb.....	28
III. Praktická část	29
8. Použité materiály.....	29
9. Příprava xperimentu.....	30
9.1. Příprava zkušebních podkladů.....	30
9.1.1. Příprava vzorků na sklíčkách.....	30
9.1.2. Příprava vzorků omítek.....	31
9.1.3. Příprava malby fresco.....	32

9.1.4. Příprava malby secco.....	32
9.1.5. Imitace sekundárních vrstev - příprava substrátů.....	33
9.2. Výběr iontoměničů a jejich vlastnosti.....	35
9.2.1. Stanovení pH suspenzí iontoměničů.....	36
9.2.2. Stanovení granulometrie.....	36
9.2.3. Elektronová mikroskopie.....	37
10. Výsledky a diskuse.....	38
10.1. Vlastnosti vybraných iontoměničů.....	38
10.1.1. Granulometrie použitých iontoměničů.....	39
10.1.2. Optická elektronová mikroskopie.....	42
10.2. Příprava hustých suspenzí a aplikace iontoměničů.....	44
10.3. Aplikace iontoměničů na vzorky skel.....	44
10.4. Aplikace iontoměničů na omítkách s fresco a secco malbou.....	50
11. Praktické odzkoušení iontoměničů.....	60
12. Závěr.....	63
13. Poznámky.....	66
14. Literatura.....	68
15. Prameny.....	70
16. Textová příloha.....	71
16.1. Iontoměniče.....	71
16.2. Dodavatelé iontoměničů – Česká republika.....	78
16.3. Dodavatelé iontoměničů – Světový trh.....	79
Údaje pro knihovnickou databázi.....	80

Počet stran textu: 65

Počet stran textových příloh: 6

Počet fotografií: 26

I. Úvod

Ačkoliv byly iontoměniče pro restaurování objeveny již před 30 lety, zdá se, že jen malá část restaurátorů jejich výjimečné vlastnosti a účinky zná a využívá. Některé poznatky o chemismu a použití iontoměničů pro restaurátorské účely již byly publikovány, avšak tato literatura je zřídka dostupná pro většinu restaurátorů. Publikované výzkumy se ve většině případů zabývají aplikací a účinkem iontoměničů při čištění a odsolování kamene. Avšak tyto zmíněné korozní fenomény se taktéž vyskytují u nástěnných maleb. Navíc se zde však nabízí další možnosti aplikace iontoměničů pro citlivé snímáním přemaleb a nepůvodních fixází.

Díky specifické účinnosti iontoměničů je však jejich aplikace poměrně náročná a je potřeba znát podrobný mechanismus jejich působení. Taktéž jejich účinnost má v porovnání s ostatními čistícími metodami svoje limity a negativa.

V této práci bude poskytnut přehled možností použití iontoměničů pro účely restaurování nástěnných maleb. Vedle podrobného popisu vlastností, funkce a možností iontoměničů budou vysvětleny základní nedostatky jejich použití a jejich účinnost bude porovnána s ostatními běžně užívanými metodami v restaurování (čištění, odsolování). Pro orientaci restaurátorů nástěnných maleb bude poskytnut základní přehled dostupných typů iontoměničů na tuzemském i světovém trhu. Vybrané typy byly v rámci bakalářské práce odzkoušeny přímo při restaurování nástěnných maleb.

II. Teoretická část

1. Obecné poznatky o iontoměničích

1.1. Historie iontoměničů¹

Co jsou to iontoměniče? Jejich název může pro někoho znít velmi laboratorně a chemicky a přitom možná ani netuší, že napomáhají v každodenních činnostech v domácnosti. K samotnému objevení těchto materiálů neproběhlo ve výzkumném prostředí. Vše začalo roku 1850, kdy si farmář Sir Harry S. M. Thompson a chemik John T. Way poprvé všimli výměny iontů při hnojení a vypožorovali, že vápník z půdy se zaměňuje za amoniak v hnojivu. Přesná reakce byla pak popsána švédským chemikem Svante Arrheniem. Roku 1905 byl tento chemický fenomén poprvé použit k změkčování vody. Na počátku byly k dostání pouze přírodní iontoměniče a to jíly schopné iontové výměny a minerály zvané zeolity. Zlom nastal v Anglii roku 1935, kdy chemici B. A. Adams a E. L. Holme objevili, že drcené dlouhohrající zvukové nosiče „LP desky“ z fenolového materiálu vykazují chování iontoměničů. Téhož roku pak připravili syntetické organické iontoměniče, které byly o čtyři roky později poprvé použity ve Švédsku.

Podobné syntetické polymerické iontoměniče byly vyrobeny i ve Spojených Státech Amerických, kde byly po dlouhou dobu zkoušeny (během druhé světové války i v přípravách pro atomovou bombu) a jejich vynález byl až do roku 1947 přísně utajován.²

1.2. Použití iontoměničů v současnosti

V posledních desetiletích se použití těchto materiálů rozšířilo do nejrůznějších oblastí technologií a průmyslu. Kromě změkčování vody nebo úpravy jiných látek (odstraňování nitrátů, sulfátů), kdy se odstraňují nežádoucí ionty, jsou běžně používány v potravinářství (např. v čistících procesech, odstranění

hořkosti nebo kyselosti šťáv, při odbarvování), v petrochemii při výrobě plastů, v metalurgii a hornictví pro získání uranu, zlata, niklu a dalších kovů. Důležité využití nacházejí iontoměniče také ve farmakologii při zpracování antibiotik, vitamínů a dalších přípravků. Iontoměniče pomáhají i v ochraně životního prostředí, kde mohou například odstranit menší množství toxických látek v odpadech, (těžké kovy, chloridy, fenoly a další aromatické složky) a v jaderném průmyslu, kde je jejich použití zatím jedinou možností jak „zkonzentrovat“ stopy radioaktivního odpadu do malého objemu pro jeho jednodušší likvidaci.³

K restaurátorským účelům se vlastnosti iontoměničů začaly využívat od roku 1979 a v oblasti restaurování nástěnných maleb byly vyzkoušeny roku 1987 při rozsáhlém a náročném projektu restaurování Kaple Brancacciů v Sta. Maria del Carmine ve Florencii.⁴

2. Základní charakteristika a funkce iontoměničů

Všeobecně jsou iontoměniče přírodní nebo syntetické látky schopné vyměňovat ionty. Jejich základní vlastnosti a rozdíly si přiblížíme v následujících kapitolách.

2.1. Přírodní iontoměniče

První skupinou látek, které se vyznačují velkou iontovou aktivitou jsou jíly. Jedná se o hydratované hlinito-křemičitany alkalických kovů (Na, K), popř. alkalických zemin, které se vyznačují vrstevnatou strukturou. Jejich iontová aktivita spočívá ve výměně na minerální strukturu slabě vázaných kationů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Jejich iontové aktivity se běžně užívá v různých technologických procesech, např. při čištění vody, popř. se jíly užívají jako sorpční materiál do podloží, pro izolace, atd. V restaurování

se jejich výměnné aktivity s úspěchem užívá při odsolování kamenných objektů, omítek a zdí.

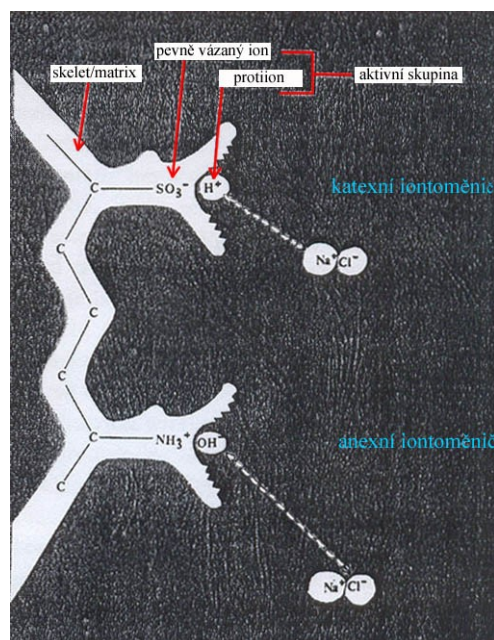
Další skupinou přírodních iontoměníčů jsou zeolity, které bychom mohli nazvat „předchůdci“ dnešních syntetických iontoměníčů. Jedná se o přírodní minerály vznikající reakcí vulkanických kamenů, popele a zásadité spodní vody. Jsou to v podstatě hydratované hlinito-křemičité minerály s pórovitou strukturou, schopné udržet různé kladné ionty, např. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , a jiné.⁵ Tyto kladné ionty jsou slabě vázané ve struktuře minerálů a kdykoliv se ve vodném prostředí vymění za jiné. Díky popsaným schopnostem se zeolity užívají v katalytických procesech při syntézách, popř. jiných chemických reakcích.

I přes tyto své schopnosti nejsou v průmyslu hojně používány, jelikož obsahují „nečistoty“, tedy jiné minerály, kovy, křemen nebo jiné zeolity.⁶ Z podobných důvodů se ani zeolity nebo jíly nepoužívají jako iontoměníče v oblasti restaurování, protože se při restaurování zpravidla vyžaduje vysoce selektivní výměna, tzn. iontoměníč musí vyměňovat pouze určitý ion nebo skupinu ionů. Tento požadavek dokonale splňují syntetické iontoměníče.

2.2. Syntetické iontoměníče

Syntetické iontoměníče jsou syntetické pryskyřice, které mají díky přítomnosti charakteristických chemických skupin schopnost iontové výměny. Systém iontoměníčů se skládá ze základní struktury, tzv. matrix nebo-li skeletu a aktivních skupin, které se podílejí na iontové výměně (obr. 1). Aktivní skupina se navíc skládá z pevně vázaného iontu (funkční skupina), který je vázán na polymerní skelet a protiionu, který se při iontové výměně pohybuje. Protiionem může být kation nebo anion, náboj ionu rozhoduje o mechanismu následné iontové výměně se substrátem. Jak je zřejmé z obrázku 1, bude kation vázaný iontoměníčem vyměňovat kation ze substrátu. Stejně tak bude fungovat výměna anionů. Pevně vázaný ion je na základním skeletu vázán

kovalentními vazbami, zatímco protiion vazbami iontovými, které velmi dobře disociují ve vodě.⁷



Obr. 1: struktura a funkce iontoměniče

2.2.1. Skelet

Z materiálového hlediska tvoří skelet iontoměniče zesíťovaná polymerní pryskyřice. Z chemického hlediska se jedná o syntetický polymer nejčastěji na bázi styrenu nebo akrylátů, popř. jejich kopolymerů; nejčastěji tvoří iontoměniče polymery na bázi polystyrenu, polyakrylátů a polymetakrylátů s obsahem síťovacích sloučenin, nejčastěji na bázi divinylbenzenu (DVB).⁸ Jedná se o polymery, které se jsou rozpustné ve většině organických rozpouštědel, ale ve vodě pouze mírně bobtnají a nerozpouští se. Vyznačují se výbornou mechanickou, chemickou a ve většině případů také tepelnou odolností.

Pro použití se dodávají ve tvaru malých kuliček (1 mm a menší), přičemž v závislosti na velikosti pórů polymeru jsou iontoměniče dodávány ve dvou

různých formách – gelové nebo makroporézní. Velikost pórů ve struktuře pryskyřice je ovlivněna množstvím síťovacího činidla (DVB), přičemž vyšší množství síťovacího činidla má za následek vznik menších pórů (vzniká tzv. gelový typ). Na rozdíl od makroporézního typu, který se vyznačuje hrubší velikostí pórů. Makroporézní typ vzniká při síťování polymerů s vysokým obsahem síťovacího činidla, které překračuje koncentraci 20 %. Při takové polymerizaci dochází ke vzniku nehomogenní struktury polymeru a vzniku tzv. makropórů, které vznikají propojením velkých pórů.⁹

Gelová struktura („gel“) je tvořena homogenně zesíťovaným polymerem s velikostí pórů cca 2 - 5 nm. Výměnná místa jsou rovnoměrně rozmístěná po celém povrchu částice a díky tomu je částice přístupnější iontové výměně a tak má oproti makroporéznímu typu větší výměnnou kapacitu.

Makroporézní (*makroretikulární* nebo „fixed-pore“) typ má strukturu podobnou mycí houbě. Vyznačuje se hrubší velikostí pórů o rozměrech 20 – 50 nm, póry jsou propojené a k výměně dochází i uvnitř struktury. Díky menšímu měrnému povrchu a nehomogenní struktuře se tento typ vyznačuje menší výměnnou kapacitou.¹⁰

3. Vlastnosti a rozdělení iontoměníčů

Ze základní charakteristiky víme, že iontoměníč je tvořen skeletem s pevně vázanými iony a volně vázanými protiiony. Volně vázané protiiony se aktivně podílejí na iontové výměně. Podle toho jaký má protiion náboj se iontoměníče dělí na katexní nebo anexní, přičemž jejich síla a účinek závisí na druhu funkční skupiny, velikosti částic a porozitě. Jmenované vlastnosti jsou důležité pro výběr správného iontoměníče k určitému úkonu při restaurování.

3.1. Rozdělení podle výměny iontů¹¹

Iontoměniče můžeme všeobecně rozdělit do dvou kategorií – katexy a anexy. Třetí skupina, tzv. mix-bedy, nepředstavuje specifickou skupinu, jedná se o směsi katexních a anexních typů v přesně daném poměru.

- A) Kationaktivní iontoměniče – látky které dokáží odštěpit H^+ a z okolního prostředí přijmout jiný kation (Kat^+). Jejich chování (obdobné kyselinám) lze popsat podle následujícího schématu:



- B) Anionaktivní iontoměniče – látky, které dokáží odštěpit OH^- a z okolního prostředí přijmout jiný anion (An^-). Jejich chování (obdobné zásadám) lze popsat podle následujícího schématu:



- C) Mixbedy – jedná se o směs kationaktivních a anionaktivních iontoměničů v určitém poměru. Díky přítomnosti obou typů ionů ve směsi, dokáží odštěpit jak H^+ tak OH^- a paralelně probíhají obě výše uvedené reakce.

3.2. Dělení podle kyselosti a zásaditosti iontoměničů.

- A) Silně kyselé iontoměniče - funkční skupiny jsou odvozené od silných minerálních kyselin nebo jejich solí (kyseliny sírové, trihydrogenfosforečné, apod.), při výměně odštěpují proton H^+ , popř. kation (Na^+ , Ca^{2+}). Štěpí soli do odpovídajících kyselin.

Funkční skupiny: HSO_3^- , $H_2PO_3^-$, OH^- skupiny

Nejčastěji odštěpené skupiny: H^+ , Na^+ , Ca^{2+}

- B) Slabě kyselá iontoměníče - funkční skupinu tvoří karboxylová skupina. Tyto iontoměníče se vyznačují velkou afinitou k protonům. Z tohoto důvodu jsou stabilní v pH vyšším než 5.0 a mají velkou regenerativní schopnost.

Funkční skupiny: -COOH skupina

Nejčastěji odštěpené skupiny: H^+ , Na^+ , Ca^{2+}

- C) Silně zásadité iontoměníče - funkční skupiny jsou převážně na bázi kvartérních amoniových solí. Kvartérní amoniové soli jsou silné báze, které obsahují NH_4^+ skupinu, v níž jsou jeden nebo všechny vodíkové atomy nahrazeny uhlovodíkovými zbytky (nejčastěji methylová a ethylová skupina). Pracují v širokém rozsahu pH a štěpí neutrální soli do odpovídajících zásad. Silně zásadité iontoměníče se dále dělí na dva typy podle obsahu funkčních skupin - Typ 1 a Typ 2. Typ 1 obsahuje tři methylové funkční skupiny navázané na místě vodíku na centrální atom dusíku. U Typu 2 je jedna z těchto funkčních skupin nahrazena ethylovou funkční skupinou.¹²

Funkční skupiny: kvartérní amoniová skupina

Nejčastěji odštěpené skupiny: OH^- , Cl^-

- D) Slabě zásadité iontoměníče – funkční skupinu tvoří nejčastěji aminové funkční skupiny (primární až terciální funkční skupina). Jedná se o funkční skupiny odvozené od aminů, ve kterých je jedna či tři skupiny nahrazeny uhlovodíkovým zbytkem. Jsou to tedy slabé alkalické sloučeniny, které při iontové výměně velice ochotně tvoří soli (např. Cl^- , Br^- , ...)

Funkční skupiny: primární až terciální aminy

Nejčastěji odštěpené skupiny: OH^- , Cl^-

3.3. Velikost částic iontoměníčů

Velikost částic běžných typů iontoměníčů se pohybuje v rozsahu 1-0,5 mm. Pro speciální aplikace se velikost částic zmenšuje, v nabídce firem najdeme typy s velikostí menší než 0,1 mm. Z porovnání velikostí částic a celkovou kapacitou vyplývá, že velikost částic nemá zásadní vliv na výměnnou schopnost. Je zřejmé, že ji více ovlivňuje typ funkční skupiny a porézní struktura polymeru daná podmínkami polymerizace.

Při povrchových aplikacích, obzvláště při čištění nástěnných maleb, bude mít na výsledný účinek vliv distribuce velikosti částic. Na obrázku 2, a) jsou částice o stejné velikosti rozložené vedle sebe. Reagují pouze v místě dotyku a tak v tomto případě, vznikají mezi částicemi mezery. Ty se na čištěné ploše mohou projevit ve formě „otisků“ dotykových míst a tam, kde byly mezery, jsou místa na ploše nevyčištěná. (Obr. 3, d)

Obrázek 2, b) znázorňuje rozložení částic o různé distribuční velikosti. Menší částice vyplňují prostory mezi většími částicemi a tak na ploše zvětšují míru čištění (obr. 3, e). V případě prachových částic (obr.2, c) jsou mezery mezi nimi minimální a čištěná plocha je nejvíce pokryta (obr. 3, f)



Obr. 2: Vliv velikosti a distribuce částic na výsledný čistící účinek povrchu (pohled z boku)



Obr. 3: Výsledný čistící efekt po aplikaci iontoměníčů o různé velikosti a distribuci částic (pohled z vrchu).

4. Regenerace iontoměníčů

Tohoto postupu se užívá po použití iontoměníčů pro obnovení jejich výchozích vlastností. Provádí se pomocí tzv. regenerantů, což jsou látky obsahující vysokou koncentraci iontů, které se aktivně podíleli na výměně.¹³ Regenerace se provádí opakovaným promýváním iontoměníčů činidly v kolonách.

Podle typu iontoměníče se pak vybírají látky, které jsou schopné poskytnout regenerační účinky¹⁴:

A) pro katexy jsou to silné kyseliny - kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová;

B) pro anexy jsou to silné báze, popřípadě jejich soli - hydroxid sodný, uhličitan sodný, amoniak.

Pro restaurátory je regenerace jedna z možností jak snížit náklady na pořizování dalších iontoměníčů, ovšem záleží také na pořizovací ceně určitých typů a možná i jejich celkové délky „životnosti“. Při restaurování je možné iontoměníče použít opakovaně dokud jejich účinnost neklesne nebo se úplně neztratí. Po čase se skelet může deformovat, což je dáno mechanickými vlastnostmi syntetických pryskyřic a také jejich mírnému a opakovanému nabobtnávání při použití. Přesto se iontoměníče dají i v tomto stavu regenerovat, protože tvar iontoměníče nemá na tento proces žádný vliv.

5. Oblasti aplikace iontoměníčů v restaurování nástěnných maleb

Použití iontoměníčů v oblasti restaurování nástěnných maleb je novou možností jak využít šetrnějších metod při čištění povrchu, odstranění přemaleb nebo zlepšení systému odsolování. Pro každý úkon je potřeba znát jaký typ

iontoměniče vybrat, aby došlo ke správné reakci a ne k poškození povrchu čištěné plochy.

Způsob aplikace iontoměničů na povrch nástěnných maleb je různý. Všeobecně se iontoměniče aplikují ve formě husté suspenze s vodou, která je na čištěný povrch nátěrem nanесena přes japonský papír nebo netkanou textilií (zabraňují práškovitému iontoměniči, aby se dostal do porézního materiálu odkud by se těžko čistil). Takto je možné aplikovat iontoměniče ve formě jemnozrnného prášku (např. katex SK 50, fa Syremont). Avšak ne každý typ iontoměniče takto jednoduchý postup dovoluje. Obtížnější aplikaci na nástěnnou malbu (zvláště pak na stropě) představují iontoměniče s větší velikostí částic. Pro lepší nanášení používají restaurátoři různé receptury, kde je suspenze upravena přidavkem přísad, nejčastěji zahušťovacích látek (deriváty celulózy, buničina). Iontoměnič je v tomto případě lépe fixován za pomoci zahušťovacích látek na plochu stěny nebo stropu.

K udržení vlhkosti mohou být obklady pravidelně vlhčeny; lepší variantou však je pokrytí povrchu iontoměničů látkou, která zadržuje vlhkost např. buničinou nebo deriváty celulosy (Arbocelem) ve formě husté kaše připravené rozmícháním s vodou. Tento postup je doporučován i v literatuře ¹⁵:

„...Po smíchání s vodou (pozn. tj. jemný iontoměničový granulát s vodou) se na navlhčený povrch nástěnné malby nanáší přes japonský papír v síle max. několik milimetrů. Pro delší udržení vlhkosti obkladu může být vrstva iontoměniče překryta vrstvou kaše z Arbocelu.“

Použití iontoměničů není ovšem zcela bez rizik. Problémy, které mohou iontoměniče způsobit při restaurátorském zásahu budou podrobněji diskutovány v kapitole 6.

5.1. Čištění

Nečistotami v oblasti restaurování nástěnných maleb rozumíme každou látku, která byla sekundárně vytvořena nebo nanesena na původní originál. Tzn. jedná se nejen o klasické prachové nečistoty a saze, avšak také sekundární barevné vrstvy a fixáže (přemalby), vápenné zákaly a nátěry, popř. jiné nečistoty organického či anorganického původu vzniklé při pozdějších restaurátorských či stavebních zásazích.

Prachové nečistoty a saze jsou z povrchu nástěnných maleb poměrně snadno odstranitelné suchými nebo mokřými metodami. Vzhledem i k jejich chemickému složení (nepolární charakter) nejsou iontoměniče pro tento typ nečistot účinné a dále se o jejich odstranění nebudeme zmiňovat. Organické nečistoty nebo přemalby se většinou odstraňují rozpouštědlovými systémy, které působí nejen na povrchu malby, ale mohou penetrovat i do hloubky materiálu a tak narušit originální barevné vrstvy. Pro odstraňování proteinových nebo olejových přemalby se používají alkalické roztoky, které mohou reagovat s některými pigmenty.

Vápenné zákaly se dají odstranit mechanicky, tato metoda je však k povrchu malby velice nešetrná a hrozí poškození malby mechanickým namáháním. Dále se používají slabé organické kyseliny (kyselina citrónová, kyselina šťavelová, atd.), roztoky komplexotvorných kyselin (EDTA), které reagují s kationem Ca^{2+} za vzniku solí (šťavelan, citran vápenatý) nebo komplexů. Nevýhodou organických kyselin je, že vytvářejí bílé, ve vodě nerozpustné povlaky, které jsou následně špatně odstranitelné. Komplexotvorné látky (např. Chelaton III, Syntron) zanášejí do materiálu kationy alkalických kovů, které po chemické přeměně mohou být zdrojem vodorozpustných solí.

Použitím iontoměničů se dá těmto rizikům vyhnout. Jak již bylo zmíněno, iontoměniče reagují pouze s plochou v dotyku a tím je proces čištění lépe

kontrolovatelný; navíc při správné volbě typu iontoměniče odstraňují pouze určitý druh nečistot a nezanášejí škodlivé látky do malby.

5.1.1. Odstraňování vápenných zákalů

Pro odstraňování vápenných zákalů a barevných vrstev na vápenné bázi se nejčastěji používají silně katexní iontoměniče v H^+ formě. Jejich účinek je založen na reakci s uhličitánem vápenatým, která je znázorněna v následujícím schématu¹⁶:



Při této reakci dochází k vytěsnění H^+ ionu Ca^{2+} ionem, který se váže na strukturu iontoměniče. Při tom se uvolňuje oxid uhličitý a voda. Kyselé iontoměniče jsou též dodávány v Na^+ formě, která však není pro nástěnnou malbu vhodná. Při výměnné reakci totiž vzniká Na_2CO_3 , který může být budoucím zdrojem vodorozpustných solí.

5.1.2. Odstraňování organických nečistot a pojiv

Do této skupiny nečistot zahrnujeme sekundární barevné vrstvy nebo fixáže, kde jsou hlavním pojivem přírodní polymerní látky, tj. proteiny, oleje, polysacharidy nebo pryskyřice. Při odstraňování organických nečistot nebo pojiv, by měly dobře působit anexní iontoměniče ve formě OH^- . Ty se chovají jako zásada a působí na organické nečistoty alkalickou hydrolyzou, přičemž vzniká glycerol a estery vyšších mastných kyselin, neboli mýdla¹⁷, které lze následně odstranit vodou. Obdobně mohou působit i kyselé katexy, jejich účinek však nebyl v literatuře popsán a byl předmětem zkoumání v praktické části práce.

Musí se však brát v úvahu, že nešetrná nebo opakovaná aplikace iontoměniče na jedno místo může vést k narušení originálního organického pojiva nebo dokonce k vytvoření zákalu, pokud je součástí pojiva vápno (vápenné secco). Tato problematika bude podrobněji rozebrána v kapitole o možných problémech při aplikaci iontoměničů (viz kapitola 6.2.).

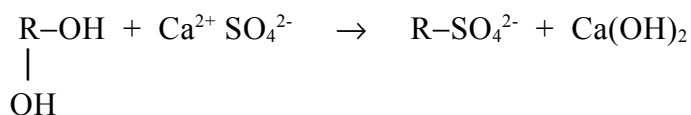
5.2. Odsolování

Protože iontoměniče reagují pouze s tou částí povrchu, se kterou jsou v dotyku, nedají se použít přímo pro hloubkové odsolování. Mohou ale posloužit například v tom případě, pokud soli krystalizují na povrchu malby a její povrch je potřeba odsolit a očistit. Stejně tak se iontoměničů dá užít následně po hloubkovém odsolování k dočištění solí na povrchu nebo přímo v obkladu. Účinek je pak takový, že soli migrující do obkladu jsou na povrchu čištěné plochy zachycené iontoměniči, a tak je zabráněno jejich zpětnému migrování do materiálu. Předpokládáme, že tomu tak bylo například při restaurování Giottových maleb v kaple Scrovegni (viz kap. 7).

5.2.1. Odstranění síranu vápenatého

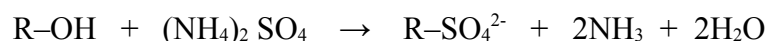
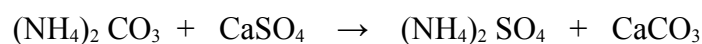
Síran vápenatý se všeobecně těžce odstraňuje díky své malé rozpustnosti ve vodě (2,6 g/1l vody). Při krystalizaci zůstává na povrchu za vzniku nepropustné krusty. Pro jeho odstranění se většinou používá postupu, při kterém je nerozpustný síran vápenatý chemicky přeměněn na rozpustnější sůl. Používají se obklady z uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu amonného, který přemění síran vápenatý na síran amonný. Na tomto postupu je založena i tzv. *Florentská metoda*. Metoda však není vždy pro nástěnnou malbu použitelná, neboť v průběhu mohou nastat změny barevnosti některých pigmentů citlivých na alkalické prostředí a pokud omítka či barevné vrstvy obsahují organická pojiva, hrozí jejich hydrolýza.¹⁸

Pokud jde o použití iontoměničů, lze použít anexy i katexy. Anexy v OH⁻ formě reagují se síranem vápenatým takto¹⁹:



Iontoměnič na sebe navazuje nebezpečnou část síranu (SO₄²⁻) a produktem je Ca(OH)₂, který už je snadno odstranitelný vodou. Účinek iontoměniče

všeobecně závisí na tloušťce odstraňované vrstvy. Pokud je silnější, musí se iontoměnič aplikovat několikrát nebo je možné iontoměnič použít v kombinaci s uhličitanem amonným. Uhličitan amonný přemění síran vápenatý na rozpustný síran amonný, který je v druhém kroku odstraněn iontoměničem:



Různé další receptury jsou uvedeny v literatuře *Nové metody pro konzervování nástěnných maleb*,²⁰ kde byl odzkoušen silný anex Amberlite IRA 416 (fa Merck) pro odstraňování síranu vápenatého z povrchu nástěnných maleb. Pro zlepšení čistícího účinku a konzistence nanášených směsí byly odzkoušeny různé čistící směsi iontoměniče s přísadami – uhličitanem amonným, zahušťovadly (Arbocel, Tylosa, mikromletý vápenec) a s povrchově aktivními látkami. (viz tab. 1)

Tab. 1: Vybrané receptury²¹

Krátký popis	Základní komponenty	aditivum	Doporučení pro výrobu a použití
Iontoměnič I (Recept 1)	Amberlite IRA 416 s přídavkem mikromletého vápence	Tylosa C300	Mikromletý vápenec doplněný 10% roztokem uhličitanu sodného se zahušťovadlem Tylosou (6g/l), navlhčený vodou
Iontoměnič II (Recept 2)	Amberlite IRA 416 s přídavkem mikromletého vápence	3%(NH ₄) ₂ CO ₃	Mikromletý vápenec doplněný 10% roztokem uhličitanu sodného, navlhčený roztokem uhličitanu amonného
Iontoměnič III (Recept 3)	Amberlite IRA 416 s přídavkem mikromletého	10%(NH ₄) ₂ CO ₃	Mikromletý vápenec doplněný 10% roztokem

	vápence		uhličitanu sodného, navlhčený roztokem uhličitanu amonného
(NH ₄) ₂ CO ₃ (Recept 1)	Uhličitan amonný 10%	Tylosa MH 4000 (5%) Tylosa C300 (6g/l) Arbocel	pH=9, přídavek Arbocelu do požadované konzistence
(NH ₄) ₂ CO ₃ (Recept 2)	Uhličitan amonný 5%	Tylosa MH 4000 (5%) Tylosa C300 (6g/l) Arbocel	pH=9, přídavek Arbocelu do požadované konzistence
(NH ₄) ₂ CO ₃ (Recept 4)	Uhličitan amonný 10%	Tylosa MH 4000 (5%) Tylosa C300 (6g/l) Arbocel	pH=9, přídavek Arbocelu do požadované konzistence, poté smíchán s přídavkem iontoměniče I
(NH ₄) ₂ CO ₃ (Recept 5)	Amberlite IRA 416 s přídavkem mikromletého vápence	10%(NH ₄) ₂ CO ₃ Tylosa C300 (6g/l)	Mikromletý vápenc doplněný 10% roztokem uhličitanu sodného se zahušťovadlem Tylosou (6g/l), navlhčený roztokem uhličitanu amonného

Pozn.: Amberlite IRA 416 – SB (OH⁻), vyrábí firma Merck

Existují ovšem teoretické úvahy o nevýhodách při použití kombinace iontoměniče s uhličitanem amonným, zvláště pokud jde o odstraňování sádrovce v tenčí vrstvě na povrchu malby. Anexní iontoměnič v porovnání s uhličitanem amonným reaguje se sádrovcem pomaleji a dříve tedy dochází k přeměně síranu vápenatého na síran amonný. Ten je následně kapilárním systémem transportován pod malbu a zůstává v hloubce materiálu. Proto je použití této metody diskutabilní.²²

5.2.2. Ostatní vodorozpustné soli²³

Iontoměniče se s úspěchem používají i pro odstraňování jiných vodorozpustných solí. V literatuře je zatím popsáno odstraňování dusičnanu vápenatého z hornin - pískovce a mramoru. Experiment byl prováděn na vzorcích hornin po 7 dnech uložení v 15% roztoku soli. Pro odsolování byl použit anex Akeogel A1500 dodávaný firmou Syremont, který byl smíchán s vodou v poměru 1:1 a zahuštěn celulórou (Arbocel BC200) do optimální konzistence. Tato směs byla nanášena na povrch vzorků hornin ve formě obkladů metodou komprese. Kontrola účinků byla prováděna sledováním koncentrace dusičnanu vápenatého (hm.%) iontovou chromatografií na povrchu (0–1 cm) a v hloubce (1–2 cm). V porovnání s ostatními odsolovacími metodami – komprese pomocí zábalů z buničiny – je tato metoda účinkem srovnatelná v povrchových vrstvách. Odsolovací účinek se však snižuje směrem do hloubky materiálu, což je logické vzhledem k povrchovému účinku iontoměničů.

6. Možné problémy při užití iontoměničů

Výsledný čistící efekt závisí na typu zvoleného iontoměniče jehož volba by se měla opírat o důkladnou analýzu odstraňovaných nečistot a stavu malby. Použití iontoměničů však není zcela bez rizik a při jejich aplikaci může docházet k doprovodným negativním efektům.

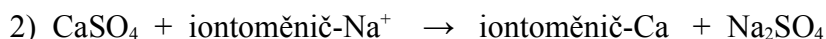
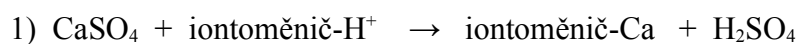
6.1. Zavlhčování

Při použití iontoměničů v husté suspenzi s vodou je jejich potřeba neustálého zavlhčování. Problém nastává pokud je pojivo malby na vodorozpustné bázi. Při větším zavlhčení také hrozí rozpuštění stabilizovaných solí v omítce a jejich migraci.

6.2. Možné reakce iontoměníčů s čištěným povrchem

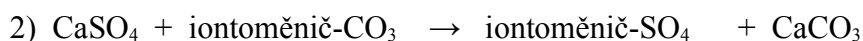
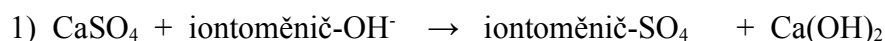
Před použitím iontoměníčů k čištění nástěnných maleb, je důležité zjistit a prozkoumat čištěnou plochu – jaký je podklad, které pigmenty byly použity a složení nečistot či korozní vrstvy. Tato analýza, která by měla být součástí chemicko-technologického průzkumu při restaurování, nám napomůže ke správnému výběru iontoměníče. Tak lze předejít zbytečným ztrátám a poškozením malby.

Tyto „nežádoucích“ reakce jsou podrobněji popsány v již zmíněné práci E. Jägers, kde upozorňuje na možná nebezpečí použití katexů a anexů pro odstraňování sádrovcových krust. První dva příklady se týkají katexních iontoměníčů s H^+ a Na^+ ionty.



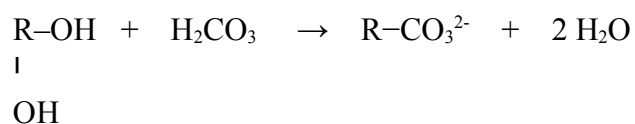
V prvním případě se Ca^{2+} iony vymění za H^+ iony, čímž vzniká v omítce kyselina sírová, nebezpečná pro malbu nebo omítku. V druhém případě jsou iony Ca^{2+} vyměněny za Na^+ a tím vzniká v systému malby síran sodný, vysoce rozpustná a nebezpečná sůl.

Při použití anexních iontoměníčů s OH^- iony dojde ke vzniku silné báze $Ca(OH)_2$, která časem zkarbonatizuje. U anexů obsahující CO_3^{2-} skupinu dochází přímo ke vzniku $CaCO_3$, což vede k vytvoření bílého povlaku na barevné vrstvě, který je následně neodstranitelný.

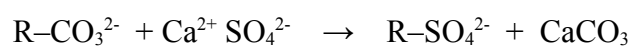


Problémová aplikace iontoměníče může nastat i při odstraňování organických nečistot, obzvláště pokud sama originální malba obsahuje organické pojivo.

Vzniká zde nebezpečí, že jakmile iontoměnič naruší odstraňovanou organickou vrstvu, může přijít do styku s originálním pojivem a taktéž ho narušit. Pokud by součástí organických nečistot byl i sádrovec pak může dojít i k vytvoření zákalu a to následujícím způsobem. Anexní iontoměnič reaguje s kyselinou uhličitou z vápenného pojiva.²⁴



V přítomnosti sádrovce reakce dále pokračuje a výsledný produkt je CaCO_3 , který je opět příčinou bílého zákalu:



6.3. Pigmenty citlivé na alkalitu nebo kyselost^{25, 26}

Dalším negativem jsou možné barevné změny některých pigmentů citlivých nejen na alkalické ale i kyselé prostředí vytvořené aplikací iontoměničů. V tabulce 2 jsou uvedeny nejběžnější pigmenty, které jsou nestabilní v alkalickém nebo kyselém prostředí. Pokud jsou takovému vlivu na malbě vystaveny může docházet k jejich rozkladu, změně barevnosti nebo rozpuštění. Druhým problémem, který může nastat je, že pigmenty budou reagovat s iontoměničem. Příkladem mohou být měďnaté pigmenty, u kterých byla pozorována intenzivní reakce s kyselým typem iontoměniče Purolite C 104.

Obr. 4

Zkouška čištění měděné desky pomocí iontoměničů. Slabý katex C 104 začal reagovat se samotným materiálem.

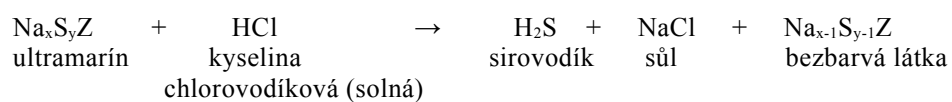


Tab. 2: Přehled některých pigmentů citlivých na alkalické a kyselé prostředí

pigment	kyselé prostředí	alkalické prostředí	poznámky
Olovnatá běloba	*	*	Snadno rozpustný ve zředěné kys. dusičné a v kys. octové
Zinková běloba	*	*	Snadno rozpustná v kyselinách a zásadách
Auripigment		*	Rozkládá se působením koncentrovaných kyselin
Chromová žluť	*	*	Rozpustná v zásadách a minerálních kyselinách
Kobaltová žluť a některé druhy kadmia	*	*	Rozkládá se v koncentrovaných kyselinách a v zředěných i koncentrovaných zásadách
Barytová žluť	*	*	Rozkládá se v alkáliích a zředěných minerálních kyselinách
Masikot (kysličník olovnatý)	*	*	Rozpouští se v kyselině dusičné a octové, citlivý k zásadám
Realgar		*	(viz Auripigment)
Suřík (Minium)	*		Rozpustný v zředěných kyselinách
Azurit	*		Snadno se rozkládá zředěnými minerálními kyselinami;
Horská modř	*		Rozkládá se působením zředěných kyselin
Pruská modř	*	*	Rozpustná v 10% kyseliny šťavelové
Ultramarín ¹ Lapis lazuli	*		Snadno se rozkládá kyselinami
Chromová zeleň	*	*	Je citlivá na kyseliny i alkálie, u obou mění barevnost.
Chrysokol	*		Působením kyseliny chlorovodíkové dochází k odbarvení částic

Malachit	*		Rozkládá se kyselinami
Malachit umělý (horská zeleň)	*		Rozkládá se působením zředěných minerálních kyselin
Měděnka (vedigris)		*	Mění barevnost v alkalickém prostředí
Scheeleho zeleň	*	*	
Svinibrodská zeleň	*	*	Je rozpustná v minerálních kyselinách a reaguje na alkálie
Kasselská hněď		*	Rozpustný v hydroxidu sodném
Kostní čern	*		Částečně se rozkládá působením kyselin

Pozn.: ¹ Kyselé prostředí způsobuje tzv. ultramarínovou nemoc. Vlivem kyseliny se ultramarín rozkládá na sirovodík, sůl a bezbarvou látku.



Z = skupina křemičitanů a hlinitanů

7. Použití iontoměníčů v restaurování nástěnných maleb

Od 80. let, kdy pronikly iontoměníče do restaurování, byly jejich výjimečné vlastnosti již několikrát ověřeny při praktickém restaurování. Jedním z prvních významných projektů, kde byly iontoměníče úspěšně použity, bylo restaurování Kaple Brancacciů v Santa Maria del Carmine ve Florencii, která proběhla v roce 1987. Zde byly iontoměníče použity k odstranění povrchových nečistot a vaječných fixází, navíc byl součástí nečistot síran vápenatý - sádrovec. Iontoměníče byly aplikovány v obkladu na povrch maleb, pravděpodobně se jednalo o anionový typ iontoměníče, neboť došlo jeho účinkem ke zbobtnání fixáže, která mohla být následně odstraněna. Pro odstranění sádrovce zde byla použita kombinace iontoměníče s uhličitánem amonným (viz. kapitola 5.2.1.).²⁷ Přesný typ iontoměníče nebyl uveden.

Z dokumentace z průběhu restaurování Giottových nástěnných maleb v kapli Scrovegni v Padově je zřejmé, že nález velkého množství síranů vedl restaurátory ke zkouškám s iontoměníči jako doprovodný krok k odsolování. Zkoušky proběhly v roce 1994, kdy byly při postupu použity obklady s iontoměníčem anexního typu (Akeogel od firmy Syremont) schopné zachytit sírany. Po aplikaci iontoměníče byl jeho efekt zkontrolován obkladem buničiny. Před a po těchto zkouškách byla provedena analýza pomocí elektronové mikroskopie SEM-EDS, která ukázala, že aplikace iontoměníče skutečně pomohla síran odstranit. Samotná aplikace iontoměníče na povrch malby byla provedena přes japonský papír, iontoměníče se nechaly cca 20 min působit.²⁸

III. Praktická část

8. Použité materiály

Materiál	Výrobce
Vápno	-
Sádra	BPB Formula
Přesátý písek	-
Destilovaná voda	-
Bezvodý líh	Lachema a.s., Neratovice
Pigmenty:	
kysličník železitý červený	-
kysličník železitý hnědý tmavý	-
černá #0199	Fronton speciál, fi Teluria spol. s.r.o.
malířská běloba	Kittfort Praha, s.r.o.
Amoniak	Lachema a.s., Neratovice
Universální indikátorové papírky	Lach-Ner, s.r.o.
Universální indikátorové papírky	Fischer Scientific
Indikátorové papírky chloridů	Merk spol. s r.o.
Kasein technický	Lachema a.s., Neratovice
Polymerovaný lněný olej	Umton barvy
Žloutek	-
Matná sklíčka 5x10cm	-
Iontoměniče:	
C100 EHLT	Purolite International, Ústí n. Labem
C 104	Purolite International, Ústí n. Labem
PPA 400	Purolite International, Ústí n. Labem
A860	Purolite International, Ústí n. Labem
A830	Purolite International, Ústí n. Labem
SK 50	Syremont, Itálie

9. Příprava experimentu

9.1. Příprava zkušebních podkladů

Uvedené iontoměniče byly nejprve vyzkoušeny na inertním podkladu, na kterém byly připraveny různé substráty. Podkladem byla skla se substráty simulující sekundární vrstvy na nástěnné malbě:

- vápenný nátěr
- sádrovec
- kaseinová tempera
- mastná tempera
- vaječná tempera

Složení substrátů je uvedeno v kapitole 9.1.5.

V druhé části práce byly iontoměniče odzkoušeny na omítkách s barevnými vrstvami na jejichž povrchu byly nanесeny výše uvedené sekundární substráty. Jako techniky barevných vrstev byly zvoleny *fresco* a *secco*, do barevných vrstev byl použit pigment (viz kapitola 9.1.3, 9.1.4).

9.1.1. Příprava vzorků na sklíčkách

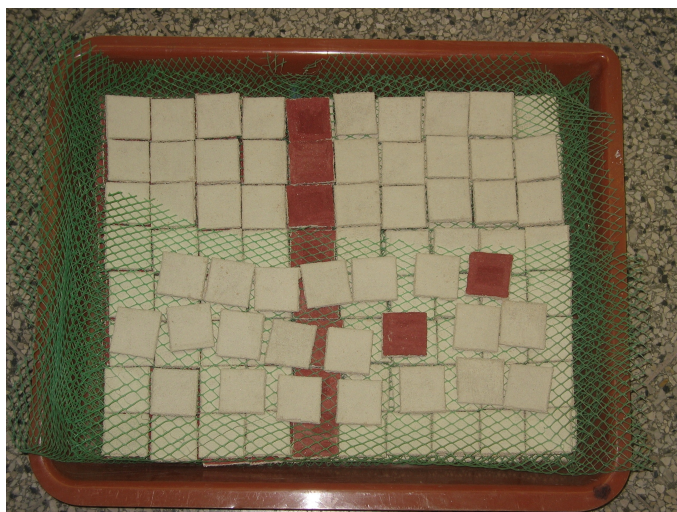
Pro každý typ substrátu bylo použito 10 sklíček o rozměrech 5x10 cm. Pro lepší mechanické ukotvení substrátu byl povrch skel opískován a následně očištěn a odmaštěn lihем. Plocha sklíčka byla rozdělena na 6 částí, kde se iontoměniče nechaly působit 2, 5, 10, 20 a 40 min.

0	2min	5min	10min	20min	40min
---	------	------	-------	-------	-------

Pole označené 0 bylo pro srovnání ponecháno neošetřené a sloužilo k porovnání s účinkem čištění iontoměniči.

9.1.2. Příprava vzorků omítek

Omítka byla připravena z jemnozrnného písku a vápna v poměru 2:1 obj. a v tloušťce cca 0,5 cm natažena na dřevěnou desku pokrytou PP fólií. Před zavadnutím byla omítka rozdělena na čtverečky o rozměrech cca 4x4 cm a takto byly vzorky ponechány na vzduchu do zatuhnutí (průběžně otáčeny). Pro urychlení karbonatizace povrchu byly vzorky ponořeny do lázně 10 % roztoku uhličitanu amonného. Čtverečky omítek byly vrstveny v nádobě s roztokem, mezi vrstvami čtverečků byly proloženy plastové sítky, aby se roztok mohl dostat ke vzorkům ze všech stran (obr. 5).



Obr. 5 Vzorky omítek v 10% roztoku uhličitanu amonného

Po 3 dnech, byly vzorky opakovaně promývány destilovanou vodou, dokud pH vody nebylo neutrální. Proces byl opakován celkem dvakrát, přičemž pokaždé

bylo kontrolováno pH vzorků na povrchu příložným pH metrem. Měření bylo provedeno přístrojem inoLab pH 730 (WTW, měřící a analytická technika, s r. o., Praha).

9.1.3. Příprava malby *fresco*

Část čerstvých omítek byla před urychlením karbonatizace pomocí uhličitanu amonného použita pro přípravu fresky. Povrch čerstvých omítek byl před zavadnutím natřen červeným pigmentem (kysličník železitý červený) utřeným s vodou.



Obr. 6 Příprava vzorků omítek fresky (červené) a secco.

9.1.4. Příprava malby *secco*

Po vyzrání omítky byly vzorky zbrušeny a následně natřeny temperou připravenou z pigmentu (kysličník železitý hnědý tmavý) pojenou čpavkovým kaseinem připraveným podle receptury:

Čpavkový kasein²⁹:

¼ l vody

10g čpavku

40g kaseinu

Kasein se dal nabobtnat do ¼ l vody a pak byl zahřán na 50-60°C ve vodní lázni. Při míchání se pozvolna přikapával čpavek (25 %). Směs se přecedila, aby se odstranili nerozpuštěné zbytky a použila jako pojivo.

9.1.5. Imitace sekundárních vrstev - příprava substrátů

Sekundární vrstvy byly vybrány tak, aby simulovaly anorganické a organické nečistoty na nástěnných malbách:

- vápenný zákal
- sádrovcový povlak
- čpavkový kasein
- mastnou temperu
- vaječnou temperu

Sekundární vrstvy byly aplikovány jednou vrstvou na sklíčka a na vzorky omítky fresky a secco a následně se nechaly cca týden uzrát. K jednotlivým substrátům byly před aplikací na vzorky přidány pigmenty pro usnadnění pozorování účinku čištění iontoměničů a pro barevné odlišení od vzorků omítek s červenou vrstvou fresco malby a hnědou vrstvou secco.

Substráty byly připraveny podle následujících receptur a jsou zdokumentovány v kapitole 10.3.

Vápenný zákal: byl připraven rozmícháním vápenné kaše s vodou do konzistence vhodné k natírání. Substrát byl na vzorky nanesen jedním nátěrem a poté ponechán cca týden k uzrání. Na sklíčkách musel být nanesený substrát dále upraven a to mírným zbrúšením smirkovým papírem, aby vrstva byla co nejtenčí – vápenná nátěr vytvářel na sklíčku průsvitnou vrstvu. Jedině tak se dal pozorovat a následně srovnat výsledný účinek jednotlivých iontoměničů.

CaSO₄ : Sádrovcová krusta byla pro experiment na sklech imitována černým pigmentem pojeným kaší připravenou ze sádry s vodou. Na sklíčka musela být nanesená vrstva upravena obdobně jako u substrátu CaCO₃ zbrúšením, aby

bylo možno pozorovat a srovnat výsledný účinek iontoměničů. Pro fresco a secco na omítkách byl sádrový nátěr nanesen v jedné vrstvě bez přídavku pigmentu.

Čpavkový kasein: Byl připraven podle receptury uvedené v kapitole 9.1.4. Při nanášení na skla byl ke čpavkovému kaseinu přidán červený pigment (kysličník železitý červený); bílý pigment k odlišení od barevných vrstev na omítkách.

Vaječná tempera: Níže uvedené ingredience se smíchaly a zředily do 1000 ml vody. Pro vrstvu na sklech byl použit červený pigment (kysličník železitý červený); pro barevné odlišení od vzorků omítek byl k vaječné temperě přidán bílý pigment.

1 žloutek (=1 díl)

½ dílu polymerovaného lněného oleje

Mastná tempera: Kaseinová olejová tempera³⁰ se připravila podle receptury:

100 dílů kaseinu

250 dílů vody

8 dílů čpavku (30%)

50 dílů polymerovaného lněného oleje

300-500 dílů vody

Kasein se nechal ve vodě nabobtnat, ke směsi se přidal čpavek (25 % roztok) a směs se zamíchala. Následně byl přidán polymerovaný lněný olej a zbytek vody. Na sklech i omítkách byl k mastné temperě přidán černý pigment.

9.2 Výběr iontoměníčů a jejich vlastnosti^{31,32}

Na základě rozsáhlé literární rešerše, byly zmapováni světoví i tuzemští dodavatelé iontoměníčů. Jejich přehled a odkaz na webové stránky je uveden v textové příloze (16.2. – 16.3.). Pro experiment byly vybrány iontoměníče firmy Purolite, která má distribuční zastoupení v České republice. Z jejich nabídky bylo vybráno 5 druhů iontoměníčů, které by mohly účinně působit při odstraňování výše uvedených substrátů. Jejich účinnost a vlastnosti byly porovnány s iontoměníčem italské firmy Syremont SK 50, který je již dlouhodobě používán pro restaurátorské účely. Základní údaje a vlastnosti jsou uvedeny v následujících odstavcích, podrobněji v kapitole 10.1. a textové příloze 16.1.

PUROLITE C100 EHLT (dále jen C100 EHLT)

Silně kyselý katexní iontoměníč gelového typu. Obsahuje sulfonovou funkční skupinu a vyměňuje H^+ ion. Používá se pro měkčení vody v průmyslu a domácnosti (pitná voda).

PUROLITE C 104 (dále jen C 104)

Slabě kyselý katexní iontoměníč gelového typu. Obsahuje karboxylovou funkční skupinu a vyměňuje H^+ ion. Patří do skupiny iontoměníčů, jejichž kationy se spojují se slabými aniony, například Ca^{2+} z $CaCO_3$ nebo HCO_3^- . Používá se k dealkalizaci v průmyslu.

PUROLITE A860 (dále jen A860) a PUROLITE PPA 400 (dále jen PPA 400)

Jedná se o silně zásadité anionní iontoměníče. Patří do skupiny iontoměníčů s funkční skupinou kvarterních amoniových solí a vyměňují Cl^- aniony. A860 je makroporézní typ a používá se k odbarvování organických roztoků (např. cukrových sirupů). PPA 400 je gelového typu, používá se v technologiích odstraňování organického znečištění a vyznačují se výbornou odbarvovací schopností.

PUROLITE A830 (dále jen A830)

Je slabě zásaditý aniontí iontoměnič, který patří do skupiny iontoměničů, které mají malou nebo téměř žádnou schopnost štěpení solí. Vyměňují aniony silných kyselin (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-). Všeobecně mají vysokou výkonnost a dobrou schopnost regenerovat. Nevyměňují SiO_2 a CO_2 . A830 je makroporézní, s aminovými funkčními skupinami. Běžně se používá k odstranění síranů z mořské vody a k neutralizaci odpadních vod.

SK 50

Silně katexní iontoměnič, který je určen k odstraňování vápenných krust.

V práškovitém stavu ho dodává italská firma Syremont. Bližší informace o daném produktu nejsou k dispozici.

9.2.1 Stanovení pH suspenzí iontoměničů

Cílem změření bylo zjistit pH suspenzí iontoměničů ve vodném prostředí. Měření bylo provedeno u suspenzí připravených z 1 g iontoměniče v 10 ml destilované vody. pH bylo měřeno pomocí universálních indikátorových papírků schopných určit pH s přesností 0,5. Výsledky jsou zaznamenány v kapitole 10.1. (tabulky 4, 5).

9.2.2. Stanovení granulometrie

Distribuce velikosti částic dodaných iontoměničů byla provedena prosátím cca 40 g iontoměniče na sítích o velikosti ok (v mm) 1.0; 0.5; 0.250; 0.125; 0.063; <0.063. Zastoupení jednotlivých frakcí v hm.% byly zapsány do tabulky (tab. 3).

Na technických listech je uvedena velikost částic, která je v jednotlivém iontoměniči v největším zastoupení. Při vizuálním pozorování objednaných iontoměničů má největší částice iontoměnič A830, nejmenší pak iontoměnič SK50. Provedením granulometrie byl získán přesnější přehled o množství a velikosti všech částic zastoupených ve vybraných iontoměničích a tím i jejich schopnosti pokrýt čištěný povrch.

9.2.3 Elektronová mikroskopie

Pro elektronovou mikroskopii byly vybrány tři iontoměniče (PPA 400, A 830 a SK 50), které se navzájem lišily svojí strukturou (gelový a makroporézní typ) a velikostí částic. Pozorování bylo provedeno pomocí SEM analýzy na elektronovém mikroskopu JEOL JSM 5500 LV s energiodisperzivním analyzátozem IXRF s detektorem Gresham Sirius 10 na zlatem pokovených vzorcích granulátů. U jednotlivých typů byla zdokumentována struktura a tvar částic při zvětšení 70x, 7500x a 9000x. Analýza byla provedena ve spolupráci s Ing. Milanem Vlčkem CSc. Ze Společné laboratoře chemie pevných látek AV ČR a Univerzity Pardubice.

10. Výsledky a diskuse

V následujících kapitolách budou popsány shromážděné vlastnosti použitých iontoměničů a jejich čistící účinky na připravených podkladech. Na závěr experimentální části bude pro každý typ nečistot doporučen vhodný typ iontoměniče a diskutován jeho účinek.

10.1. Vlastnosti vybraných iontoměničů

V experimentu byly použity tři druhy **katexů**:

- silné katexy (C100 EHLT a SK 50)
- slabý katex (C 104)

Iontoměnič SK 50 je jemnozrný, světle béžový granulát, pH připravené suspenze je silně kyselé (3,5). Hrubozrnější jsou iontoměniče C100 EHLT a C 104, ve vodě vytvářejí roztoky o pH cca 4,5. Rozdílný materiál matrix (polystyrenový polymer) dává typu C100 EHLT možnost drcení a mletí na menší velikost částic.

Jako **anexy** byly vybrány:

- silné typy (PPA 400 a A860)
- slabý anex A830

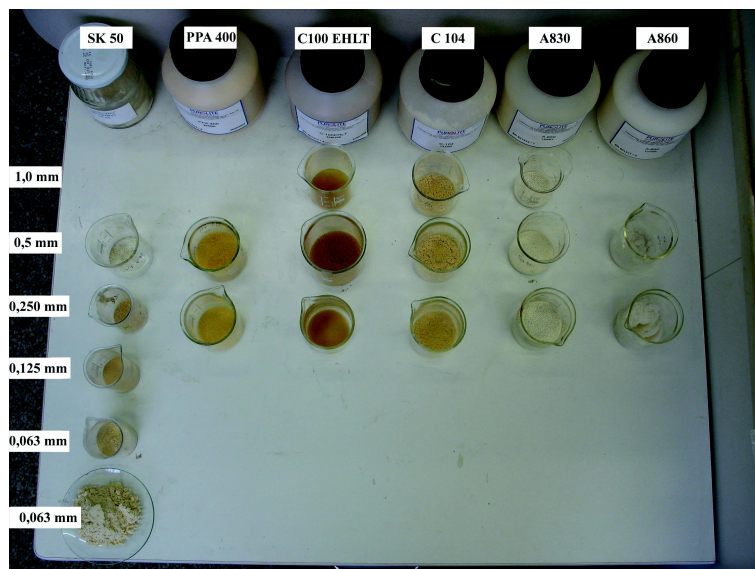
Silné anexy odštěpují ve vodném prostředí Cl^- ionty za vzniku slabě kyselého pH (kolem 4-5). Slabý anex (A830) odštěpuje OH^- ionty a jeho pH ve vodném prostředí je zásadité (pH 8,5). Všechny testované anexy jsou hrubozrné s velikostí částic do 1 mm.

10.1.1. Granulometrie použitých iontoměníčů

Kromě iontoměníče SK 50, se jedná o hrubozrnné granuláty s velikostí částic v rozmezí od 1 do 0,25 mm. Nejužší distribuci částic mají iontoměníče PPA 400 a A860, u nichž cca 80% tvoří částice o velikosti 0,5 mm, zbytek jsou částice o velikosti 0,25 mm. Relativně širokou distribuci částic má iontoměníč SK 50, který je tvořen granulemi o velikosti 0,25 mm až prachovými částicemi, které tvoří cca 30%. Vysoký podíl jemnozrnných částic ($\leq 0,063$ mm), které tvoří cca 65% způsobují, že suspenze s vodou je schopna vytvořit kompaktnější film na nanášeném povrchu. Ostatní typy díky svoji distribuci částic jsou ve filmu méně kompaktní a zpravidla při aplikaci na vertikální plochu odpařávají (viz. kapitola 11).

Tab. 3: Distribuce velikosti částic použitých iontoměníčů

Iontoměníč	1,0mm (%)	0,5mm	0,250mm	0,125mm	0,063mm	<0,063mm
SK 50	-	0,5	6,2	21,1	39,2	33,0
C100 EHLT	10,5	82,0	7,5	-	-	-
C 104	20,9	71,0	8,1	-	-	-
PPA 400	-	89,2	10,8	-	-	-
A 860	-	88,5	11,5	-	-	-
A 830	12,3	65,0	22,7	-	-	-



Obr. 7 Distribuce velikosti částic vybraných iontoměníčů.

Tabulka 4: Vlastnosti použitých katexů

iontoměnič	označení	matrix	barva	funkční skupina	iontová forma	celková kapacita (min.) (mol/l)	zrnitost (mm)	pH ¹
SK 50	silný katex	gelový ²	 světle béžová	-	-	-	<0,063- 0,5	3,5
C100EHLT	silný katex	gelový zesíťovaný polystyren- divinylbenzen	 tmavě-jantarová	sulfonická	H ⁺	1,9	0,25- 1,0	4,3
C 104	slabý katex	gelový zesíťovaný polyakrylát- divinylbenzen	 mléčně bílá	karboxylová	H ⁺	3,8	0,25-1,0	4,5

Tabulka 5: Vlastnosti použitých anexů

iontoměnič	označení	matrix	barva	funkční skupina	iontová forma	celková kapacita (min.) (mol/l)	zrnitost (mm)	pH ¹
PPA 400	silný anex	gelový zesíťovaný polystyren-divinylbenzen	 světle žlutá	kvarterní amoniová skupina	Cl ⁻	1,3	0,25- 0,50	4,5 - 5
A860	silný anex	makroporézní zesíťovaný polyakrylát-divinylbenzen	 průhledná bílá	kvarterní amoniová skupina	Cl ⁻	-	0,25- 0,50	4
A830	slabý anex	makroporézní zesíťovaný polyakrylát-divinylbenzen	 matně krémově bílá	kvarterní amoniová skupina	OH ⁻	2,75	0,25- 1,0	8,5

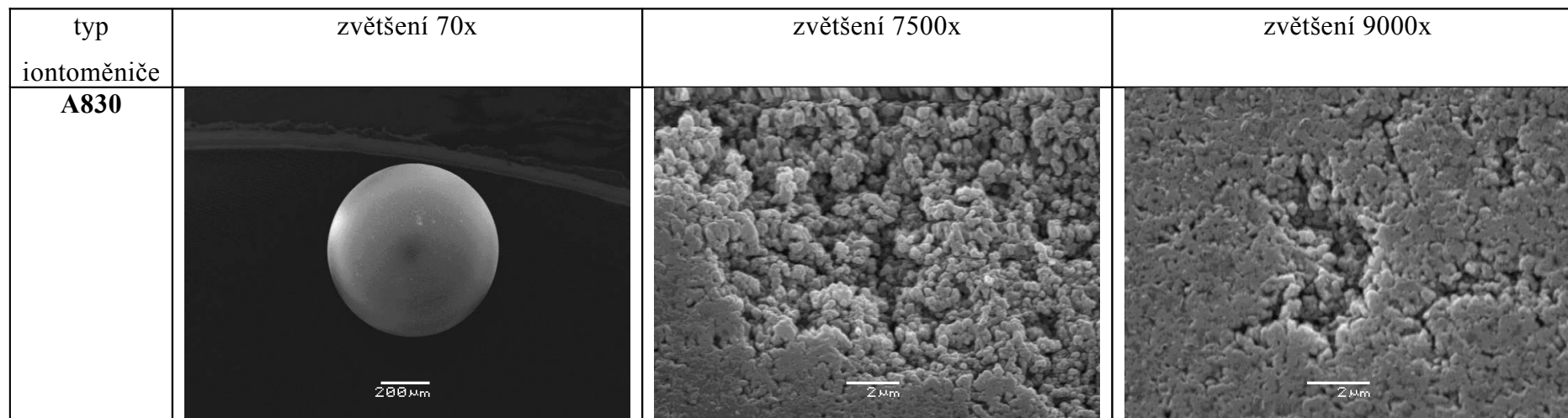
Pozn.:¹ jedná se o pH suspenze iontoměniče s vodou připravené z 1 g iontoměniče v 10 ml destilované vody; pH v technických listech označuje prostředí, ve kterém je iontoměnič stabilní a dochází k minimální ztrátě jeho účinnosti.

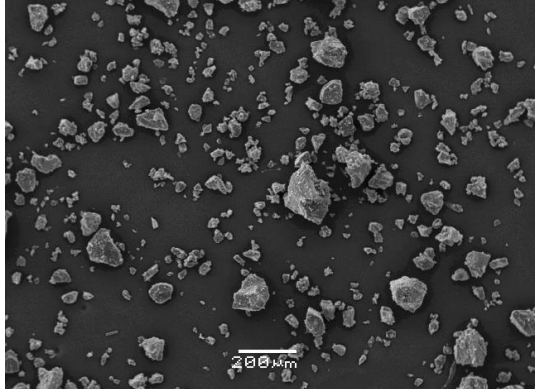
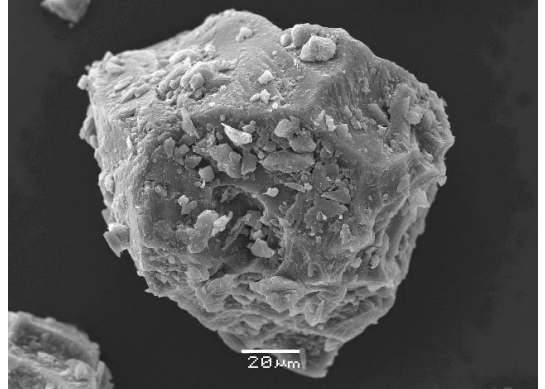
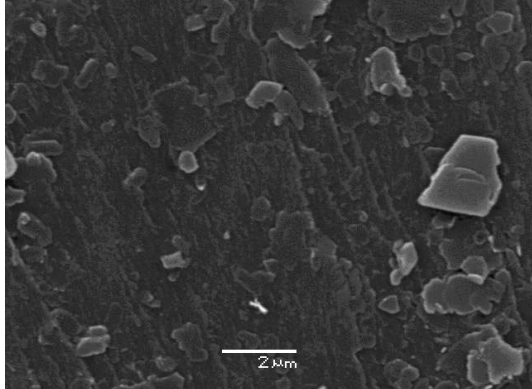
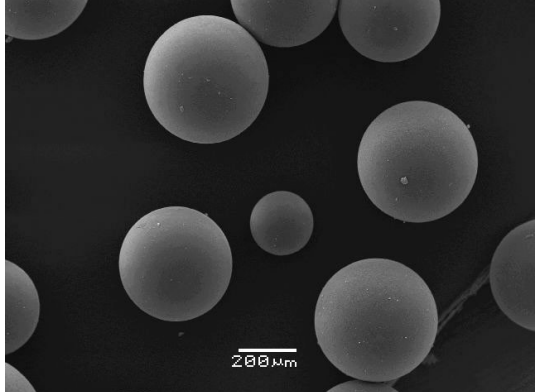
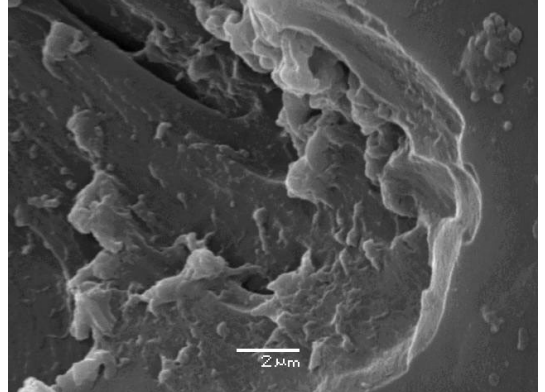
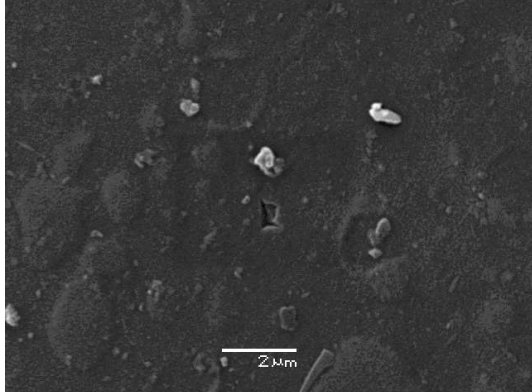
² gelový typ matrix byl určen na základě SEM analýzy (viz. kapitola 10.1.2)

10.1.2. Optická a elektronová mikroskopie

Iontoměniče A830 a PPA 400 jsou tvořeny částicemi kulovitěho tvaru. SK 50 je tvořen nepravidelnými úlomky částic o různé velikosti a je zřejmé, že v dodávané podobě byl připraven namletím původně hrubozrnnějšího materiálu s kulovitým tvarem částic. Z hlediska morfologie se výrazně odlišují makroporézní typ (A830) a dva gelové typy (PPA 400 a SK 50). Makroporézní typ je tvořen méně zesíťovanou strukturou s patrným porézním systémem, zatímco gelové typy jsou velmi kompaktní při daném zvětšení bez viditelné porézní struktury. Při zvětšení 7500x a 9000x jsou patrné lokální defekty na hladkém povrchu kulovitých částic. Při zvětšení 9000x je povrch částic iontoměniče SK50 viditelně poškozen s patrnými šupinami a lokálními úlomky.

Obr. 8 SEM mikroskopie vybraných iontoměničů A830, PPA 400, SK 50



typ iontoměniče	zvětšení 70x	zvětšení 7500x	zvětšení 9000x
SK50			
PPA 400			

10.2. Příprava hustých suspenzí a aplikace iontoměníčů

Před samotnou aplikací na vzorky, se iontoměníče musely připravit do husté suspenze s destilovanou vodou do vhodné konzistence. Suspenze byly připraveny z 10 ml iontoměníče, ke kterému byl přidán daný objem destilované vody, a to tak, aby se výsledná kaše dala snadno nanášet na plochy sklíček se substrátem a z povrchu nestékala. Množství vody se lišilo v závislosti na distribuci a velikosti částic jednotlivých typů.

Kaše připravená z iontoměníče SK 50 byla kompaktní a při aplikaci na vzorky se dala natírat. Zatímco u ostatních hrubozrnných typů se částice v kaši snadněji oddělovaly a nevytvářely homogenní film.

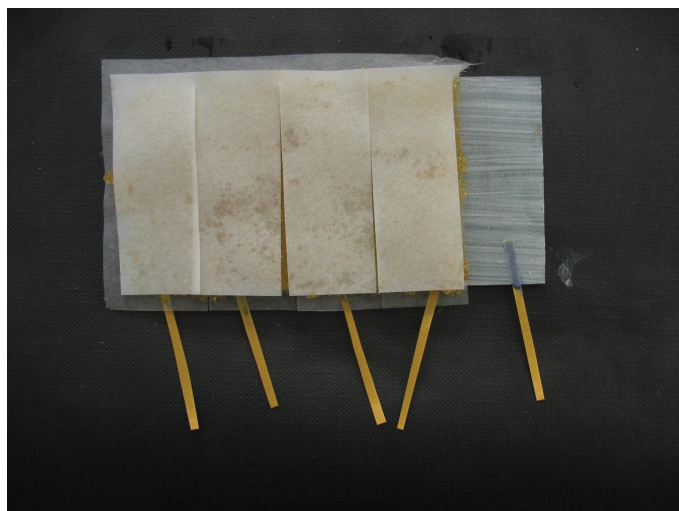
Tabulka 6: Spotřeba vody na přípravu kaše z 10 ml iontoměníče

	SK 50	C100 EHLT	C 104	PPA 400	A860	A830
ml H ₂ O	3,5	3,5	4	5	3	3

10.3. Aplikace iontoměníčů na vzorky skel

Před aplikací husté suspenze iontoměníče byl povrch sklíčka smočen vodou a překryt netkanou textilií. Následně byl iontoměníč nanesen v tenké pastě silné cca 2 mm. Pro udržení vlhkosti byla vrstva suspenze zajištěna mokrým filtračním papírem a celý sendvič byl ještě přikryt PE fólií. Při experimentu bylo pomocí indikátorových papírků měřeno pH na povrchu odstraňovaných substrátů. Při delší době působení byly iontoměníče vlhčeny z rubové strany.

Po časových intervalech 2, 5, 10, 20 a 40 min (viz kapitola 9.1.1.) byly vrstvy sendviče odstraňovány a povrch sklíček setřen vatovým tampónem. Výsledky čistícího účinku iontoměníčů byly zapsány a porovnány (tab. 7) a dále byla zaznamenána doba, kdy iontoměníč začal účinkovat a doba pro dosažení nejlepšího čistícího výsledku (tab. 8).



Obr 9 Aplikace iontoměníčů na povrch vzorků skel se substráty, průběžné měření pH univerzálními indikátorovými papírky

Na základě výsledků čistícího efektu na sklíčkách budou vybrány vždy dva iontoměníče s nejlepším účinkem na jednotlivé substráty, které budou následně odzkoušeny při odstraňování substrátů simulujících sekundární nečistoty na vzorcích omítky s malbou fresco a secco. Cílem bude zjistit, zda iontoměníče vhodné pro odstraňování nečistot nenarušují originální barevnou vrstvu popř. nereagují se samotnou omítkou.

Tab. 7: Výsledky čistícího účinku jednotlivých iontoměníčů

	SK 50	C100 EHLT	C 104	PPA 400	A860	A830
CaCO ₃	++	++	+	+	-	-
CaSO ₄	++	++	++	+	+	+
Čpavkový kasein	-	+	-	++	++	+
Vaječná tempera	+	-	-	-	-	+
Mastná tempera	-	-	-	+	-	++

Poznámky k reakcím:

++ vysoká účinnost

+ účinkuje

- neúčinkuje

Tab. 8: Začátek působení a doba nejlepšího čistícího výsledku iontoměníčů (min)

	SK 50	C100 EHLT	C 104	PPA 400	A860	A830
CaCO ₃	2	10	40	40	40	N
CaSO ₄	2	2/20	2	2	2	2
Čpavkový kasein	N	2	N	2	2	5
Vaječná tempera	40	N	N	N	N	2/40
Mastná tempera	N	N	N	2	N	2/10

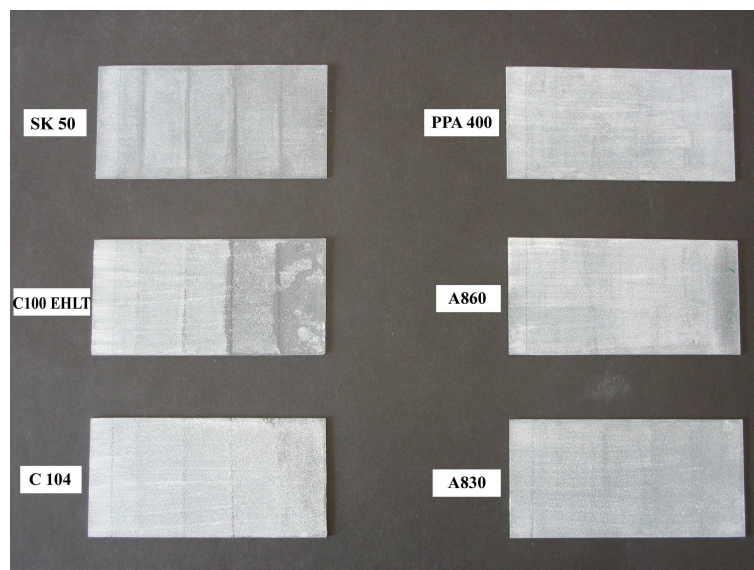
Poznámky:

Čas před lomítkem (/) označuje kdy začala změna, čas za lomítkem označuje nejlépe viditelný výsledek.

Výsledky zkoušek čištění lze shrnout takto:

CaCO₃ (obr. 10) – na substrát simulující vápenný nátěr byly neúčinnější silně kyselé iontoměníče - SK 50 a C100 EHLT, které působí v krátké době po nanesení - 2 min, resp. 10 min. Rychlejší účinek SK 50 v porovnání s C100 EHLT je dán pravděpodobně menší velikostí částic (větší měrný povrch částic) a širší distribucí jejich velikosti (viz. kapitola 10.1.1, 10.1.2).

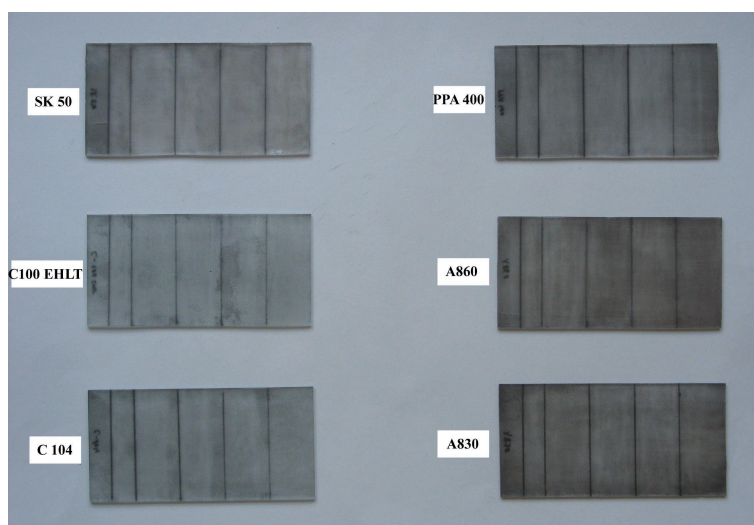
Slabší účinky prokázal slabý katex C 104, u něhož se čistící účinek dostavoval s delší dobou působení a byl výraznější až po 40 min. Po této době také začínají působit silné anexy PPA 400 a A860.



Obr. 10 Výsledky zkoušek čištění sklíček se substrátem z CaCO_3

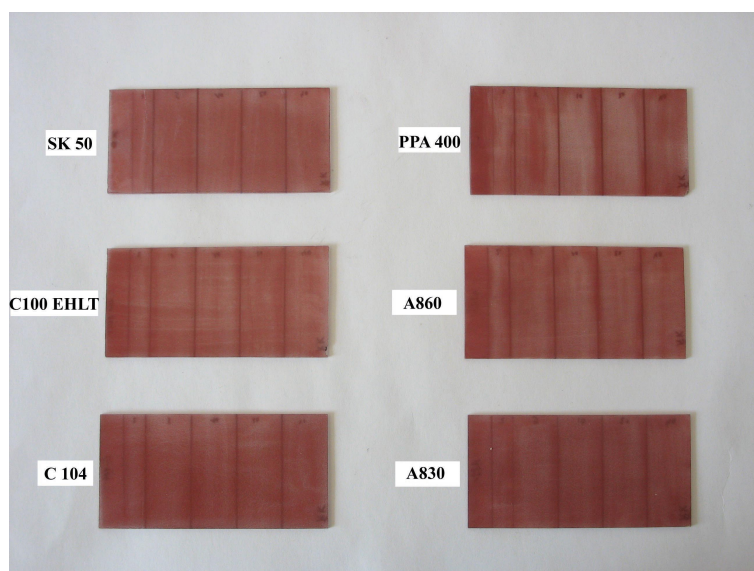
CaSO_4 (**obr. 11**) – na sádrový nátěr působí všechny typy zkoušených iontoměníčů. Všeobecně lze však říci, že rychleji působí katexy (SK 50, C100 EHLT, C104), které reagovaly se substrátem již po 2 min. Výrazně slabší účinek mají všechny zkoušené anexy (PPA 400, A860, A830).

Pokud bychom tedy chtěli odstraňovat sádrovec z nástěnné malby jsou z hlediska rychlosti a síly účinnější lepší katexy; avšak z pohledu chemismu odstraňovací reakce jsou méně škodlivé jednoznačně anexy. Při reakci katexů se sádrovcem totiž na povrchu malby zůstávají síranové ionty, které mohou být zdrojem poškození.



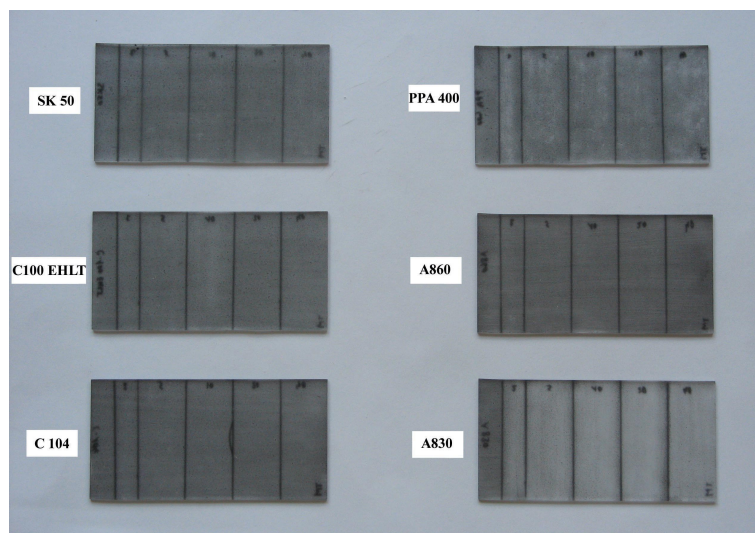
Obr. 11: Výsledky zkoušek čištění sklíček se substrátem CaSO_4

Čpavkový kasein (obr. 12) – všeobecně lze říci, že na tento typ nečistot nejlépe reagovaly anxy, a to především silné typy PPA 400 a A860. Oba reagují velmi rychle; již po dvou minutách se dostavuje čistící účinek, který je způsoben alkalickou hydrolýzou pojiva. A830 působí pozvolněji - cca po 5 min po aplikaci. Katexy na temperovou barevnou vrstvu nereagovaly.



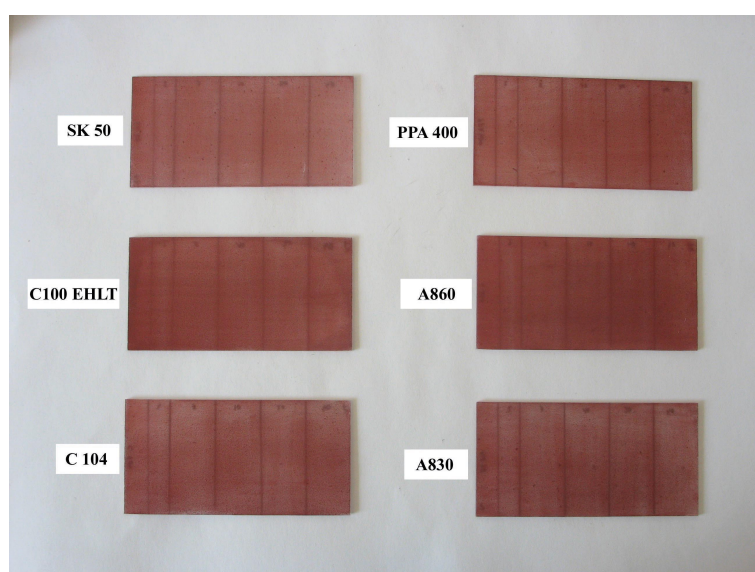
Obr. 12 Výsledky zkoušek čištění sklíček se substrátem na bázi kaseinové tempery

Mastná tempera (obr.13) – na začátek je nutné připomenout, že se jedná o dvousložkový systém, který jako hlavní pojivo obsahuje kasein i polymerovaný lněný olej (viz. kap. 9.1.5). Při odstraňování takové vrstvy nejlépe působily anxy A830 a PPA 400. Nelze vysvětlit, proč anex A860, který velmi dobře působil na čisté kaseinovou temperu, zde nereaguje. Zvláštní jev, který bude předmětem budoucího zkoumání, je působení anxy PPA 400, u něhož byl pozorován selektivní účinek na určitou pojivovou složku (pravděpodobně kasein). To se projevilo vznikem vyčištěných světlejších „ostrůvků“.



Obr. 13 Výsledky zkoušek čištění sklíček s mastnou temperou

Vaječná tempera (obr. 14) – obsahovala jako pojivo vejce a polymerovaný lněný olej (viz. kap. 9.1.5); tedy systém velmi podobný do mastné tempéry, pouze mnohonásobně více zředěný vodou. V tomto případě však nebyl pozorován výrazný čistící účinek ani u jednoho zkoušeného typu. Nepatrný čistící efekt byl zaznamenán pouze u silného katexu SK 50 a u slabého anexu A830 (po 40 min). Ostatní iontoměniče na substrát nereagovaly. Tento závěr nelze jednoznačně vysvětlit a pokus s vaječnou temperou bude nadále zkoumán.



Obr. 14 Výsledky zkoušek čištění sklíček s vaječnou temperou

Při měření pH na povrchu sklíčků v průběhu odstraňování substrátů pomocí jednotlivých iontoměníčů bylo zjištěno, že na povrchu vzorků sklíčků nedochází ke změně pH s výjimkou slabého anexu A830, u kterého bylo naměřeno alkalické pH povrchu (pH=8). pH 12 bylo též zjištěno u všech iontoměníčů aplikovaných na substrát z CaCO₃, která však byla způsobena samotnou alkalickou povahou vrstvy.

Na základě výše uvedených výsledků byly pro zkoušky odstranění daného typu substrátu na omítkách s barevnou vrstvou (fresco a secco) vybrány pro další zkoušky následující iontoměníče:

CaCO₃	SK 50 (silný katex); C100 EHLT (silný katex)
CaSO₄	C 104 (slabý katex); C100 EHLT (silný katex)
Čpavkový kasein	A860 (silný anex); PPA 400 (silný anex)
Vaječná tempera	SK 50 (silný katex); A830 (slabý anex)
Mastná tempera	PPA 400 (silný katex); A830 (slabý anex)

10.4. Aplikace iontoměníčů na omítkách s fresco a secco malbou

Výše dosažené poznatky byly aplikovány na připravené vzorky omítek s barevnou vrstvou s daným typem nečistot, které simulovaly reálné podmínky na nástěnné malbě. Jako barevné vrstvy byly na vzorcích připraveny nátěry technikou fresco a secco podle receptur uvedených v kapitole 9.1.5.

Na nich byly poté nanášeny různé typy substrátů (stejně jako v kap. 10.3)., které byly dvěma vybranými iontoměníči z jejich povrchu odstraňovány.

Výsledky zkoušek odstraňování jsou zhodnoceny pro každý typ substrátu, zvláště pro fresco a secco malbu. Na obrázcích je vždy zdokumentován původní vzhled vzorků s barevnou vrstvou (1. vzorek), vzorek po nanášení substrátu (2. vzorek) a dále vzorky po očištění vybranými dvěma iontoměníči. Jeden vzorek

byl vždy očištěn pouze vodou (3. vzorek), aby se odlišily efekty vyvolané samotnou vodou (čistící účinek, bobtnání či naměkčení vrstev) od čistícího účinku iontoměníčů (4. a 5. vzorek).

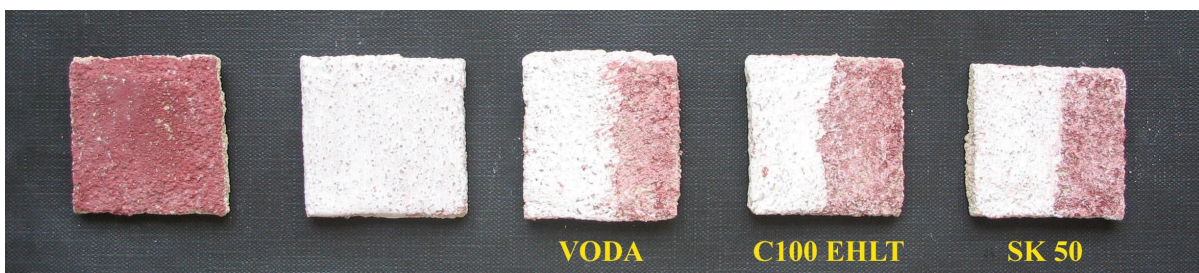
CaCO₃ - vápenný nátěr

▪ **Fresco (obr. 15):**

Účinkem vody se vápenný nátěr naměkčuje; po delší době působení (cca 20 min) se naměkčuje také spodní vrstva fresco malby. Při mechanickém očištění skalpelem je odstraňován vápenný nátěr i s barevnou vrstvou fresco malby.

Podstatně šetrnější je odstraňování pomocí iontoměníčů, který působí pouze na povrchu a malbu s omítkou ponechává nedotčenou. Účinek C100 EHLT na vápenný nátěr lze popsat takto – povrch vápenného nátěru se jakoby zpevní a zkrhne a jeho odstranění pomocí skalpelu je velmi snadné. Účinek SK 50 byl podobný účinkům samotné vody (neměkčení vápenné vrstvy) s rozdílem, že katex působil pouze na povrchu odstraňovaného substrátu.

Doba začátku působení obou iontoměníčů byla 10 min, k úplnému dočištění byly iontoměníče na povrchu ponechány delší dobu do chvíle, kdy by mohlo dojít k poškození fresco malby.



Obr. 15

začátek působení

voda	2min
C100 EHLT	10min
SK 50	10min

▪ **Secco (obr. 16)**

Voda sice naměkčuje svrchní vrstvu vápenného nátěru, avšak na barevnou vrstvu pojenou kaseinem nepůsobí (kasein je nerozpustný ve vodě, časem pouze mírně bobtná). Při čištění vápenného nátěru tvrdým štětcem se efekt dostavuje pouze minimálně, spíše účinkem mechanického namáhání. Tento rozdíl oproti fresco malbě lze vysvětlit lepším mechanickým ukotvením nátěru na vzorcích secco, které mají hrubší povrchovou strukturu a barevné vrstvy jsou oproti fresco malbě tenké.

Oba použité katexy - C100 EHLT, SK 50 - začínají na povrchu vzorků účinkovat již po 10 min , ale teprve po 20 min (C100EHLT), resp. 30 min (SK50) se vápenná vrstva dá částečně odstranit pomocí tvrdého štětce, aniž by došlo k narušení spodní barevné vrstvy.



Obr. 16

začátek působení

voda	-
C100 EHLT	10 min
SK 50	10 min

Výsledný efekt však není ideální; je to dáno především formou aplikace přes japonský papír, který se nepřizpůsobuje nerovnostem povrchu, takže iontoměnič nemůže dobře působit v prohlubních, kde zůstávají zbytky vápenného nátěru.

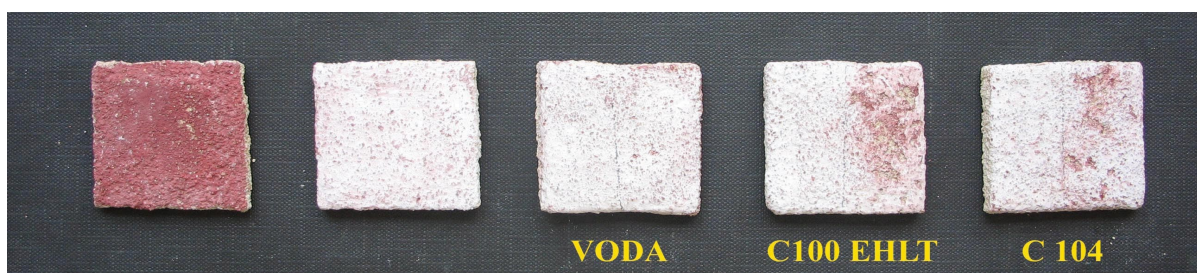
K dosažení lepšího účinku by se daný iontoměnič musel na hrubozrné povrchy malby aplikovat opakovaně a postupně ztenčovat vápennou vrstvu; nebo bez distanční vrstvy japonského papíru v obkladech se zahušťovadlem, které se lépe přizpůsobí nerovnostem povrchu malby.

CaSO₄ – sádrovec

▪ Fresco (obr. 17)

Sádrovcová vrstva je vůči působení vody inertní. Při mechanickém čištění se dají nepatrně setřít pouze „vrcholky“ zrníček plniva, které vystupují ze struktury fresco malby.

Vybrané iontoměniče C100 EHLT a C 104 povrch mírně naměkčují, při mechanickém odstranění substrátu dochází k lokálnímu odstranění vrstvy sádrovce i s fresco malbou. Tento hloubkový efekt může být dán nejen použitím iontoměničů, které reagují na vápenné vrstvy (viz. výše); taktéž zavlhčením malby, při které dochází k již zmíněnému měkčení vápenných vrstev obsahující vápno (účinek vody popsán v odstavci o CaCO₃).



Obr. 17

začátek působení

voda	10min
C100 EHLT	15min
C 104	15min

▪ Secco (obr. 18)

Výrazně lepší účinek měly oba iontoměniče na vzorky secco, u nichž došlo k odstranění sádrovcové vrstvy s výjimkou prostoru mezi zrny plniva na povrchu.

Oba iontoměniče C100 EHLT a C 104 působily na tenkou vrstvu CaSO₄ velmi rychle (8 min, resp. 6 min) aniž by došlo k narušení barevné vrstvy.

Díky hrubozrnnému povrchu, nebylo možné úplné vyčištění od CaSO_4 především v prostoru mezi zrny.



Obr. 18

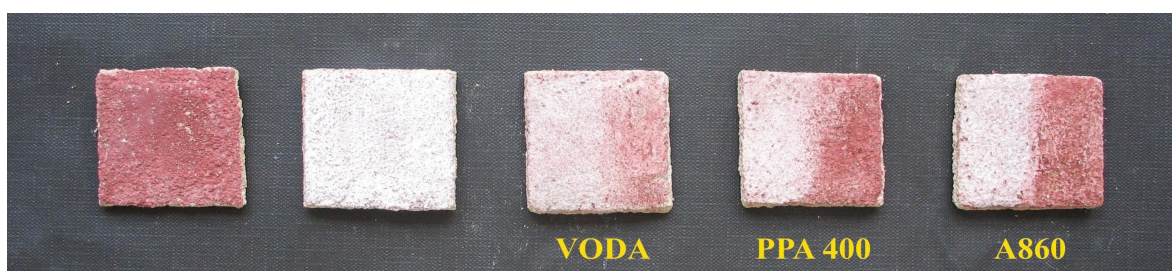
začátek působení

voda	-
C100 EHLT	8min
C 104	6min

Čpavkový kasein

- **Fresco (obr. 19)**

Sekundární vrstvu pojenou kaseinem lze dobře odstranit silnými anexy – PPA 400 a A860. Jejich účinek spočívá v alkalické hydrolyze pojiva, které je v samotné vodě nerozpustné (ve vodě pouze bobtná). Účinek iontoměničů se začíná projevovat pozvolna až po 10 min; s prodloužením doby působení se čistící účinek výrazně nezlepšuje. Při delším ponechání iontoměniče na povrchu (20 min) dochází k prosycení fresco barevné vrstvy vodou a k jejímu naměkčení, takže se při mechanickém dočištění začíná stírat i se svrchní vrstvou kaseinové přemalby



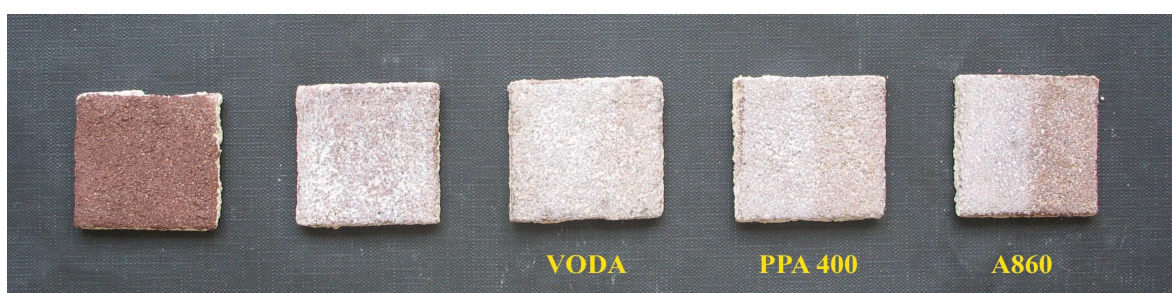
Obr. 19

začátek působení

voda	3min
PPA 400	10min
A860	10min

▪ **Secco (obr. 20)**

Na seccové barevné vrstvy se účinek odzkoušených iontoměníčů výrazně neprojevil. Důvodem je pravděpodobně lepší ukotvení substrátu na hrubozrnném povrchu omítek secco (viz výše – secco vápenný nátěr).



Obr. 20

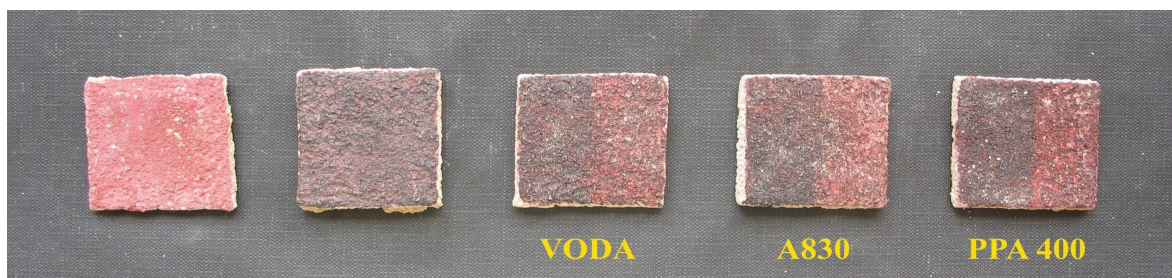
začátek působení

voda	3min
PPA400	10min
A860	13min

Mastná tempera

▪ **Fresco (obr. 21)**

Pro odstraňování přemalby na bázi mastné tempéry se pro fresco malbu nejlépe osvědčily silné anexy - A830 a PPA 400. Oba působí velmi dobře na temperovou vrstvu, avšak s fresco malbou podkladu nereagují. Čistící účinek u obou se dostavuje již po 2 min, s rostoucím časem se čistící účinek zvyšuje, avšak po 20 min působení se naměkčuje fresco vrstva barevné vrstvy samotným účinkem vody a při mechanickém čištění skalpelem je temperová přemalba odstraňována i s barevnou vrstvou fresco.



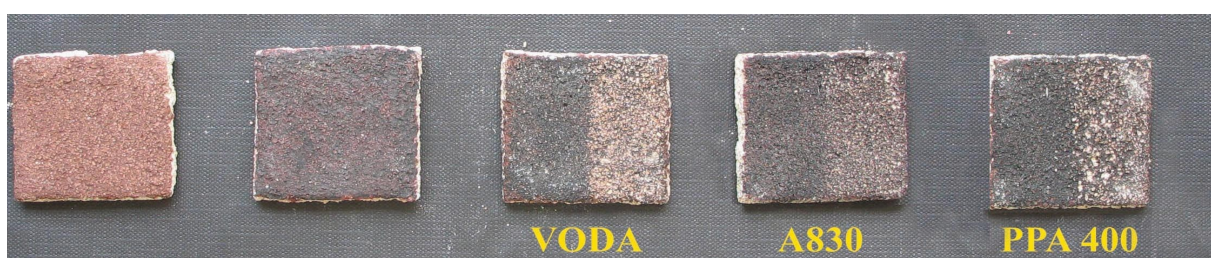
Obr. 21

začátek působení

voda	25min
A830	2min
PPA 400	2min

▪ **Secco (obr. 22)**

Oba zkoušené iontoměníče způsobují na secco malbě značné problémy. Vzhledem ke stejné povaze přemalby a barevných vrstev dochází při aplikaci iontoměníčů sice k rychlému odstranění svrchní přemalby (2 min), avšak záhy působí iontoměníče i na samotnou barevnou vrstvu. Oba iontoměníče v tomto směru působily velmi rozdílně. Zatímco u anexu A830 docházelo k působení na přemalbu a secco malbu prakticky paralelně, iontoměníč PPA 400 působil selektivně na přemalbu delší časový interval (10 min), než došlo k působení na barevnou vrstvu. K čistícímu efektu dochází na substrátu bodově a těchto místech se narušuje i samotná barevná vrstva. Tento účinek byl popsán u zkoušek na sklíčkách (viz 10.2.1.). Rozdíl v působení obou typů by mohl být způsoben rozdílem v polymerní struktuře obou iontoměníčů. Zatímco A830 je makroporézní, PPA 400 je gelový s větším měrným povrchem částic, které by mohly mít vliv na větší retenci vody a působení delší dobu pouze na styku iontoměníče s povrchem vzorků.



Obr. 22

začátek působení

voda	-
A830	2min
PPA 400	2min

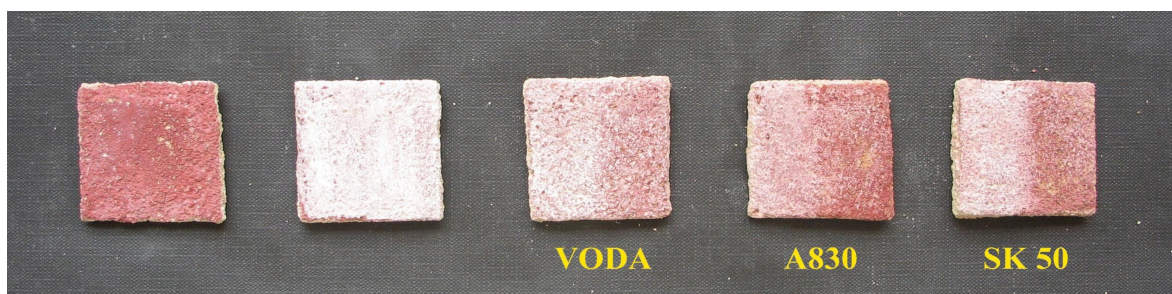
Lokální úbytky omítky u vzorku čištěného PPA 400 jsou dány mechanickým čištěním, kdy při snímání substrátu pomocí tvrdého štětce došlo k vydrolení vystupujících zrn plniva.

Vaječná tempera

- **Fresco (obr. 23)**

Vaječnou temperu lze z povrchu fresco malby dobře odstranit působením katexů i anexů – nejlepším účinkem se vyznačoval silný katexu SK50 a slabý anex A830. Účinek katexního iontoměniče SK 50 je na tento systém však velmi diskutabilní. Iontoměnič sice začíná působit velmi rychle již po 2 min a s prodlužující dobou se čistící účinek ještě umocňuje, dochází však zároveň k účinku na fresco malbu. Při mechanickém dočištění se barevná vrstva stírá a prosvítá povrch omítky.

Šetrnější je použití anexu A830. Jeho účinek se dostavuje pozvolněji a ani při delší době působení nenarušuje spodní fresco malbu. Po 15 min je možné substrát setřít pomocí tvrdého štětce.



Obr. 23

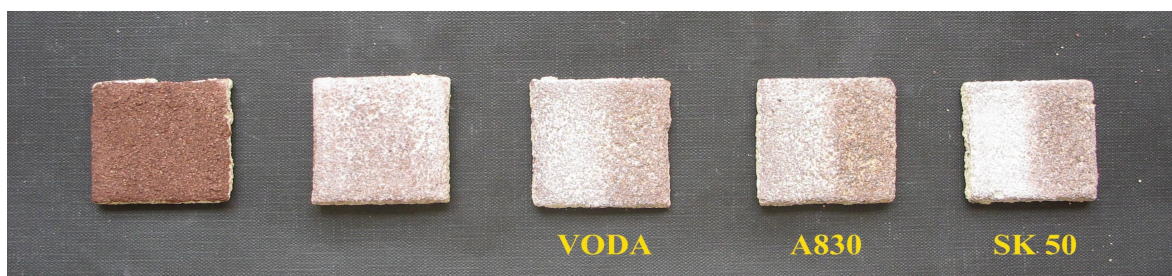
začátek působení

voda	-
A830	7min
SK 50	2min

Secco (obr. 24)

Použití A830 pro odstraňování vaječné tempéry z malby secco na bázi kaseinu není příliš vhodné neboť tento typ reaguje i na pojivo barevné vrstvy (viz 10.2.1.). Patrné je to především na povrchu vystupujících zrn, která jsou v lepším kontaktu s iontoměničem.

Šetrnější je použití iontoměniče SK 50, který barevnou vrstvu nenarušuje a substrát je možné pozvolně setřít.



Obr. 24

začátek působení

voda	2min
A830	2min
SK 50	2min

11. Praktické odzkoušení iontoměníčů

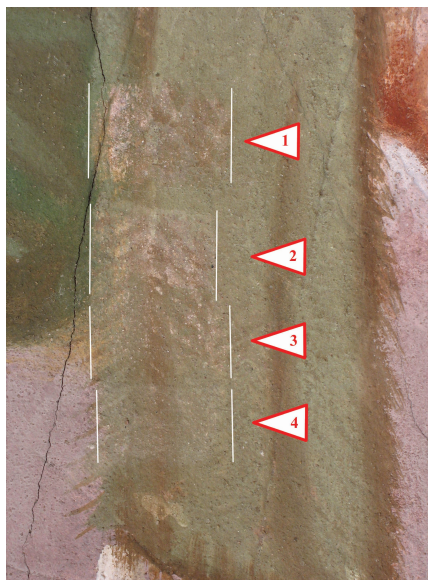
V chrámě Nanebevzetí Panny Marie v Sedlci u Kutné Hory byly odzkoušeny některé typy iontoměníčů přímo při restaurování nástěnných maleb pro odstranění přemaleb (obr. 25). Vytipování vhodného typu iontoměníčů bylo provedeno na základě chemicko-technologického průzkumu barevných vrstev a přemaleb, které bylo provedeno Laboratoří chemické technologie a je součástí restaurátorské dokumentace praktických bakalářských prací studentů 4. ročníku Ateliéru nástěnné malby, Fakulty restaurování, Univerzity Pardubice (*Restaurování nástěnné malby v chrámu Nanebevzetí Panny Marie v Sedlci u Kutné Hory, 2006*). Z analýzy vyplývá, že originální malba je provedena technikou vápenného secca, tzv. *Kalkmalerei*, malbou vápennými barvami modifikovanými přísádkem proteinů, jehož přesný typ nebyl předmětem analýzy. Přemalby - přítomné na celé ploše malby ve formě lokálních retuší barevných vrstev a defektů (viz. dokumentace) - mají výrazně krycí charakter. Z analýzy vyplývá, že jejich hlavním pojivem je uhličitan vápenatý s vysokým obsahem organické (proteinové) složky.

Na základě chemického složení přemaleb byly pro odstraňování použity:

- 1) katex C100 EHLT
- 2) 8% uhličitan amonný v Tylose
- 3) destilovaná voda
- 4) líh

Po vyhodnocení účinku byl pro zkoušky čištění použit katex C100 EHLT (fa Purolite). Při aplikaci na nástrovní malbu musela být čistící směs aplikována ve směsi se zahušťovadlem. Z iontoměníčů byla zhotovena hustá suspenze iontoměníče C100 EHLT v Tylose (pro udržení vlhkosti a konzistence vhodné k nanášení) a aplikována v této formě přímo na přemalbu. Při provádění malých zkoušek se ukázalo, že nejlepší a nejúčinnější forma k nanášení je bez použití separační vrstvy (netkané textilie). Doba kdy začal iontoměníč působit

byla od 5 minut. Při čištění se tentýž iontoměnič dal použít několikrát za sebou (v tomto případě byl použit 4-krát za sebou aniž by se snížila jeho účinnost).



Obr. 25 Zkoušky čištění pomocí iontoměniče C100 EHLT. Restaurování v chrámu Nanebevzetí Panny Marie v Sedlci u Kutné Hory - 2006.

Iontoměniče A830, SK 50, C100 EHLT byly také odzkoušeny při čištění zlacených korun pokrytých zčernalým povlakem (korozní produkty mědi). Jednalo se o malbu Madonny s Ježíškem na mosazné desce pocházejícího z depozitáře Městského muzea v Litomyšli. Deskový obraz byly v červnu-srpnu 2006 restaurován, při zkouškách čištění byly iontoměniče použity pro odstranění černého povlaku z povrchu zlacených částí. Se substrátem nejlépe reagovaly a očistily silné katexy - SK 50, který účinkoval již po 1 min a C100 EHLT, jehož účinek byl pozvolnější (2 minuty). Zkoušen byl i rozemletý C100 EHLT, zda by se jeho doba účinku nezrychlila díky větší měrné ploše nadrcených částic. V takto upravené formě byl o půl minuty rychlejší, avšak nepředčil účinnost iontoměniče SK 50. Anex A830 na zčernalý povrch nereagoval. Účinek iontoměničů by se dal popsat takto – černý povlak se v místě působení částic lokálně narušil a celá vrstva se pak dala lehce setřít vatou. Zlato na korunách tak bylo ušetřeno případnému poškrábání nebo změny povrchové úpravy (např. z hladké na matnou), ke kterému by mohlo dojít účinkem mechanického čištění.



Obr. 26 Účinek iontoměničů na korozní produkty mědi. Deskový obraz Madonna s Ježíškem – restaurováno 2006

12. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi čištění nástěnných maleb pomocí iontoměníčů. Vychází ze základních poznatků o těchto látkách, které jsou shromážděny v teoretické části práce. Zde jsou uvedeny základní charakteristiky, vlastnosti a oblasti jejich použití. Zvláštní důraz je pak v práci kladen na dosud publikované poznatky o využití iontoměníčů v oblasti restaurování nástěnné malby a kamene.

V praktické části práce bylo odzkoušeno celkem šest druhů iontoměníčů, které byly výtíčovány v rámci průzkumu iontoměníčů provedeného na území České republiky a na zahraničním trhu. Iontoměníče se na území České republiky nevyrobějí, několik zahraničních firem má však na území České republiky své obchodní zastoupení.

V práci byly odzkoušeny iontoměníče firmy *PUROLITE* International, obchodní zastoupení Ústí nad Labem, Česká republika a jeden typ iontoměníče SK 50 italské firmy Syremont, která dodává svoje produkty pro účely restaurování. Z široké nabídky iontoměníčů firmy Purolite byly pro účely odstraňování nečistot, které se vyskytují na nástěnných malbách, vybrány iontoměníče: silný katex C100 EHLT, slabý katex C104, silné anexy A860 a PPA 400 a slabý anex A830. S jejich pomocí byly odstraňovány substráty, které se vyskytují na nástěnných malbách jako korozní produkty – sádrovec, sekundární vrstvy či povrchové úpravy - vápenný nátěr, kaseinová, vaječná a mastná tempera. Účinek jednotlivých iontoměníčů byl nejdříve odzkoušen na povrchu skleněných destiček s naneseným substrátem a poté byly vybrané iontoměníče s nejlepším účinkem odzkoušeny na vzorcích omítek s nanesenou barevnou vrstvou technikou fresco a secco. Výsledky zkoušek lze shrnout zjednodušeně tak, že větší nebezpečí narušení barevné vrstvy hrozí v případech, že pojivo barevné vrstvy je shodné s pojivem substrátu či sekundární barevné úpravy. Vzhledem k povrchovému působení iontoměníčů

však při tomto hraje nejdůležitější roli doba jejich působení. Konkrétně, pro jednotlivé substráty platí:

Pro odstranění **vápenného nátěru** z povrchu nástěnných maleb se hodí katexy i anexy. Rychleji a s lepším výsledným účinkem působí katexy - C100 EHLT a SK 50 a C 104. Tyto reagují na vápenný substrát tak, že váží na svoji strukturu Ca^{2+} ionty. Rychlejší účinek je patrný u silnějších typů. Výsledný účinek závisí na složení originální barevné vrstvy. Jejich použití je problematické pro freskovou malbu, kdy při delším působení reagují s barevnou vrstvou. Na malbu provedenou v technice secco na bázi proteinů jsou katexy inertní. Na freskovou malbu je proto lepší použití anexů, které však reagují velice pomalu.

Odstranění CaSO_4 lze provést všemi zkoušenými katexy a anexy. Výsledek čištění se dostavil rychleji u katexů, avšak vzhledem k výsledným produktům reakcí probíhajících při iontové výměně nelze jejich použití pro nástěnnou malbu doporučit. Navíc, pokud jsou aplikovány na freskovou malbu, může docházet k narušení barevné vrstvy, jejímž pojivem je uhličitán vápenatý.

Na CaSO_4 na fresce je šetrnější užití silných anexů, které jsou pro secco malbu na bázi proteinů nevhodné neboť dochází k jejich zmýdelnění.

Sekundární vrstvy obsahující proteiny a vysychavé oleje (**kaseinová tempera, mastná tempera**) lze účinně odstranit pomocí anexů. Při jejich působení dochází ke zmýdelnění pojiva za vzniku produktů, které jsou rozpustné ve vodě. U pojiv, kde jsou přítomny proteiny i oleje (**mastná tempera, vaječná tempera**) není působení iontoměníčů zcela zřejmé. Důvodem může být i nedostatečné vyvržení organickým vrstev, které byly připraveny jen několik měsíců před aplikací iontoměníčů. Přesto však bylo pozorováno, že některé typy iontoměníčů působí lépe na jednu z pojivových složek např. A830 a PPA 400. Z výše zmíněných důvodů vyžaduje použití anexů pro odstranění přemaleb na malbě s proteinovým pojivem zvláštní pozornost na dobu aplikace a průběžný účinek čištění.

Velikost částic iontoměníčů prakticky nemá vliv na jejich rychlejší účinek. Menší velikost částic pouze zlepšuje pokrytí čištěné plochy vytvořením kompaktního filmu. Při aplikaci na nástěnnou malbu to bude znamenat snadnější nanášení, aniž by iontoměníč vyžadoval použití zahušťovadla, popř. jiné přísady. V porovnání s ostatními zkoušenými iontoměníči je to pro praktickou aplikaci výhoda podstatná.

Ani struktura samotných iontoměníčů (gelový vs. makroporézní typ) nemá jednoznačně vliv na výsledný čistící účinek. Proto volba typu iontoměníče podle struktury nemá pro praktické restaurování opodstatnění.

Dále bylo při zkouškách pozorováno, že důležitou roli ve výsledku hraje několik faktorů, které souvisejí nejen s vlastnostmi samotných iontoměníčů. V první řadě výrazně ovlivňuje výsledek čištění přítomnost vody, která se do systému dostává při aplikaci iontoměníče. Voda způsobuje naměkčení vápenných vrstev (vápenný nátěr, ale také freskové malby) a nabobtnává složky citlivé na vodu. Při mechanickém čištění nečistot pak dochází k jejich odstranění se substrátem.

Výsledek působení a čistícího účinku iontoměníče závisí kromě jeho vlastností také na struktuře povrchu omítky (hrubozrnná nebo hladká) a tloušťce odstraňované vrstvy. Na hrubém povrchu malby (nejčastěji secco malby, jehož povrch musí být před nanesením upraven zbrúšením) s tenkými lazurními vrstvami (na bázi organických pojiv) dochází většinou k mechanickému ukotvení substrátu a jeho odstranění je více náročné. Při větší tloušťce odstraňované vrstvy může být účinek iontoměníče nevýrazný a je potřeba aplikaci několikrát zopakovat, popř. ztenčit odstraňovanou vrstvu jinou metodou a iontoměníče zvolit pro dočištění.

Na závěr je nutné zdůraznit, že iontoměníče ve vodném prostředí mění pH okolního prostředí. I když je tato změna na omítkách velmi zanedbatelná, mohou některé pigmenty citlivé na kyselé nebo alkalické prostředí jejich účinkem měnit svoji barevnost nebo se rozkládat (měděnka, malachit, ...).

13. Poznámky

1. <http://www.lcgcmag.com/lcgc/data/articlestandard/lcgc/152006/319791/article.pdf>
2. Ettre, Leslie S.; Gehrke, Charles W. : *Milestones in Chromatography: The Development of the Amino Acid Analyzer*, LCGC North America, Volume 24 Number 4, April 2006, s. 390-392
3. www.rohmandhaas.com
4. Oeter, Martina: *Reinigung von Wandmalerei mit Ionenaustauscherharzen: Beobachtungen und Ergebnisse nach den ersten Jahren der Anwendung* in: *Konservierung von Wandmalerei*, München 2001, s. 122-124
5. www.wikipedia.org
6. Ibidem
7. Oeter, Martina (cit. v pozn. 4)
8. www.wikipedia.org
9. www.serva.de
10. www.resintech.com/Content/TechArticles/Essential of Ion Exchange.pdf
11. Oeter, Martina (cit. v pozn. 4)
12. www.resintech.com/Content/TechArticles/Essential of Ion Exchange.pdf
13. www.mines.edu/academic/envsci/courses/eggn335/handouts/ionexchange.pdf
14. Technické listy, viz textová příloha 16.1.
15. Vaněček, Ivan : *Nástěnné malby*. Společnost pro technologie ochrany památek. Tiskárna Unitisk, Kněžves 2000, s. 41
16. Ibidem, s. 41
17. Vacík, Jiří a kolektiv: *Přehled středoškolské chemie* SPN – pedagogické nakladatelství, a.s., Praha 1999, s. 286
18. Vaněček, Ivan (cit. v pozn. 15)
19. Oeter, Martina (cit. v pozn. 4)
20. Jägers, Elizabeth: *Aktuelle Methoden für die Konservierung von Wandmalereien* in: *Konservierung von Wandmalerei*, München 2001, s. 30-42
21. Ibidem

22. Oeter, Martina (cit. v pozn. 4)
23. Matteini, Mauro; Moles, Arcangelo; Oeter, Martina; Tosini, Isetta:
Ionenaustauschharze in der Reinigung von Kunstwerken aus Stein und in der Wandmalerei: Experimentelle Verifizierung und Anwendungen in: Konservierung von Wandmalerei, München 2001, s 234-239
24. Jägers, Elisabeth (cit. v pozn. 20)
25. Slánský, Bohuslav: *Technika malby, díl I.: malířský a konzervační materiál*. Nakladatelství PASEKA, 2003, s.50
26. Šimůnková, Eva; Bayerová, Tatjana: *Pigmenty*. Společnost pro technologie ochrany památek, Praha 1999
27. Alof, Marion: "Brancacci chapel" Conservation news No. 33 ,1987, abstrakt
28. Basile, Giuseppe: *Capella Scrovegni: Restauro – verso il traguardo*, Quaderno 2, s. 9
29. Slánský, Bohuslav (cit. v pozn. 25), s.176
30. Ibidem, kaseinová olejová tempera (a), s. 194
31. Technické listy, viz textová příloha 16.1.
32. www.purolite.com

14. Literatura

- Alof, Marion: "Brancacci chapel" Conservation news No. 33 ,1987, abstrakt
- Bär, Hans-Henning: *Untersuchungen zum Einsatz von Ionen-Austauschern auf calcitischen Oberflächen unter besonderer Berücksichtigung der Abnahme von Kalkkrusten auf Wandmalerei* in:
Konservierung von Wandmalerei, München 2001, s 125-128
- Basile, Giuseppe: *Capella Scrovegni: Restauro – verso il traguardo*,
Quaderno 2
- Ettre, Leslie S.; Gehrke, Charles W. : *Milestones in Chromatography: The Development of the Amino Acid Analyzer*, LCGC North America Volume 24 Number 4 April 2006, s. 390-392
- Feller, Robert L.: *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*. National Gallery of Art, Washington, 1986
- Jägers, Elizabeth: *Aktuelle Methoden für die Konservierung von Wandmalereien* in: *Konservierung von Wandmalerei*, München 2001,
s. 30-42
- Matteini, Mauro; Moles, Arcangelo; Oeter, Martina; Tosini, Isetta:
Ionenaustauschharze in der Reinigung von Kunstwerken aus Stein und in der Wandmalerei: Experimentelle Verifizierung und Anwendungen in:
Konservierung von Wandmalerei, München 2001, s 234-239
- Nikolaje, Knut: *The Restoration of Paintings*.
Könemann Verlagsgesellschaft mbH, Cologne 1999
- Oeter, Martina: *Reinigung von Wandmalerei mit Ionenaustauscherharzen: Beobachtungen und Ergebnisse nach den ersten Jahren der Anwendung* in:

Konservierung von Wandmalerei, München 2001, s. 122-124

- Philipot, P.; Mora, P.; Mora, L.: *The Conservation of Wall Paintings*, 1984
- Slánský, Bohuslav: *Technika malby, díl I.: malířský a konzervační materiál*. Nakladatelství PASEKA, 2003
- Šimůnková, Eva; Bayerová, Tatjana: *Pigmenty*. Společnost pro technologie ochrany památek, Praha 1999
- Teplý, Bohumil: *Konzervování a restaurování kamene*. Nadace Střední průmyslové školy kamenické a sochařské v Hořicích v Podkrkonoší, 1997
- Tennent, Norman H.: *Conservation Science in the U.K.: Preprints of the Meeting held in Glasgow, May 1993*. Bell&Bain Ltd., Scotland, Glasgow, 1993
- Vacík, Jiří a kolektiv: *Přehled středoškolské chemie*. SPN – pedagogické nakladatelství, a.s., Praha 1999
- Vaněček, Ivan : *Nástěnné malby*. Společnost pro technologie ochrany památek. Tiskárna Unitisk, Kněžves 2000
- The Conservation Unit of the Museum & Galleries Commission: *Science for Conservators Volume 2: Clearing*. Conservation Science Teaching Series, Butler & Tanner Ltd., London 1994

15. Prameny

- www.wikipedia.org
<http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>
- www.rohmhaas.com
- <http://www.remco.com/ix.htm>
- http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_52.html
- www.giottoaglisrovegni.it
- <http://www.lenntech.com/Purolite-ions-resin.htm>
- http://www.syremont.it/B6_2.htm#
- <http://www.purolite.com>
- [www.resintech.com/Content/TechArticles/Essential of Ion Exchange.pdf](http://www.resintech.com/Content/TechArticles/Essential%20of%20Ion%20Exchange.pdf)
- www.mines.edu/academic/envsci/courses/eggn335/handouts/ionexchange.pdf
- <http://mujweb.cz/Kultura/barbora-hrebickova/bibliografie/reflektograf.html>
- www.serva.de

16. Textová příloha

16.1. Technické listy používaných iontoměníčů

Technický list Purolite C100EH

Technický list Purolite C-104

Technický list Purolite PPA 400

Technický list Purolite A 860

Technický list Purolite A 830

Technický list Syremont SK 50

Technický list Purolite C100 EH



Purolite® C100EH

Gel Type Strong Acid Cation Exchange Resin

Basic Features:

Description	Gel Type Strong Acid Cation Exchange Resin
Application	Deminceralization of Potable Water
Polymer Structure	Gel polystyrene crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Sulphonic acid
Ionic form as shipped	H ⁺

Product Data:

Total Capacity (min.)	Na ⁺	1.9eq/l
Moisture Retention	H ⁺	53-57%
Mean Size Typical		0.60-0.85mm
Uniformity Coefficient (max.)		1.7
Reversible Swelling (max.)	Na ⁺ → H ⁺	10%
Reversible Swelling (max.)	Ca ₂ ⁺ → Na ⁺	8%
Specific Gravity		1.19g/ml
Shipping Weight (approx.)		750-785g/l
Shipping Weight (approx.)		46.9-49.1lbs/ft ³
Temp Limit	H ⁺	120°C
Temp Limit	H ⁺	250°F
Temp Limit	Na ⁺	140°C
Temp Limit	Na ⁺	285°F
pH Limits		0-14

Technický list Purolite C-104



Purolite® C104

Gel Type Weak Acid Cation Exchange Resin

Basic Features:

Description	Gel Type Weak Acid Cation Exchange Resin
Application	Industrial Dealkalization - High Capacity
Polymer Structure	Gel polyacrylic crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Carboxylic Acid
Ionic form as shipped	H ⁺

Product Data:

Total Capacity (min.)	H ⁺	3.8eq/l
Moisture Retention	H ⁺	45-55%
Mean Size Typical		0.60-0.85mm
Uniformity Coefficient (max.)		1.7
Reversible Swelling (max.)	H ⁺ → Na ⁺	85%
Reversible Swelling (max.)	H ⁺ → Ca ₂ ⁺	20%
Reversible Swelling (Operating)	H ⁺ → Ca ₂ ⁺	7% (approx.)
Specific Gravity		1.18g/ml
Shipping Weight (approx.)		735-770g/l
Shipping Weight (approx.)		46-48lbs/ft ³
Temp Limit	H ⁺	120°C
Temp Limit	H ⁺	250°F
pH Limits		0-14
pH Limits	(Operating)	5-14

Technický list Purolite PPA 400



Purolite® PPA400

Gel Type I Strong Base Anion Exchange Resin

Basic Features:

Description	Gel Type I Strong Base Anion Exchange Resin
Application	Regeneration Efficient Demineralization - Narrow Size Grading
Polymer Structure	Gel polystyrene crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Type 1 Quaternary Ammonium
Ionic form as shipped	Cl ⁻

Product Data:

Total Capacity (min.)	Cl ⁻	1.3eq/l
Moisture Retention	Cl ⁻	48-54%
Mean Size Typical		0.60-0.70mm
Uniformity Coefficient (max.)		1.2
Reversible Swelling (max.)	Cl ⁻ → OH ⁻	20%
Specific Gravity		1.08g/ml
Shipping Weight (approx.)		680-710g/l
Shipping Weight (approx.)		42.5-44.4lbs/ft ³
Temp Limit	OH ⁻	60°C
Temp Limit	OH ⁻	140°F
Temp Limit	Cl ⁻	100°C
Temp Limit	Cl ⁻	140°F
pH Limits		0-14(Stability)
pH Limits	OH ⁻	01-10(Operating)

Technický list Purolite A860



Purolite® A860

Macroporous Strong Base Anion Exchange Resin

Basic Features:

Description	Macroporous Strong Base Anion Exchange Resin
Application	Decolourisation of Organic Solutions (Sugar Syrups). Organic Scavenger.
Polymer Structure	Polyacrylic crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Quaternary Ammonium
Ionic form as shipped	Cl ⁻

Product Data:

Moisture Retention	Cl ⁻	0.8%
Mean Size Typical		17.5mm
Uniformity Coefficient (max.)		66-72
Particle Size (min.)	800-1300 um	0.60-0.85%
Reversible Swelling (max.)	Cl ⁻ → OH ⁻	1.7%
Specific Gravity		20g/ml
Shipping Weight (approx.)		1.08g/l
Shipping Weight (approx.)		680-730lbs/ft ³
Temp Limit	OH ⁻	42.5-45.6°C
Temp Limit	OH ⁻	40°F
Temp Limit	Cl ⁻	104°C
Temp Limit	Cl ⁻	80°F
pH Limits		175(Stability)
pH Limits	OH ⁻	1-10(Operating)
pH Limits	Cl ⁻	1-14(Operating)

Technický list Purolite A830



Purolite® A830

Macroporous Weak Base Anion Exchange Resin

Basic Features:

Description	Macroporous Weak Base Anion Exchange Resin
Application	Special Applications - Very High Capacity
Polymer Structure	Macroporous polyacrylic crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Complex Amine
Ionic form as shipped	Free Base

Product Data:

Total Capacity (min.)	Free Base	2.75eq/l
Total Capacity (min.)	Free Base	60kGr/ft ³
Moisture Retention	Free Base	50-56%
Mean Size Typical		0.60-0.85mm
Uniformity Coefficient (max.)		1.7
Reversible Swelling (max.)	FB → Cl ⁻	20%
Specific Gravity		1.1g/ml
Shipping Weight (approx.)		690-725g/l
Shipping Weight (approx.)		43.1-45.3lbs/ft ³
Temp Limit	OH ⁻	35°C
Temp Limit	OH ⁻	95°F
pH Limits		0-14(Stability)
pH Limits	OH ⁻	0-9(Operating)

Technický list Syremont SK 50

AKEOGEL®

An anion exchange resin used for the desulfating chemical cleaning treatment of carbonate stone surfaces (marbles, stones, etc.), plasters and frescoes.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Appearance: straw yellow powder
pH: 7

PACK SIZE: 4 kg

SK 50

A cation exchange resin used to remove lime layers and thin calcareous incrustations from acid-proof surfaces.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Appearance: straw yellow powder
pH: 0.5 - 1

PACK SIZE: 3 kg

16.2. Dodavatelé iontoměníčů - Česká republika

Purolite (zástupce firmy v Ústí nad Labem)

Hlavní stránky: www.purolite.com

České stránky: www.purolite.cz

Kontakty: <http://www.purolite.cz/index.php?page=kontakty>

Laurich s.r.o.

Chlumec u Ústí nad Labem

Hlavní stránky: www.laurich.cz

Dovází produkty firmy PUROLITE International Ltd. pro úpravu vody.

GHC INVEST

Praha, Velké Meziříčí, Ústí nad Labem

Hlavní stránky: www.ghcinvest.cz

Široký výběr chemikálií, speciálních plynů a chladicích prostředků a iontoměníčů; úzce spolupracuje s Rohm and Haas.

Erspol s.r.o.

Ústí nad Labem

Hlavní stránky: www.erspol.cz

Prodej chemikálie pro úpravu vody, aktivního uhlí, ionexů, poskytování poradenství v oboru úprava vody a aplikace ionexů.

Noromo s.r.o.

Hlavní stránky: www.noromo.cz

Dovoz a prodej aktivního uhlí, iontoměníčů a širokého spektra průmyslových a farmaceutických chemikálií. Poradenské služby v oboru aplikace aktivního uhlí a iontoměníčových pryskyřic (ionexů).

16.3. Dodavatelé iontoměničů - světový trh

USA

Rohm and Haas

Hlavní stránky: www.rohmhaas.com

Vyrábí technické a průmyslové materiály mezi nimi i velkou škálu iontoměničů pro různé průmyslové obory.

Zástupci v Evropě: <http://www.rohmhaas.com/around/Europe.html>

Itálie

PHASE – prodotti per il restauro

Zaměřuje se na restaurátorský materiál a dodej iontoměničů pro restaurování

Hlavní stránky: www.phaseitalia.com

Velká Británie

Purolite

Hlavní stránky: www.purolite.com

www.purolite.com/#

Věnuje výrobě, vývoji a marketingu ionexů a sorbentů.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Možnost čištění povrchu nástěnných maleb pomocí iontoměníčů
Autor práce	Sean Boursová
Obor	Restaurování a konzervace nástěnné malby a sgrafita (8206R049)
Rok obhajoby	2006
Vedoucí práce	Ing. Renata Vyskočilová
Anotace	Bakalářská práce popisuje všeobecné užití iontoměníčů a dále jejich možné využití v oblasti restaurování nástěnných maleb a s nimi spojená rizika. Následuje praktická část, kde je odzkoušeno a porovnáno 6 druhů iontoměníčů a jejich účinky v odstraňování různých substrátů simulujících sekundární vrstvy na nástěnných malbách. Součástí práce je krátký výpis nejdůležitějších firem dodávající iontoměníče.
Klíčová slova	Iontoměníče, nástěnná malba, čištění, restaurování, konzervace