

Univerzita Pardubice

Fakulta restaurování

Využití ionogenních fixativ při restaurování a konzervování papíru

Kamila Vítová

Diplomová práce

2016

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **BcA. Kamila Vítová**
Osobní číslo: **R14026**
Studijní program: **N8206 Výtvarná umění**
Studijní obor: **Restaurování a konzervace uměleckých a umělecko-řemeslných děl na papírových, textilních a souvisejících podložkách**
Název tématu: **Využití ionogenních fixativ při restaurování a konzervování papíru**
Zadávající katedra: **Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů**

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

Dokumenty na papírové podložce je často nutné podrobit konzervačním zásahům za použití polárních rozpouštědel (voda, alkoholy). Při těchto zásazích se stává velkým problémem rozpustnost některých barviv obsažených v inkoustech, razítkách nebo jiných barevných vrstvách. Pro zajištění (fixaci) barviv před rozmytím se v současné době s různým úspěchem používají roztoky syntetických polymerů, roztok či tavenina cyklododekanu, popřípadě kationická nebo anionická chemická fixativa. Cílem diplomové práce bude studium možnosti využití anionaktivního fixativa Mesitol NBS, kationaktivního fixativa Rewin EL a jejich směsi pro fixaci novodobých záznamových prostředků s důrazem na studium jejich vlivu na fyzikálně-chemické vlastnosti papírové podložky a jejich odstranitelnost.

Literární část diplomové práce bude zaměřena na vypracování stručného přehledu druhů záznamových prostředků, jejich chemické složení, na doposud využívané fixační prostředky a kritické zhodnocení jejich předností a nedostatků. Dále budou shromážděny literární údaje o jejich současném využití v konzervátorské praxi, fyzikálně-chemických vlastnostech a případně o jejich vlivu na papírovou podložku.

Experimentální část diplomové práce bude rozdělena do několika okruhů:

- studium účinnosti ionogenních fixativ pro různé druhy záznamových prostředků (inkousty, razítkové barvy, kuličková pera) nanesených na papíru dle ČSN ISO 9706 ve vodě a ethanolu
- studium vlivu ionogenních fixačních prostředků na optické, chemické a mechanické vlastnosti papírových podložek
- odstranitelnost ionogenních fixačních prostředků z papírových podložek
- ověření výsledků na originálních dokumentech

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Đurovič, M. a kol: **Restaurování a konzervování archiválií a knih.** Ladislav Horáček - Paseka. Praha - Litomyšl 2002
Art and Archaeology Technical Abstracts (od roku 2000)
Restaurator (od roku 2000)
Journal of Cultural Heritage (od roku 2000)
Journal of Paper Conservation (od roku 2000)
Sborníky ze Seminářů restaurátorů a historiků (vydavatel Národní archiv Praha)

Vedoucí diplomové práce:

doc. Dr. Ing. Michal Đurovič

Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů

Datum zadání diplomové práce:

15. září 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

9. srpna 2016



Ing. Karol Bayer
děkan

L.S.



Mgr. Radomír Slovák
vedoucí ateliéru

V Litomyšli dne 3. srpna 2016

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 mou 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.

V Pardubicích dne 17. 8. 2016

Kamila Vítová

Poděkování

Ráda bych poděkovala především doc. Dr. Ing. Michalu Ďurovičovi za vedení diplomové práce a za konzultace, připomínky a mnoho cenných rad. Za konzultace děkuji i Ing. Haně Paulusové.

Za poskytnutou podporu děkuji své rodině a přátelům.

ANOTACE

Vodné procesy patří mezi běžně používané kroky při restaurování papírových dokumentů. Některá barviva a inkousty jsou však ve vodě rozpustné a proto je v takových případech nutné použít fixační prostředky. Literární část práce je zaměřena na zhodnocení fixačních prostředků, běžně používaných v restaurování. Experimentální část je věnována iontovým fixačním prostředkům. Byla zkoumána účinnost fixace, vliv činidel na mechanické vlastnosti, barevnost a pH vodného výluhu papíru.

KLÍČOVÁ SLOVA

restaurování, papír, fixace, fixační prostředky, inkousty, barviva

TITLE

Use of Ionic Fixatives in the Restoration and Conservation of paper

ANNOTATION

Aqueous processes are commonly used steps in the conservation of paper documents. However, some of the dyes and inks are water-soluble and, in such cases, it is necessary to use fixative agents. Literary section focuses on the evaluation of fixative agents, which are regularly used in the conservation. The experimental section deals with ionic fixative agents. Effectiveness of fixation, influence of agents on mechanical properties, color and pH of the aqueous extract of the paper were studied.

KEYWORDS

Conservation, paper, fixation, fixative agents, inks, dyes

Obsah

Úvod.....	1
1 Literární část.....	2
1.1 Záznamové prostředky	2
1.1.1 Arylmetanová barviva	4
1.2 Fixační prostředky.....	6
1.2.1 Syntetické polymery.....	7
1.2.2 Estery a étery celulózy	10
1.2.3 Parafín	11
1.2.4 Cyklododekan.....	12
1.2.5 Iontová činidla.....	18
2 Cíl práce	26
3 Experimentální část	27
3. 1 Použitý materiál a chemikálie	27
3.1.1 Studované druhy papírů	27
3.1.2 Chemikálie, fixační prostředky, inkousty	27
3.2 Příprava vzorků	28
3.3 Umělé stárnutí vzorků	29
3.4 Použité metody měření.....	29
3.4.1 Účinnost fixace.....	29
3.4.2 Mechanické vlastnosti	29
3.4.3 Stanovení pH vodného výluhu	30
3.4.4 Celková barevná diference ΔE^*	30
4 Výsledky a diskuze.....	32
4.1 Účinnost iontových fixačních prostředků	32

4.1.1 Účinnost iontových fixačních prostředků na modelových vzorcích	32
4.1.2 Účinnost iontových fixačních prostředků na originálních vyřazených dokumentech	41
4.2 Vliv iontových fixačních prostředků na fyzikální a chemické vlastnosti papíru	46
4.2.1 Mechanické vlastnosti	46
4.2.2 pH vodného výluhu	50
4.3 Vliv iontových fixačních prostředků na optické vlastnosti papíru.....	52
5 Závěr.....	57
6 Použitá literatura	59
7 Přílohy	62

Seznam ilustrací a tabulek

- Obrázek č. 1 - Strukturní vzorec chromoforu arylmetanových barviv
- Obrázek č. 2 - Strukturní vzorec metylvioleti (Basic violet 1)
- Obrázek č. 3 - Strukturní vzorec fuchsinu (Basic violet 14)
- Obrázek č. 4 - Strukturní vzorec Tintenblau (Acid blue 93)
- Obrázek č. 5 - Rozpíjivé záznamové prostředky
- Obrázek č. 6 - Fixace pomocí filmotvorného fixačního prostředku
- Obrázek č. 7 - Mechanismus fixace pomocí iontových fixačních prostředků
- Obrázek č. 8 - Dřevitýpapír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě
- Obrázek č. 9 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě
- Obrázek č. 10 - Ruční papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě
- Obrázek č. 11 - Dřevitý papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu
- Obrázek č. 12 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu
- Obrázek č. 13 - Ruční papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu
- Obrázek č. 14 - Dřevitý papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v deionizované vodě
- Obrázek č. 15 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v deionizované vodě
- Obrázek č. 16 - Ruční papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v deionizované vodě
- Obrázek č. 17 - Dřevitý papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v etanolu
- Obrázek č. 18 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v etanolu
- Obrázek č. 19 - Ruční papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v etanolu
- Obrázek č. 20 - Stav dokumentu před fixací a promýváním
- Obrázek č. 21 - Stav dokumentu po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 22 - Stav dokumentu před fixací a promýváním
- Obrázek č. 23 - Stav dokumentu po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 24 - Mikroskopické snímky záznamových prostředků na originálních dokumentech
- Obrázek č. 25 - Dokument před fixací a promytím
- Obrázek č. 26 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 27 - Dokument před fixací a promytím
- Obrázek č. 28 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 29 - Dokument před fixací a promytím
- Obrázek č. 30 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 31 - Dokument před fixací a promytím
- Obrázek č. 32 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 33 - Dokument před fixací a promytím
- Obrázek č. 34 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání
- Obrázek č. 35 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 36 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 37 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 38 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 39 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 40 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 41 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 42 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 43 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 44 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 45 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 46 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 47 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 48 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 49 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 50 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 51 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 52 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 53 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 54 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 55 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 56 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 57 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 58 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 59 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 60 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 61 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 62 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Obrázek č. 63 - Dokument před fixací a promytím

Obrázek č. 64 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Graf č. 1 - Vliv iontových fixačních prostředků na tržné zatížení ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

Graf č. 2 - Vliv iontových fixačních prostředků na tržné zatížení ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) dřevitého papíru

Graf č. 3 - Vliv iontových fixačních prostředků na tažnost (%) dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

Graf č. 4 - Vliv iontových fixačních prostředků na tažnost (%) dřevitého papíru

Graf č. 5 - Vliv iontových fixačních prostředků na tržnou délku (km) dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

Graf č. 6 - Vliv iontových fixačních prostředků na tržnou délku (km) dřevitého papíru

Graf č. 7 - pH vodného výluhu dřevitého papíru

Graf č. 8 - pH vodného výluhu dokumentního papíru

Graf č. 9 - pH vodného výluhu ručního papíru

Graf č. 10 - Barevná změna po impregnaci vzorků

Graf č. 11 - Barevná změna mezi impregnací a oplachem vzorků

Graf č. 12 - Vliv doby promývání na změny celkové barevné difference dřevitého papíru

Graf č. 13 - Vliv doby promývání na změny celkové barevné difference dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

Graf č. 14 - Vliv doby promývání na změny celkové barevné difference ručního papíru

Tabulka č. 1 - Slovní vyjadřování barevných rozdílů pomocí souřadnic CIELab

Tabulka č. 2 - Rozpíjivost záznamových prostředků, ošetřených fixační kapalinou GSK po promývání v deionizované vodě

Tabulka č. 3 - Tržné zatížení vzorků

Tabulka č. 4 - Tažnost vzorků

Tabulka č. 5 - Tržná délka vzorků

Tabulka č. 6 - pH vodného výluhu dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

Tabulka č. 7 - pH vodného výluhu dřevitého papíru

Tabulka č. 8 - pH vodného výluhu ručního papíru

Tabulka č. 9 - Změna celkové barevnosti ΔE^* dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

Tabulka č. 10 - Změna celkové barevnosti ΔE^* dřevitého papíru

Tabulka č. 11 - Změna celkové barevnosti ΔE^* ručního papíru

Úvod

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

Teoretická část této práce je zaměřena na dosud používané fixační prostředky. Cílem bylo kriticky zhodnotit účinnost, výhody a nevýhody aplikace a jiná úskalí, spojená s jejich použitím.

Praktická část práce je zaměřena na použití iontových fixačních činidel v restaurování. Iontové fixační prostředky jsou známy již od konce 80. let a patří mezi používané produkty, které jsou běžně k dostání. V experimentu je věnována pozornost účinnosti fixačních prostředků a možnostem jejich reverzibility. Byl zkoumán vliv činidel na mechanické vlastnosti, barevnost a pH vodného výluhu použitých modelových vzorků. Zkoumanými papíry byly ruční papír z Velkých Losin, dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 a dřevitý papír. Účinnost fixace byla zkoumána na inkoustech do plnicích per a na razítkových barvách od firmy Koh-i-noor Hardtmuth.

Fixace ve vodě rozpíjivých inkoustů a barviv může být provedena několika způsoby. Je možné použít prostředky, vytvářející na povrchu záznamového prostředku film, zabraňující přístupu vody nebo jiných rozpouštědel. Tím se však zároveň zamezuje přístupu vody na fixovaném místě a nedochází k promytí. Při rozsáhlejším textu se pak tento krok stává rozporuplným. Iontové fixační prostředky přístup vody k papírové podložce umožňují.

Iontové fixační prostředky mají uplatnění zejména při hromadných procesech, kdy se někdy používá tzv. Bückeburský konzervační proces, vyvinutý německou firmou Neschen, během kterého dochází k fixaci, odkyselení i klížení v jednom kroku. Technologii používá např. Národní archiv.

1 Literární část

1.1 Záznamové prostředky

Výchozí látkou pro velké množství novodobých syntetických organických barviv byl anilín, získaný destilací uhelného dehtu v roce 1834. Na přelomu 19. a 20. st. začal rozvoj průmyslové výroby barviv nejrůznějších odstínů a složení. Barviva podle chemického složení dělíme do více skupin. Základem většiny novodobých záznamových prostředků jsou arylmetanová barviva a azobarviva^{1 s. 332-3}. Základ názvosloví barviv tvoří Color Index², protože jiný způsob by byl, při velkém množství různých firemních značek, nepřehledný. Název byl ponechán nejdéle používaným barvivům, u kterých se již vžil. Novodobé záznamové prostředky se začaly používat od poloviny 19. století. Díky novým psacím nástrojům vzrostla potřeba inovace železagalových inkoustů. Ptačí brky byly vytlačeny ocelovými pery v násadce. Železagalové inkousty způsobovaly jejich korozi a zanášení. Ještě vyšší požadavek na kvalitu používaného inkoustu měla plnicí pera, pro jejichž potřeby byly vhodné vodné roztoky dehtových barviv. Nesrážely se, nezpůsobovaly korozi a dobře stékaly. Byly dostupné a levné^{1 s. 332-3}.

Text, psaný inkousty plnicích per, s výjimkou železagalových inkoustů, vláknitých popisovačů, kuličkových per, inkoustových tužek a některých razítkových barev, je při restaurátorských zákrocích, zahrnujících vodné procesy, ohrožen. Kuličková pera, tuše, pásky do psacích strojů, tužky a barevné tužky jsou ohroženy méně^{3 s. 116}.

Inkousty do plnicích per

Plnicí pera byla hromadně rozšířena až po přelomu 19. a 20. století. Inkoust je směsí syntetického dehtového barviva v destilované vodě, konzervačních látek (fenol, formaldehyd) a látek upravujících pH (kyselina octová, uhličitan sodný). Modrý inkoust se vyrábí z barviva Acid blue 93 (obr. č. 4). Červený z xantinového barviva Eosin (Acid red 87). Fialový z metylvioleti. Zelený nejčastěji z barviva Acid green 16. Černé a dokumentní inkousty se vyrábí na bázi dobarveného železo-galového inkoustu^{1 s. 335-6; 4 s. 248}.

Inkousty do kuličkových per

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

nigrosinů. Jsou odolná vůči vodě, ale méně odolná vůči organickým rozpouštědlům, např. acetonu^{3 s. 115}. Náplň musí mít charakter syté vydatné pasty. Jedná se o koncentrované roztoky barviv (30 % a více), které obsahují látky, upravující viskozitu pasty (neutrální pryskyřice), antioxidanty a inhibitory koroze. Rozpouštědla jsou glykoly (10 – 30 %) či alkoholy, které mají zabraňovat zasychání inkoustu na kuličky pera^{1 s. 336}.

Tužky, barevné a inkoustové tužky

Tuhy různého složení jsou uloženy v dřevěném pouzdře. Tužky obsahují grafit, barevné tužky organické pigmenty nebo minerální barvy. V inkoustových tužkách jsou vodorozpustná organická barviva (metylviolet, malachitová zeleň, eosin)^{4 s. 248}.

Vláknité popisovače

Hrot popisovačů je tvořen svazkem polyakrylových, polyamidových nebo polyesterových vláken. Vláknina ze zásobníku nabírá inkoust s barvivem, rozpuštěným ve vodě a v netěkavých glykolech^{4 s. 249}. Nejčastěji se používá barvivo Basic blue 52 a černé nigrosinové^{5 s. 26}.

Inkousty do per s plstěným hrotem

Obsahují barvivo a organické rozpouštědlo (např. etanol, isopropanol, toluen) a přírodní nebo syntetické pryskyřice jako pojivo^{4 s. 249; 5 s. 26}.

Razítkové barvy

Razítka se běžně vyskytují na archivních materiálech. Dělí se na kovová a gumová. Pro kovová razítka se používají olejové barvy. Obsahují kyselinu olejovou, rostlinné nebo minerální oleje a pigmenty nebo barviva rozpustná v olejích. Otisky těchto razítek nejsou rozpustné ve vodě. Na gumová razítka se používají barviva, rozpuštěná ve směsi vody, glycerinu a vyšších glykolů. Využívají se hlavně modrá bazická arylmetanová barviva (Basic blue 11, Basic blue 26 a Basic blue 52, dříve Basic violet 1, Basic violet 3 a Basic blue 9) červený eosin (dříve fuchsin), fialová metylviolet a černá nigrosinová barviva^{1 s. 337}.

Pásky do psacích strojů

Vyskytují se tkaninové pásky (bavlněné, hedvábné, polyamidové), s barvivy rozpuštěnými v mastných kyselinách nebo s barevnými pigmenty, či sazemi v neschnoucích

olejích. Foliové pásy mají na povrchu vrstvu vosku nebo plastu, naplněnou barvivem. Obecně jsou odolné vůči vodě^{4 s. 249}.

Tiskařské barvy

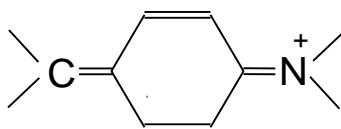
Jsou tvořeny disperzí s organickými nebo anorganickými pigmenty a pojivem, které umožňuje pigmentům zafixovat se na papír. Stálost při působení vody je dobrá^{4 s. 249}.

Tuše

Jsou černé i barevné. Černá tuš obsahuje disperzi sazí v roztoku šelaku, stabilizovaného klišem. Barevné tuše obsahují nejčastěji organické pigmenty, používají se aniontová nebo kationtová barviva v roztoku šelaku. Záznamy obvykle nebývají rozpustné ve vodě^{3 s. 115}.

1.1.1 Arylmetanová barviva

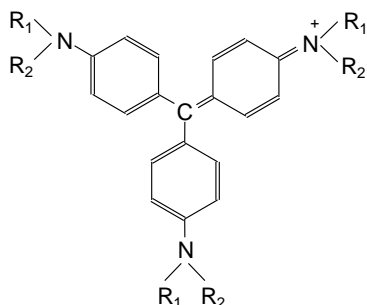
Arylmetanová barviva patří mezi nejdéle známá a nejvíce používaná barviva inkoustů. Jsou to soli organických kationtů a aniontů. V zásaditých barvivech se nacházejí anionty kyseliny chlorovodíkové, sírové, šťavelové a dalších, v kyselých barvivech jsou aniontové skupiny přímo v molekule barviva (sulfoskupiny, karboxyskupiny). Barviva s aminoskupinami jsou alkalická, barviva obsahující hydroxylové skupiny jsou kyselá^{6 s. 79}. Základní skelet arylmetanových barviv je znázorněn na obr. č. 1.



Obrázek 1 - Strukturální vzorec chromoforu arylmetanových barviv

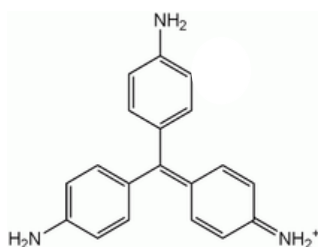
Většina roztoků barviv je kyselá, protože v alkalickém prostředí může docházet k blednutí inkoustu. Stabilita barviv na papírové podložce závisí nejen na struktuře barviva, ale i na složení papíru, způsobu klížení a použitých plnivech. Zásaditá kationtová barviva se dobře vážou na kyselý papír s obsahem dřevoviny. Na papíru z bělené chemické buničiny jsou však vazby kationtových barviv slabší. V průběhu stárnutí papíru se vytvářejí kyselé aniontové skupiny, které zlepšují stálost kationtových barviv. Obecně je stabilita aniontových barviv na papíru nižší^{7 s. 223-4}.

Fialový inkoust se vyráběl na bázi metylvioleti – Basic violet 1. Inkoust je dodnes celosvětově rozšířen. Vyskytuje se v inkoustových tužkách a kopírovacích papírech. Je špatně odolný vůči světlu, alkáliím a teple, avšak odolnější vůči kyselinám^{1 s. 334}.



Obrázek 2 - Strukturální vzorec metylvioleti (Basic violet 1)

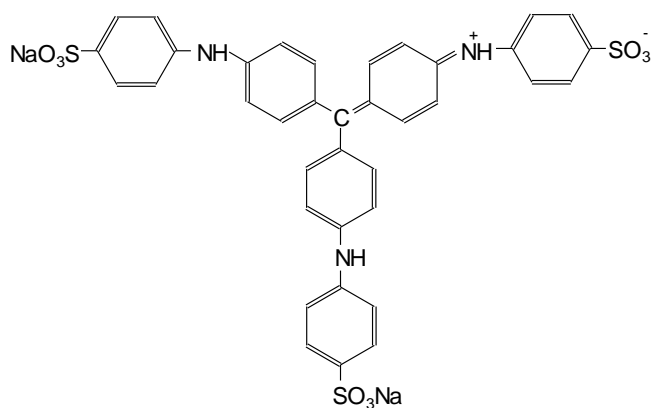
Červený inkoust se nejprve vyráběl z přírodních organických barviv, později ze syntetického fuchsinu – Basic violet 14 (obr. č. 3). V současnosti se používají Basic violet 10, Basic red 2 a Acid red 87^{1 s. 335}.



Obrázek 3 - Strukturální vzorec fuchsinu (Basic violet 14)

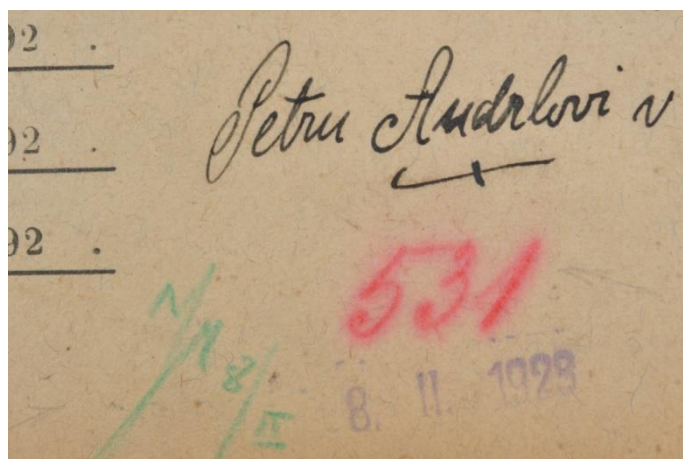
Zelený inkoust se vyráběl z malachitové zeleně – Basic green 4 (obr. č. 5). Barvivo bylo velmi citlivé na světlo a alkálie. Používala byla i metylenová zeleň. Později se používala kyselá barviva Acid green 5 a 9^{1 s. 334}.

Modrý inkoust se vyráběl z metylenové modři – Basic blue 9. Také se používaly rezorcinové a anilinové modré, přírodní indigokarmín a stálý inkoust na bázi berlínské modři. Dominantní postavení získalo barvivo Tintenblau – Acid blue 93^{1 s. 335} (obr. č. 4).



Obrázek 4 - Strukturální vzorec Tintenblau (Acid blue 93)

Na degradaci historických i novodobých psacích prostředků mají vliv světelné a tepelné záření, relativní vlhkost, kyslík, stav podložky, inkoust a složení ovzduší skladovacího prostoru^{8 s. 3}. Velkou nevýhodou arylmetanových barviv je nestálost na světle, při kontaktu s vodou a jinými polárními rozpouštědly. Souhrn těchto vlastností způsobuje problémy při konzervaci dokumentů s těmito záznamovými prostředky.



Obrázek 5 - Rozpíjivé záznamové prostředky

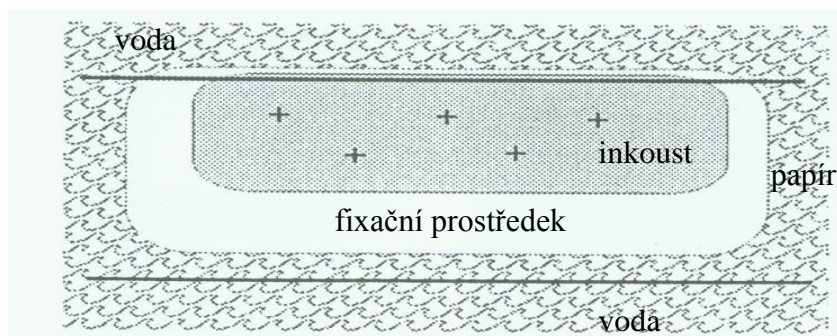
1.2 Fixační prostředky

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

Fixační prostředky by neměly měnit optický vzhled dokumentů, ani zapříčinit zbarvení, poškození podložky či snížení stability barviva a papíru. Reverzibilita zásahu je rovněž důležitá^{9 s. 3}. Neopomenutelným faktorem je samozřejmě i snadná aplikace.

1.2.1 Syntetické polymery

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



Obrázek 6 - Fixace pomocí filmtvorného fixačního prostředku

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

Pakliže fixační látka zůstává v papíru, napuštěná plocha má rozdílné vlastnosti než její okolí. Na rozhraní je papír mechanicky namáhán a může dojít k poškození^{10 s. 165-6}. Mimo to v průběhu stárnutí v polymeru mohou probíhat změny, ovlivňované vzduchem, světlem a teplotou. Polymery mohou síťovat a oxidovat. Tyto změny někdy způsobí, že polymer již nebude nadále rozpustný v rozpouštědlech, která mohou být bezpečně použita na objektu. Některé polymery by také mohly způsobit rychlejší degradaci objektu^{11 s. 5}.

Polymer, aplikovaný na materiál porézní, nebo na materiál, který s polymerem reaguje, je potom nemožné z materiálu odstranit zcela. Odstranění zaneseného polymeru by snad mohly umožnit nové techniky jako plazma nebo laserové čištění^{11 s. 6}. Mezi základní požadavky na syntetické polymery patří chemická stabilita, stálost na světle, neutralita,

vodostálost, elasticita, bezbarvost, dobrá adheze k papíru a reverzibilita. Fixační prostředek by měl být i snadno použitelný a bezpečný pro restaurátora^{8 s. 1}. Z hlediska stability bychom neměli používat materiály, které obsahují změkčovadla, rychle degradují, žloutnou a oxidují^{11 s. 105}. V současné době se zřejmě nejvíce používá Paraloid B 72, dříve se používaly i vosky a parafíny^{10 s. 165}.

Používané fixační prostředky na bázi syntetických polymerů jsou^{4 s. 249}:

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

Polyvinylacetát je rozpustný v benzenu, toluenu, nižších alkoholech, chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech, nerozpouští se v benzínu, éteru, vyšších alkoholech a chlorovaných uhlovodících, ve vodě pouze botná^{12 s. 31}. Je bez chuti, zápachu a netoxický. Vykazuje dobrou odolnost vůči slunečnímu a UV záření, vlivem nečistot či aditiv však může dojít ke žloutnutí^{13 s. 131}. Filmy vodných disperzí rovněž žloutnou^{12 s. 31}. Polyvinylacetát nevytváří lesklé filmy, nepoškozuje barvy a inkousty, ale snižuje ohebnost papíru^{4 s. 249}. Neměkčený film polyvinylacetátu je tvrdý a křehký^{13 s. 131}. Může uvolňovat kyselinu octovou, která je nebezpečná pro papírovou podložku^{12 s. 31}.

Vinylacetátové kopolymery překonávají některé nevýhody změkčovaných disperzí polyvinylacetátu. Vhodnou kombinací lze připravit disperze s rozdílnými vlastnostmi, komonomery alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové^{13 s. 132}. K upevnění barevné vrstvy miniatur se používal např. kopolymer vinylacetátu s vinylalkoholem^{8 s. 14}.

Polyvinlalkohol je bílý nebo nažloutlý prášek bez chuti a zápachu, rozpustný ve vodě, avšak nerozpustný ve většině organických rozpouštědel. Je odolný vůči ropným uhlovodíkům, olejům a tukům^{12 s. 32}. Kvůli své rozpustnosti ve vodě se nehodí pro fixaci textu. Používá se spíše na zpevnění papíru^{4 s. 251}. Filmy z vodných roztoků jsou bezbarvé a mají dobrou odolnost vůči světlu^{12 s. 32}. Polyvinylalkohol může začít síťovat v kyselém nebo zásaditém prostředí a v takových případech je potom nereverzibilní^{11 s. 144}. Není odolný vůči

mikroorganismům. Nejčastěji se používá jako lepidlo, zahušťovadlo nebo separační prostředek v kombinaci s organickými rozpouštědly^{12 s. 32}.

Polyvinylbutyral je bezbarvý, průhledný a odolný vůči atmosférickým vlivům, slunečnímu záření, kyslíku a ozonu. Je rozpustný v alkoholech, dioxanu, esterech, ketonech a chlorovaných uhlovodících^{12 s. 33}. U nás používaným fixačním prostředkem, na bázi polyvinylbutyralu, je Regnal. Používá se v koncentraci 1 – 5 % etanolového roztoku. Jeho film je nelesklý a pružný, snadno se odstraňuje pomocí etanolu^{1 s. 342}. Nevýhodou je, že polyvinylbutyral v etanolu text ne vždy ochraňuje dostatečně^{4 s. 251}.

Polymetakryláty a polyakryláty jsou látky vzniklé polymerací kyseliny akrylové^{11 s. 157}. V restaurování se používají polymetylakrylát, polyakrylamid, polymetylmetakrylát, polyisobutylmetakrylát, kopolymer metakrylátu a metylmetakrylátu^{12 s. 33}.

Pravděpodobně nejpoužívanějším je kopolymer metylakrylátu a etylmetakrylátu (30:70) – Paraloid B 72. Je rozpustný v alkoholech, ketonech, esterech a chlorovaných uhlovodících i po dlouhé době. Rozpouští se i v toluenu, xylynu, acetonu a směsích toluenu a etanolu^{14 s. 11}. Chrání texty i barvy na papíře, mění ale opacitu papíru a navíc způsobuje ztrátu ohebnosti papírové podložky^{4 s. 251}. Vytváří relativně pružné lesklé filmy. Pro odstranění Paraloidu B 72 je ovšem nutné použít velké množství rozpouštědla^{15 s. 182-3}. Pro přechodnou fixaci lze doporučit i 5 % roztok styren-akrylátového kopolymeru Paraloid K-175 v toluenu. Ani tuto polymerní sloučeninu však nelze doporučit pro dlouhodobou fixaci záznamových prostředků^{4 s. 262}.

Polyamid vytváří lesklý film, který časem žloutne a je špatně reverzibilní. Používal se 1 – 3 % metylpolymaid PFE 2/10 v etanolu^{4 s. 252}.

Při použití fluorovaných uhlovodíků hrozí nebezpečí, že během odstraňování polymerního filmu, dojde k oslabení intenzity barvy textu. Mezi tyto látky řadíme např. polytetrafluoretylen N6^{4 s. 252}.

1.2.1.1 Shrnutí a vyhodnocení syntetických polymerů jako fixačních prostředků

Velkou výhodou syntetických polymerů je jejich rozpustnost v řadě organických rozpouštědel, díky tomu je možné je snadno používat i odstraňovat jejich filmy. Použití syntetických polymerů sebou však nese úskalí, spojená s mechanickým namáháním papíru na rozhraní fixované a nefixované oblasti. Další nevýhodou, v některých případech, je nutnost

jejich odstraňování po restaurátorském zákroku. To zahrnuje i rizika práce s organickými rozpouštědly. Ani při velké pečlivosti nemusí být zajištěna reverzibilita, závisující zejména na druhu papíru.

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

1.2.2 Estery a étery celulózy

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

Acetát celulózy je rozpustný v acetonu, směsi acetonu a alkoholu^{12 s. 45}, etylacetátu, metyletylketonu^{14 s. 9}. Vykazuje dobrou odolnost vůči benzinu a minerálním olejům. Používá se jako transparentní lak, lepidlo^{12 s. 45} nebo konsolidant^{14 s. 9}. Roztok 3 % acetátu v acetonu zajišťoval barvivům na papíře dobrou ochranu^{4 s. 251}. Nitrát celulózy je hořlavý, výbušný a žlutne. Pro účely restaurování se tudíž nehodí^{12 s. 45}.

Většina éterů celulózy se pro svou rozpustnost ve vodě nehodí pro fixaci záznamových prostředků, které mají být ošetřovány pomocí vodných procesů. Používají se proto spíše k pojení barevných vrstev^{4 s. 251}. Výhodou éterů celulózy je jejich zdravotní nezávadnost a mikrobiální odolnost^{1 s. 230}. Používá se např. metylcelulóza, etylcelulóza, benzylcelulóza, karboxymethylcelulóza, hydroxycelulóza nebo hydroxypropylcelulóza. Za nejvhodnější je pokládána metylcelulóza^{4 s. 252}.

Methylcelulóza je rozpustná ve studené vodě do 38 °C^{14 s. 8}. Používá se jako zahušťovadlo, ochranný koloid, lepidlo, separační prostředek anebo pojivo barev^{12 s. 46}. Podle různé délky makromolekuly se její využití liší. Je pružnější než škrob a želatina^{14 s. 8}.

Karboxymethylcelulóza je rozpustná ve vodě, vodných roztocích metanolu, etanolu a glycerinu, nerozpustná v organických rozpouštědlech. Používá se jako pojivo, lepidlo, ochranný koloid a zahušťovadlo vodných disperzí polymerů^{12 s. 46}.

Hydroxypropylcelulóza je rozpustná ve vodě a alkoholu, ve směsích polárních a nepolárních rozpouštědel: toluenu s etanolem nebo acetonu s vodou^{14 s. 9}. Při teplotě nad 45 °C jsou již nerozpustné i filmy, vytvořené z vodných roztoků^{1 s. 231}.

1.2.2.1 Shrnutí a vyhodnocení esterů a éterů celulózy jako fixačních prostředků

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

1.2.3 Parafín

Parafín je bílá křehká krystalická látka, která se získává z vyšších destilačních frakcí ropy. Rozpouští se v teplém benzínu a v terpentýnu a v aromatických uhlovodících. Filmy parafínu jsou vodoodpudivé. Teplota tání leží mezi 50 – 60 °C^{12 s. 90}.

Pro aplikaci se používá parafín rozpuštěný na vodní lázni, obvykle v poměru 20 ml parafínu a 30 ml rozpouštědla. Je-li roztok moc hustý, je možné přidat rozpouštědlo. Roztok se nanáší z obou stran papíru v několika vrstvách. Nános lze provádět na vakuovém stole, kde podlak usnadňuje penetraci parafínu do papírového substrátu. Lze pomoci i lokálním nahřátím nebo přidáním rozpouštědla. Doporučuje se rychlejší zásah při stálém pozorování. Jestliže je objekt ve vodě příliš dlouho, voda k záznamovému prostředku pronikne^{14 s. 11-12}.

Film se odstraňuje ponořením do rozpouštědla nebo žehlením na filtračním papíře, s jemným dočištěním rozpouštědly na odsávacím stole^{14 s. 11-12}.

1.2.3.1 Shrnutí a vyhodnocení parafínu jako fixačního prostředku

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

1.2.4 Cyklododekan

Cyklododekan se původně používal v chemickém průmyslu jako přídavek do parfémů a syntetických vosků^{10 s. 164}. Prvně s využitím cyklododekanu v restaurování vystoupili Hangleiter, Jägers a Jägers¹⁶ v devadesátých letech.

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

1.2.4.1 Vlastnosti cyklododekanu

Cyklododekan je alicyklický nepolární nasycený uhlovodík se vzorcem $C_{12}H_{24}$. Je to bílá krystalická látka s bodem tání mezi 58 – 61 °C. Teplota varu je 243 °C. Tavenina rychle tuhne v chladnějším prostředí^{10 s. 165}. Cyklododekan je chemicky stálý a není toxický. Významnou vlastností je vodoodpudivost.

Je snadno rozpustný v nepolárních rozpouštědlech, v aromatických uhlovodících (např. v toluenu), slabě v halogenových uhlovodících (např. dichlormetan) a v esterech (etylacetát), nepatrně se rozpouští v ketonech (aceton). Nejčastěji se používají rozpouštědla petroléter, cyklohexan a petrolbenzin^{18 s. 251}. Rozpustnost je závislá na času, teplotě a koncentraci.

Film cyklododekanu je formován ochlazením taveniny nebo vypařením organického rozpouštědla z nasyceného roztoku cyklododekanu. Roztoky neposkytují zcela voděodolný film. Vypařováním rozpouštědla vznikají krystaly, které vytváří nerovnoměrnou porézní vrstvu. Čím pomaleji rozpouštědlo vysychá, tím větší jsou krystaly. Z tohoto důvodu jsou filmy z taveniny účinnější. Nicméně ani tavenina není natolik účinná. Takto vzniklé krystaly jsou sice menší, ale ve vrstvě se tvoří jemné praskliny, které mohou propouštět vodu k rozpíjivému inkoustu^{19 s. 80}.

Výhodou cyklododekanu je, že za běžných laboratorních podmínek sublimuje. Díky nízké teplotě tání může být snadno aplikován. Cyklododekan z papíru dokonale odtěká, aniž by zanechával rezidua. Vrstva o tloušťce 0,03 mm zmizí za 24 hodin^{15 s. 184-5}. Rychlost sublimace závisí na síle filmu, teplotě, porézności substrátu a proudění vzduchu, může to tedy být několik hodin až dnů. Sílu filmu je možné přímo ovlivnit technikou aplikace. Ve formě taveniny se však látka velmi rychle ochlazuje, a tak je obtížné získat byť jen slabou vrstvu^{20 s.}

¹⁹⁹. Doporučuje se provést konzervaci co nejdříve po fixaci záznamových prostředků. Cyklododekan „obalí“ vlákna papíru a vyplní mezivláknenný prostor. Voda pak prakticky nemá možnost proniknout k barvivu.

1. 2.4.2 Aplikace cyklododekanu

Cyklododekan se aplikuje jako nasycený roztok ve vhodném rozpouštědle nebo jako tavenina. Oba způsoby lze kombinovat^{18 s. 253}.

Při použití nasyceného roztoku není příliš vhodným rozpouštědlem petroléter, protože se velmi rychle odpařuje a roztok nedokáže proniknout hluboko do struktury papíru. Fixace tedy nemusí být dostatečná. Vhodnějším rozpouštědlem je petrolbenzin. Roztok se připravuje rozpuštěním 10 g cyklododekanu v 8 g petrolbenzinu za míchání na magnetické míchače při běžné laboratorní teplotě. Připravený roztok je bezbarvý a průzračný, s nízkou viskozitou. Je důležité ho uchovávat v dobře uzavíratelných nádobách^{18 s. 252}.

Roztok se aplikuje pomocí malého štětce na rozpíjivý záznamový prostředek z obou stran papíru. Před fixací je důležité provést zkoušky rozpustnosti na rozpouštědlo, použité v roztoku. Díky nízké viskozitě rozpuštěný cyklododekan dobře proniká do struktury papíru. Během a po odpaření rozpouštědla se na fixovaném místě vytvářejí bílé krystalky cyklododekanu, pokrývající barevnou plochu. Před samotnou fixací je vhodné dané místo předmáčet samotným rozpouštědlem^{18 s. 252}.

Štětec pro aplikaci cyklododekanové taveniny se mezi jednotlivými tahy musí důkladně čistit vhodným rozpouštědlem. Zbytky rozpouštědla na štětci mohou v kontaktu s papírem poškodit citlivé barvy. Je doporučeno používat několik štětců současně, aby byl po ruce vždy alespoň jeden čistý suchý štětec^{15 s. 194}.

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

Samotná tavenina se připravuje rozpuštěním cyklododekanu v kádince na vodní lázni za stálého udržování teploty. Bod tání se pohybuje kolem 60 °C. Tavenina se nanáší malým

štetcem z obou stran papíru. Tavenina velmi rychle stydne a ulpívá na štětci. Proto je nutné štětec po každém tahu vyplachovat v čistém rozpouštědle. Čím vyšší je teplota taveniny, tím snáze cyklohexan proniká do struktury papíru a tím lépe chrání rozpíjivé barvivo před vodou. Chladnější tavenina zůstává více na povrchu papíru a nezapíjí se důkladně do papírových vláken. Poskytuje tak menší ochranu záznamovým prostředkům a hrozí uvolnění a odplavení během koupele^{18 s. 252-3}. Film cyklohexanu, vzniklý vychladnutím taveniny na papíře, je uzavřený a má jednolitý povrch.

Protože se chladnější tavenina nezapíjí důkladně do papírových vláken, je vhodné kombinovat taveninu i cyklohexan v rozpouštědle. Papír se nejprve napustí roztokem cyklohexanu a potom se povrch uzavře taveninou. Pro lepší spojení s papírem se nanese vrstva nataví pomocí pájky nebo horké špachtle^{15 s. 191}, povrch je potom více homogenní a sublimace stejnoměrná z celé ošetřené plochy. Tavenina i roztok se aplikují z obou stran papíru a s přesahem přes barevnou plochu^{18 s. 252-3}.

Při konzervaci méně zaklížených papírů s otevřenou strukturou, je třeba nejprve nanést několik vrstev nasyceného roztoku cyklohexanu, aby se dostal hluboko mezi vlákna uvnitř papíru, a nakonec povrch uzavřít nánosem taveniny. Nános se s papírem musí dobře spojit, aby nedošlo k jeho odplavení po ponoření do vody. Je vhodné každý další nános vrstvy provést až po zaschnutí vrstvy předešlé. Fixaci roztokem je možné provádět na vakuovém stole, kdy podtlak usnadňuje průnik cyklohexanu do struktury papíru^{18 s. 255}.

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

Teplota taveniny je faktorem, který hraje důležitou roli při aplikaci cyklohexanu. Kolem 60 °C se cyklohexan příliš rychle ochlazuje a neimpregnuje papír, při této teplotě vytváří nerovnoměrnou tečkovanou linii. Při 80 °C se linka stává tlustší a průběh aplikace je hůře kontrolovatelný. Při 90 °C teče rychle a taví se, jakmile se dostane do nálevky. Když se nálevka přiloží k papíru, povrchové napětí taveniny povolí a cyklohexan volně stéká a proniká do papíru, dokud se neochladí a neztuhne, to trvá zhruba jednu vteřinu. Tavenina při kontaktu s papírem ztrácí svou teplotu a při teplotě kolem 60 °C tuhne ve vláknech

papíroviny. Čím delší je čas ztuhnutí, tím snáze a hlouběji prochází do papíru, čím vyšší je vstupní teplota, tím déle tuhne. Vzhledem k rychlosti stékání a vláknům papíru mohou být okraje linky nerovné a nerovnoměrné. Čím tenčí je hrot nálevky, tím tenčí linka vzniká a tím více je možno aplikaci kontrolovat^{21 s. 33}.

Úspěšná impregnace spočívá v tom, že cyklohexan vytlačí vzduch mezi papírovými vlákny. To lze snadno zkontrolovat pozorováním papíru v procházejícím světle. Čím více je papír impregnován, tím je transparentnější. Při teplotě taveniny 65 °C a 70 °C papír není impregnován, při 80 °C se papír začíná impregnovat, při 85 °C a 90 °C je zcela impregnován. Při nižších teplotách cyklohexan tuhne rychleji, a proto hůře proniká do papíru. Na druhou stranu se nanosená vrstva snáze kontroluje a je přesnější. Dobrá impregnace je na úkor přesnosti nánosu filmu. Impregnace a voděodolnost taveniny cyklohexanu vzrůstá od 65 °C. Nejlépe se osvědčila teplota od 83 do 85 °C, s tloušťkou hrotu nálevky 0,19 mm, vzniklá linka je tenká cca 0,5 mm. Při práci s „kistkou“ konzervátor může kontrolovat rychlost, tlak a tloušťku nálevky. Všechny tyto faktory ovlivňují úspěšnost fixace^{21 s. 39-40}.

Teplota hraje klíčovou roli při fixaci záznamových prostředků taveninou cyklohexanu. Ačkoliv je „kistka“ v tomto ohledu užitečný přístroj, i s ní je obtížné dosáhnout vyžadované přesnosti. Aplikace taveniny za podobných podmínek může mít rozdílné výsledky na různých objektech^{21 s. 44}.

Lze aplikovat i metodu impregnace japonského papíru, který se použije jako kryt. Japonský papír se namočí do roztoku cyklohexanu a ihned po vytékání rozpouštědla se pájkou nebo horkou špachtlí zataví na dané místo, anebo se rovnou po impregnaci přiloží na rozpíjivý inkoust. Druhá technika je trochu riskantnější a vyžaduje praxi. Uvádí se, že takový kryt vydrží po dobu dvou až pěti dní při pokojové teplotě^{20 s. 201}.

Ihned po aplikaci začíná cyklohexan z papíru pozvolna odtékat. Kvalita fixace s časem klesá. Je-li cyklohexan nanesen v nestejněm vrstvě, slabší vrstvy se mohou projevit jako riziková místa, kudy může voda proniknout při pozdějším vodním procesu. Proto je nutné ošetřený dokument podrobit vodnímu zásahu co nejdříve po fixaci^{18 s. 253}.

S dokumenty ošetřenými cyklohexanem je nutné nakládat šetrně. Zafixované části nesmí být namáhány např. ohybem. Mohlo by dojít k popraskání vrstvy cyklohexanu a drobnými prasklinami by pronikla voda k barevným plochám. Teplota vody by neměla

přesáhnout 35 °C a její působení 30 minut. Jestliže má být dokument namočen ve vodno-
etanolových roztocích, je třeba dobu ještě zkrátit a průběh pečlivě pozorovat^{18 s. 254}.

Přístupu vody do drobných prasklin v cyklododekanu lze zabránit kombinovanou
metodou při použití cyklododekanu a Paraloidu B 72. Po nanesení cyklododekanu se aplikuje
vrstva Paraloidu B 72 s cca 1 – 2 mm ponechaným okrajem, aby Paraloid B 72
nepropenetroval do struktury papíru. Paraloid B 72, který zůstává v papíru, se leskne a má
proto nežádoucí estetický efekt. Paraloid B 72 zalije trhliny v cyklododekanu a eliminuje tím
riziko, že by se voda dostala k záznamovým prostředkům. Tento postup je reverzibilní.
Spodní vrstva cyklododekanu vysublimuje a vrstva Paraloidu B 72 se sama odlepí. Při
pokojové teplotě to trvá dva až čtyři týdny. Ošetřený papír by měl být ponechán na ovzduší,
neměl by být v uzavřeném prostředí – např. složen ve složkách. Čím je vrstva Paraloidu B 72
tlustší, tím je později snáze odstranitelná^{19 s. 87-8}.

V tomto případě je vhodnější použít taveninu cyklododekanu, protože při použití
roztoku by Paraloid B 72 mohl proniknout skrz velké krystaly až ke struktuře papíru. Používá
se 15 % roztok Paraloidu B 72 v acetonu, protože cyklododekan se v acetonu rozpouští
dlouho a obtížně. Vždy se nemusí čekat až do úplné sublimace cyklododekanu, film Paraloidu
B 72 jde sloupnout bezpečně už po několika dnech. Zbytek cyklododekanu vysublimuje^{19s.85-8}.

Ošetřená plocha je silně vodoodpudivá při všech způsobech aplikace cyklododekanu.
Proto je nutné počítat s tím, že při ponoření papíru do vody se chová fixovaná oblast jinak,
než nefixovaná. Vlákna celulózy vlivem vodného procesu botnají, ale v zafixované oblasti
zůstávají bez přístupu vody. Na rozhraní dochází k pnutí a papír je mechanicky namáhán. Při
manipulaci s křehkými poškozenými papíry je proto nutné dbát zvýšené opatrnosti^{18 s. 252}.

Po vodní lázni se doporučuje nechat papír vyschnout na vzduchu a později po
odstranění fixačních vrstev může být objekt znovu zvlhčen např. v klimatické komoře nebo
jinou bezpečnou metodou a následně zalisován^{19 s. 90}.

Doba sublimace závisí na technice nánosu, druhu papíru a síle vrstvy fixačního
prostředku. Cyklododekan nejrychleji odtěkává při technice nánosu z roztoku a z porézních
papírů. Rychlost sublimace je zhruba stejná u xeroxového bezdřevého papíru a jemného
dřevitého papíru. Nejpomaleji sublimuje při použití taveniny. Doba sublimace může trvat
několik dní při použití roztoku až několik týdnů při použití taveniny^{18 s. 253}.

1.2.4.3 Shrnutí a vyhodnocení cyklododekanu jako fixačního prostředku

Použití cyklododekanu limituje malá plocha možné aplikace. Obvykle se používá k ochraně např. umělcova podpisu nebo razítka. Navzdory své drobnosti tyto záznamy často hrají významnou roli a musejí zůstat zachovány. Využití fixačního prostředku ve velkých plochách by bylo kontraproduktivní, protože bychom omezili kladný vliv vodného procesu na papír a zároveň bychom mechanicky namáhali dokument různou roztažností namočených a impregnovaných částí papíru. Oblasti zakryté fixačním prostředkem zůstávají po vodném zásahu nevyčištěny^{18 s. 254}. V některých případech se mohou okraje fixovaných ploch zabarvit, může dojít k pnutí a zvrásnění, zejména při ošetření větších oblastí^{15 s. 194}.

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

Kontakt taveniny cyklododekanu může mít negativní efekt na papír, který je lokálně ohřátý na výrazně vyšší teplotu a to může mít na papírovou podložku trvalé následky. Vysoká teplota může také způsobit nevratné deformace, jestliže je papír moc tenký a citlivý^{15 s. 194}.

Velmi citlivé záznamové prostředky, hlavně jsou-li na neklíženém papíře, nemusí být dostatečně ochráněny a proto je těžké je izolovat i jinými fixačními prostředky^{10 s. 171}.

Efektivita cyklododekanu jako fixačního prostředku závisí na rozsahu aplikace, na druhu papíru, a na rozpíjivosti záznamových prostředků. Silný, rozměrově stálý papír může být přes cyklododekan pro vodu hůře proniknutelný než tenký papír, který se po zvlhčení zvětší. Papíry vyrobené z přemleté papíroviny lze cyklododekanem chránit úspěšněji, než papíry obsahující dlouhá, neporušená vlákna^{10 s. 172}. Impregnaci dokumentu může zvýšit nános cyklododekanu z obou stran papíru, mírné zahřátí fixované oblasti na papíru^{10 s. 172} a vhodná teplota aplikované taveniny²¹.

Cyklododekan nelze aplikovat univerzálně. Je to pouze další alternativa k jiným fixačním prostředkům. Lze ho doporučit na fixaci malých ploch, u kterých je menší riziko přílišného pnutí mezi impregnovanou a neimpregnovanou částí papíru. Rovněž některá barviva jsou citlivá na zvýšenou teplotu. Špatné zkušenosti byly zaznamenány např. při fixaci kvašových barev^{18 s. 255}.

Nespornou výhodou cyklohexanu jako fixačního prostředku je jeho absolutní reverzibilita. Dále poměrná snadnost aplikace; bezpečnost práce – cyklohexan není toxický a použijeme-li taveninu, můžeme se vyvarovat i práci s rozpouštědly; slučitelnost se záznamovými prostředky, rozpíjivými v rozpouštědlech a vyloučení dodatečných zásahů k odstranění fixačního prostředku, které je nutné provádět při použití polymerních fixativů. Materiál nabízí ochranu záznamovému prostředku, která se, za jistých podmínek, může rovnat Paraloidu B 72^{10 s. 172}.

1.2.5 Iontová činidla

Iontová činidla se používají v textilním průmyslu při barvení vláken^{22 s. 131}. Na konci osmdesátých let poprvé vystoupili s myšlenkou použití těchto látek pro restaurátorské účely Karl Brederick a Almut Siller-Grabenstein³. Zabývali se především hodnocením účinnosti fixačních prostředků a současně vlivu odkyselování na fixovaná barviva. Vyzkoušeli velké množství iontových fixačních prostředků, z nichž se jako vhodné jevíly kondenzační produkty kyanamidových derivátů s formaldehydem. Tyto produkty dostaly později komerční názvy Rewin EL, Mesitol NBS a Fixační kapalina GSK.

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

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

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

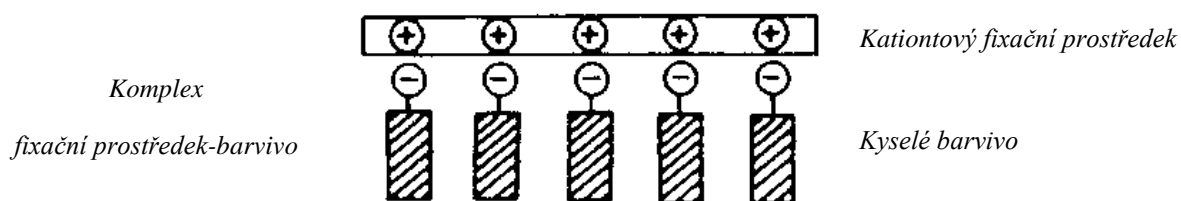
Kationtové fixační prostředky, používané v papírenském průmyslu k fixaci barviv, přidaných do papíroviny při výrobě barevných papírů jsou, pro účely fixace záznamových

prostředků na papíru, nevhodné. Experiment s těmito látkami prováděli autoři Porto a Shugar²³. Jednalo se o 5 % roztoky produktů s komerčními názvy Cartafix NTC a Cartafix GS.

1. 2.1.1 Vlastnosti iontových činidel

Podle chemické struktury existují dva typy barviv. Barviva nesoucí kladný náboj, jako například metylviolet a malachitová zeleň, se nazývají kationtová a jsou zásaditá. Barviva nesoucí záporný náboj, jako např. eosin nebo metylenová modř, se nazývají aniontová a jsou kyselá^{24 s. 29}.

Fixace pomocí iontových činidel je založena na vytvoření voděodolného komplexu, který je tvořen aniontovými a kationtovými barvivy a opačně nabitými fixačními činidly^{3 s. 119}. Komplex je vytvořen okamžitě při kontaktu fixačního prostředku s barvivem bez změny intenzity a odstínu barvy. Tento komplex je voděodolný, ale není odolný vůči silně alkalickým roztokům a organickým rozpouštědlům^{7 s. 225}. Po aplikaci je přebytečný fixační prostředek, který se nenavázal na barvivo, teoreticky odstraněn vypláchnutím^{24 s. 29}.



Obrázek 7 - Mechanismus fixace pomocí iontových fixačních prostředků

Kromě některých červených a zelených inkoustů mohou být ostatní barviva bezpečně fixována touto metodou^{15 s. 183}, a dokument zůstává přístupný vodě, na rozdíl od metod, využívajících k fixaci filmu, který zabraňuje kontaktu vody s rozpíjivým inkoustem.

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

V případě výskytu jak aniontových, tak kationtových barviv na jednom dokumentu se musí k fixaci použít kombinace kationtových i aniontových fixačních prostředků. Tato kombinace ovšem může vytvořit ve vodě téměř nerozpustné komplexy, které mohou být stabilnější, než komplexy vytvořené mezi barvivem a fixačním prostředkem^{3 s. 126}.

V takových případech lze použít kombinaci kationtového fixačního prostředku Rewin EL a aniontového Mesitolu NBS. Dobrých výsledků bylo dosaženo při použití 6 % vodného roztoku Rewinu EL a 1,2 % vodného roztoku Mesitolu NBS. Mezi těmito fixačními prostředky obvykle není vytvořený komplex tak silný, jako mezi barvivem a činidlem a je potom možné fixovat kationtová i aniontová barviva zároveň. Směs těchto fixačních prostředků je obsažena i ve fixační kapalině GSK. Jinou možností je nejprve aplikovat kationtové fixační prostředky a následně aniontová činidla^{3 s. 127}.

Stálost barviva na papírové podložce samozřejmě kromě náboje barviva ovlivňuje i druh papíru. Významnou roli hraje obsah dřevoviny, klížení, obsah plnidel a poréznost. Obecně se barviva váží více na celulózu než na plniva. Přílnavost rozpíjivých kationtových barviv, zejména ve vláknitých popisovačích, inkoustových tužkách a některých razítkových barvách, je na dřevitém papíře mnohem vyšší než u aniontových kyselých barviv. Zásaditá barviva se totiž váží na kyselý papír a jsou stabilnější. Někdy není dokonce zapotřebí ani fixace. Stárnutím papíru se stabilita barviva zvyšuje^{3 s. 117}.

Další problém nastává při odkyselování dokumentů. Většina roztoků barviv je kyselá, protože v alkalickém prostředí může docházet k blednutí psaného textu^{7 s. 223}. Jedná se zejména o triarylmetanová barviva, např. Acid Green 16 a Acid Blue 93. Je to způsobeno vytvořením bezbarvého metanolu, které je naštěstí reverzibilní. Modelové vzorky, které již byly takřka bezbarvé, získaly zpět modrou barvu po ponoření do kyselého roztoku^{3 s. 117-8}. Nežádoucí tvorba metanolu při odkyselování souvisí se složením fixačního činidla. Bredereck a Siller-Grabenstein³ nezjistili příčinu tohoto jevu, zaznamenali však, že se jev zpomalil při použití kondenzačních produktů formaldehydu s kyanamidovými deriváty, kdy byl text čitelný i po zásahu. Pouze malá část vybledla relativně rychle, ostatní text v blednutí pomalu pokračoval. Rychlost blednutí ovlivňuje teplota lázně. Při teplotě vyšší než 40 °C se z uhličitanu hořčnatého odděluje oxid uhličitý a pH se zvyšuje na hodnotu kolem 10. Odkyselování by nemělo trvat příliš dlouho (15-30 minut) a mělo by probíhat v pokojové teplotě; sušení by mělo být co nejrychlejší rovněž při běžné teplotě^{3 s. 124-5}.

Mezi nejběžněji používané iontové fixační prostředky patří:

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

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

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

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

1. 2. 1. 2 Aplikace iontových fixačních činidel

Před samotnou fixací je nutné pomocí mikrotěstů zjistit, zda jsou záznamové prostředky aniontové nebo kationtové. Na jednotlivé inkousty se jemným štětcem nebo skleněnou kapilárou aplikuje malé množství aniontového nebo kationtového činidla a je pozorována reakce barviva vizuálně nebo pod mikroskopem. Vhodné je oba typy pozorování kombinovat. Jestliže se inkoust rozpívá při kontaktu s kationtovým činidlem a je stabilní v kontaktu s aniontovým činidlem, jedná se o kationtové barvivo a naopak. Podle mikrotěstů volíme vhodný fixační prostředek^{15 s. 188-9}. Iontová činidla lze aplikovat námokem anebo na odsávacím stole.

Aniontové činidlo Mesitol NBS se rozpouští za stálého míchání, např. magnetickou míchačkou, v deionizované vodě. Má tendenci se srážet, ale případné sraženiny se po chvíli rozpustí mícháním. Používá se v koncentraci 3 – 5 %, při ošetření na odsávacím stole, Blüher a kol.^{15 s. 189} použili 1 % roztok pro aplikaci námokem. Kationtový Rewin EL se připravuje rozpuštěním kapalného koncentrátu v deionizované vodě, míchání je rovněž doporučeno. Lze použít 3, 5 % roztok^{15 s. 189}. Koncentrát Sandofixu WE se smísí s deionizovanou vodou, obvykle se používá koncentrace 10 % fixačního prostředku^{22 s. 132}.

Při lokální aplikaci se využívá odsávací stůl. Na něj se položí filtrační papír, na který se lícem dolů položí fixovaný dokument. Jemným štětcem se na zadní stranu inkoustu nanese vhodný fixativ. Přebytečná kapalina, která zůstane na papíře, by se měla vysát pomocí filtračního papíru, aby se předešlo zabarvení místa. Toto nebezpečí hrozí zejména při použití hnědého roztoku Mesitolu NBS. Objekt je vhodné přikrýt např. filtračním papírem, aby se neponičil špínou nebo prachem ze vzduchu za odsávání, které je spuštěné po celou dobu absorpce iontového činidla. Aplikace se opakuje několikrát. Přední strana se ošetřuje stejným způsobem. Ošetření malých ploch na odsávacím stole je bezpečnější metodou, než aplikace námokem. Jestliže je první nátěr aplikován zezadu a inkoust se začne, navzdory předchozím zkouškám, rozpíjet, barvivo migruje dolů do filtračního papíru^{15 s. 190}.

V některých případech je ovšem ponor metodou vhodnější. Ošetřuje-li se velká plocha psaného textu, je to technika rychlejší. Navíc aplikace Rewinu EL na odsávacím stole bývá někdy spojena se vznikem hnědých okrajů nebo zabarvených teček. Doba námoku je u Rewinu EL a Mesitolu NBS dvě až tři minuty^{15 s. 190}. Při použití Sandofixu trvá ponor obvykle 1 minutu^{22 s. 132}.

V případě aplikace kationtových i aniontových činidel se nejprve nanesou kationtová a potom aniontová činidla^{3 s. 127}. Při použití fixační kapaliny GSK se aniontová i kationtová barviva fixují současně v jednom kroku. I v tomto případě je však vhodné předem testovat rozpíjivost barviv přímo fixačním roztokem. Kapalina obsahuje 1,2 % Mesitolu NBS a 6 % Rewinu EL. Poskytuje ochranu většině barev, vyskytujících se na běžných záznamech. Rewin EL má větší koncentraci, protože se na záznamech vyskytuje více aniontových barviv. Kalná suspenze bohužel brání pozorování objektu v průběhu fixace. Před použitím se suspenze musí promíchat^{15 s. 190-1}.

Po fixaci následuje vodné čištění, odkyselování a zaklížení. Pro vodné čištění se používá deionizovaná voda, kterou je v průběhu čištění vhodné i několikrát vyměnit. Aby se

předešlo tvorbě louží a případnému krvácení barev při sušení, je vhodné dokumenty krátce předsušit na odsávacím stole, kdy barevné záznamy položíme stranou dolů na tenký filtrační papír^{15 s. 192}.

K docílení optimální ochrany inkoustů, musí být ošetření vykonáno individuálním způsobem, kvůli široké škále používaných záznamových prostředků a barviv v nich obsažených^{15 s. 192-3}. Po ošetření fixačními prostředky by mělo následovat důkladné promytí papíru. Zejména kationtové fixační prostředky vykazují problémy při stárnutí. Kyselé degradační produkty poškozují vlákna celulózy^{22 s. 136-7}.

Použití BCP konzervační kapaliny, ve které jsou obsažena fixační činidla, odkyselovací prostředky a klíždla, nabízí, zejména při vysoké kvantitě ošetřovaných dokumentů, výrazné zrychlení procesu celého restaurování. Naneštěstí tato metoda nepočítá s následným promýváním, které by kvůli obsaženým odkyselovacím látkám a klíždům, bylo kontraproduktivní. Oplachování je velmi důležité pro snížení množství reziduí po fixačních činidlech, a tím i negativních efektů, jimi vyvolaných. Proto se tato metoda nedoporučuje pro použití na hodnotné dokumenty^{24 s. 36}.

1. 2.1.3 Shrnutí a vyhodnocení iontových činidel jako fixačních prostředků

Vlastnosti papírů, ošetřených různými iontovými činidly, se liší v závislosti na použitých fixačních prostředcích. V jejich reverzibilitě hraje velkou roli druh papíru a následné vodné procesy. Hlavní nevýhodou je žloutnutí papíru a fluorescenční jev. Negativní jevy jsou značně sníženy promýváním a odkyselováním. Jsou příznačné pro papíry s otevřeným, snadno nasákavým povrchem. Na těchto papírech je promývání nedostatečné k odstranění všech činidel. Na hladkém papíru s uzavřeným povrchem, jsou vizuální změny méně významné^{24 s. 36}.

Četnost promývání je důležitější, než doba, po kterou jsou dokumenty promývány, aby se vymyla rezidua fixačních roztoků. První promývání je nejefektivnější, dalším promýváním se docílí ještě většího snížení množství reziduí. Frekvence a doba promývání by neměla přesáhnout úroveň, kdy se sníží efektivita fixačních vlastností na nechtěný stupeň^{25 s. 325}. Promývání ale není efektivní v odstranění všech produktů^{24 s. 36}. Ve většině výzkumů nebyly zaznamenány změny v mechanických vlastnostech papíru ani nižší hodnota pH. Jestliže je fixace doprovázena odkyselováním, nedochází ke zvýšení degradace celulózy^{22 s. 138, 24 s. 33}.

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

Obecně lze konstatovat, že nespornou výhodou iontových činidel je možnost jejich využití u dokumentů s velkou plochou pokrytou záznamovými prostředky, které se rozpíjí v polárních rozpouštědlech. Z hlediska barviv však nemůžeme předpokládat, že jeden fixační prostředek bude vhodný pro všechny druhy inkoustů. Různá konkrétní barviva fixovaná tím samým fixačním prostředkem se mohou chovat rozdílně za různých podmínek stárnutí^{9 s. 11}. Dalšími výhodami jsou jednoduchá aplikace, bezpečnost manipulace, kdy je možno ze zákroku vyloučit práci s organickými rozpouštědly, a nízké nároky na vybavení při individuálním ošetření.

Aplikace iontových činidel ovšem skýtá řadu úskalí, které je třeba zohlednit. Nahnědlý Mesitol NBS může způsobit zbarvení papíru, proto musí být při lokální aplikaci nadbytek roztoku odstraněn např. pomocí filtračního papíru před ulpíváním na objektu po více než pár vteřin. Doporučuje se ošetření na odsávacím stole. Po aplikaci Rewinu EL papírový dokument získává kladný náboj, což může způsobit přitahování nečistoty nebo degradačních produktů, vypláchnutých během mokrého procesu. Kalná barva fixační kapaliny GSK brání pozorování dokumentu v průběhu fixace inkoustů. Záznamy, předem ošetřené organickými rozpouštědly, už nemohou být fixovány těmito fixačními prostředky. Při individuálním ošetření dokumentů s velkým množstvím záznamových prostředků je restaurování časově náročné. To může být problém zejména při velkém množství ošetřovaných materiálů^{15 s. 193-4}.

Blüher a kol.¹⁵ metodu doporučují. Je-li použita společně s cyklododekanem, umožňuje fixaci širokého spektra ve vodě rozpustných záznamových prostředků. Letouzey a kol.²⁴ nedoporučují aplikaci iontových fixačních prostředků na hodnotných sbírkách. Určujícími parametry jsou pro ně charakter papíru a především jeho schopnost absorpce vody. Roller a kol.²⁵ uvádějí, že jakýkoliv zákrok, který nezahrnuje oplach po impregnaci, jako je

tomu např. v případě použití konzervační kapaliny BCP, má pravděpodobně negativní vliv na vzhled a stabilitu papíru. Použití proto nedoporučují.

Použití iontových fixačních prostředků je na osobním zvážení restaurátora. Při úvahách je ovšem dobré hodnotit i to, že iontová fixační činidla svou interakcí s inkoustem sice nezpůsobují změnu jeho vzhledu, ale změni jeho chemickou strukturu^{23 s. 68}. To vyvolává otázku související s ochranou umělecko-historické informace, prezentované v uměleckém materiálu, a zda je etické ji změnit, jestliže umělec použil inkousty s určitými vlastnostmi.

2 Cíl práce

Cílem diplomové práce bylo studium možnosti využití anionaktivního fixativa Mesitol NBS, kationaktivního fixativa Rewin EL a jejich směsi pro fixaci novodobých záznamových prostředků s důrazem na studium jejich vlivu na fyzikálně-chemické vlastnosti papírové podložky a jejich odstranitelnost.

Experimentální část diplomové práce je rozdělena do několika okruhů:

1. studium účinnosti ionogenních fixativ pro různé druhy záznamových prostředků (inkousty, razítkové barvy, kuličková pera) nanesených na papíru dle ČSN ISO 9706 a dřevitém papíru, ve vodě a etanolu
2. studium vlivu ionogenních fixačních prostředků na optické, chemické a mechanické vlastnosti papírových podložek
3. ověření výsledků na originálních dokumentech

3 Experimentální část

3.1 Použitý materiál a chemikálie

3.1.1 Studované druhy papírů

1. Dokumentní papír²⁴ dle ČSN ISO 9706

Složení je upraveno podle normy ČSN ISO 9706.

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

2. Ruční papír – grafický, Velké Losiny

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

3. Dřevitý papír

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

3.1.2 Chemikálie, fixační prostředky, inkousty

Kationaktivní fixativ Rewin® EL - derivát dikyanamidu a formaldehydu, koncentrace 3,5 %, dodavatel Ceiba

Anionaktivní fixativ Mesitol® NBS – polykondenzovaný aromatický sulfonát, koncentrace 1 %, dodavatel Ceiba

Fixační kapalina GSK – demineralizovaná voda, 6 % Rewin EL, 1,2 % Mesitol NBS²⁵, dodavatel Ceiba

Deionizovaná voda s vodivostí $9 \mu\text{S.cm}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

3.2 Příprava vzorků

Vzorky každého druhu papíru byly rozděleny do čtyř skupin, podle jejich následného ošetření. Na vzorky byla aplikována jednotlivá fixační činidla. První skupina, označená pracovním písmenem A, zůstala bez ponoru ve fixačních prostředcích, jedná se tedy o skupinu se srovnávacími vzorky.

Vzorky skupin B, C a D byly jednotlivě odděleně ponořeny ve fixačních činidlech po dobu dvou minut. Po impregnaci volně vysychaly na vzduchu.

Vzorky B zůstaly bez následného promytí. Skupina C byla po impregnaci promývána v deionizované vodě po dobu 30 min, po uplynutí 15 minut byla voda vyměněna. Vzorky skupiny D byly promývány v deionizované vodě po dobu 60 minut, voda byla v průběhu vyměněna dvakrát, nejprve po 15 minutách a později po 45 minutách. Po promývání v deionizované vodě vzorky volně uschly.

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

Záznamové prostředky na modelových vzorcích byly ošetřeny ponorem ve fixační kapalině GSK po dobu dvou minut a potom volně vysušeny na filtračních papírech. Část vzorků byla ponořena v deionizované vodě nebo v etanolu po dobu dvou minut. Na druhé části vzorků byly provedeny kapkové testy, kdy byly aplikovány pouze kapky obou rozpouštědel.

Originální, skartované archivní dokumenty byly impregnovány fixační kapalinou GSK po dobu dvou minut, ponechány volně vyschnout a následně byly promývány v deionizované vodě po dobu dvou minut.

3.3 Umělé stárnutí vzorků

Polovina vzorků ze všech skupin, ošetřených jednotlivými fixačními prostředky, byla po impregnaci a promývání podrobena umělému stárnutí při 80°C a 65 % RV²⁶, které probíhalo po dobu 21 dní v klimatické komoře Espec PR-2KP (Japonsko).

3.4 Použité metody měření

3.4.1 Účinnost fixace

Účinnost fixace byla sledována vizuálně a pomocí optického mikroskopu Leica S6D (Velká Británie). Před a po impregnaci vzorků, a po námoku v rozpouštědlech, byly pořízeny srovnávací fotografie fotoaparátem Canon EOS 600 D. Originální dokumenty byly fotografovány i bez mikroskopu fotoaparátem Nikon D 5000. Podle snímků byla vyhodnocena efektivita fixačního prostředku.

3.4.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti byly měřeny pouze na dřevitém papíru a dokumentním papíru dle ČSN ISO 9706, protože u ručního papíru není jednoznačný směr vláken, jako u papírů vyráběných strojově. Vzorky byly měřeny v klimatizovaném prostředí²⁷ s relativní vlhkostí 50±2 % a teplotou 23±1 °C, podle normy ISO 187.

Byly testovány vzorky stárnuté i nestárnuté ze skupiny A (srovnávací, neošetřené) B (impregnované, bez oplachu) a D (impregnované, s oplachem po dobu 60 minut) ze všech tří druhů papírů.

Tržné zatížení F_{\max} [kN.m⁻¹] je maximální zatížení, při kterém došlo k přetržení vzorku. Tržné zatížení bylo měřeno na přístroji Alwetron TH1 (Švédsko) podle normy ČSN EN ISO 1924/2²⁸. Proužky papíru byly nařezány na šířku 15 mm v podélném i příčném směru. Bylo provedeno 10 měření v obou směrech vláken. Výsledná hodnota je průměrem z deseti paralelních měření.

Tržná délka l_t [km] je mírou pevnosti papírů různých plošných hmotností, je vyjádřena pomyslnou délkou pásu vzorku, při níž by se volně zavěšený pás materiálu přetrhl vlastní hmotností v místě závěsu. Tržná délka byla měřena na stejném přístroji a za stejných podmínek, jako tržné zatížení. Výsledná hodnota je průměrem z deseti paralelních měření.

Tažnost δ [%] je relativní prodloužení zkušební vzorku při zkoušce tahem v okamžiku přetržení. Tažnost byla měřena na stejném přístroji a za stejných podmínek, jako tržné zatížení a tržná délka. Výsledná hodnota je průměrem z deseti paralelních měření.

3.4.3 Stanovení pH vodného výluhu

Byly testovány vzorky stárnuté i nestárnuté ze skupiny A (srovnávací, neošetřené) B (impregnované, bez promývání) a D (impregnované, promývané po dobu 60 minut) ze všech tří druhů papírů.

Stanovení bylo provedeno podle normy²⁹ ČSN ISO 6588. Do baněk byl odvážen 1 g vzorku, nastříhaného na malé kousky a zalit 50 ml studené demineralizované vody. Od každého vzorku se připravily dva výluhy. Baňky byly zakryty a ponechány po dobu 60 minut. Během extrakce byly vzorky občasné promíchány. Po uplynulé době se výluh slil do kádinky a měřily se hodnoty pH na stolním pH metru inoLab® pH 7310(Německo). Ze dvou výluhů každého vzorku se vypočítal průměr obou hodnot.

3.4.4 Celková barevná difference ΔE^*

Celková barevná difference ΔE^* je mírou velikosti barevného rozdílu mezi srovnávacím a sledovaným vzorkem. Celková barevná difference ΔE^* byla určena pomocí barvového prostoru CIELab. Je to systém tří pravoúhlých os, kde vertikální osa L odpovídá měrné světelnosti, horizontální osa a odpovídá v záporné části zelené barvě a v kladné červené barvě, na ose b odpovídají záporné hodnoty modré a kladné hodnoty žluté barvě. Měření bylo provedeno na přístroji DataColor Mercury 2000 (USA).

Byly měřeny všechny studované vzorky. Každý vzorek byl měřen na třech místech. Nejprve byly měřeny všechny vzorky před impregnací fixačními činidly. Dále byly měřeny po impregnaci, po oplachu a po urychleném stárnutí. Vzorky byly při měření vypořádány šesti vrstvami stejného druhu papíru, z jakého byl vzorek vyroben.

Ze tří naměřených hodnot byla vypočítána celková barevná difference ΔE^* .

Byly vypočteny rozdíly tří parametrů (ΔL^* , Δa^* , Δb^*):

$$\Delta L^* = L_a - L_0$$

$$\Delta a^* = a_a - a_0$$

$$\Delta b^* = b_a - b_0$$

kde L_a je hodnota parametru L vzorků po příslušné změně, L_0 je hodnota parametru L vzorků, před příslušnou změnou a analogicky u parametru a_a , a_0 , b_a , b_0 .

Pro vyhodnocení barevné změny byla vypočtena celková barevná diference ΔE^* .

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Podle tabulky č. 1 byly naměřené hodnoty nejprve vyhodnoceny slovně a potom statisticky vyhodnoceny do grafů. Takto byly zaznamenány barevné změny vzorků mezi jednotlivými kroky ošetření: rozdíl mezi neimpregnovaným a impregnovaným vzorkem, rozdíl mezi impregnovaným vzorkem a vzorkem po námoku v deionizované vodě a celkový barvený rozdíl mezi neošetřenými barevnými vzorky a vzorky po všech zákrocích.

Tabulka 1 - Slovní vyjadřování barevných rozdílů pomocí souřadnic CIELab

ΔE^*	charakteristika barevné změny
do 0,2	zanedbatelná
0,2 - 0,5	velmi malá
0,5 - 1,5	malá
1,5 - 3,0	významná
3,0 - 6,0	velmi významná
6,0 - 12,0	silná
12,0 a více	velmi silná

4 Výsledky a diskuze

4.1 Účinnost iontových fixačních prostředků

4.1.1 Účinnost iontových fixačních prostředků na modelových vzorcích

Na obrázcích 8 – 19 je fotografická dokumentace fixovaných a nefixovaných inkoustů na papírových podložkách. Z pozorování srovnávacích vzorků (obr. 8 – 10), promývaných v deionizované vodě, vyplývá, že barviva jsou skutečně stálejší na kyselém dřevitém papíru. Nejcitlivějším testovaným záznamovým prostředkem je červený inkoust do plnicích per. Nestálý je i zelený a modrý inkoust do plnicích per. Na dokumentním a na ručním papíru se zachovalo jen malé množství inkoustu. Zdá se, že inkoust, který je nejvíce zafixovaný na papírové vlákno, je černý, do plnicích per.

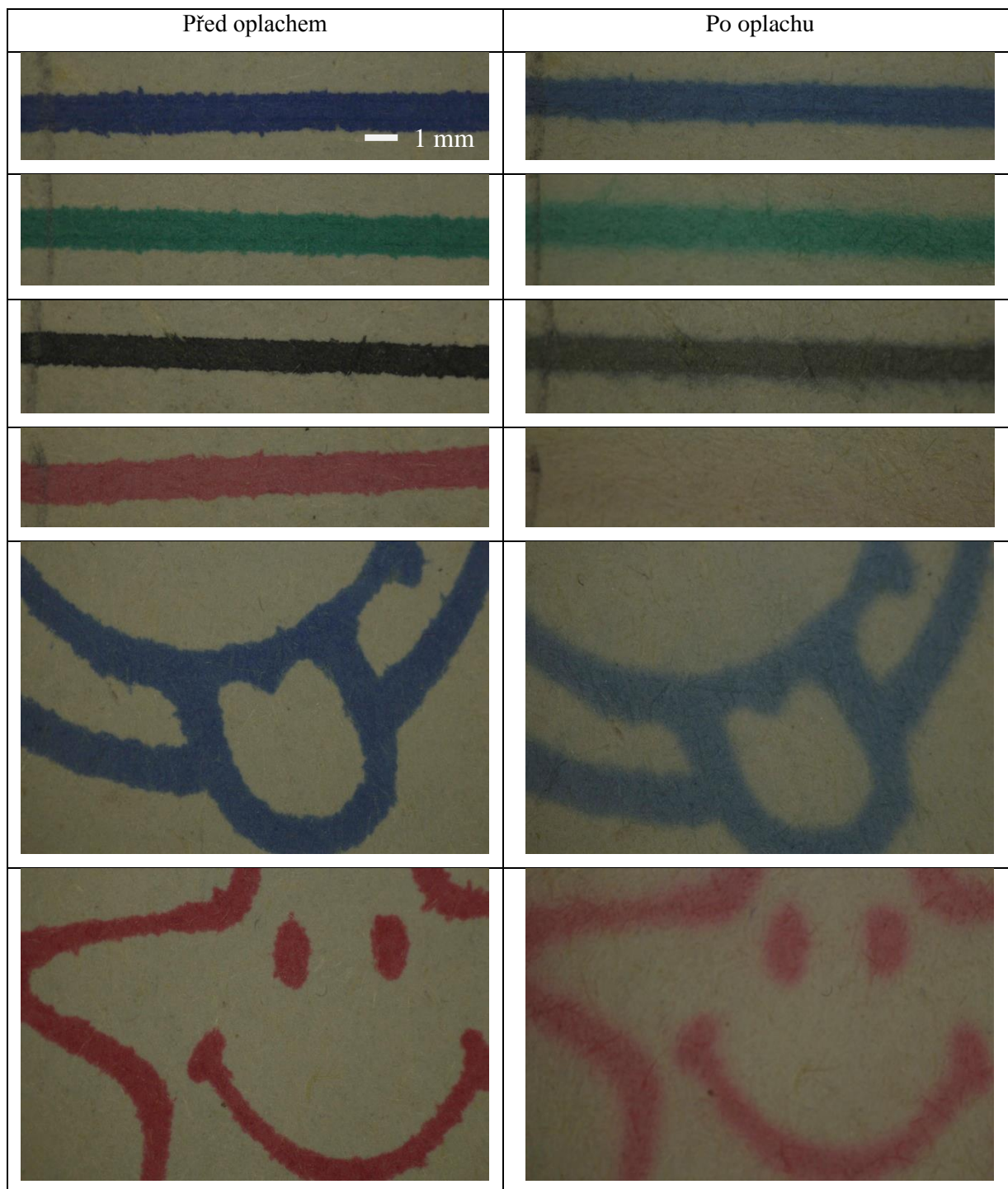
Ze srovnávacích vzorků, oplachovaných etanolem (obr. 11 – 13), je zřejmé, že testované inkousty do plnicích per jsou při působení etanolu stálejší. Razítkové barvy na dřevitém papíře jsou nestálé. Na dokumentním papíru se jeví jako odolnější. Černý inkoust do plnicích per je odolný vůči etanolu. Modré a červené inkousty do plnicích per na dokumentním papíru jsou také poměrně odolné. Vůči etanolu je nejméně stálým záznamovým prostředkem zelený inkoust do plnicích per.

Při oplachování vzorků v deionizované vodě, fixační kapalina GSK nejlépe zafixovala černý inkoust do plnicích per (obr. 14 – 16). Modrý inkoust se nerozpil, ale je patrné, že se částečně vymyl. To platí i pro inkoust zelený, ale v poněkud větší míře. Červený inkoust do plnicích per byl zafixován nedostatečně, i když v porovnání se srovnávacími vzorky lze vidět alespoň částečnou úspěšnost. Modrý razítkový inkoust na dřevitém a dokumentním papíru byl fixován s kladným výsledkem. Červený razítkový inkoust byl zafixován nedostatečně, vykazuje ale lepší stálost na dřevitém papíru. Na ručním papíru byly záznamové prostředky fixovány neuspokojivě. Je to dáno pravděpodobně vlastnostmi papíru, zejména jeho porézností.

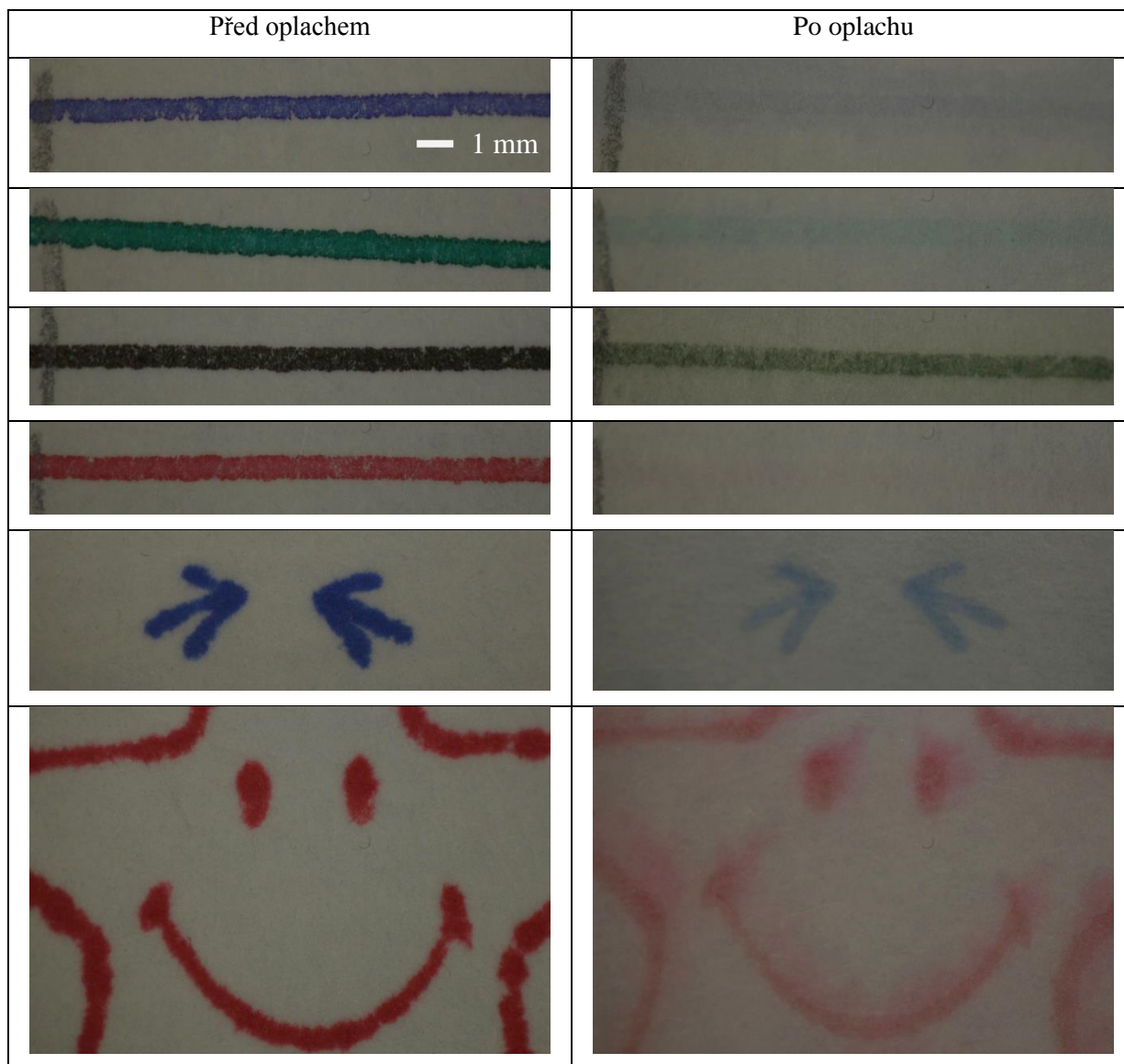
Na obrázcích 17 – 19 jsou fixované vzorky, promývané v etanolu. V porovnání se srovnávacími nefixovanými vzorky, oplachovanými v etanolu, bylo dosaženo lepšího výsledku u razítkových barev na dřevitém papíru. Výsledek ovšem ani tak není uspokojivý. Naopak mnohem horšího výsledku bylo dosaženo při fixaci červeného inkoustu do plnicích per na dokumentním papíru, který se téměř vymyl. Je to způsobeno použitím fixační kapaliny, ve které se inkoust rozpouští více, než v etanolu. Totéž lze pozorovat i u červeného

razítkového inkoustu na dokumentním papíru. U razítkových barev na ručním papíru není patrná výrazná změna ve srovnání s neimpregnovanými vzorky.

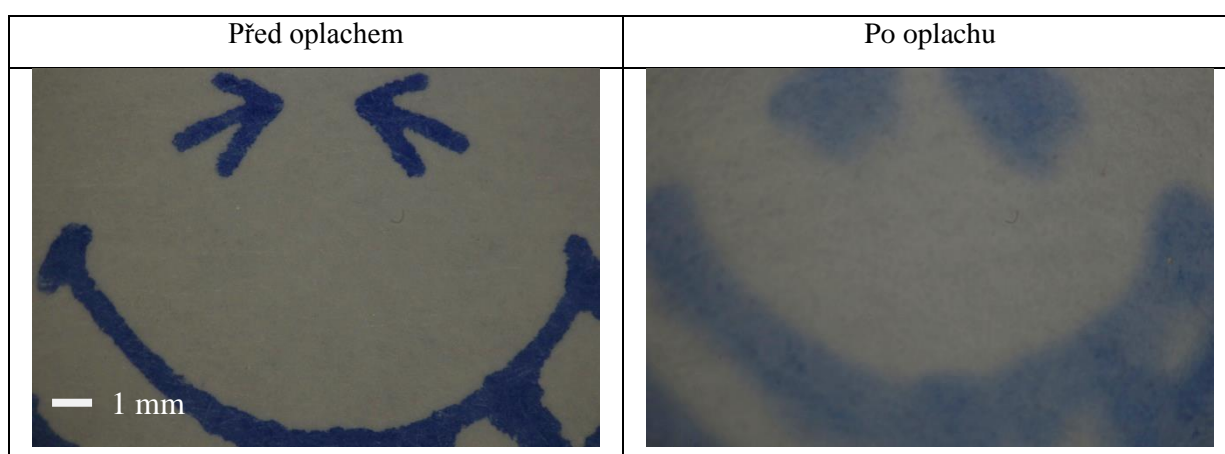
Na kapkových testech nebyly zaznamenány významné změny impregnovaných vzorků po aplikaci rozpouštědla.



Obrázek 8 - Dřevitýpapír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě

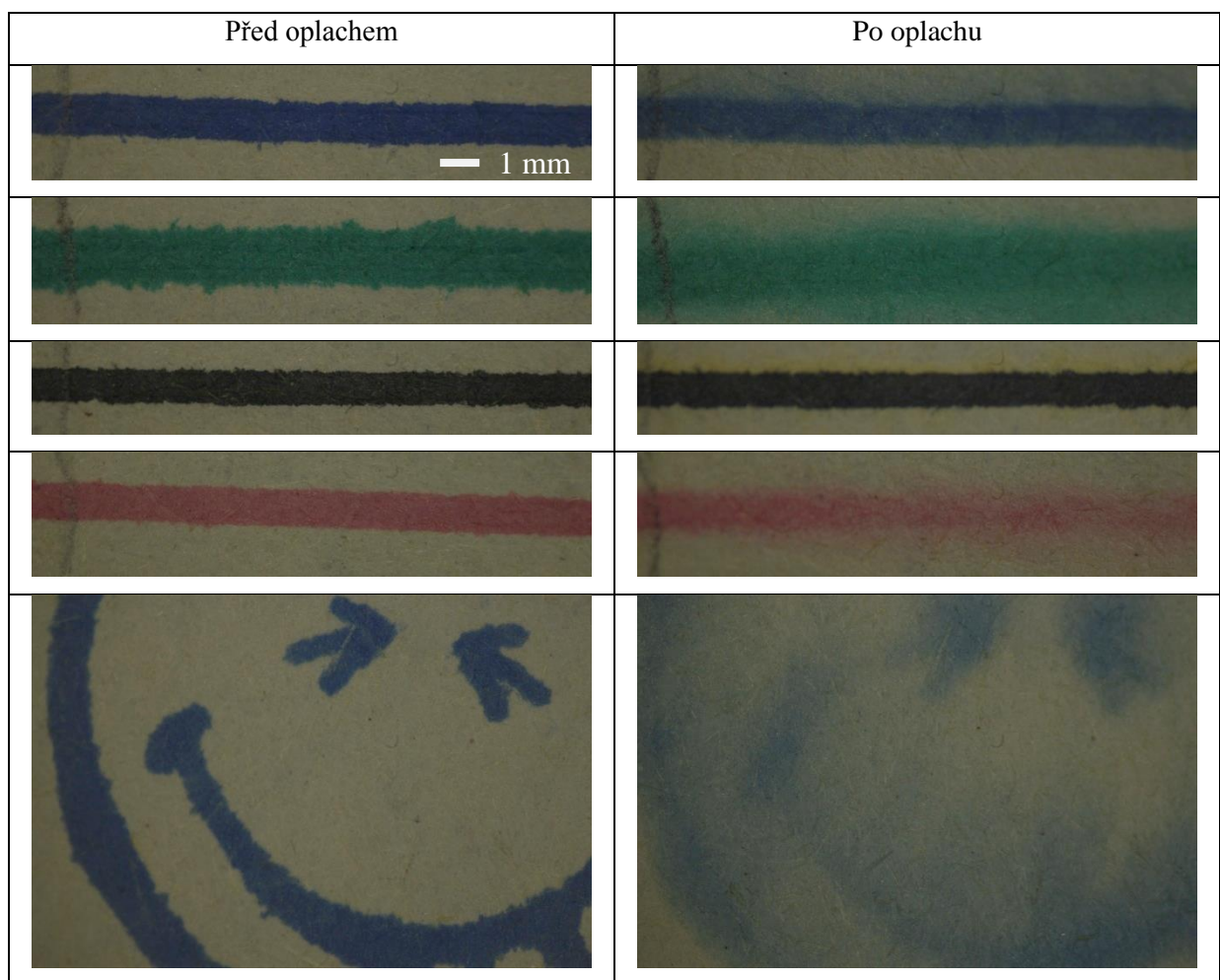


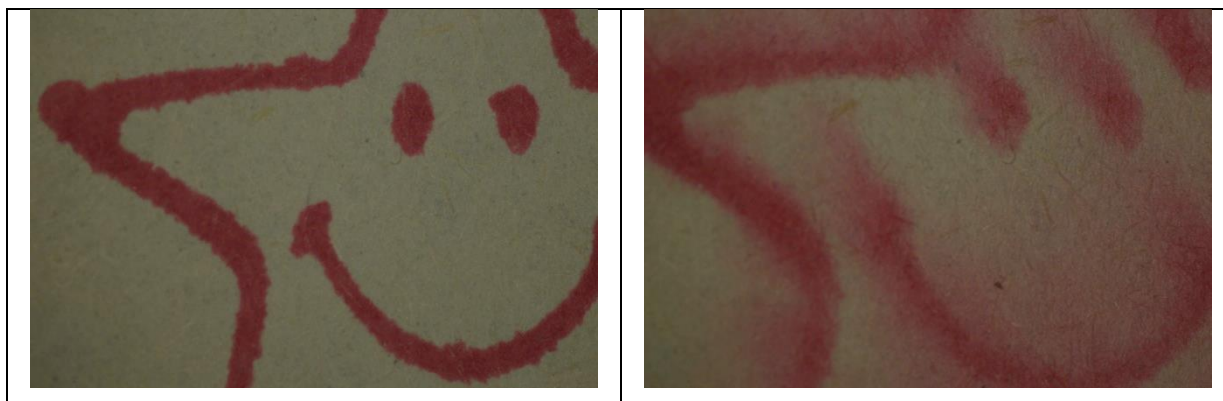
Obrázek 9 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě



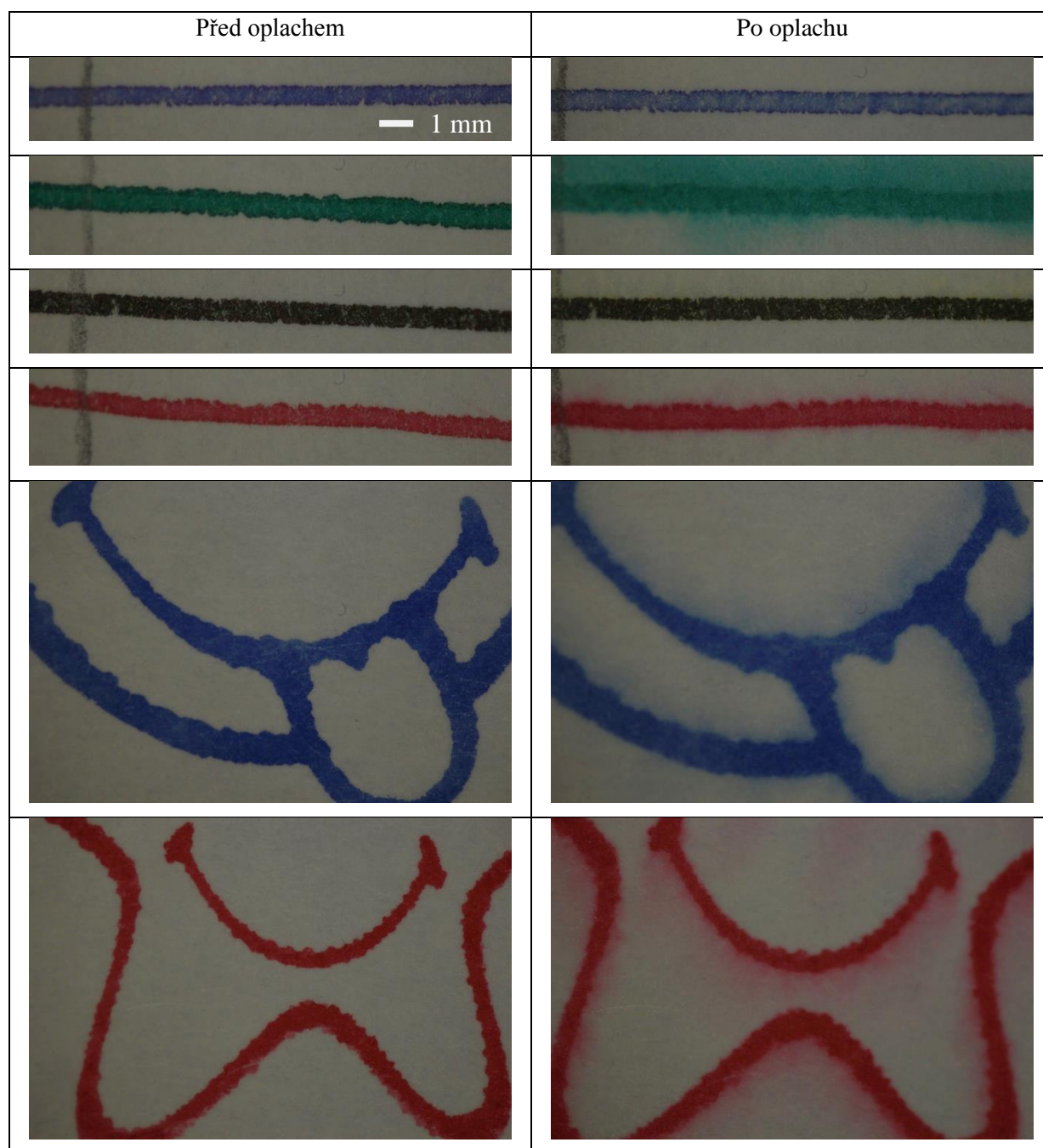


Obrázek 10 - Ruční papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v deionizované vodě

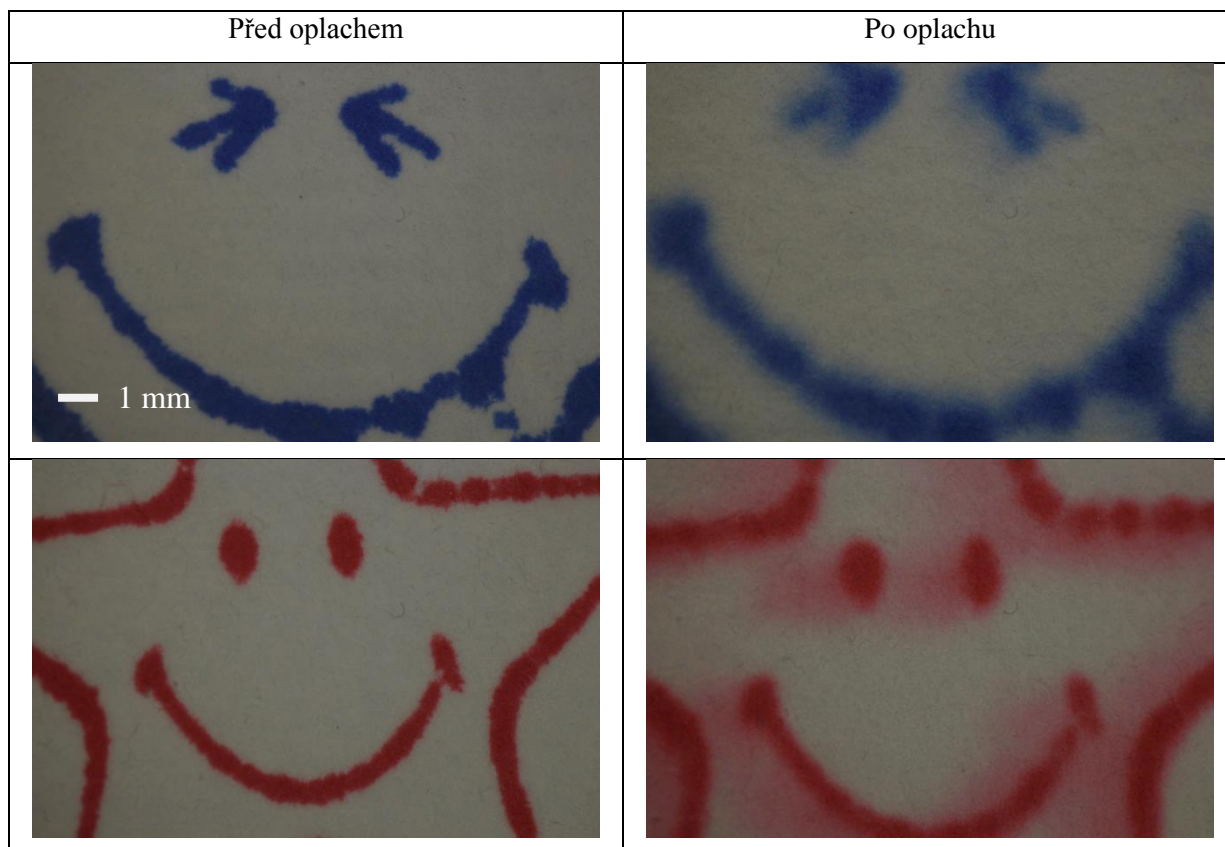




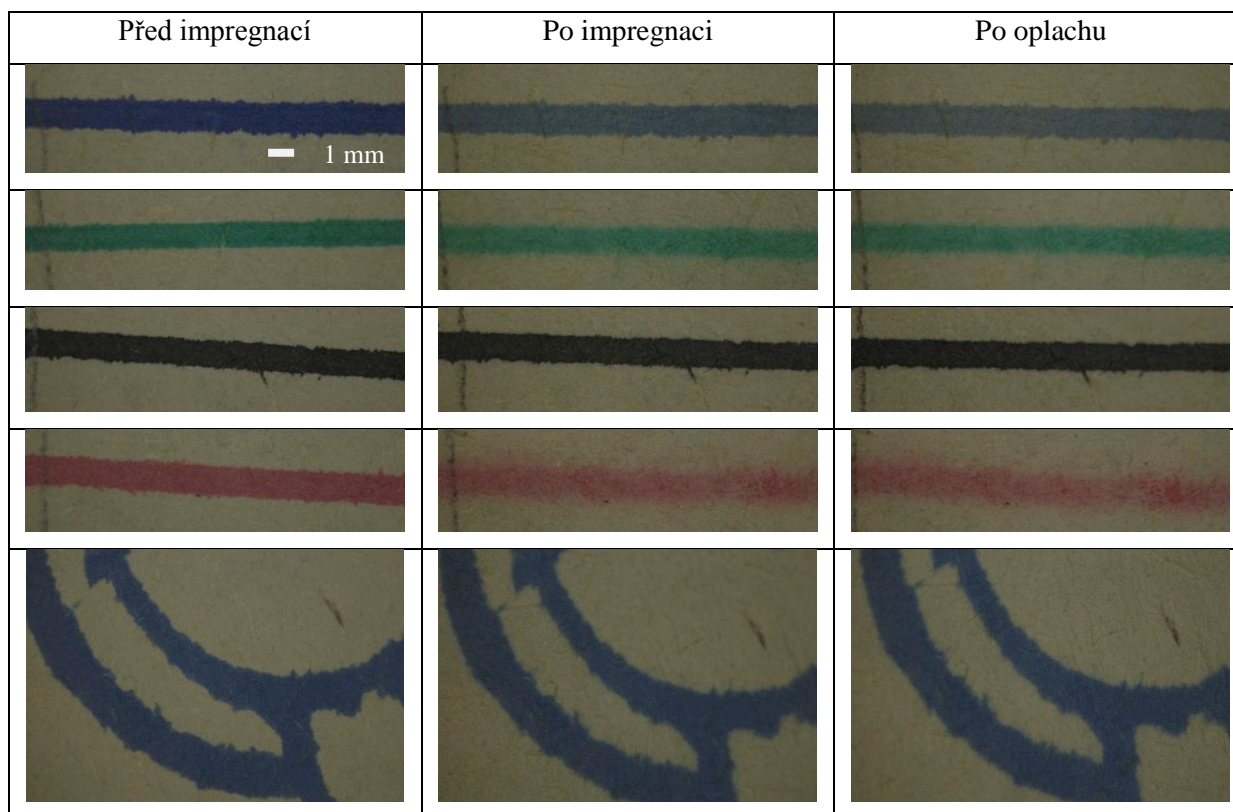
Obrázek 11 - Dřevitý papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu



Obrázek 12 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu



Obrázek 13 - Ruční papír – srovnávací nefixované vzorky, oplachované v etanolu

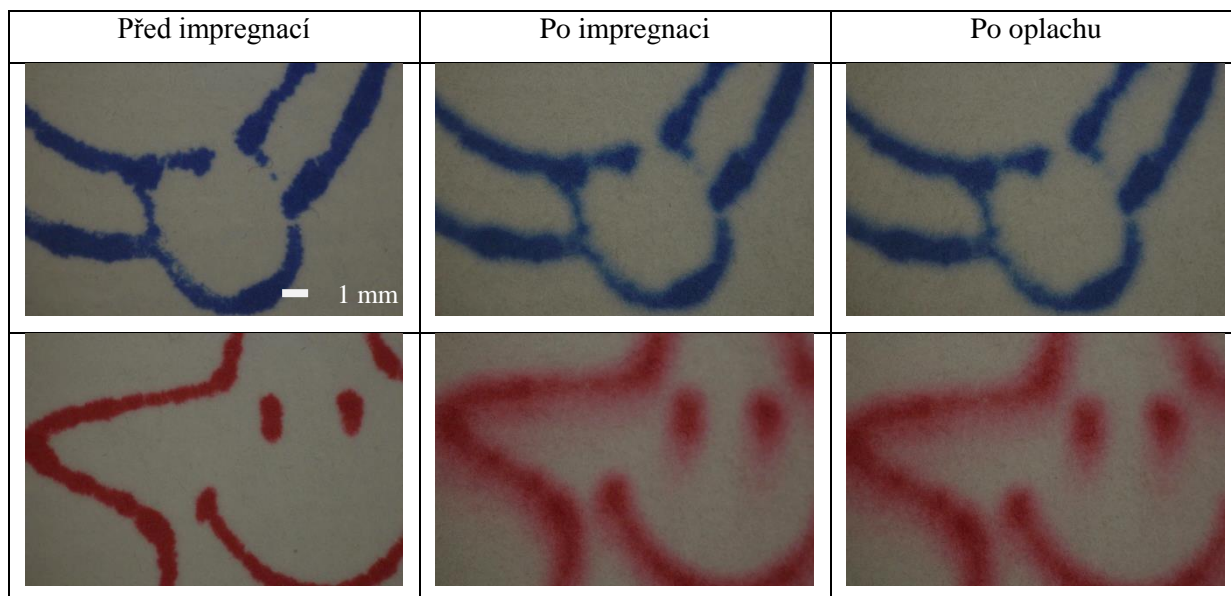




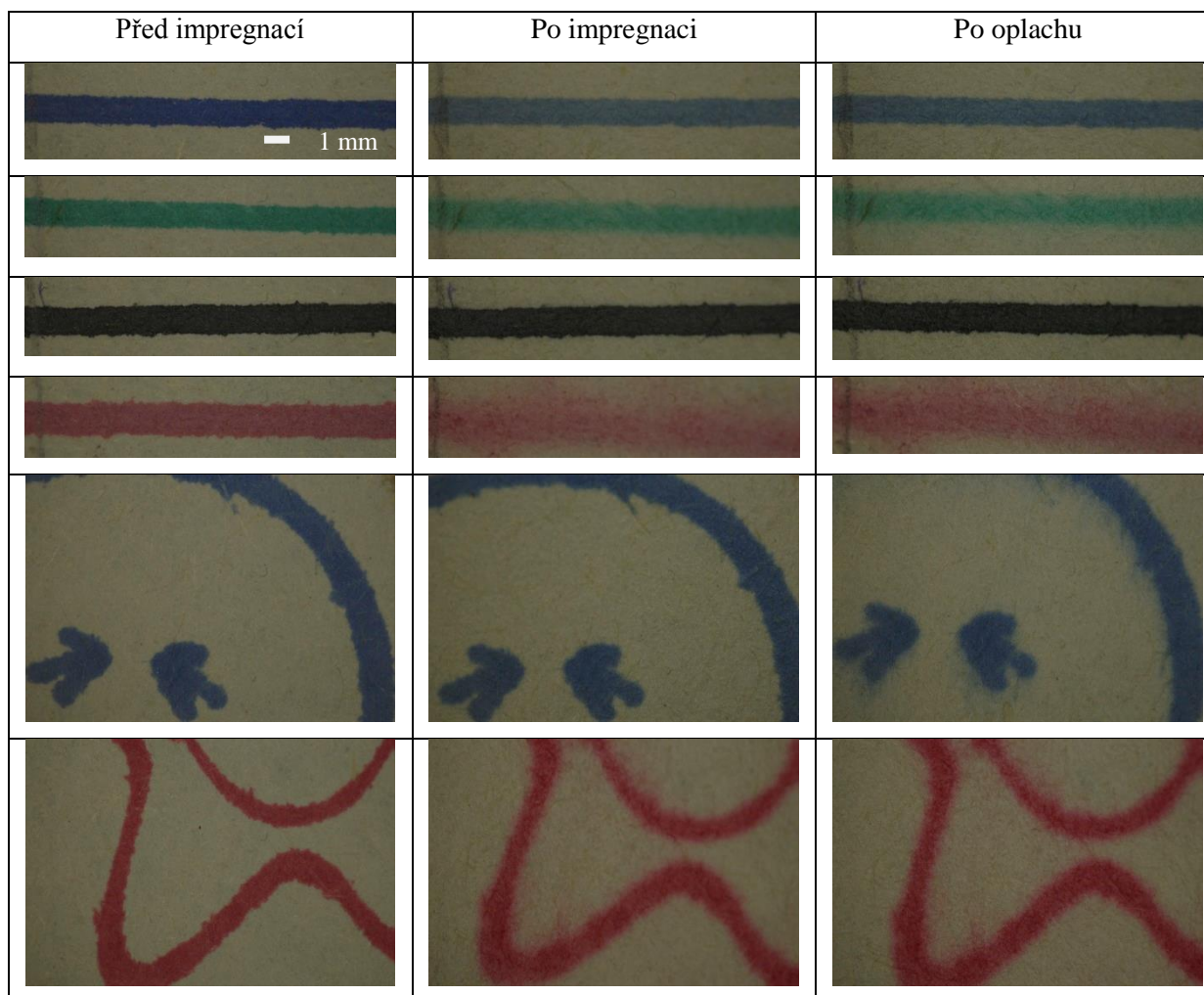
Obrázek 14 - Dřevitý papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v deionizované vodě

Před impregnací	Po impregnaci	Po oplachu

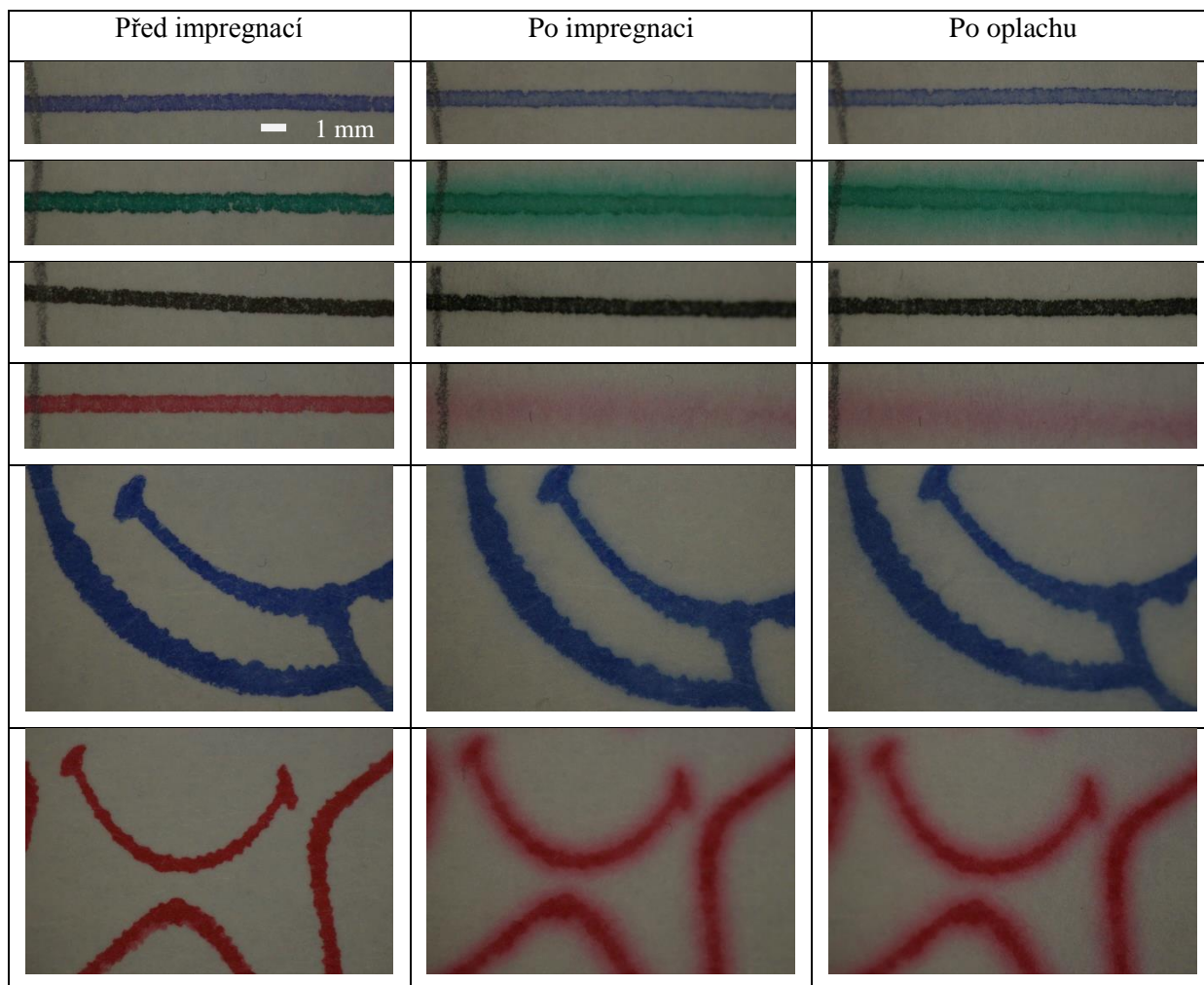
Obrázek 15 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v deionizované vodě



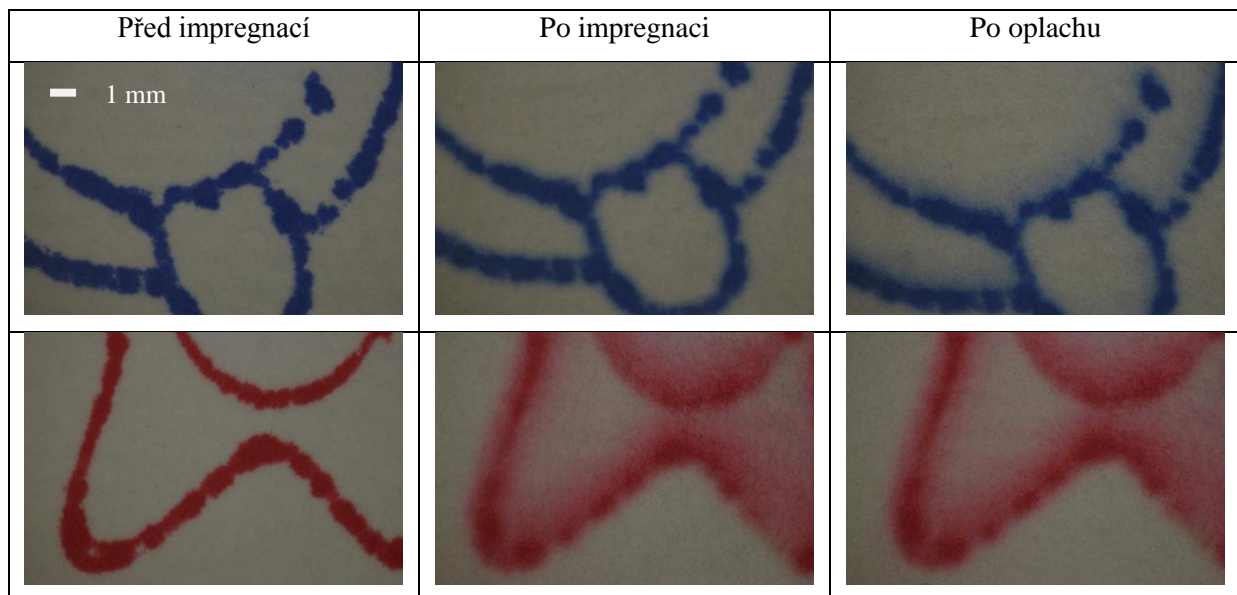
Obrázek 16 - Ruční papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v deionizované vodě



Obrázek 17 - Dřevitý papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v etanolu



Obrázek 18 - Dokumentní papír dle ČSN ISO 9706 – fixované vzorky oplachované v etanolu



Obrázek 19 - ruční papír – vzorky, fixované fixační kapalinou GSK, oplachované v etanolu

4.1.2 Účinnost iontových fixačních prostředků na originálních vyřazených dokumentech

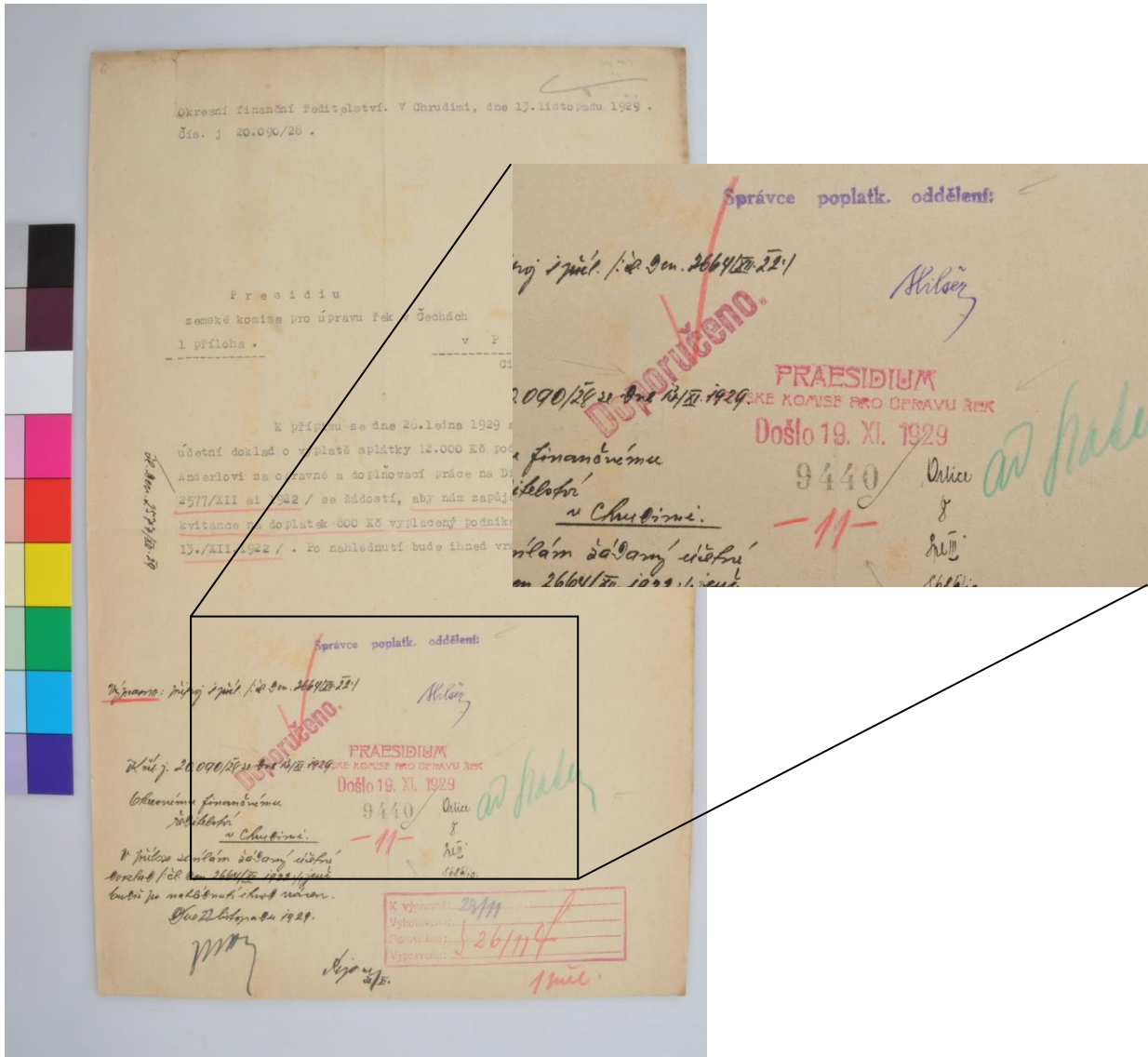
Po ošetření dokumentů fixační kapalinou GSK a po promývání v deionizované vodě lze konstatovat, že výsledky jsou velmi proměnlivé. Obecně se červené záznamové prostředky rozpíjejí častěji, než ostatní. Na obrázcích č. 20 – 23 a v přílohách (obr. 24 – 64) se nacházejí fotografie originálních dokumentů mezi jednotlivými kroky zásahu – před impregnací a po promytí. Nestálá barviva se rozpouštěla již po aplikaci fixační kapaliny a rozdíl mezi impregnovaným stavem a stavem po námoku v deionizované vodě nebyl patrný.

Tabulka 2 - Rozpíjivost záznamových prostředků, ošetřených fixační kapalinou GSK po promývání v deionizované vodě

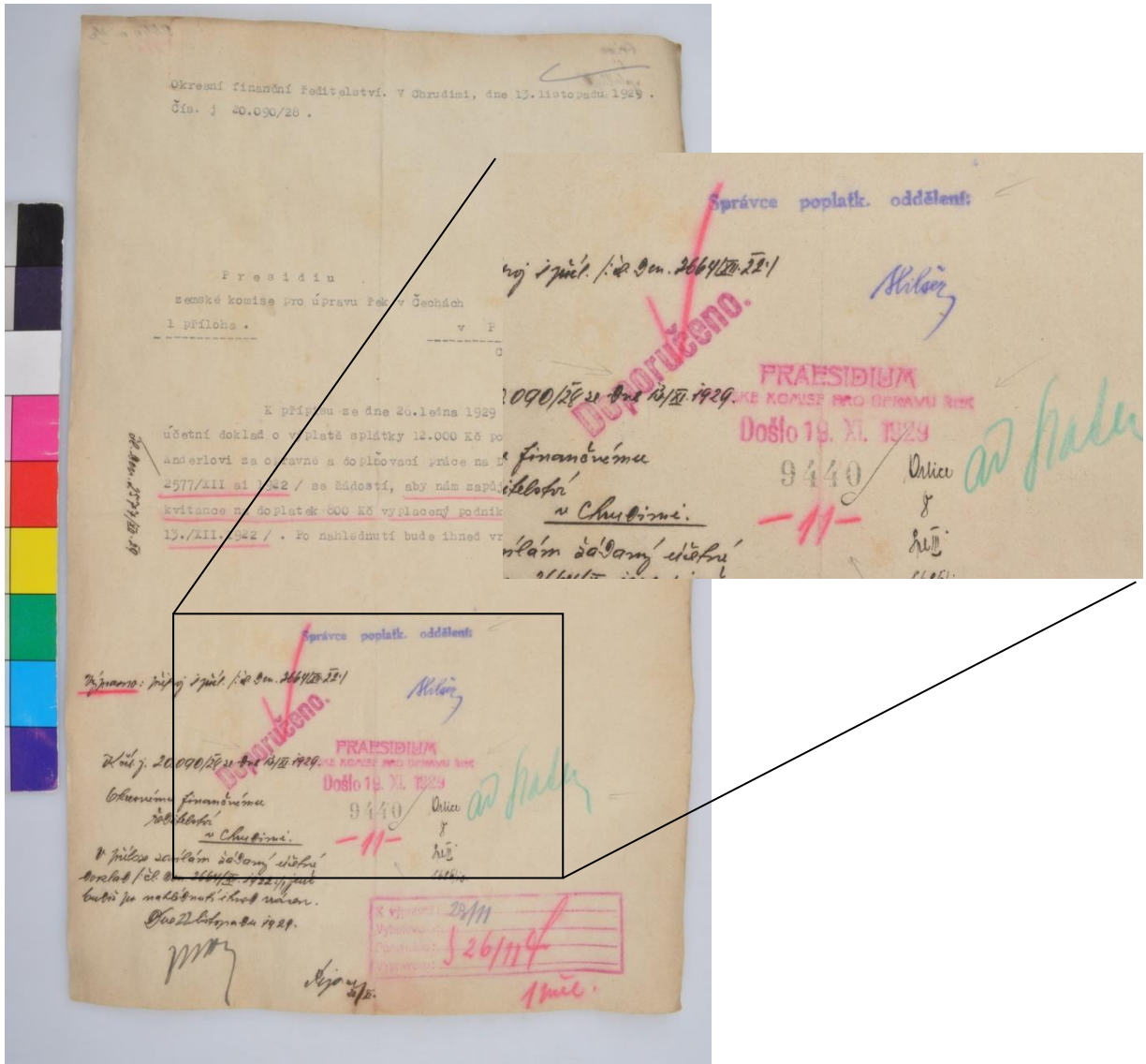
Záznamový prostředek	Po promytí	Záznamový prostředek	Po promytí
Modré razítko	-	Modrá inkoustová tužka	-
Červené razítko	-	Zelená inkoustová tužka	-
Zelené razítko	-	Červená inkoustová tužka	+
Fialové razítko	+	Červená inkoustová tužka	+
Modré razítko	+	Zelená inkoustová tužka	-
Červené razítko	+	Oranžová inkoustová tužka	+
Černé razítko	-	Červená inkoustová tužka	+
Modré razítko	-	Růžová inkoustová tužka	+
Zelené razítko	-	Hnědá inkoustová tužka	-
Fialové razítko	-	Červená inkoustová tužka	+
Fialové razítko	+	Červený inkoust	+
Černé razítko	+	Černý inkoust	+
Černé razítko	+	Červený inkoust	+

- nerozpíjí se

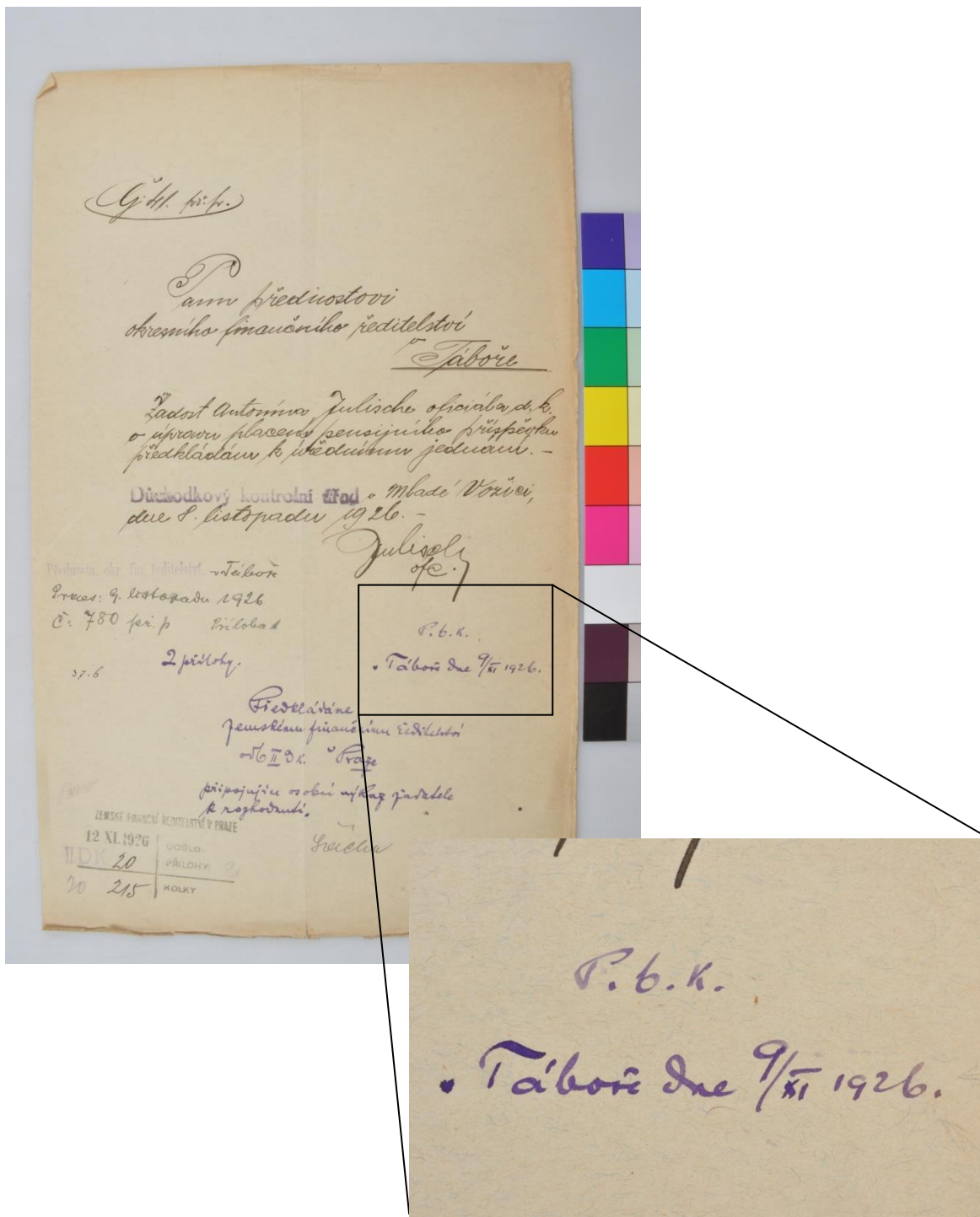
+ rozpíjí se



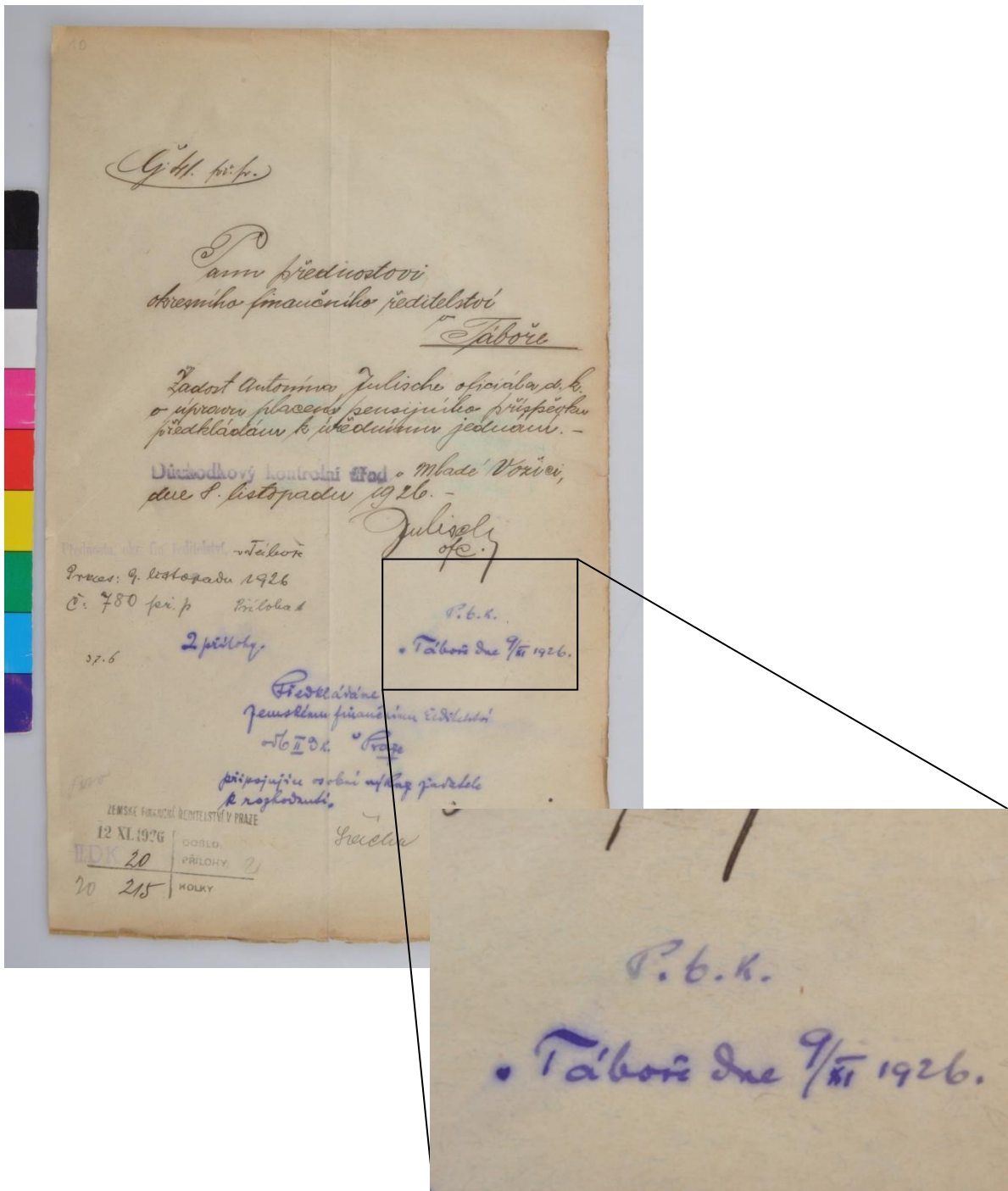
Obrázek 20 - Stav dokumentu před fixací a promýváním



Obrázek 21 - Stav dokumentu po fixaci fixační směsí GSK a promývání



Obrázek 22 - Stav dokumentu před fixací a promýváním



Obrázek 23 - Stav dokumentu po fixaci fixační směsí GSK a promývání

4.2 Vliv iontových fixačních prostředků na fyzikální a chemické vlastnosti papíru

4.2.1 Mechanické vlastnosti

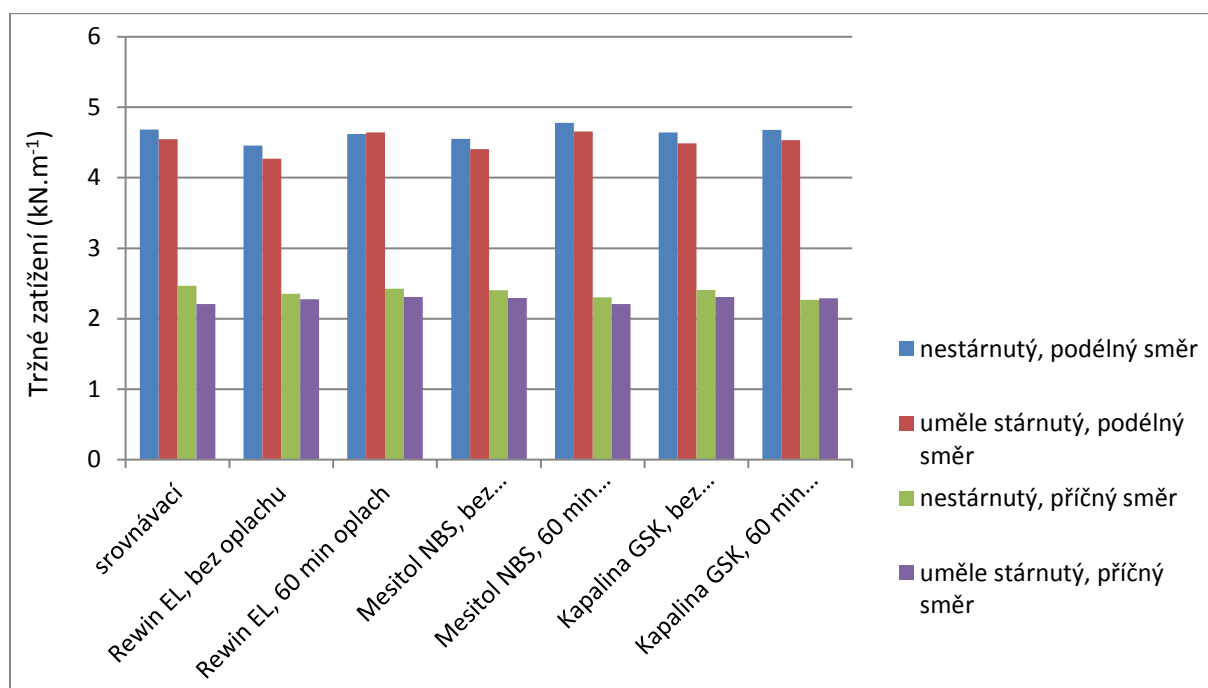
Na grafech č. 1 a 2 jsou uvedeny histogramy, znázorňující vliv iontových fixačních prostředků na tržné zatížení dřevitého papíru a dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706. Při použití Rewinu EL na dokumentním papíru, po hodinovém promývání jsou hodnoty tržného zatížení podobné, jako u srovnávacího vzorku (graf č. 1). Nepromývaný impregnovaný vzorek vykazuje hodnoty nižší. V případě Mesitolu NBS a fixační směsi GSK se objevuje stejný jev. Promývaný papír, impregnovaný Mesitolem NBS, má nejvyšší hodnoty, nejnižší jsou u nepromývaného vzorku, impregnovaného Rewinem EL. U dřevitého papíru se objevuje opačný jev. U Rewinu EL a fixační směsi GSK jsou hodnoty tržného zatížení vyšší na vzorcích bez promývání. Naopak u Mesitolu NBS jsou hodnoty vyšší po promývání. Vyšší hodnoty na vzorcích promývaných a impregnovaných Rewinem EL a Mesitolem NBS u dřevitého papíru (graf č. 2), v porovnání se srovnávacím vzorkem, jsou pravděpodobně dány podstoupením vodného procesu. Vzorky, impregnované fixační kapalinou GSK, mají nižší hodnoty tržného zatížení, než srovnávací vzorek. Ve většině případů se tržné zatížení snižuje na stárnutých vzorcích. Zvyšuje se jen u dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706 v příčném směru při použití fixační směsi GSK a při promývání trvajícím 60 min; u dřevitého papíru v podélném směru při použití fixační směsi GSK a promývání po dobu 60 min a v příčném směru u Mesitolu NBS s dobou promývání 60 min.

Grafy č. 3 a 4 zachycují vliv iontových činidel na tažnost dřevitého papíru a dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706. U všech fixačních prostředků na obou druzích papírů lze pozorovat zvýšení tažnosti po promývání. Impregnované dokumentní papíry dle ČSN ISO 9706 vykazují vyšší tažnost (graf č. 3), než srovnávací vzorek. Je to pravděpodobně způsobeno vodnými procesy. Impregnované a promývané dřevité papíry mají vyšší tažnost, než nepromývané (graf č. 4). Na obou druzích papíru mají nejvyšší tažnost vzorky, na které byl aplikován Rewin EL. Vzorky, impregnované Mesitolem NBS, mají oproti Rewinu EL tažnost nižší, ale v porovnání se srovnávacím vzorkem stále vyšší (graf č. 3). Nejnižší tažnost mají vzorky, napuštěné fixační kapalinou GSK. Tažnost se u všech uměle stárnutých vzorků snížila v porovnání s nestárnutými vzorky.

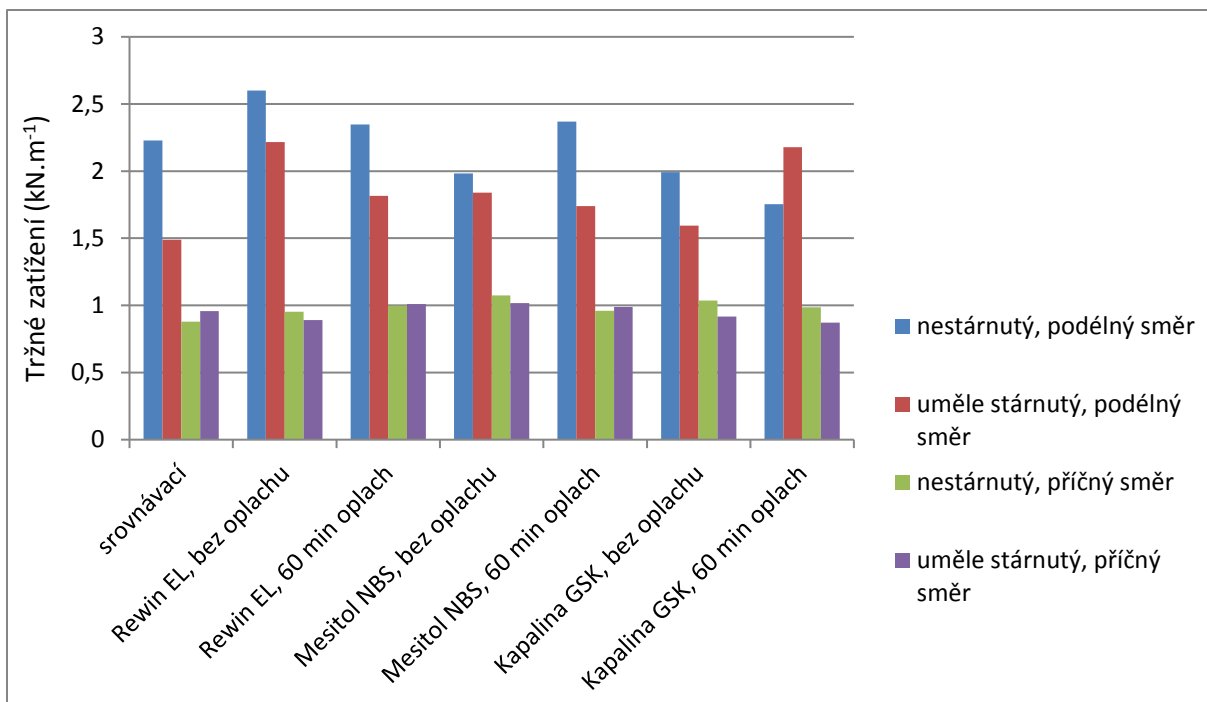
Vliv iontových fixačních prostředků na tržnou délku dřevitého papíru a dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706 znázorňují grafy č. 5 a 6. Na dokumentním papíru se na tržné délce

v podélném směru vláken projevil kladně vliv promývání. V příčném směru lze pozorovat opačný efekt u Mesitolu NBS a fixační kapaliny GSK. Impregnované vzorky mají v příčném směru větší tržnou délku, než oplachované vzorky (graf č. 5). U vzorků dřevitého papíru, impregnovaných Rewinem EL a fixační kapalinou GSK, se tržná délka v podélném směru promýváním snižuje a u vzorků impregnovaných Mesitolem NBS zvyšuje (graf č. 6). V příčném směru se tržná délka snižuje po promývání u vzorků impregnovaných Mesitolem NBS a fixační kapalinou GSK. U vzorků s Rewinem EL se zvyšuje. Tržná délka se u stárnutých vzorků většinou snížila. Zvýšila se u vzorků dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706 v příčném směru, u fixační směsi GSK, promývaného po dobu 60 min; u dřevitého papíru v podélném směru u stejně ošetřeného vzorku a u Mesitolu NBS, promývaného 60 min, v příčném směru.

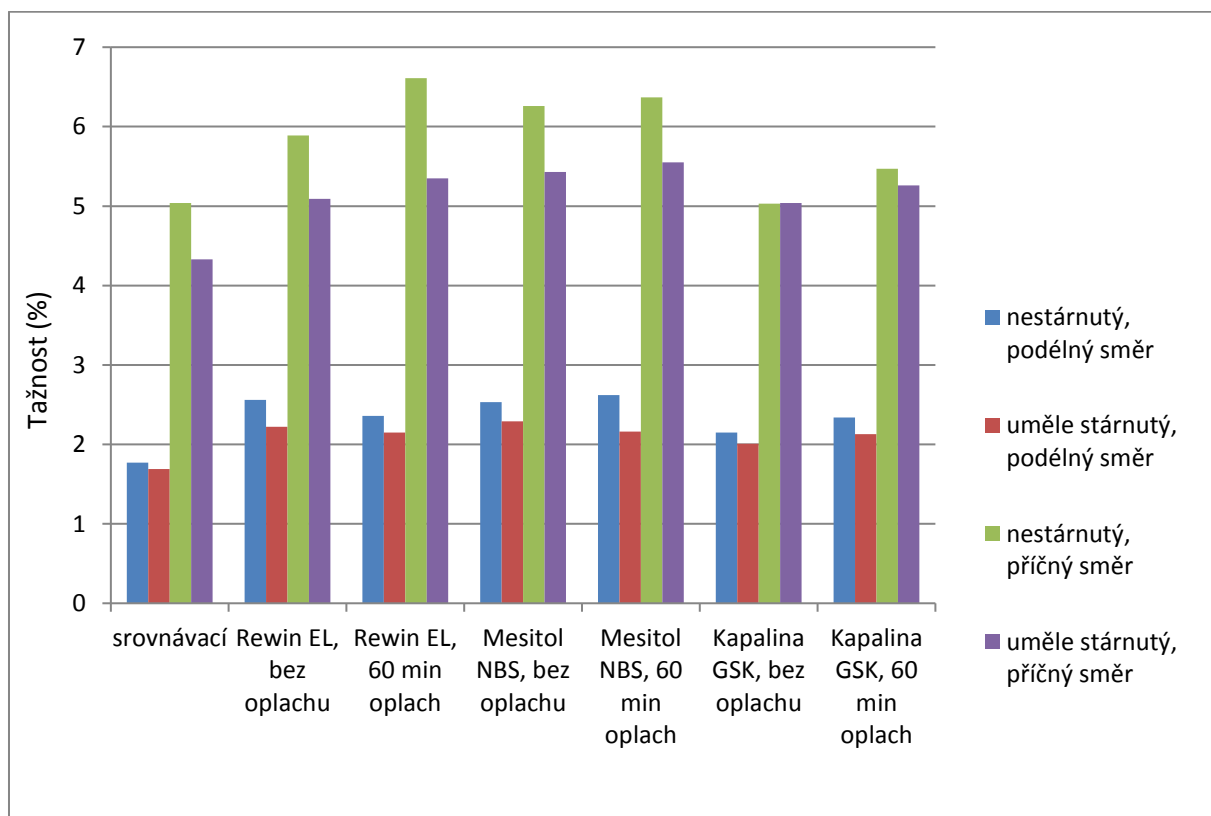
V přílohách v tabulkách č. 3 – 5 jsou uvedeny hodnoty tržného zatížení, tažnosti a tržné délky na všech druzích papírů.



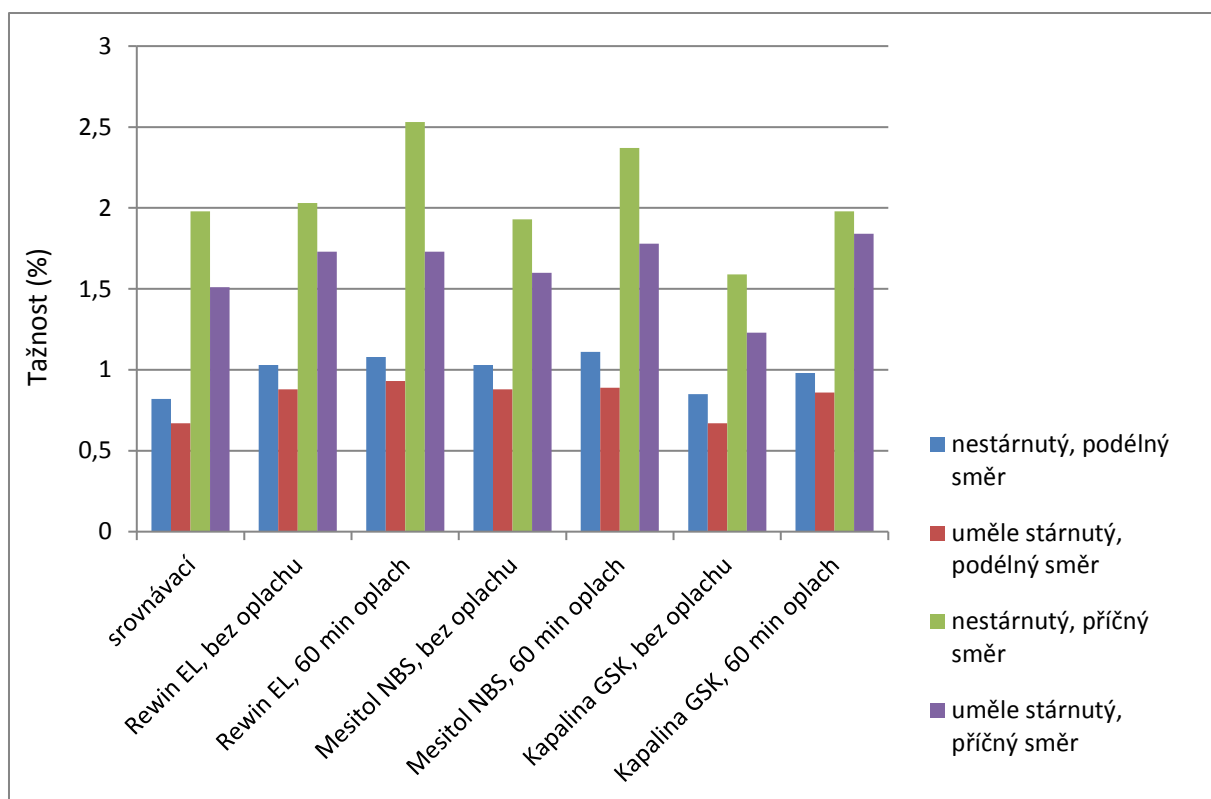
Graf 1 – Vliv iontových fixačních prostředků na tržné zatížení ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706



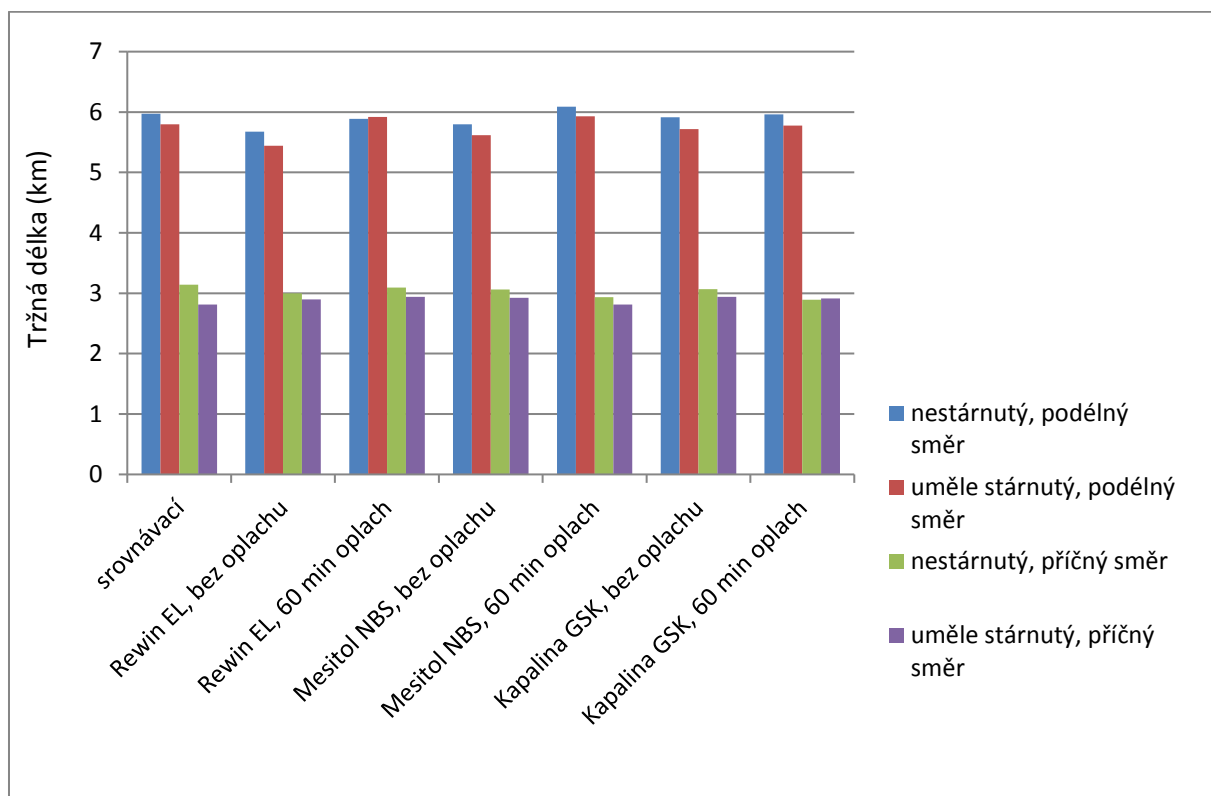
Graf 2 - Vliv iontových fixačních prostředků na tržné zatížení ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) dřevitého papíru



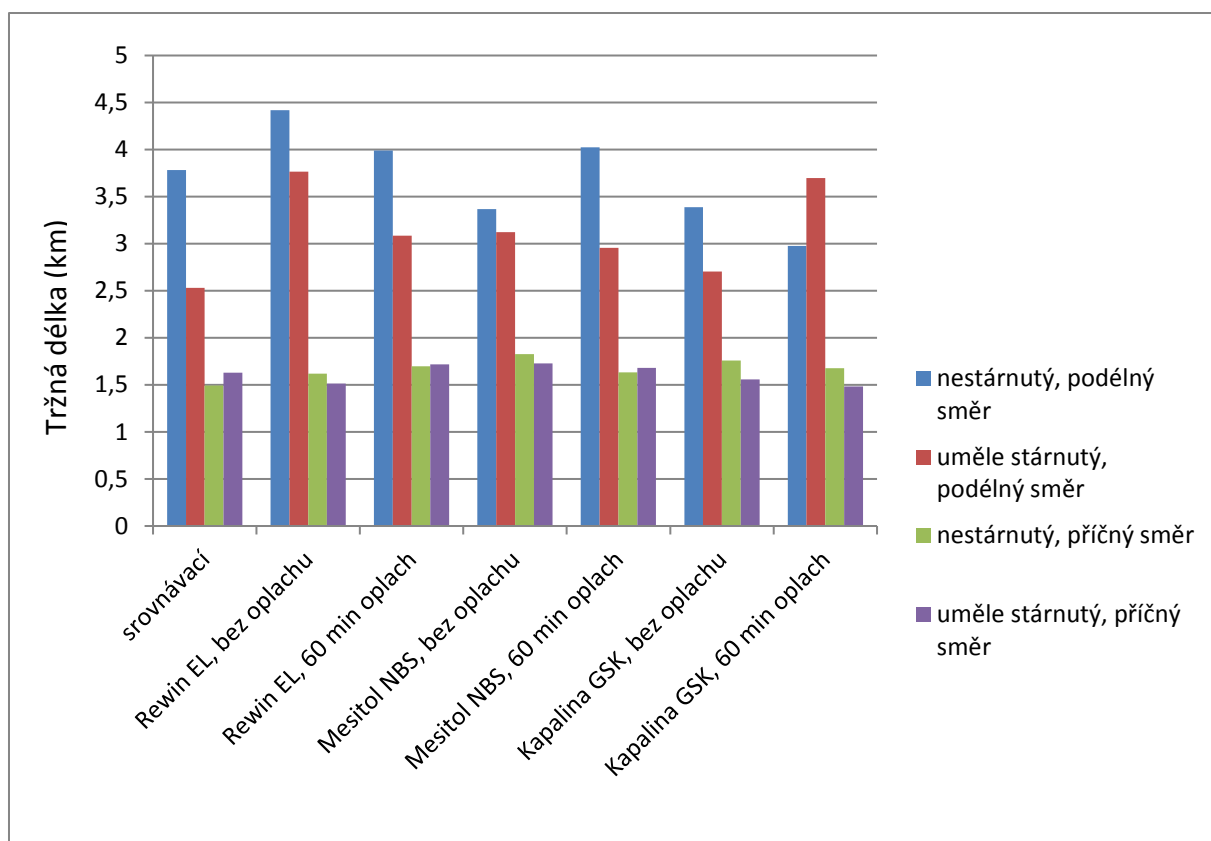
Graf 3 – Vliv iontových fixačních prostředků na tažnost (%) dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706



Graf 4 - Vliv iontových fixačních prostředků na tažnost (%) dřevitého papíru



Graf 5 – Vliv iontových fixačních prostředků na tržnou délku (km) dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706

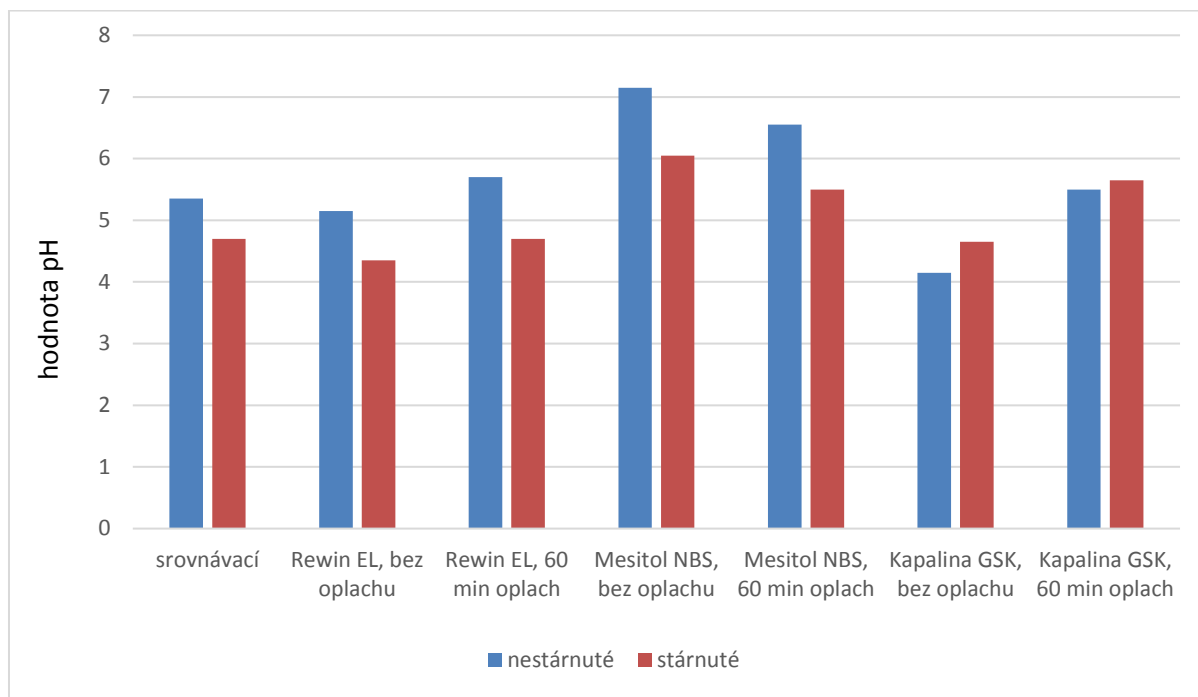


Graf 6 - Vliv iontových fixačních prostředků na tržnou délku (km) dřevitého papíru

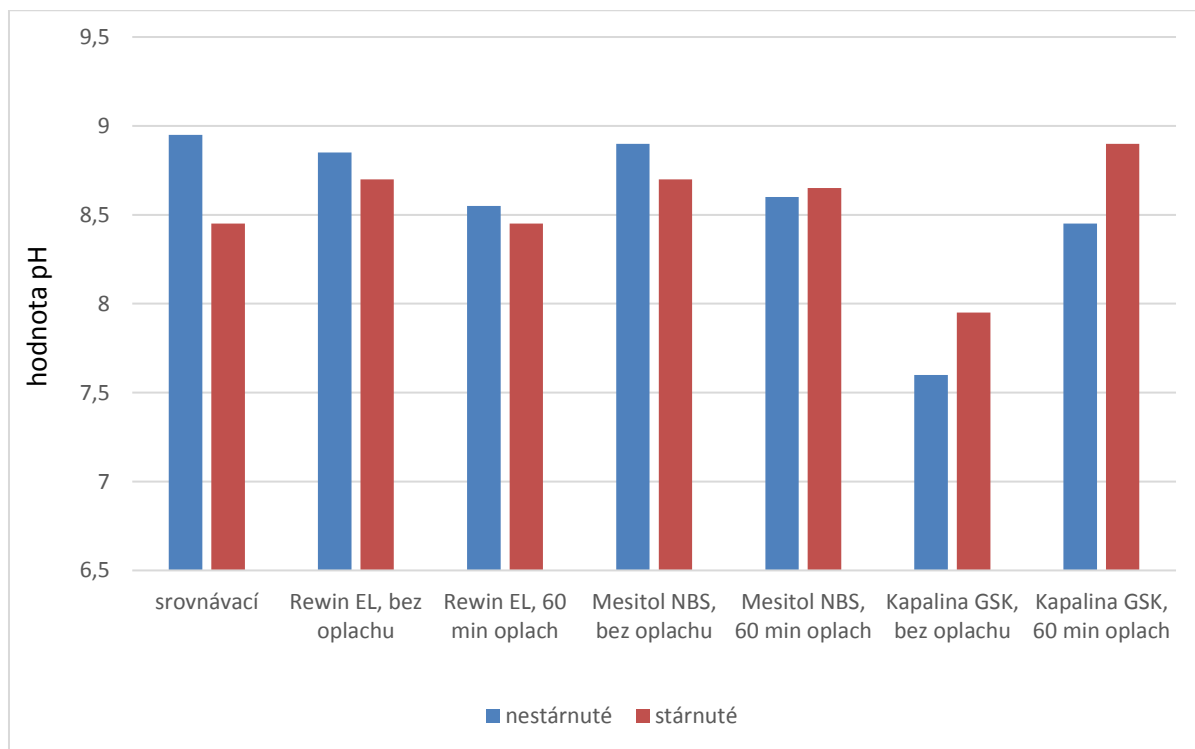
4.2.2 pH vodného výluhu

Na grafech č. 7, 8 a 9 jsou znázorněny hodnoty pH vodných výluhů jednotlivých papírů. V přílohách v tabulkách č. 6 – 8 jsou tyto hodnoty uvedeny. Vzorky, impregnované Mesitolem NBS, mají u dřevitého a dokumentního papíru, nejvyšší pH. Nejnižší pH mají výluhy ze vzorků, napuštěných fixační směsí GSK. Ve výluzích dřevitého papíru se pH promýváním zvyšovalo u Rewinu EL a fixační směsi GSK. To však může být ovlivněno i kladným vlivem samotných vodných procesů na papír a vyplavováním nejen fixačního prostředku, ale i degradačních produktů, obsažených v papíru. U vzorků, impregnovaných Mesitolem NBS, se hodnoty pH promýváním naopak snižovaly. U výluhů vzorků dokumentních papírů dle ČSN ISO 9706 se promýváním pH snižovalo a u vzorků s Rewinem EL a Mesitolem NBS a u fixační kapaliny GSK se zvyšovalo. Oproti ostatním vzorkům, měl výrazně nižší pH vzorek, impregnovaný fixační kapalinou GSK, který zůstal bez promývání. U stárnutých vzorků se pH vodného výluhu obvykle snižuje v porovnání s nestárnutými vzorky. Jen u fixační směsi GSK vlivem stárnutí stoupá u všech druhů papíru, a to promývaných i nepromývaných. Kromě kapaliny GSK vykazuje mírně vyšší hodnotu pH

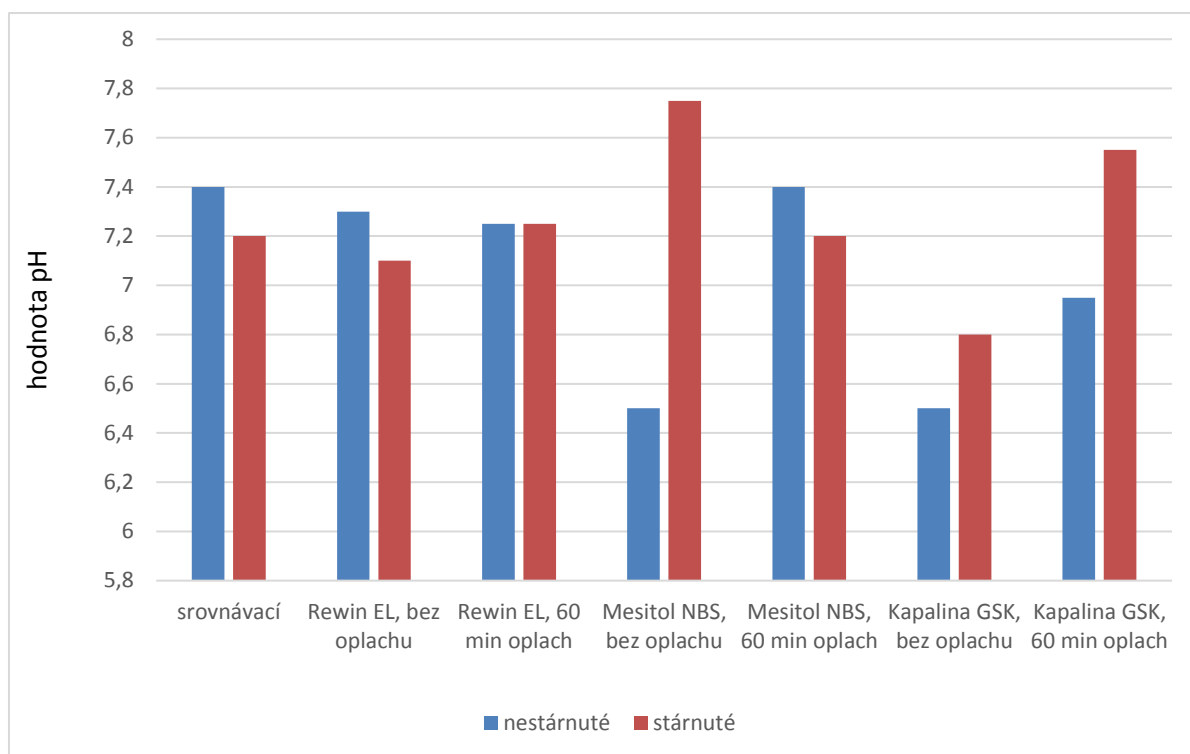
stárnutý vzorek dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706, impregnovaný Mesitolem NBS a promývaný po dobu 60 min. Úplnou výchylku představuje u ručního papíru vzorek, impregnovaný Mesitolem NBS bez promývání, kde je pH stárnutého papíru vyšší o hodnotu 1,25.



Graf 7 - pH vodného výluhu dřevitého papíru



Graf 8 - pH vodného výluhu dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706



Graf 9 - pH vodného výluhu ručního papíru

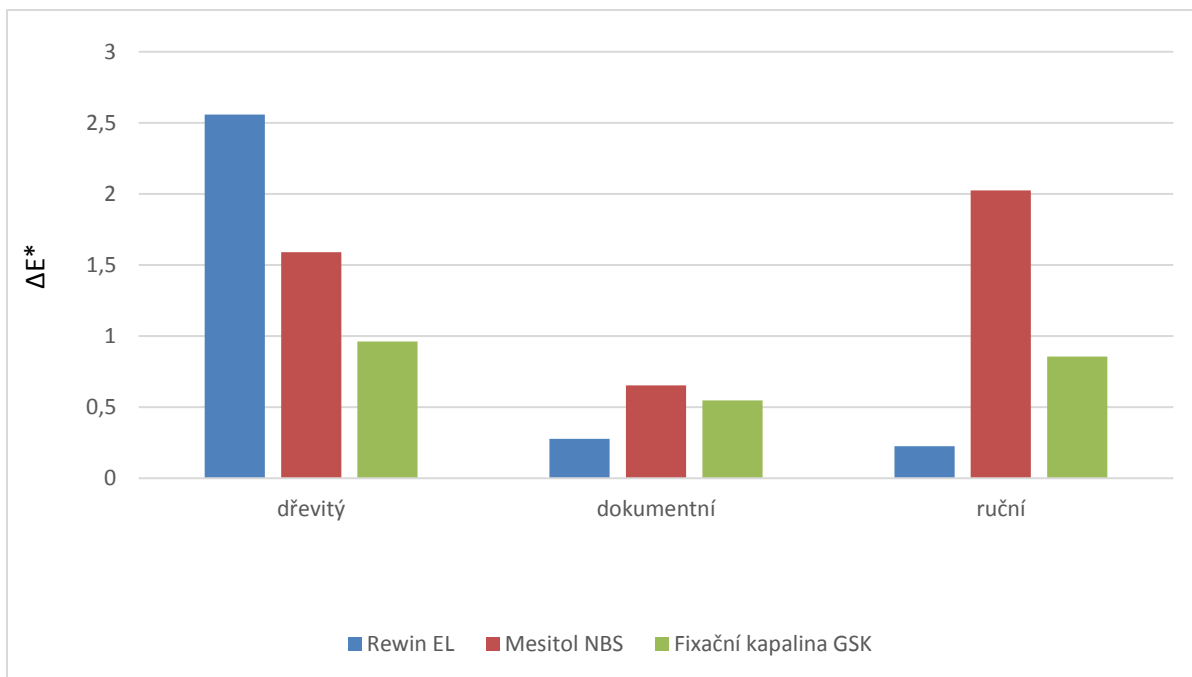
4.3 Vliv iontových fixačních prostředků na optické vlastnosti papíru

Během přípravy vzorků byly vizuálně pozorovatelné následující změny. Po impregnaci a sušení, se na podloženém filtračním papíru objevily zatekliny hnědavé barvy, a to nejen při ošetřování dřevitého papíru, který takovéto zatekliny vytváří sám. Po námoku do fixační směsi GSK, se na dřevitém papíře objevil hnědošedý pruh. Tentýž pruh byl rovněž zaznamenán na vzorku, fixovaném v Mesitolu NBS na ručním papíře. Vzorky fixované Mesitolem NBS měly, oproti ostatním vzorkům, na první pohled změněný odstín do žlutohněda. Při prvním promývání bylo zřetelně vidět vyplavování fixačních látek ze vzorků.

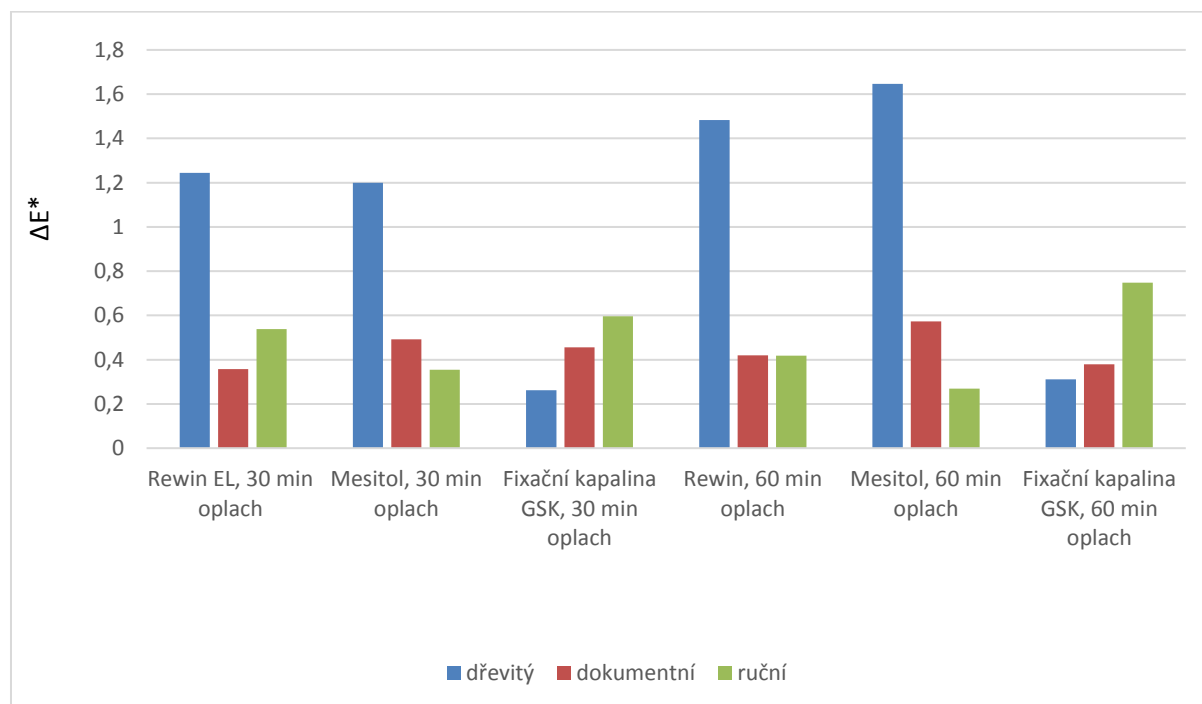
V přílohách v tabulkách č. 9 – 11 jsou uvedeny hodnoty celkové barevné difference se slovním hodnocením. Z hodnocení celkové barevné difference (grafy č. 10 – 14) je patrné, že hodnoty se liší nejen v závislosti na použitém fixačním prostředku, ale souvisí i s druhem papíru, na který byl prostředek aplikován. První barevná změna byla měřena po impregnaci vzorků (graf č. 10). Byl zaznamenán významný rozdíl na vzorcích dřevitého papíru, impregnovaného Rewinem EL a Mesitolem NBS, a na vzorcích ručního papíru, impregnovaných Mesitolem NBS. Velmi malá změna barevnosti byla na dokumentním a ručním papíru, při použití Rewinu EL. Obecně nejmenší změny byly na dokumentním

papíru. Bude to zřejmě dáno tím, že jeho povrch je poměrně uzavřený a fixační prostředky tak obtížněji pronikají do hmoty papíru. Po promývání vzorků (graf č. 11) byly patrné významné změny na dřevitém papíru při použití Rewinu EL a Mesitolu NBS. Je to zapříčiněno samozřejmě i tím, že z dřevitého papíru se vyplavovaly degradační produkty. Velmi malé změny byly zaznamenány při použití fixační kapaliny GSK na dřevitém papíru, malé změny na dokumentním a ručním papíru. Velmi malé nebo malé změny lze pozorovat i u ostatních fixačních prostředků na dokumentním papíru dle ČSN ISO 9706 a na ručním papíru. Celkově jsou barevné změny mezi vzorky, které byly promývány 30 nebo 60 minut, velmi malé.

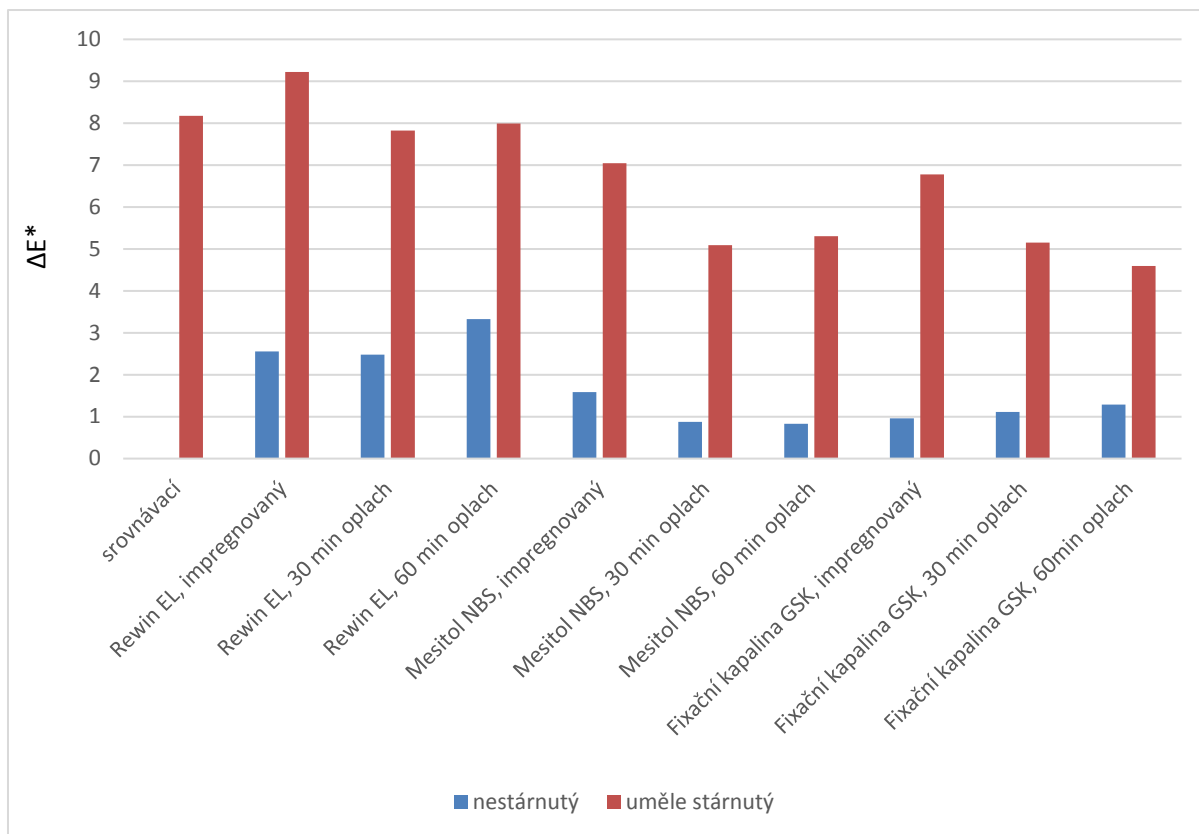
Celková barevná změna nestárnutého dřevitého papíru (graf č. 12) je velmi významná při použití Rewinu EL, s promýváním trvajícím 60 minut. Na vzorku s promýváním po dobu 30 minut a na impregnovaném vzorku, jsou změny významné. Při použití Mesitolu NBS a fixační kapaliny GSK jsou změny malé. Po stárnutí jsou změny silné téměř u všech vzorků, jen u promývaných vzorků s Mesitolem NBS a s fixační kapalinou GSK jsou změny velmi významné a nižší, než u srovnávacího vzorku. Lze pozorovat barevnou změnu stárnutých vzorků v souvislosti s dobou oplachu. Čím delší promývání, tím menší změna. Na nestárnutých vzorcích dokumentního papíru jsou změny jen malé nebo velmi malé (graf č. 13). Na stárnutých vzorcích dosahují největších změn vždy impregnované vzorky bez promývání. S délkou promývání se barevná změna snižuje. U Mesitolu NBS je dokonce významně nižší, než u srovnávacího vzorku. Ze stárnutých vzorků dosáhly největších změn papíry, impregnované fixační kapalinou GSK. Na nestárnutém ručním papíru (graf č. 14) zanechal významné změny Mesitol NBS, při impregnaci a při kratším promývání. Velmi malé změny způsobil Rewin EL. Malé změny byly zaznamenány při použití fixační kapaliny GSK. U Rewinu EL lze pozorovat nejmenší barevnou změnu na impregnovaném vzorku bez promývání. U Mesitolu NBS se barevná změna snižuje délkou oplachu, u fixační kapaliny GSK je tomu naopak. Na uměle stárnutých vzorcích je při použití Rewinu EL a fixační kapaliny GSK nejmenší barevná změna na impregnovaných vzorcích bez promývání. U Mesitolu NBS je nejmenší změna ve stárnutých vzorcích na papíru s kratší dobou promývání. Po stárnutí byla u promývaných vzorků Mesitolu NBS a u vzorku bez promývání fixační kapaliny GSK, změna velmi významná. Na ostatních stárnutých vzorcích byly změny silné.



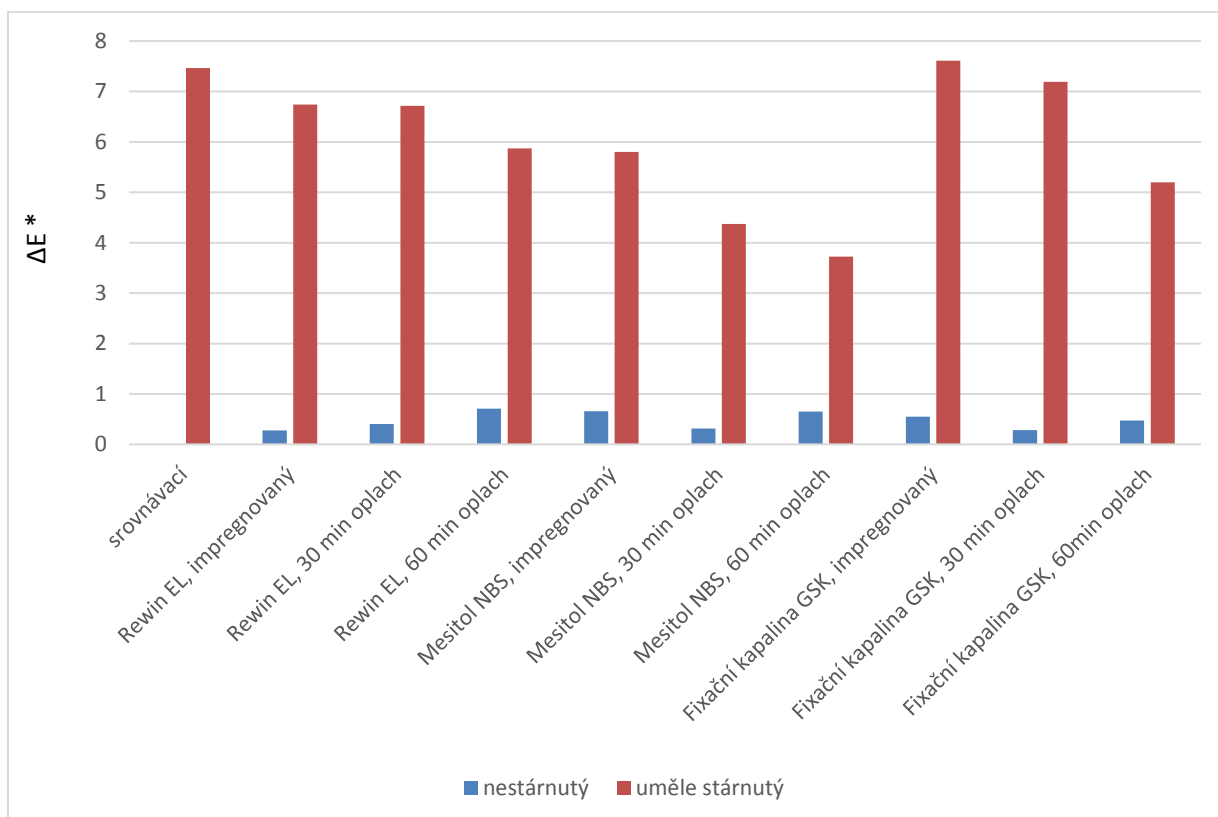
Graf 10 - Barevná změna po impregnaci vzorků



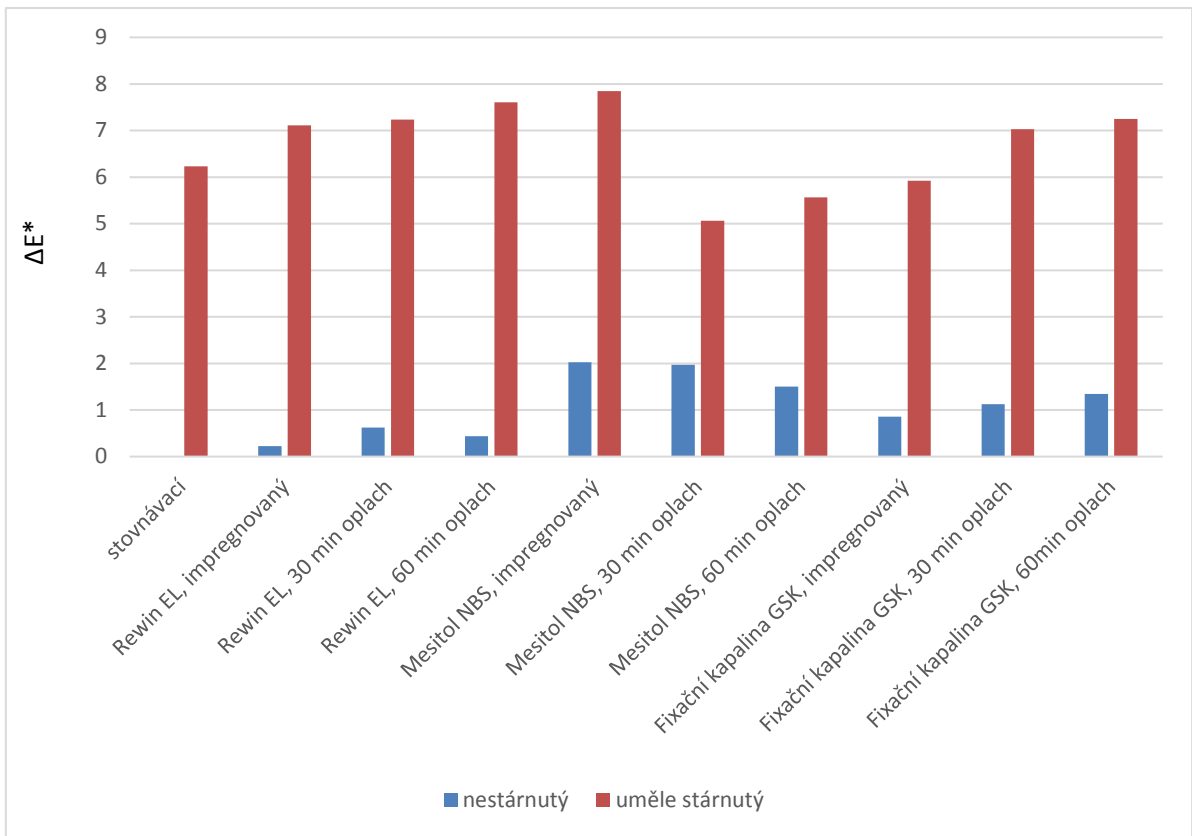
Graf 11 - Barevná změna mezi impregnací a oplachem vzorků



Graf 12 - Vliv doby promývání na změny celkové barevné difference dřevitého papíru



Graf 13 - Vliv doby promývání na změny celkové barevné difference dokumentního papíru dle ČSN ISO 9706



Graf 14 - Vliv doby promývání na změny celkové barevné difference ručního papíru

5 Závěr

Tato práce byla zaměřena na vliv iontových fixačních prostředků na tři druhy papírových podložek a na studium efektivity fixace pomocí těchto činidel. Za tímto účelem byly měřeny mechanické vlastnosti papíru, bylo stanoveno pH vodného výluhu vzorků a byla určena celková barevná diference. Byly porovnány výsledky nestárnutých a uměle stárnutých vzorků.

Efektivita fixační kapaliny GSK je značně proměnlivá. Některá barviva se rozpíjela již při kontaktu s kapalinou. Proto je nutné před samotným zákrokem provést zkoušky rozpustnosti přímo ve fixačním prostředku a v případě potřeby zvolit jinou metodu fixace anebo aplikovat jinou bezvodou metodu ošetření dokumentů. Mechanické vlastnosti papírů se ve většině případů zlepšovaly při promývání papírů po fixaci, oproti vzorkům, které byly pouze impregnované fixačními činidly. Hodnoty pH se nejvíce snížily při použití fixační kapaliny GSK, při aplikaci Mesitolu NBS se naopak zvyšovaly. Při hodnocení barevnosti, je potřeba konstatovat, že barevnou změnu ovlivňuje nejen použitý fixační prostředek, ale i papír, na který byl nanesen. Záleží na poréznosti papíru. Barevná změna stárnutých vzorků se snižuje v závislosti na době promývání. Dále promývané vzorky vykazují menší barevnou změnu. V této souvislosti je nutné doporučit delší dobu promývání dokumentů, na které byly aplikovány iontové fixační prostředky.

Při individuálním restaurování je použití iontových činidel na zvážení restaurátora. Zejména při rozsáhlých plochách textu je nereálné použít cyklotodekan nebo syntetické polymery. Takové objekty je pak někdy vhodnější nekonzervovat vodnými roztoky a jen je např. odkyselit vhodnou metodou bez použití vody. Ke každému objektu by se však mělo přistupovat individuálně a se zevrubným průzkumem nejen rozpustnosti záznamových prostředků. Při hromadných procesech lze použít iontová činidla, jestliže jsou předem provedeny zkoušky rozpustnosti záznamových prostředků přímo fixačními činidly. Nicméně v zahraničních výzkumech se nedoporučuje jejich použití na hodnotných sbírkách.

Pozorované změny na vzorcích, impregnovaných fixačními prostředky, se prohlubovaly v souvislosti s umělým stárnutím. Dlouhodobě uložené ošetřené dokumenty mohou výrazně změnit své vlastnosti. Je tedy potřeba rozhodovat o zákrocích na papírových dokumentech citlivě a s rozvahou. Možnosti použití šetrnějších prostředků pro možnosti hromadné fixace dokumentů je důležité nadále zkoumat.

Další výzkum iontových fixačních prostředků by mohl být zaměřen na zkoumání vlivu délky oplachu na efektivitu fixace či na vliv odkyselování ve vodných roztocích na již opláchnutých vzorcích. Doplnujícím výzkumem této práce by mohla být infračervená spektroskopie, aby se ověřilo dostatečné promytí impregnovaných papírů.

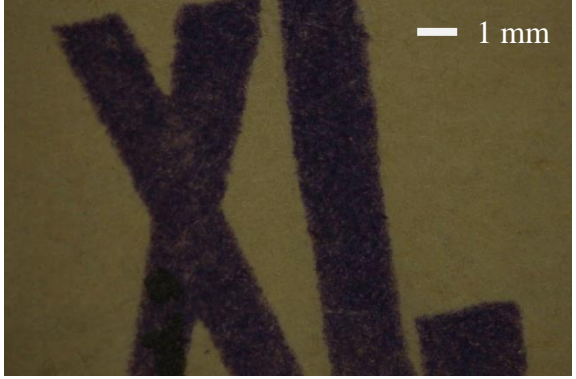

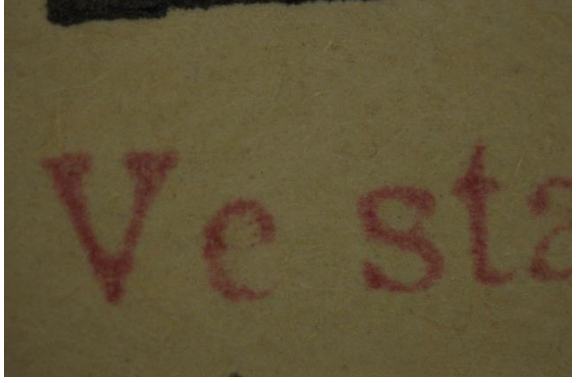

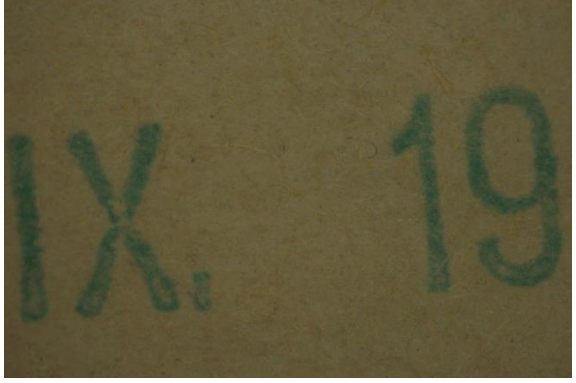
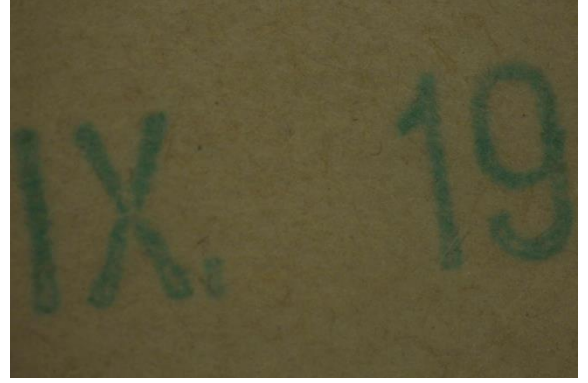
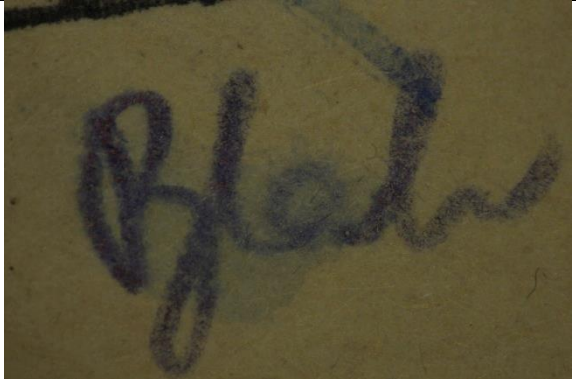
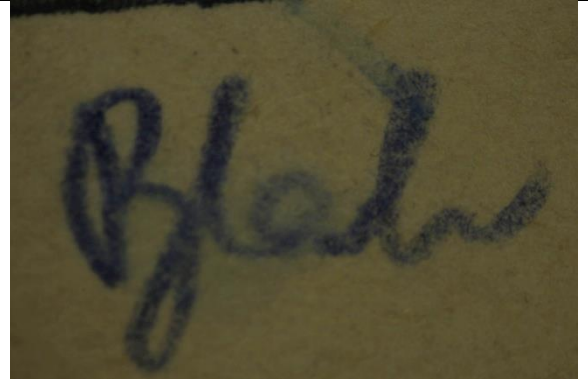
6 Použitá literatura

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

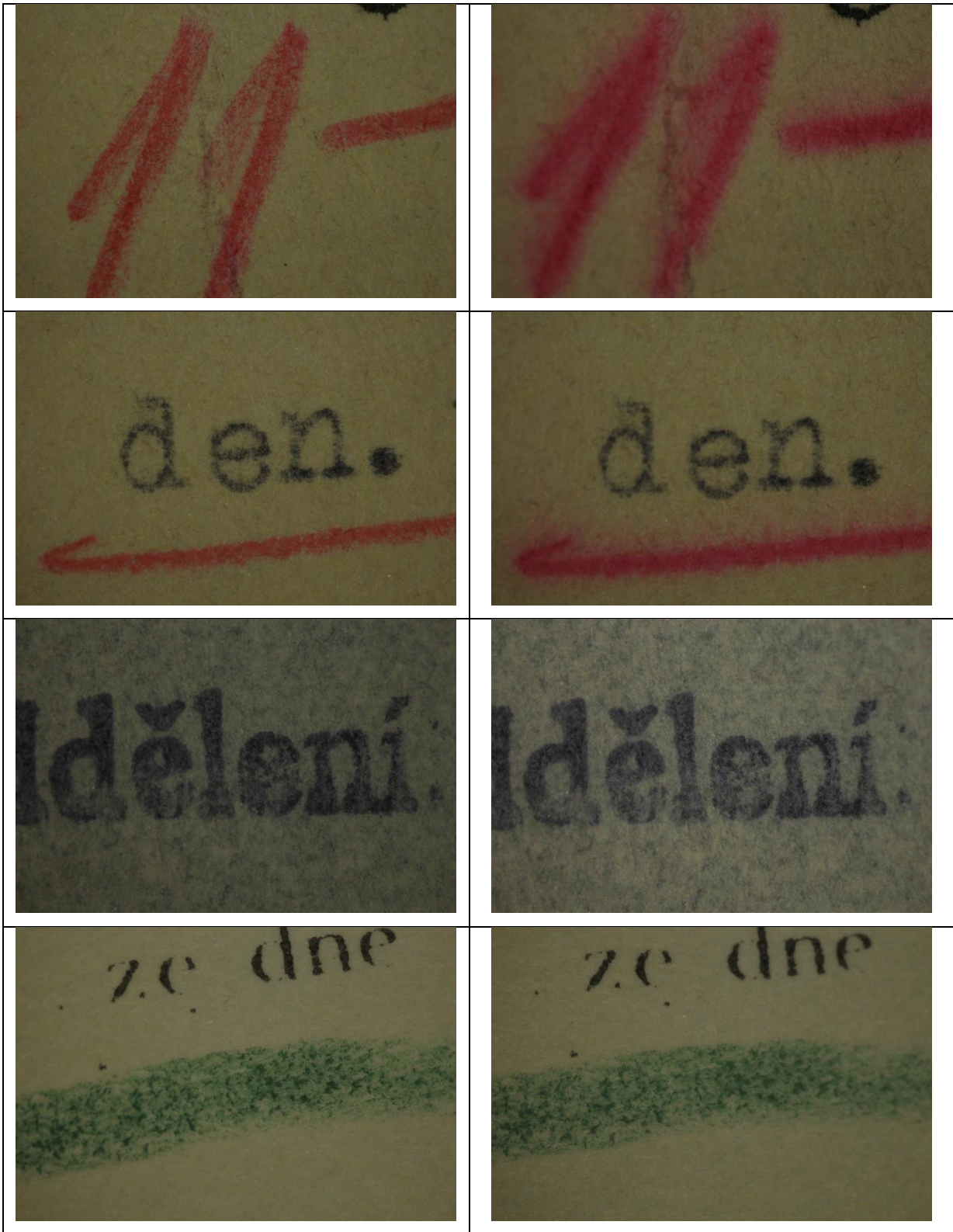
15. Blüher A., Haberditzl A., Wimmer T.; et al. Aqueous conservation treatment of 20th century papers containing water-sensitive inks and dyes. *Restaurator* 1999, (20), 181–197.
16. Hangleiter, H. M., Jägers E., Jägers E.; et al. Flüchtige Bindemittel. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1995, (9), 385–392.
17. Rowe S., Rozeik Ch. The use of cyclododecane in conservation. *Reviews in conservation* 2008, (9), 17–31.
18. Paulusová H. Využití cyklo-dodekanu pro přechodnou fixaci vodorozpustných barviv. In *Sborník z XI. semináře restaurátorů a historiků*; , Ed.; 2000; pp 250–255.
19. Viñas S. M. A dual-layer technique for the application of a fixative on water-sensitive media on paper. *Restaurator* 2007, 2 (28), 78–94.
20. Watters Ch. Cyclododecane: A Closer Look at Practical Issues. 2007, 195–204.
21. Viñas S. M., Vivancos-Ramón V., Ruiz-Segura P. The Influence of Temperature on the Application of Cyclododecane in Paper Conservation. *Restaurator* 2016, 1(37), 29–48.
22. Leroy M., Flieder F. The Setting of Modern Inks Before Restoration Treatments. *Restaurator* 1993, (14), 131–140.
23. Porto S., Shugar A. The Effectiveness of Two cationic Fixatives in Stabilizing Water-Sensitive Dye-Based Inks on Paper. *The Book and Paper Group Annual* 2008, (27), 63–69.
24. Letouzey M., Barbalat M., Rouchon V. Side effects of ionic fixatives: colour changes versus artificial and real ageing. *PapierRestaurierung: Mitteilungen der IADA* 2008, 9 (1), 29–37.
25. Roller J., Pataki A., Potthast A., Brückle I. Aqueous Washing Treatment Aids: How to Remove Ionic Fixatives from Paper. *Restaurator* 2015, 4 (36), 307–331.
26. ČSN ISO 9706. *Informace a dokumentace - Papír pro dokumenty - Požadavky na trvanlivost*. Praha: Český normalizační institut, 1996.
27. Ceiba - Katalog firmy Ceiba 2015
28. ISO 5630/3. *Paper and board - Accelerated ageing - Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65 % relative humidity*. International Organization for Standardization, 1986.
29. ISO 187. *Paper, board and pulps - Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples*. International Organization for Standardization, 1990.

30. ČSN EN ISO 1924-2. *Papír a lepenka - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Metoda s konstantní rychlostí prodlužování*. Praha: Český normalizační institut, 1997.
31. ČSN ISO 6588. *Papír, lepenka a buničiny - Určení pH vodného výluhu*. Praha: Český normalizační institut, 1993.

7 Přílohy

Před fixací	Po fixaci fixační směsí GSK a promytí
	
	
	
	









1926

1926

✓
✓

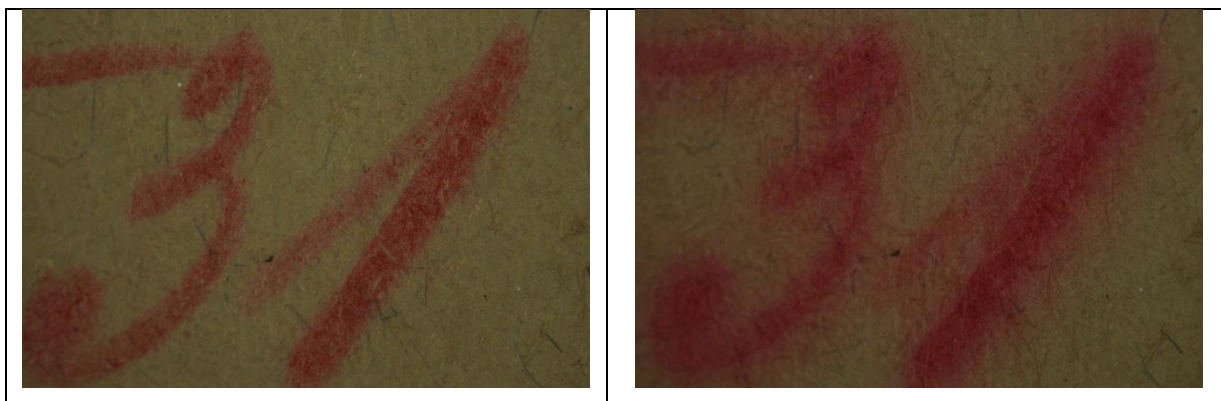
✓
✓

Priora

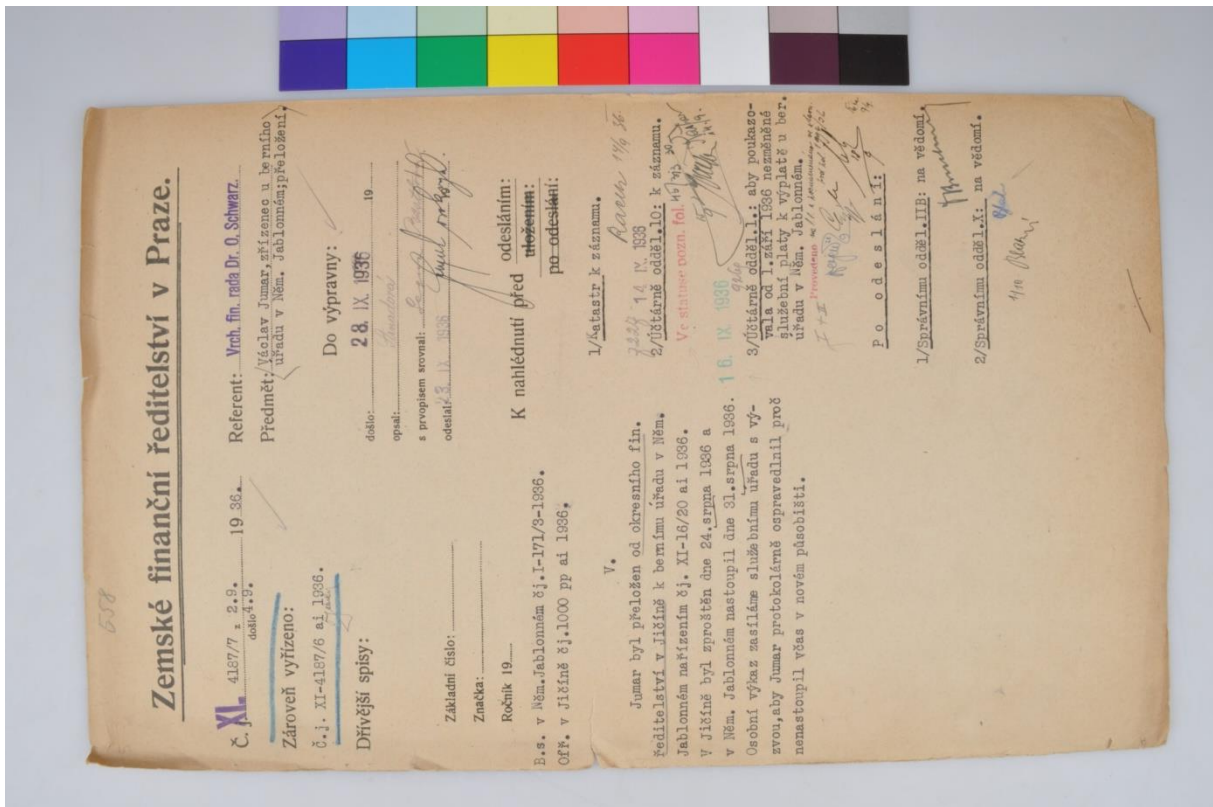
Priora

1923

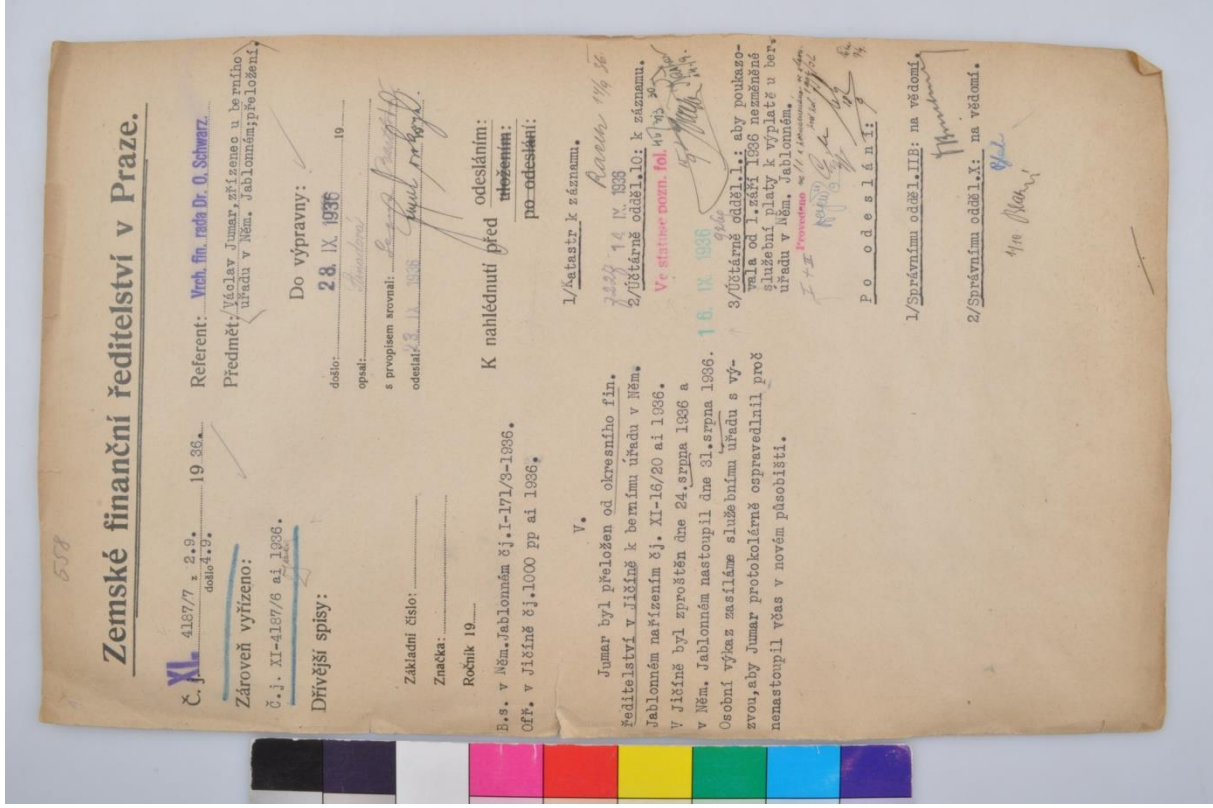
1923



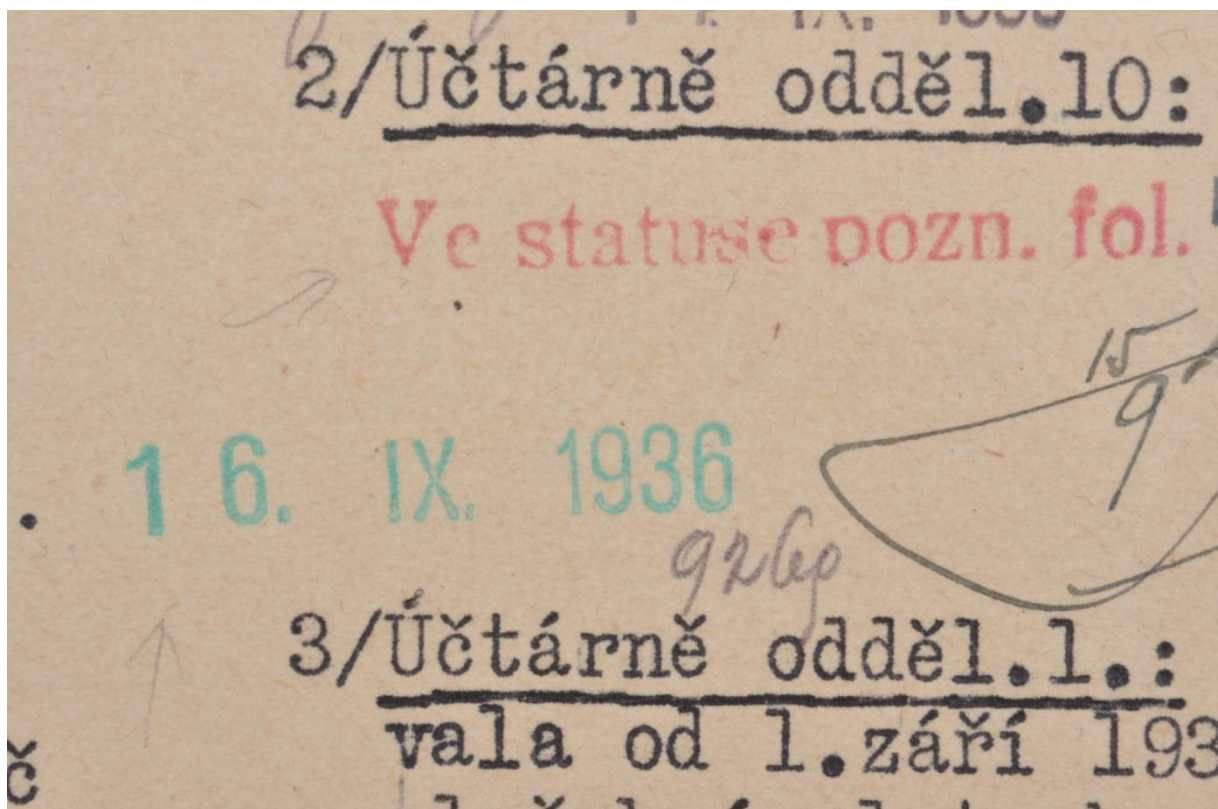
Obrázek 24 - Mikroskopické snímky záznamových prostředků na originálních dokumentech



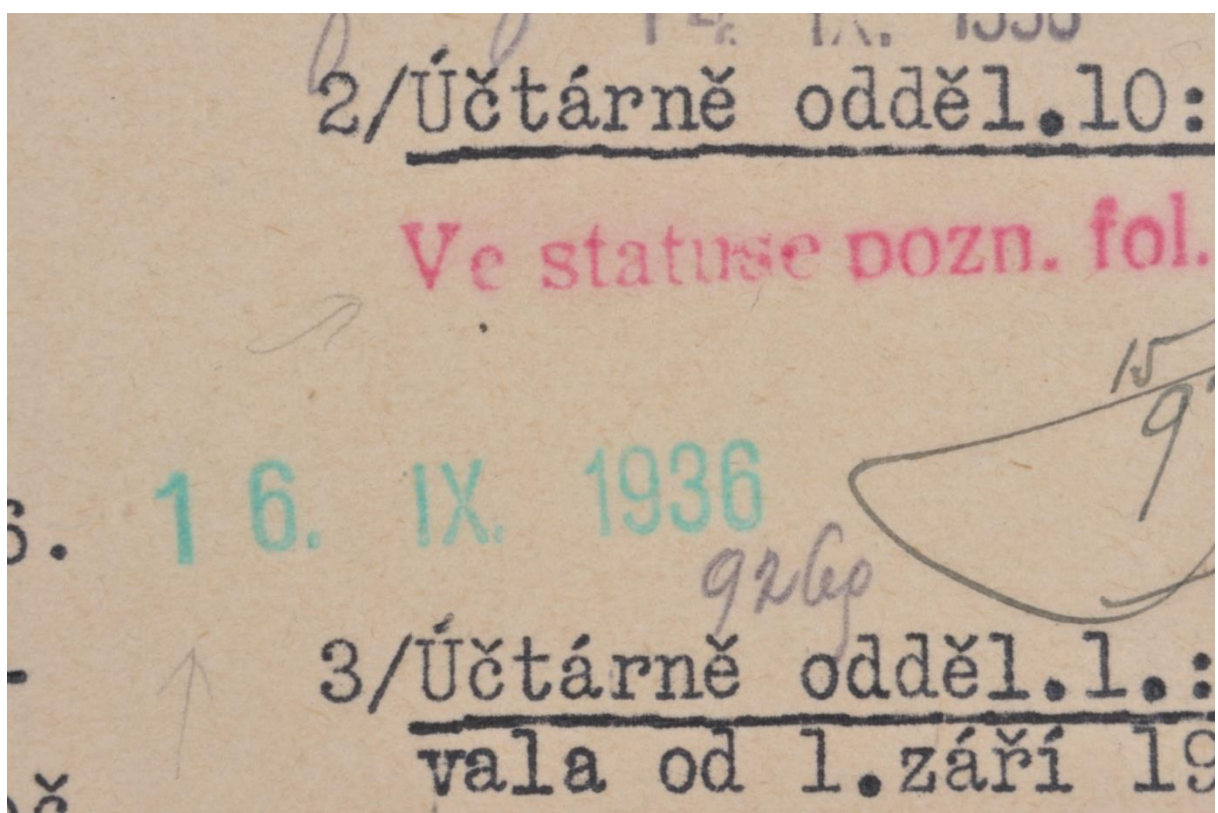
Obrázek 25 - Dokument před fixací a promytím



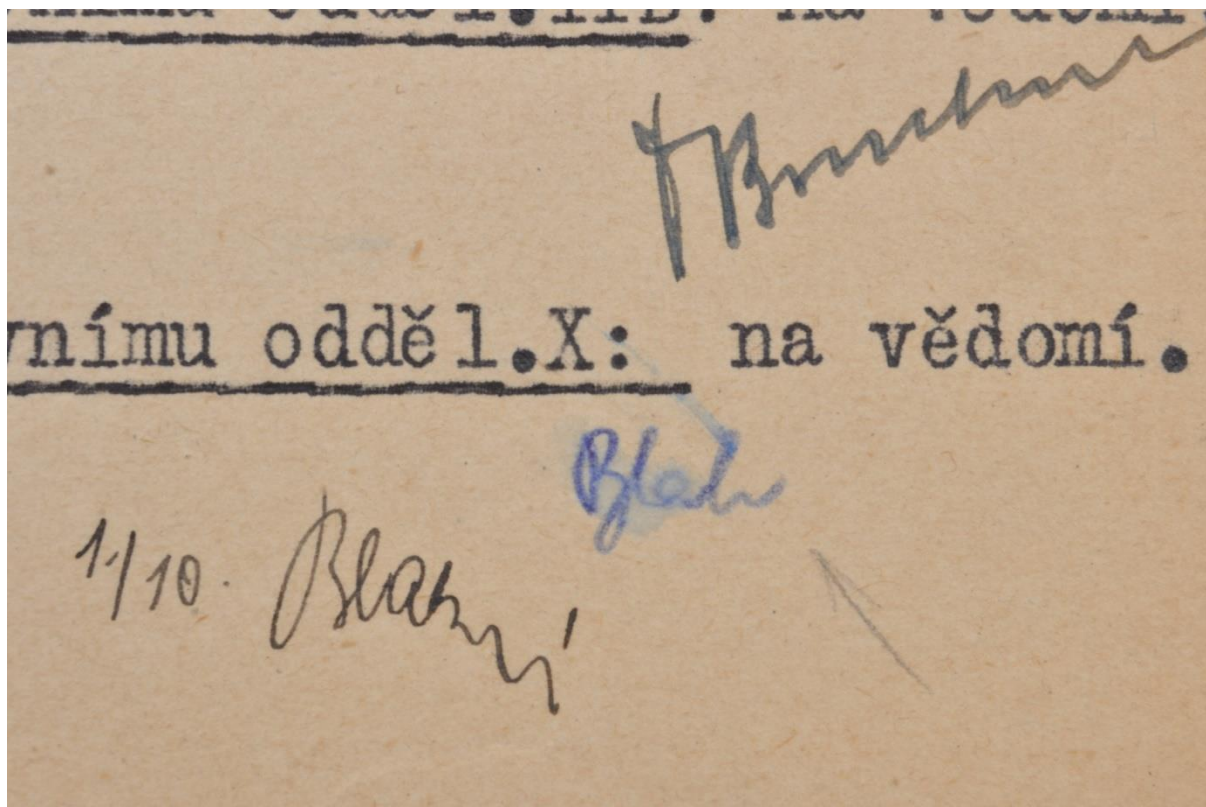
Obrázek 26 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



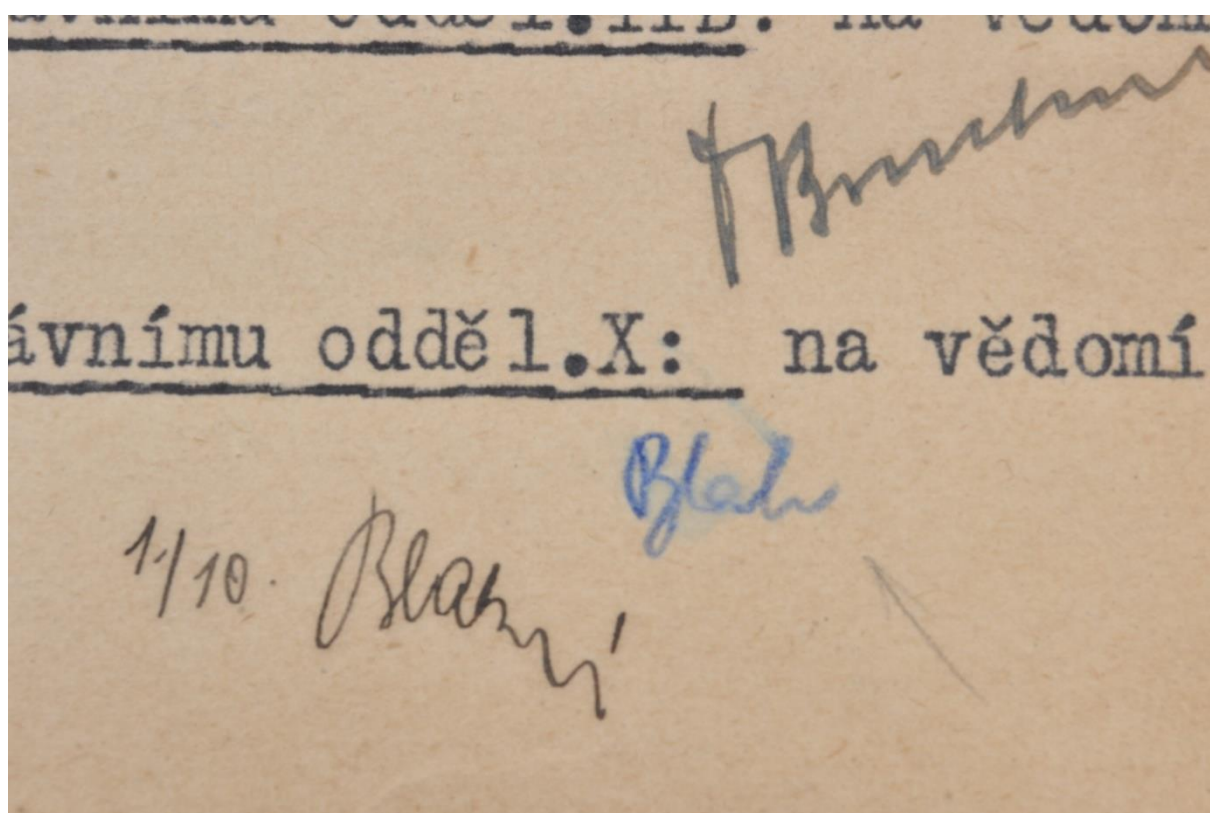
Obrázek 27 - Dokument před fixací a promytím



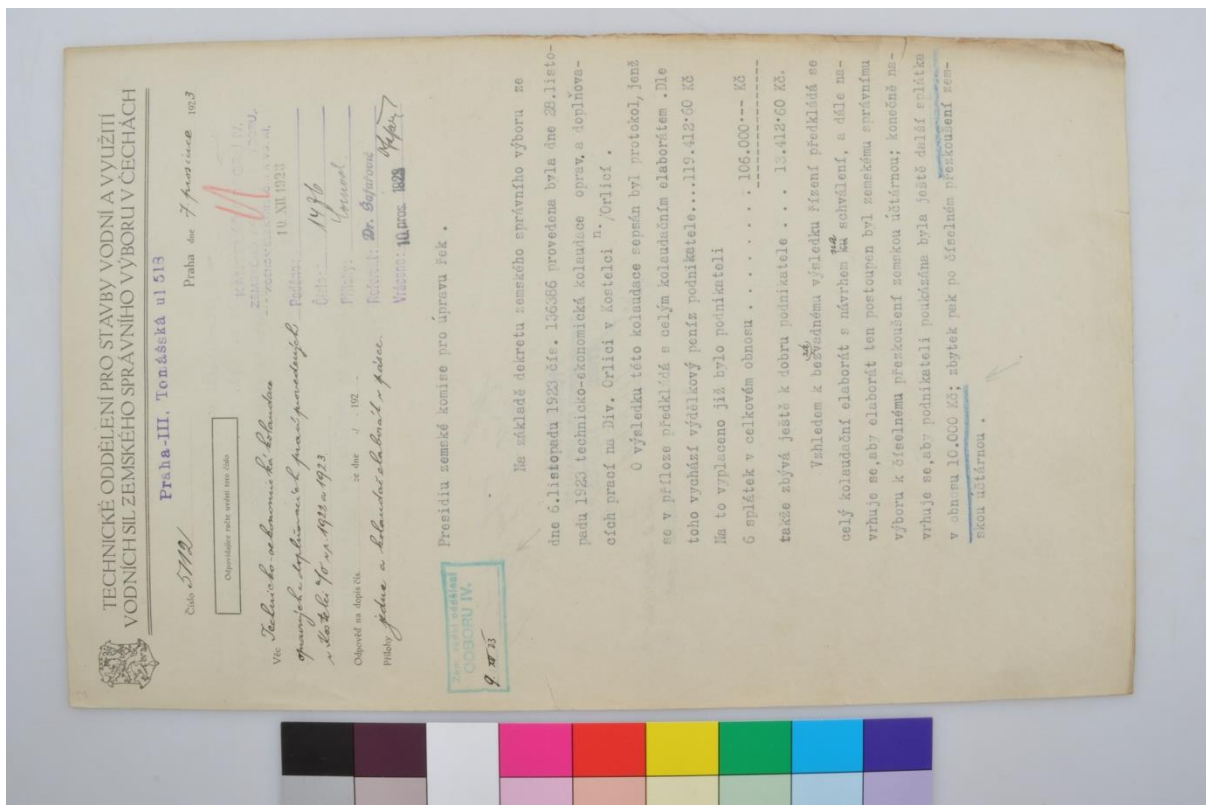
Obrázek 28 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



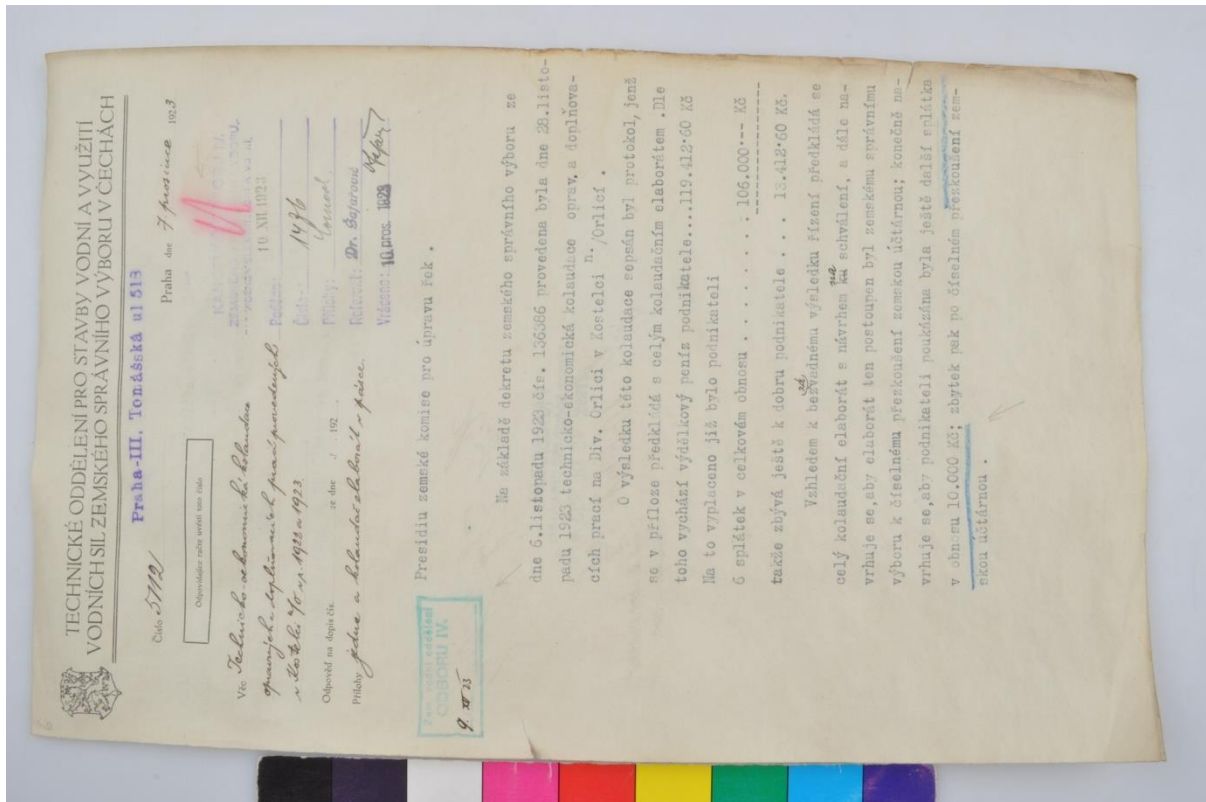
Obrázek 30 - Dokument před fixací a promytím



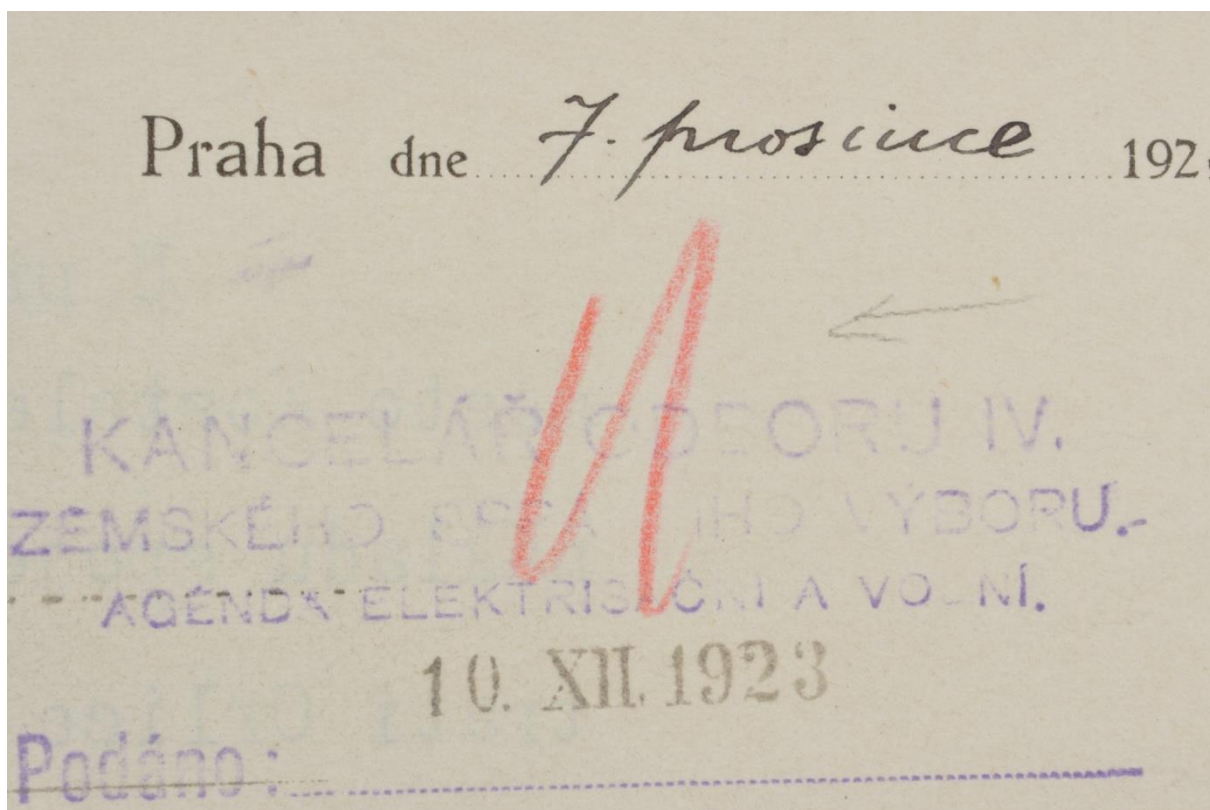
Obrázek 29 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



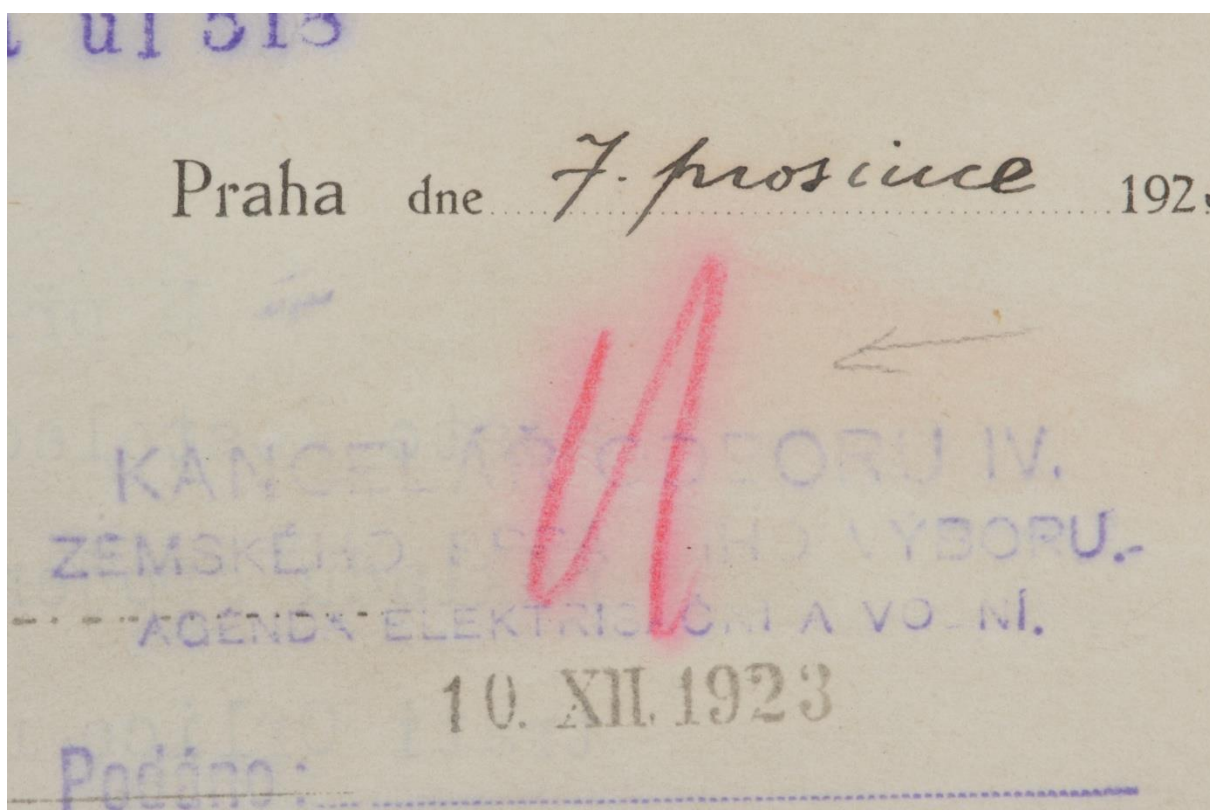
Obrázek 31 - Dokument před fixací a promytím



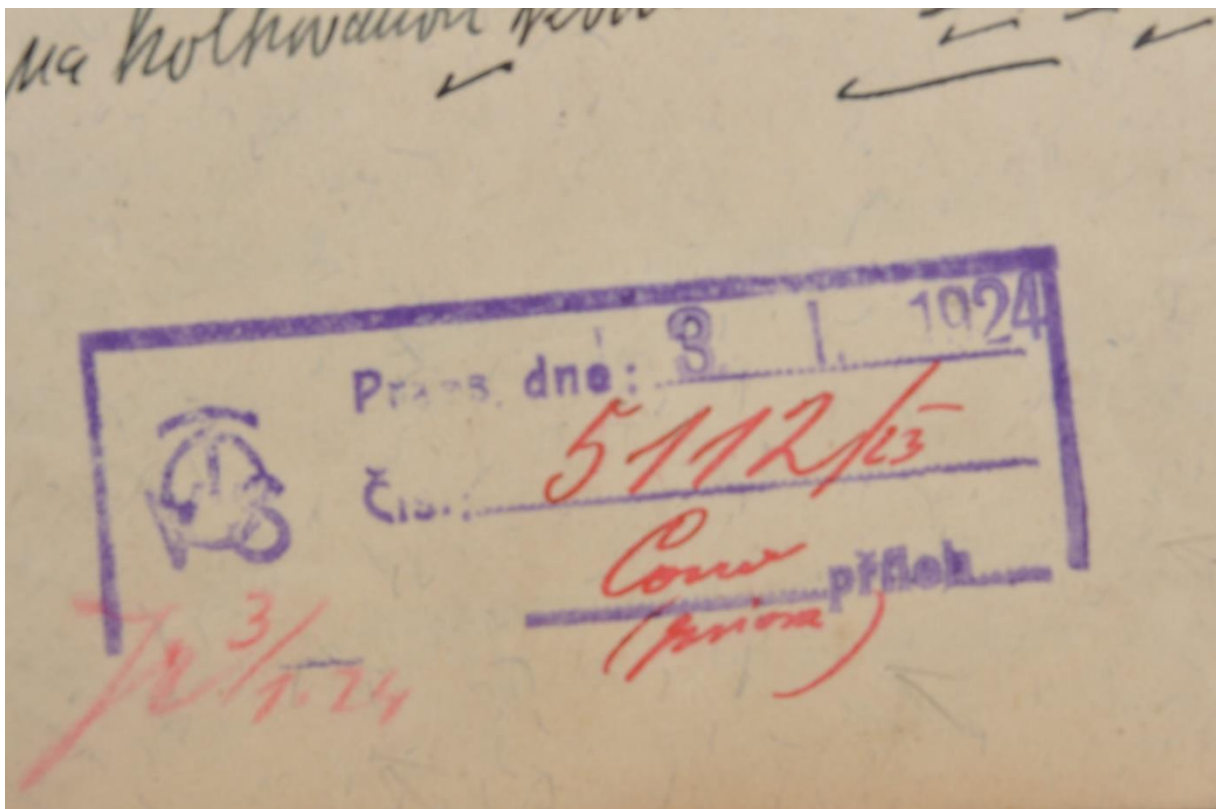
Obrázek 32 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



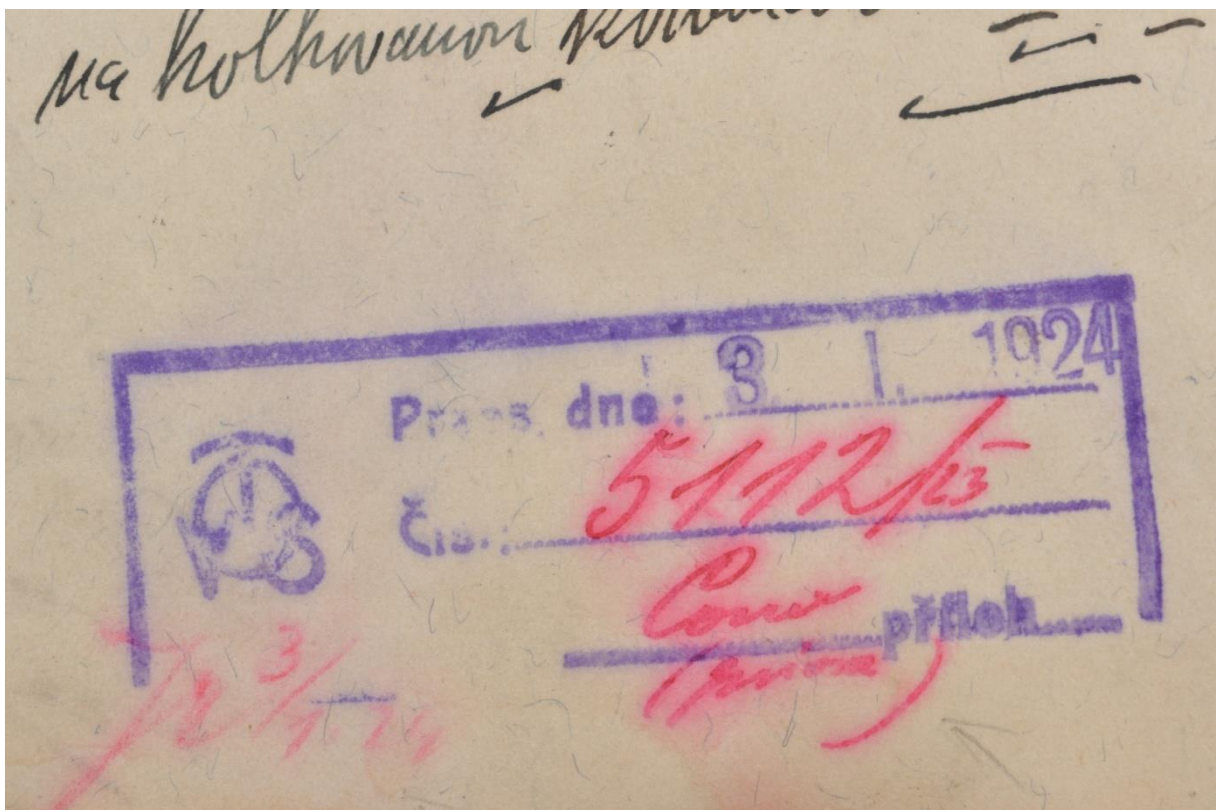
Obrázek 34 - Dokument před fixací a promytím



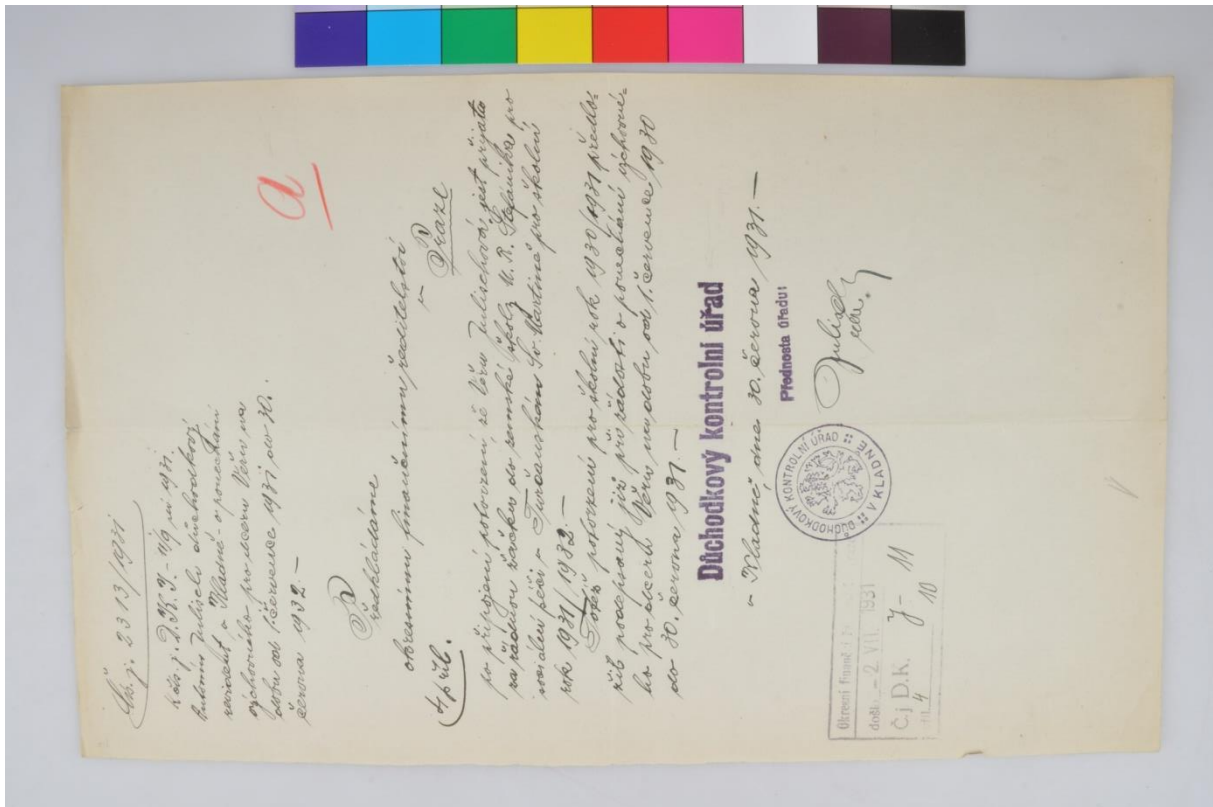
Obrázek 33 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



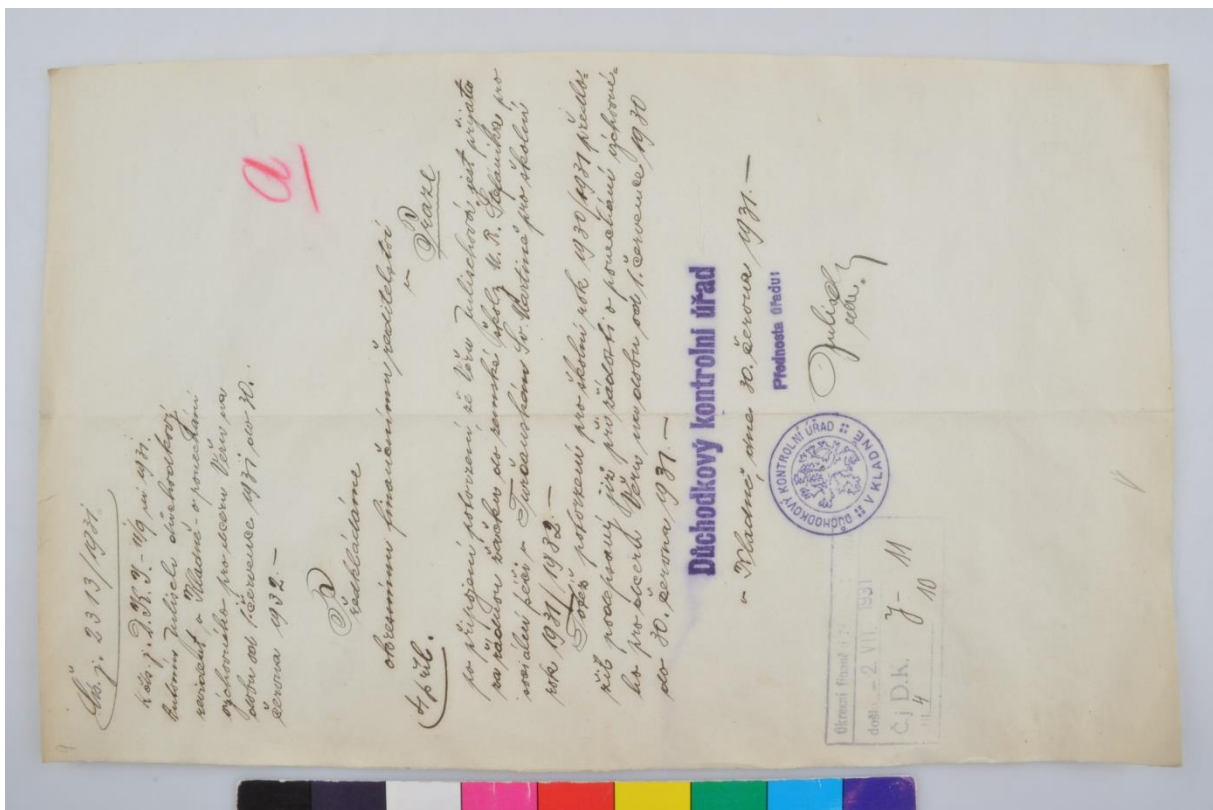
Obrázek 37 - Dokument před fixací a promytím



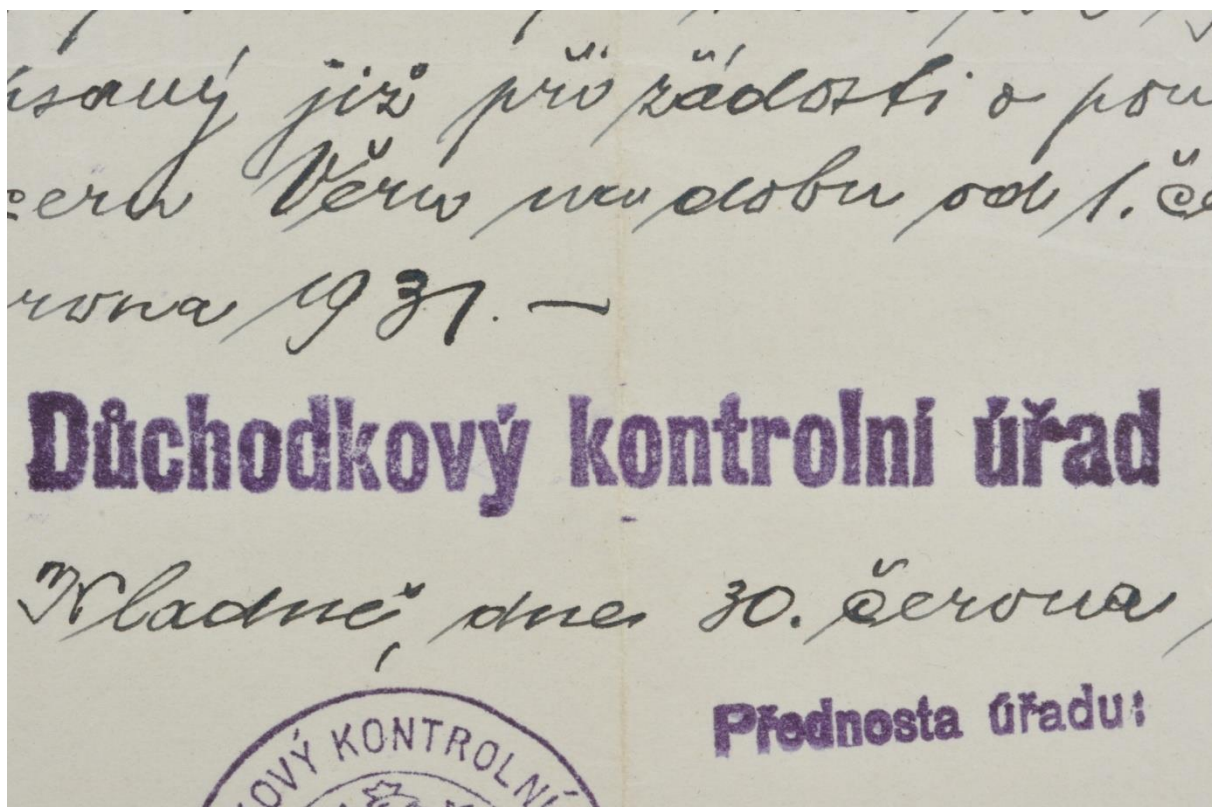
Obrázek 38 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



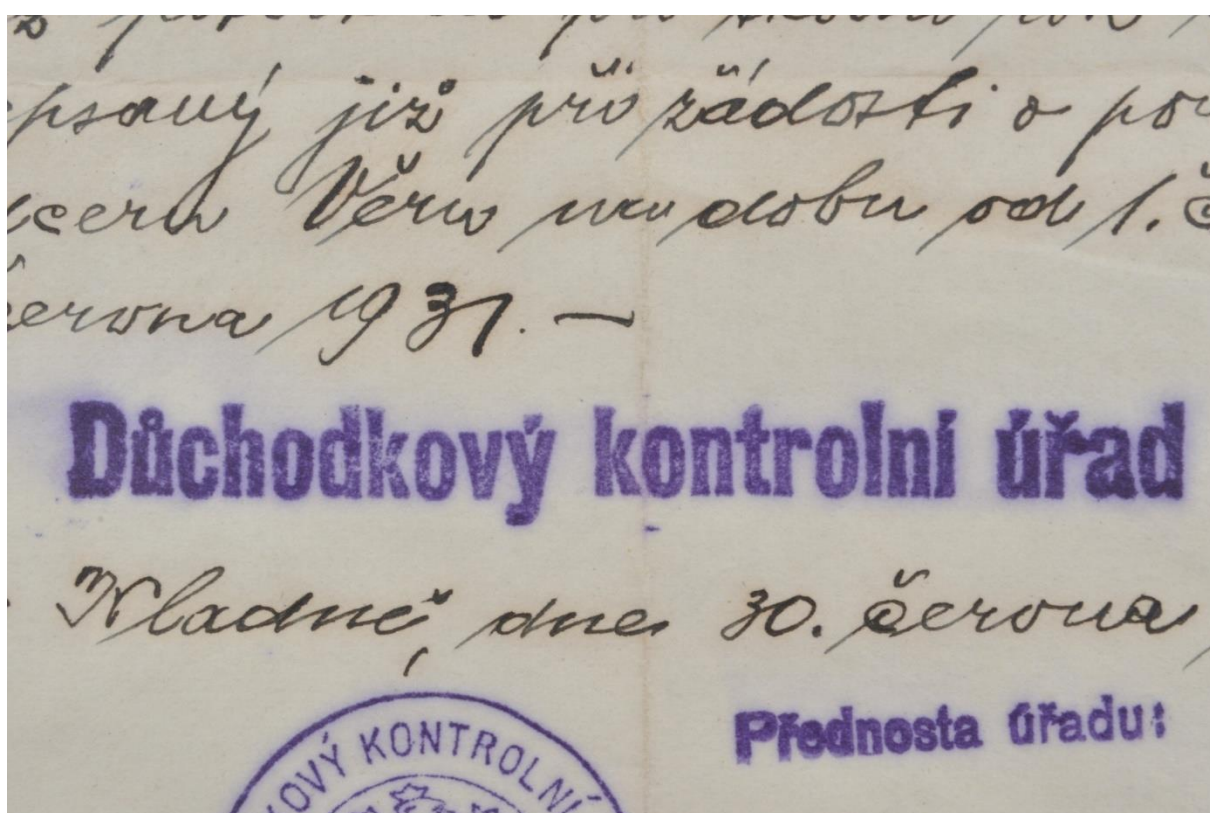
Obrázek 39 - Dokument před fixací a promytím



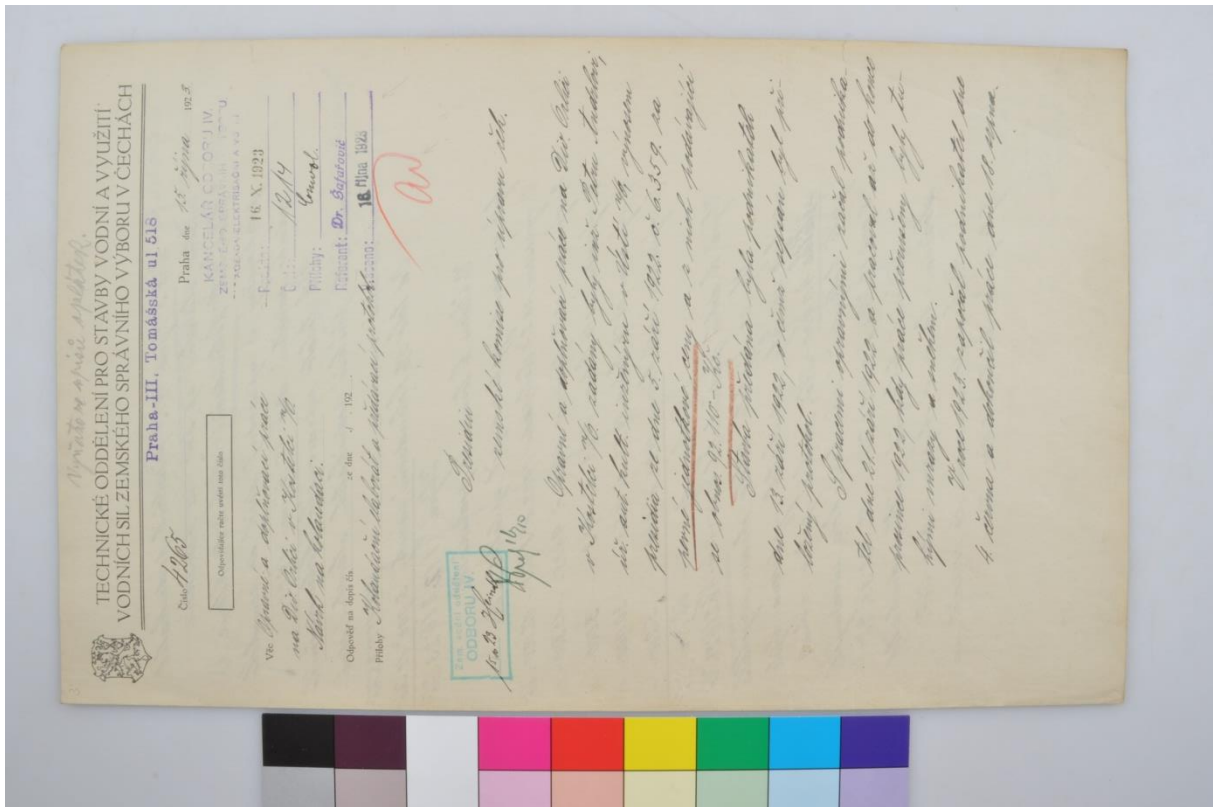
Obrázek 40 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



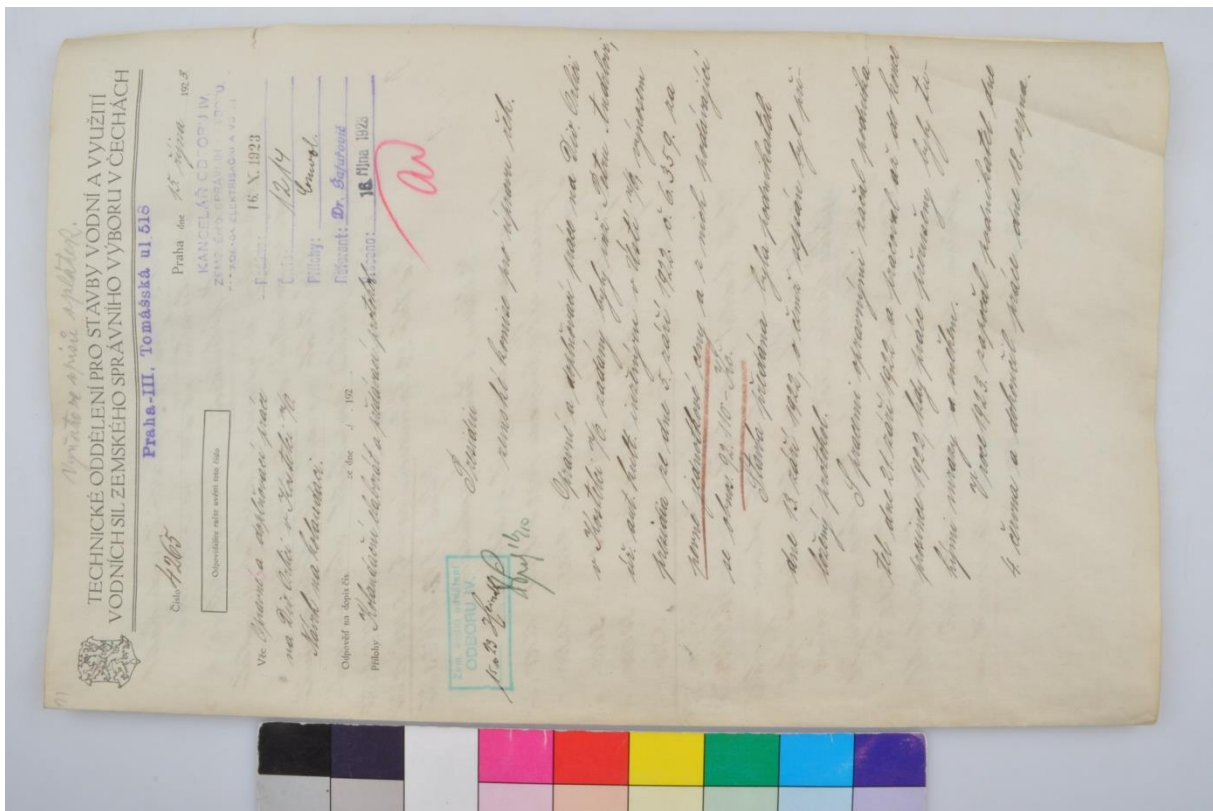
Obrázek 42 - Dokument před fixací a promytím



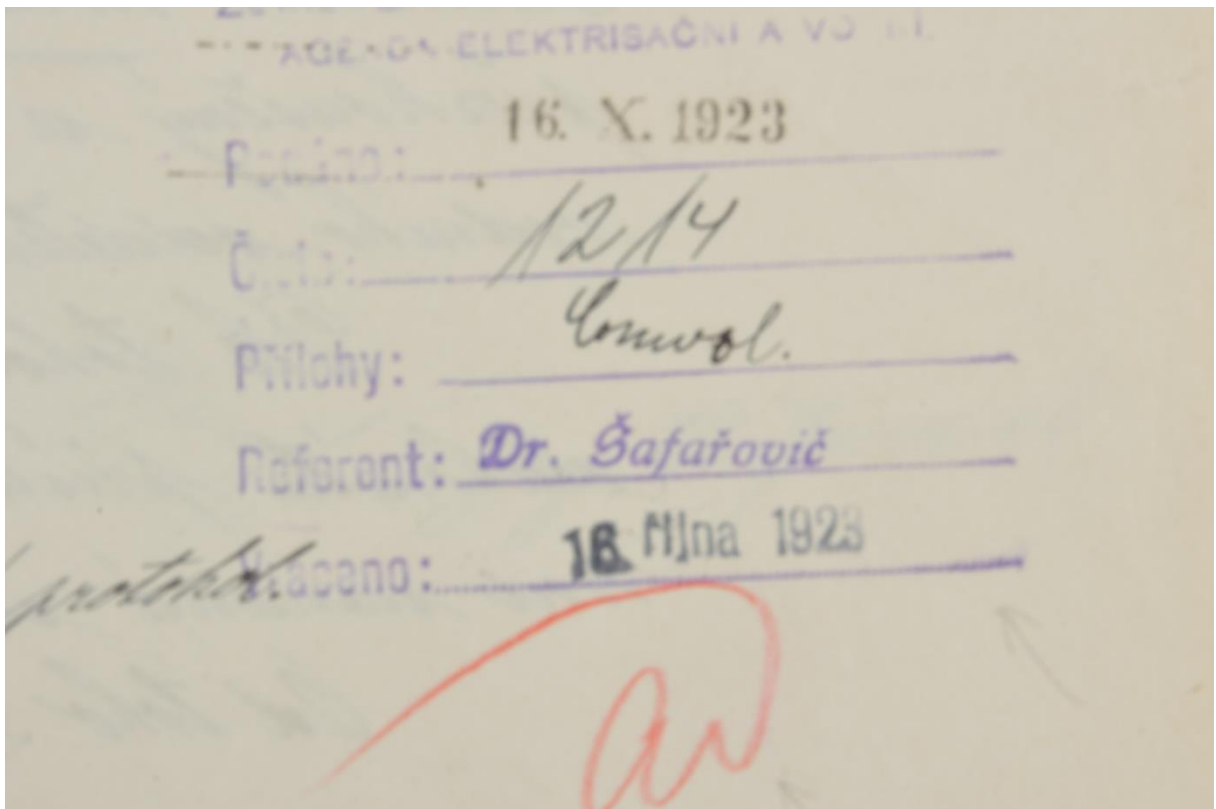
Obrázek 41 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



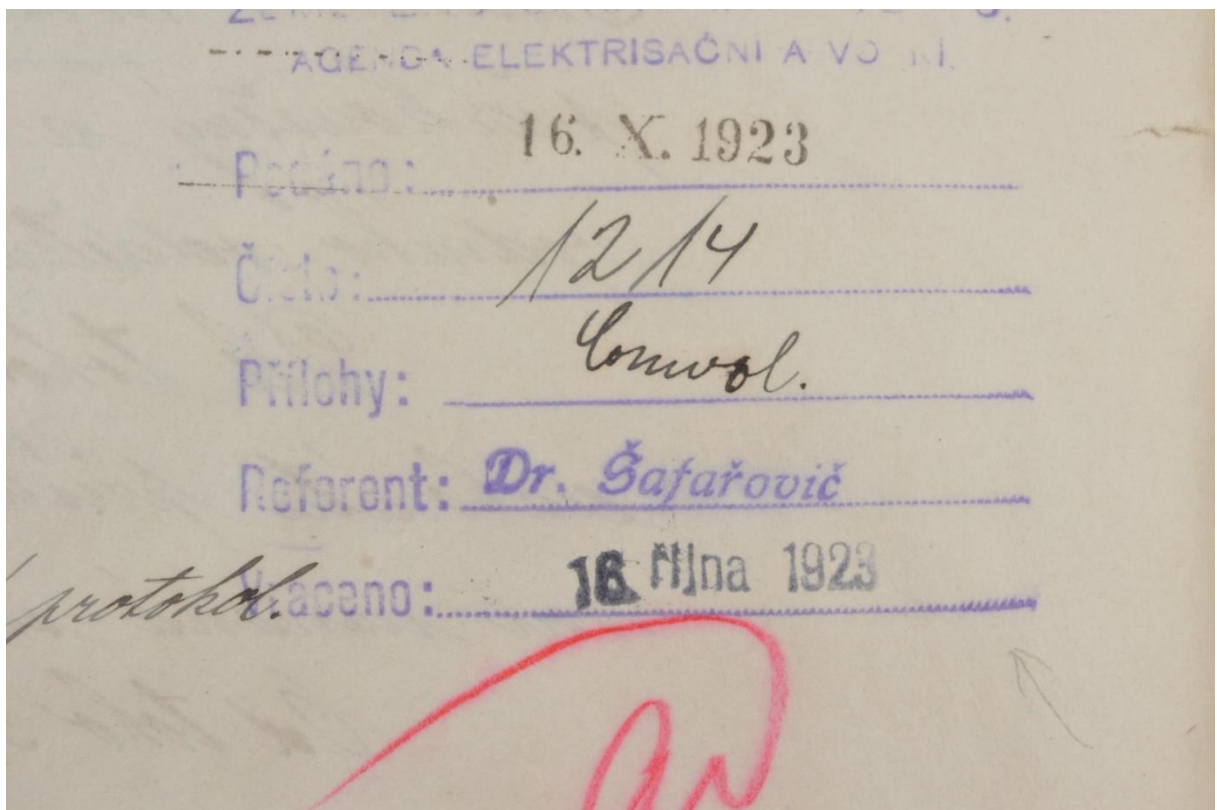
Obrázek 43 - Dokument před fixací a promytím



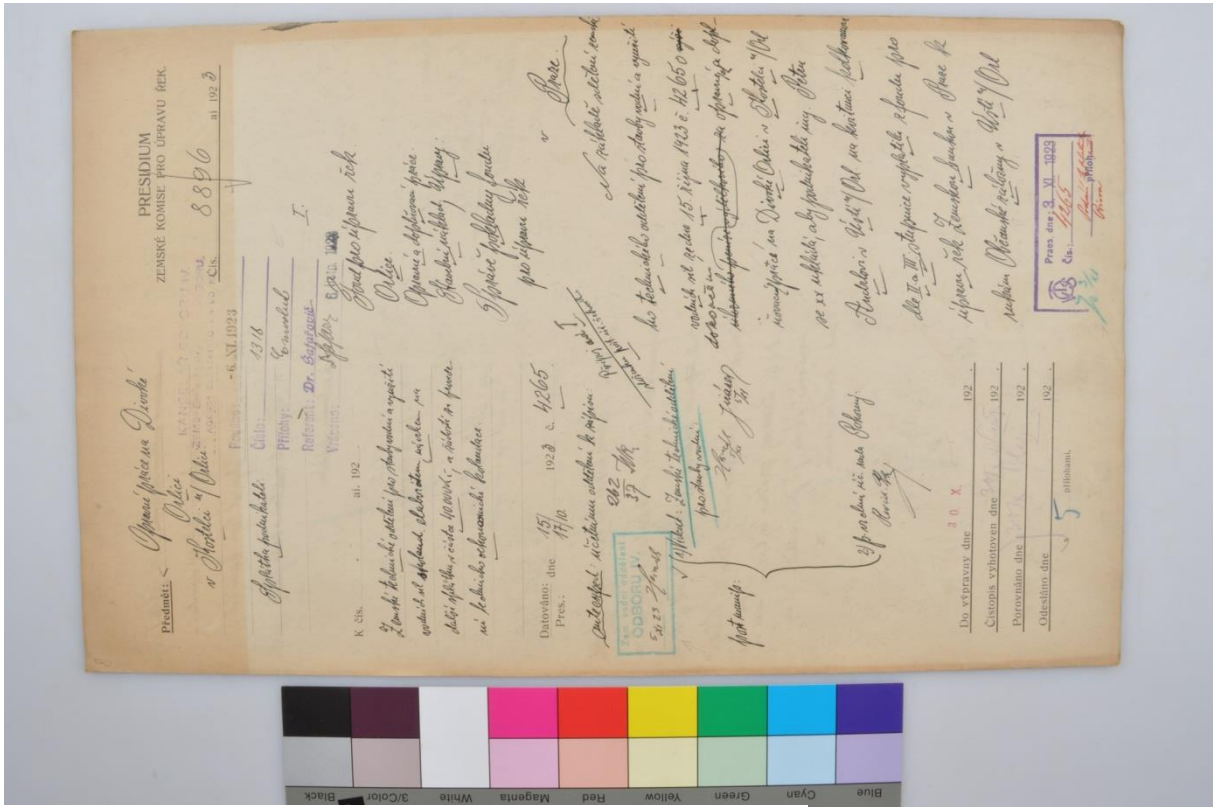
Obrázek 44 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



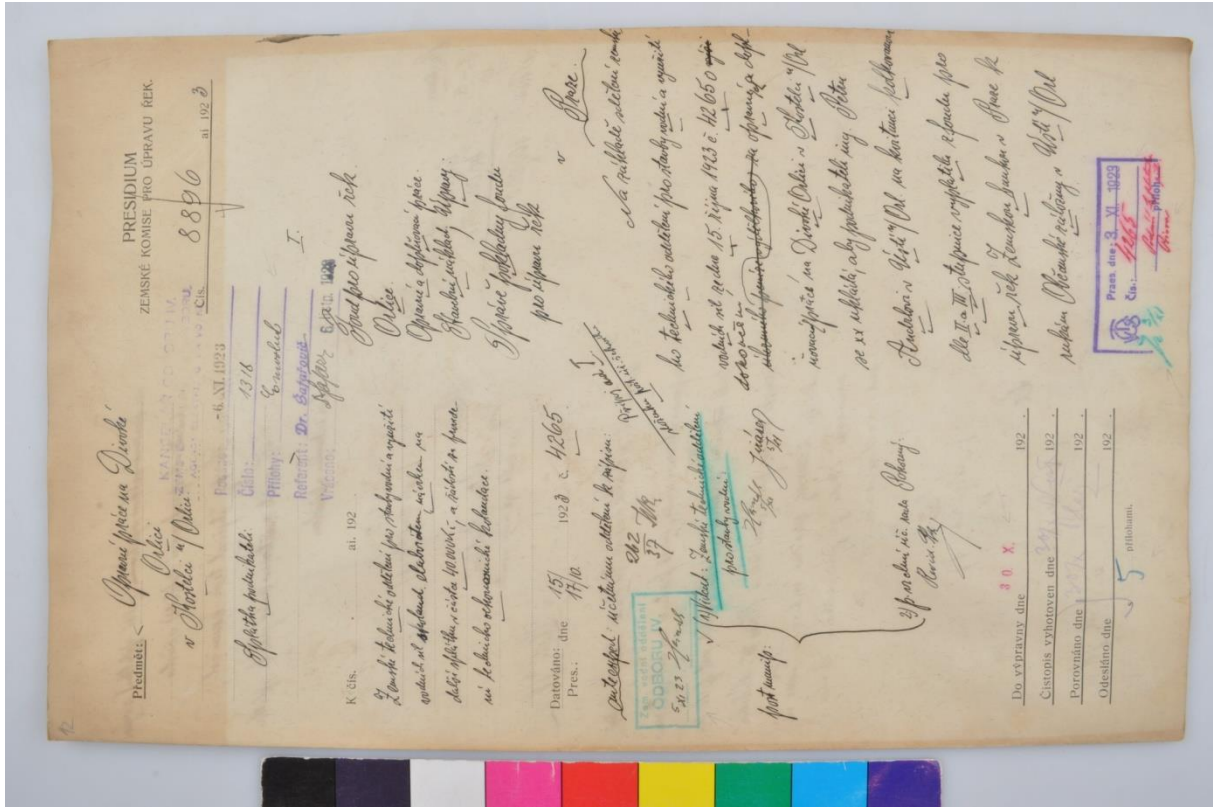
Obrázek 46 - Dokument před fixací a promytím



Obrázek 45 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



Obrázek 47 - Dokument před fixací a promytím



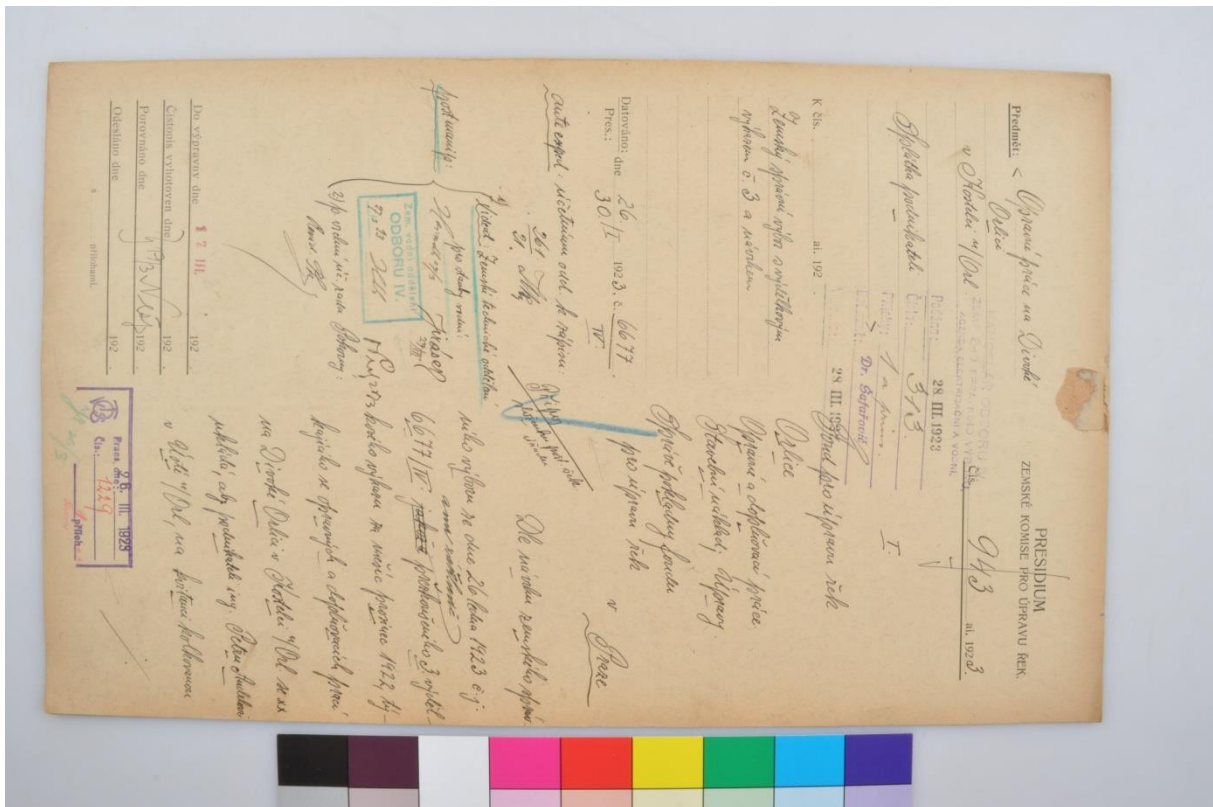
Obrázek 48 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promytí



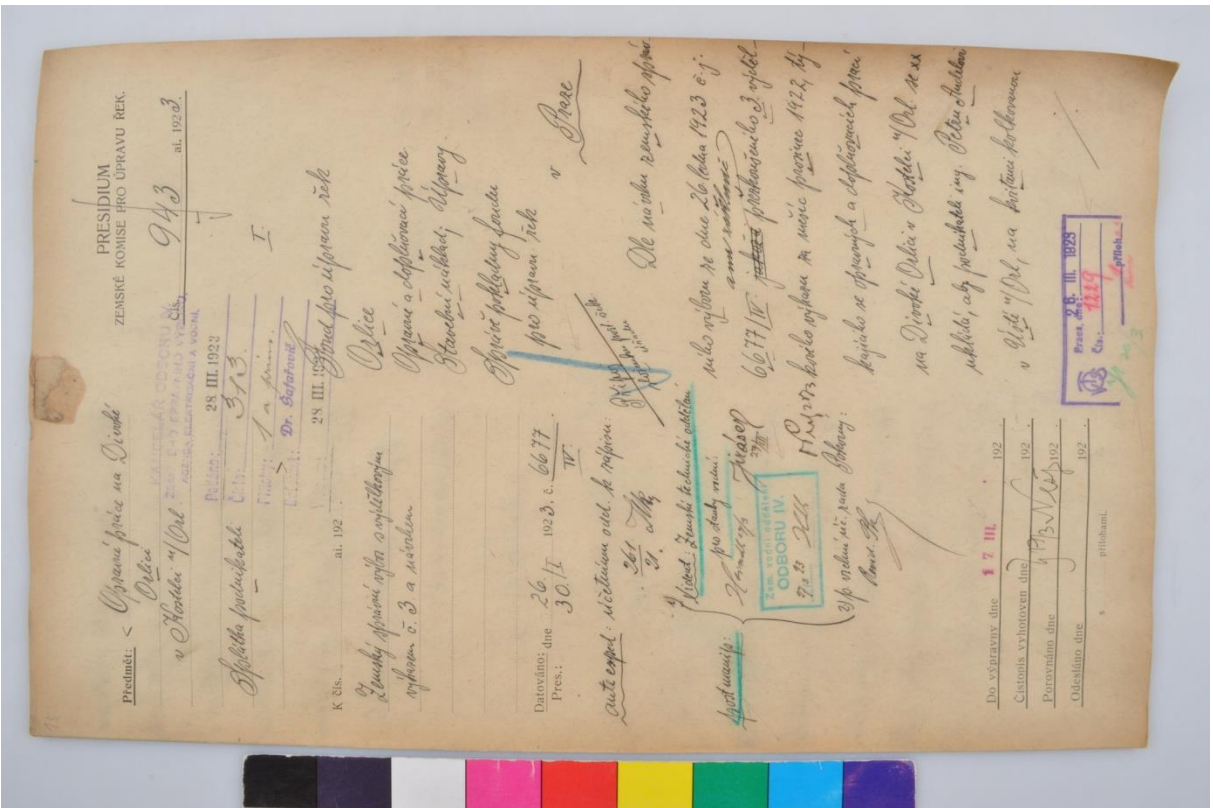
Obrázek 50 - Dokument před fixací a promytím



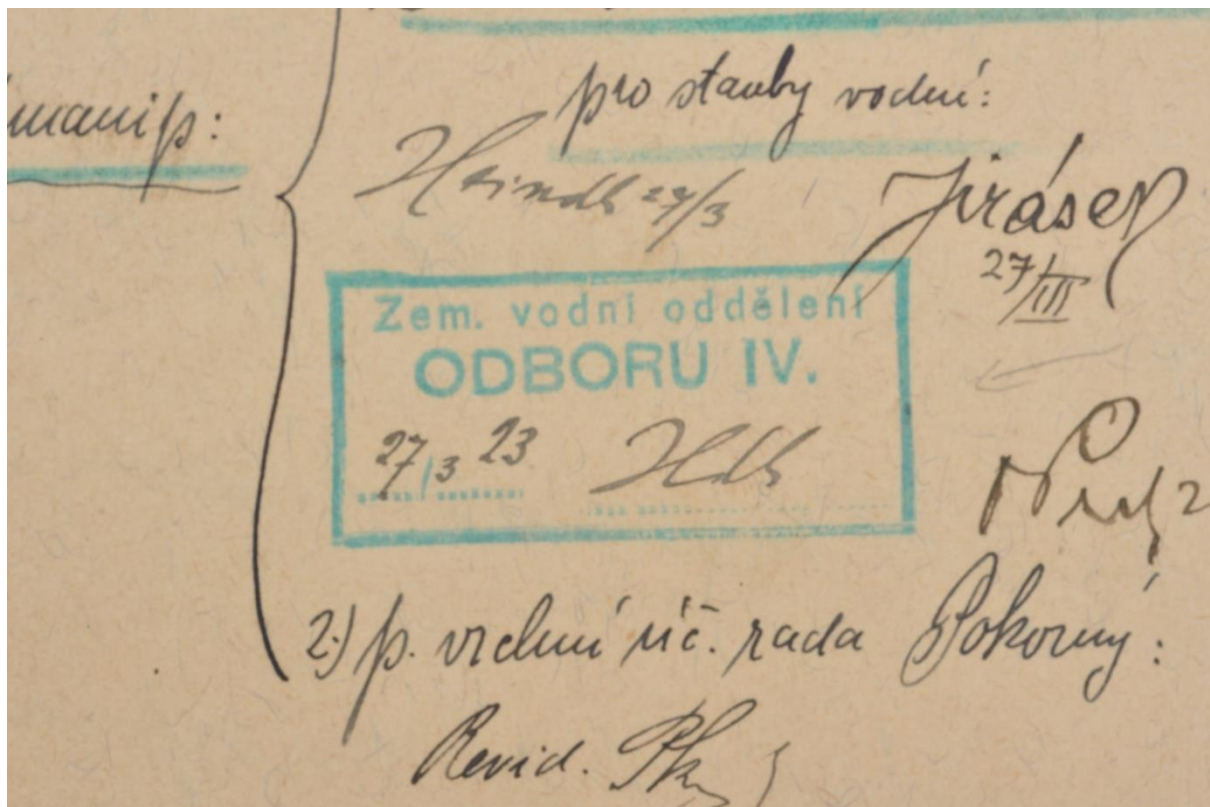
Obrázek 49 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



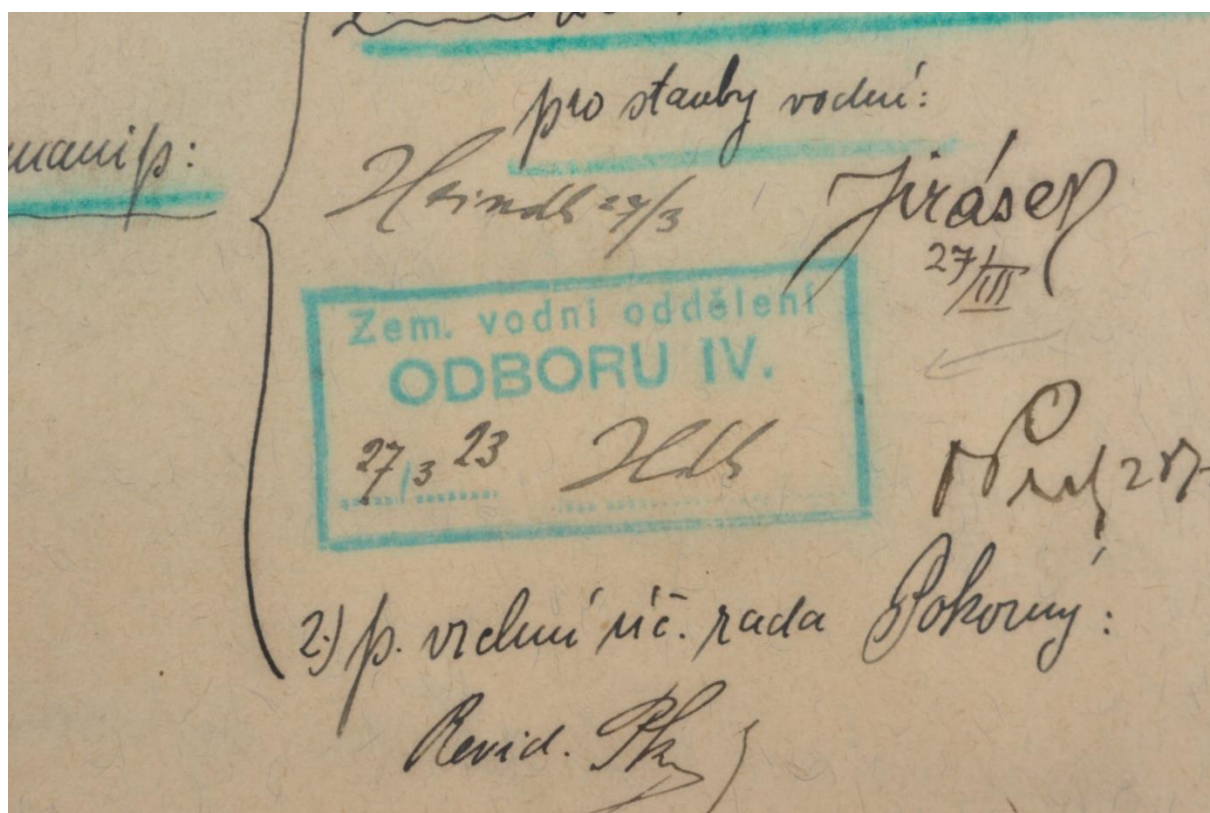
Obrázek 51 - Dokument před fixací a promytím



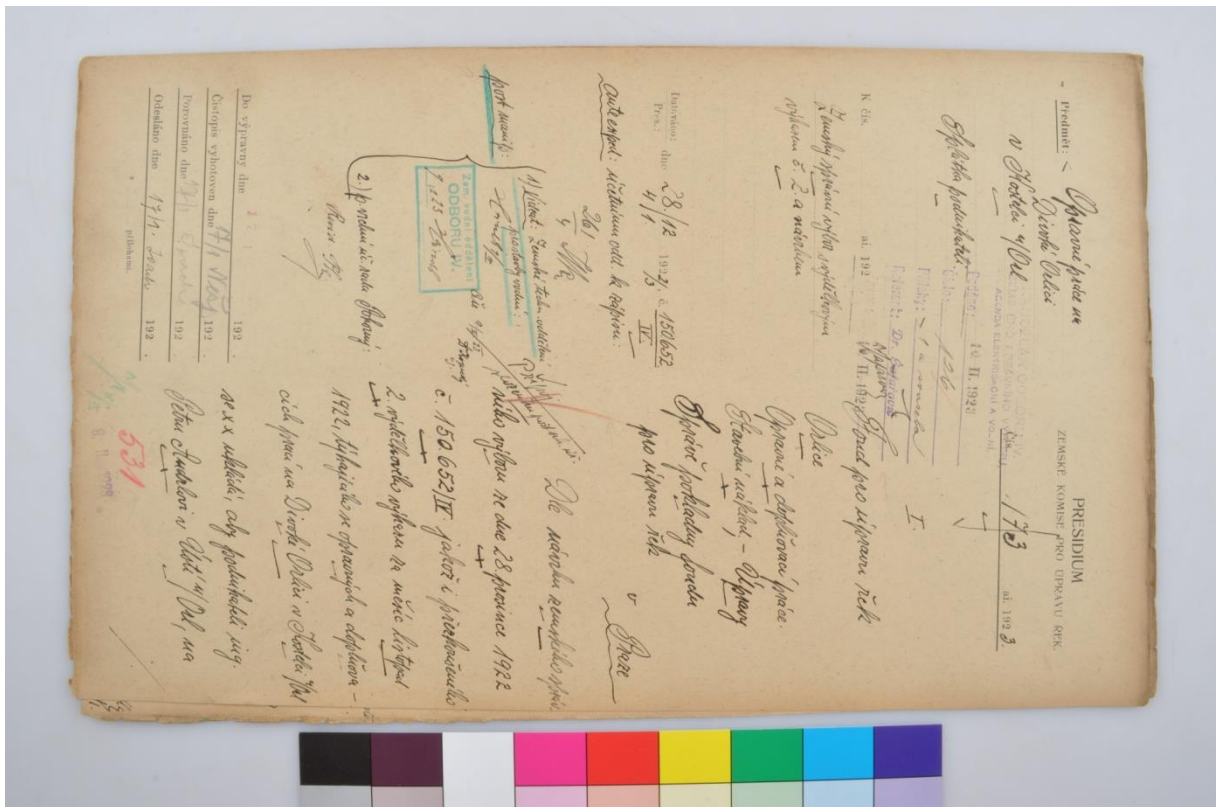
Obrázek 52 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



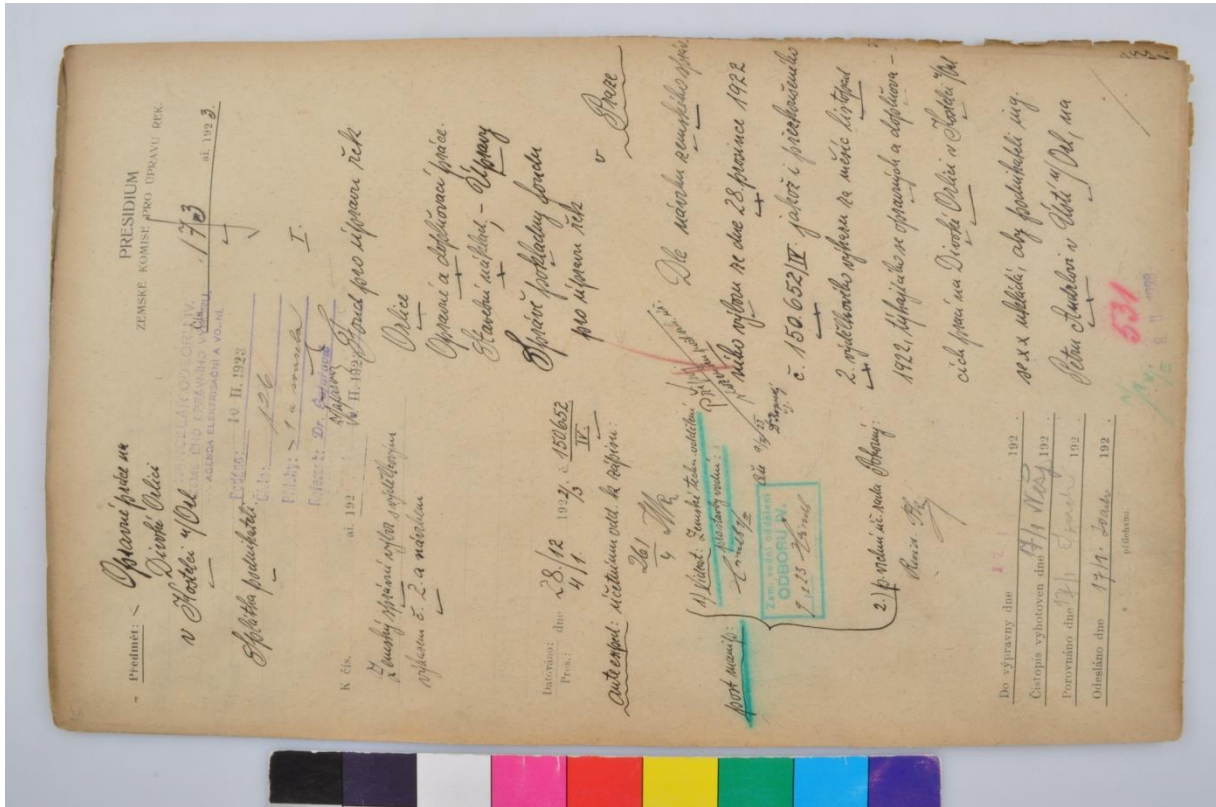
Obrázek 53 - Dokument před fixací a promytím



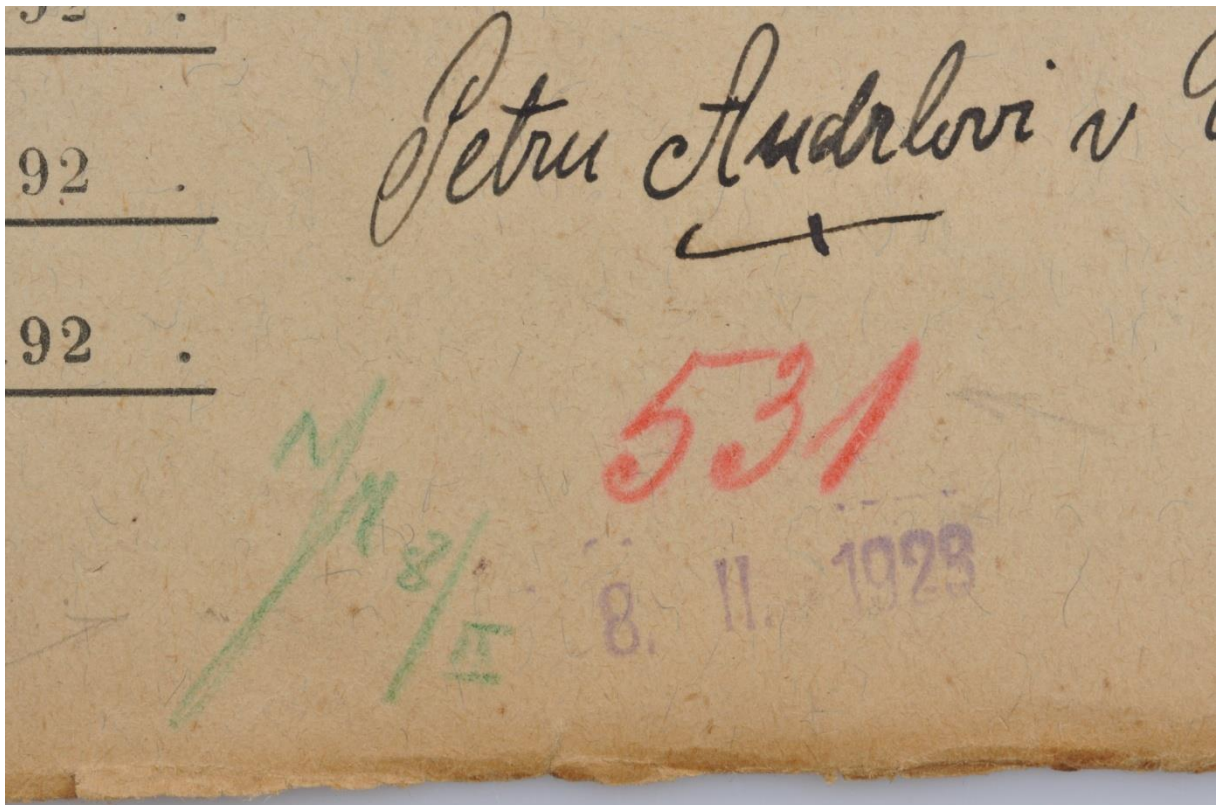
Obrázek 54 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



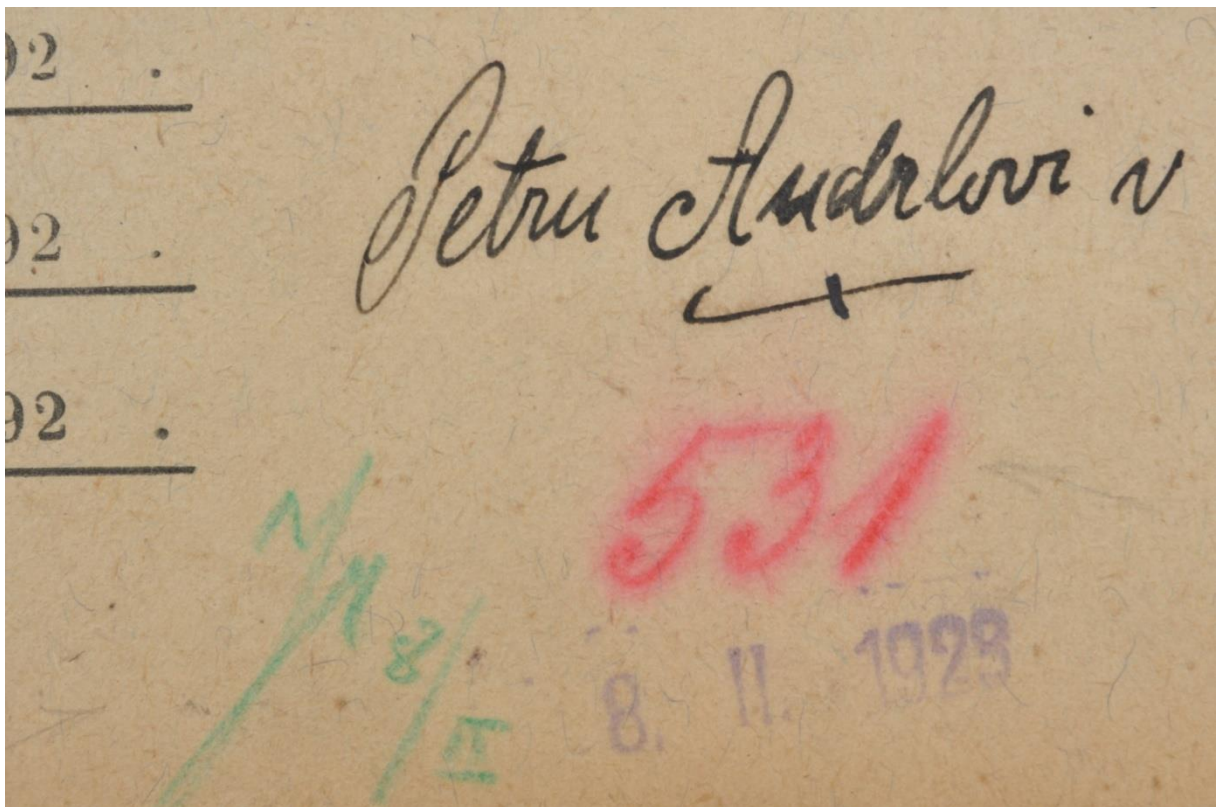
Obrázek 55 - Dokument před fixací a promytím



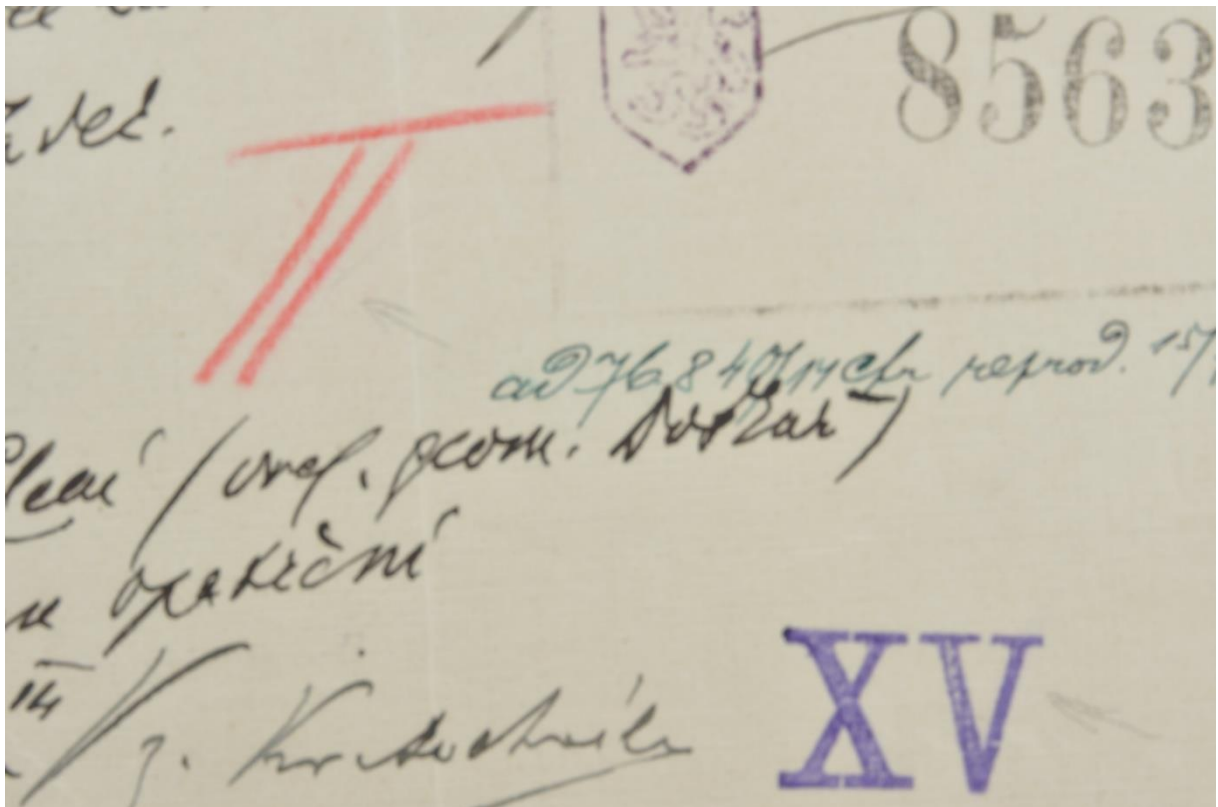
Obrázek 56 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



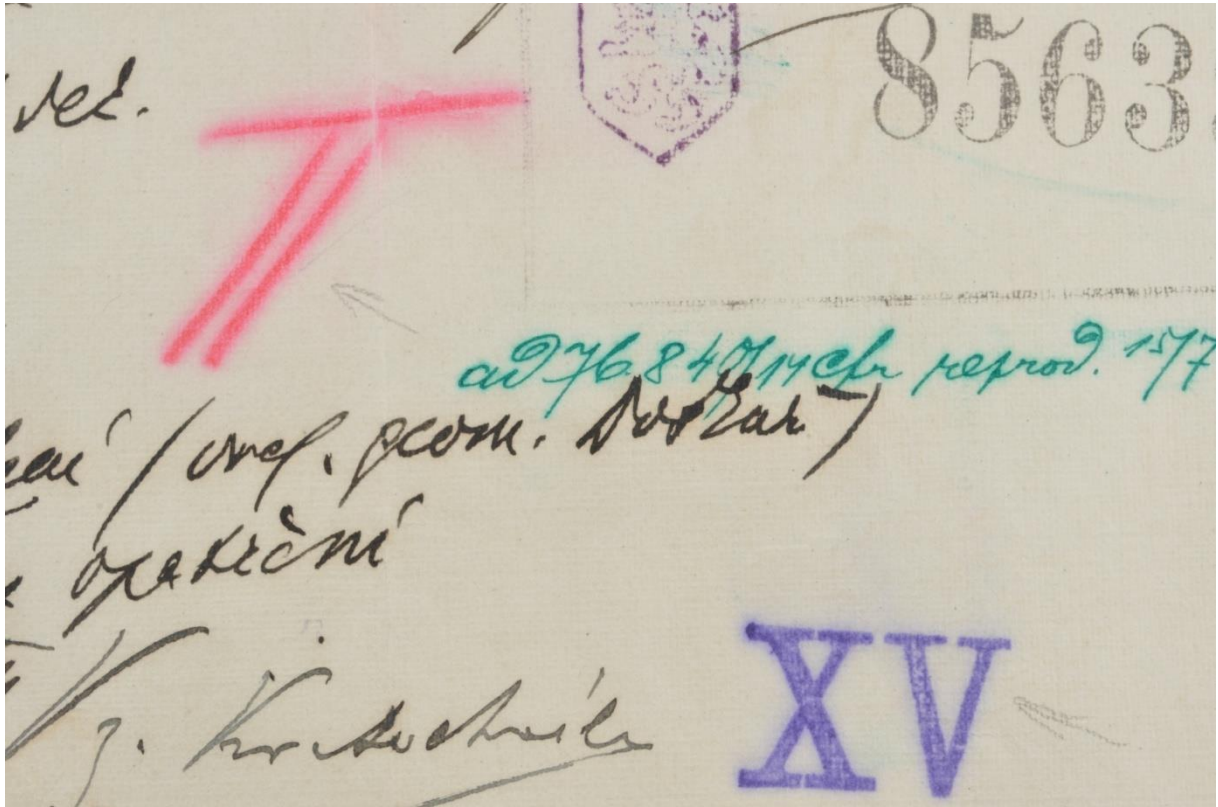
Obrázek 57 - Dokument před fixací a promytím



Obrázek 58 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání



Obrázek 61 - Dokument před fixací a promytím



Obrázek 62 - Dokument po fixaci fixační směsí GSK a promývání

Tabulka 3 - Tržné zatížení vzorků

Druh papíru	Vzorek	Podélný směr		Příčný směr	
		nestárnutý	Uměle stárnutý	nestárnutý	Uměle stárnutý
		Fmax [kN.m-1]	Fmax [kN.m-1]	Fmax [kN.m-1]	Fmax [kN.m-1]
Papír s normou ISO 9706	srovnávací	4,68	4,54	2,46	2,2
	Rewin EL, bez oplachu	4,45	4,27	2,35	2,27
	Rewin EL, 60 min oplach	4,62	4,64	2,42	2,30
	Mesitol NBS, bez oplachu	4,55	4,40	2,40	2,29
	Mesitol NBS, 60 min oplach	4,77	4,65	2,30	2,20
	Kapalina GSK, bez oplachu	4,64	4,48	2,40	2,30
	Kapalina GSK, 60 min oplach	4,68	4,53	2,26	2,28
Dřevitý papír	srovnávací	2,22	1,48	0,87	0,95
	Rewin EL, bez oplachu	2,60	2,21	0,95	0,89
	Rewin EL, 60 min oplach	2,34	1,81	0,99	1,01
	Mesitol NBS, bez oplachu	1,98	1,83	1,07	1,01
	Mesitol NBS, 60 min oplach	2,36	1,73	0,96	0,98
	Kapalina GSK, bez oplachu	1,99	1,59	1,03	0,91
	Kapalina GSK, 60 min oplach	1,75	2,17	0,98	0,87

Tabulka 4 - Tažnost vzorků

Druh papíru	Vzorek	Podélný směr		Příčný směr	
		nestárnutý	Uměle stárnutý	nestárnutý	Uměle stárnutý
		δ [%]	δ [%]	δ [%]	δ [%]
Papír s normou ISO 9706	srovnávací	1,77	1,69	5,04	4,33
	Rewin EL, bez oplachu	2,56	2,22	5,89	5,09
	Rewin EL, 60 min oplach	2,36	2,15	6,61	5,35
	Mesitol NBS, bez oplachu	2,53	2,29	6,26	5,43
	Mesitol NBS, 60 min oplach	2,62	2,16	6,37	5,55
	Kapalina GSK, bez oplachu	2,15	2,01	5,03	5,04
	Kapalina GSK, 60 min oplach	2,34	2,13	5,47	5,26
Dřevitý papír	srovnávací	0,82	0,67	1,98	1,51
	Rewin EL, bez oplachu	1,03	0,88	2,03	1,73
	Rewin EL, 60 min oplach	1,08	0,93	2,53	1,73
	Mesitol NBS, bez oplachu	1,03	0,88	1,93	1,6
	Mesitol NBS, 60 min oplach	1,11	0,89	2,37	1,78
	Kapalina GSK, bez oplachu	0,85	0,67	1,59	1,23
	Kapalina GSK, 60 min oplach	0,98	0,86	1,98	1,84

Tabulka 5 - Tržná délka vzorků

Druh papíru	Vzorek	Podélný směr		Příčný směr	
		nestárnutý	Uměle stárnutý	nestárnutý	Uměle stárnutý
		l_t [km]	l_t [km]	l_t [km]	l_t [km]
Papír s normou ISO 9706	srovnávací	5,97	5,79	3,14	2,81
	Rewin EL, bez oplachu	5,67	5,44	2,99	2,89
	Rewin EL, 60 min oplach	5,88	5,91	3,09	2,94
	Mesitol NBS, bez oplachu	5,79	5,61	3,06	2,92
	Mesitol NBS, 60 min oplach	6,08	5,93	2,93	2,81
	Kapalina GSK, bez oplachu	5,91	5,71	3,06	2,94
	Kapalina GSK, 60 min oplach	5,96	5,77	2,89	2,91
Dřevitý papír	srovnávací	3,78	2,53	1,49	1,62
	Rewin EL, bez oplachu	4,41	3,76	1,62	1,51
	Rewin EL, 60 min oplach	3,98	3,08	1,69	1,71
	Mesitol NBS, bez oplachu	3,36	3,12	1,82	1,72
	Mesitol NBS, 60 min oplach	4,02	2,95	1,63	1,68
	Kapalina GSK, bez oplachu	3,38	2,70	1,75	1,55
	Kapalina GSK, 60 min oplach	2,97	3,69	1,67	1,48

Tabulka 6 - pH vodného výluhu dokumentního papíru s normou ISO 9706

Dokumentní papír	nestárnuté		
Vzorek	1. výluh	2. výluh	průměr
srovnávací	8,9	9	8,95
Rewin EL, bez oplachu	8,9	8,8	8,85
Rewin EL, 60 min oplach	8,6	8,5	8,55
Mesitol NBS, bez oplachu	8,9	8,9	8,9
Mesitol NBS, 60 min oplach	8,6	8,6	8,6
Kapalina GSK, bez oplachu	7,6	7,6	7,6
Kapalina GSK, 60 min oplach	8,5	8,4	8,45
	stárnuté		
srovnávací	8,4	8,5	8,45
Rewin EL, bez oplachu	8,7	8,7	8,7
Rewin EL, 60 min oplach	8,5	8,4	8,45
Mesitol NBS, bez oplachu	8,7	8,7	8,7
Mesitol NBS, 60 min oplach	8,7	8,6	8,65
Kapalina GSK, bez oplachu	8	7,9	7,95
Kapalina GSK, 60 min oplach	8,9	8,9	8,9

Tabulka 7 - pH vodného výluhu dřevitého papíru

dřevitý	nestárnuté		
Vzorek	1. výluh	2. výluh	průměr
srovnávací	5,4	5,3	5,35
Rewin EL, bez oplachu	5,2	5,1	5,15
Rewin EL, 60 min oplach	5,7	5,7	5,7
Mesitol NBS, bez oplachu	7,1	7,2	7,15
Mesitol NBS, 60 min oplach	6,6	6,5	6,55
Kapalina GSK, bez oplachu	4,1	4,2	4,15
Kapalina GSK, 60 min oplach	5,4	5,6	5,5
	stárnuté		
srovnávací	4,7	4,7	4,7
Rewin EL, bez oplachu	4,3	4,4	4,35
Rewin EL, 60 min oplach	4,7	4,7	4,7
Mesitol NBS, bez oplachu	6	6,1	6,05
Mesitol NBS, 60 min oplach	5,4	5,6	5,5
Kapalina GSK, bez oplachu	4,7	4,6	4,65
Kapalina GSK, 60 min oplach	5,6	5,7	5,65

Tabulka 8 - pH vodného výluhu ručního papíru

ruční	nestárnuté		
Vzorek	1. výluh	2. výluh	průměr
srovnávací	7,3	7,5	7,4
Rewin EL, bez oplachu	7,3	7,3	7,3
Rewin EL, 60 min oplach	7,3	7,2	7,25
Mesitol NBS, bez oplachu	6,5	6,5	6,5
Mesitol NBS, 60 min oplach	7,4	7,4	7,4
Kapalina GSK, bez oplachu	6,5	6,5	6,5
Kapalina GSK, 60 min oplach	7	6,9	6,95
	stárnuté		
srovnávací	7,2	7,2	7,2
Rewin EL, bez oplachu	7,1	7,1	7,1
Rewin EL, 60 min oplach	7,3	7,2	7,25
Mesitol NBS, bez oplachu	7,8	7,7	7,75
Mesitol NBS, 60 min oplach	7,2	7,2	7,2
Kapalina GSK, bez oplachu	6,8	6,8	6,8
Kapalina GSK, 60 min oplach	7,5	7,6	7,55

Tabulka 9 - Změna celkové barevnosti ΔE^* dokumentního papíru s normou ISO 9706

Vzorek nestárnutý	ΔE^*	slovní hodnocení	Vzorek stárnutý	ΔE^*	slovní hodnocení
srovnávací	0		srovnávací	7,46	silná
Rewin EL impregnovaný	0,23	velmi malá	Rewin EL impregnovaný	6,74	silná
Rewin EL promývání 30 min	0,4	velmi malá	Rewin EL promývání 30 min	6,71	silná
Rewin EL promývání 60 min	0,70	malá	Rewin EL promývání 60 min	5,86	velmi významná
Mesitol NBS impregnovaný	0,89	malá	Mesitol NBS impregnovaný	5,80	velmi významná
Mesitol NBS promývání 30 min	0,31	velmi malá	Mesitol NBS promývání 30 min	4,37	velmi významná
Mesitol NBS promývání 60 min	0,65	malá	Mesitol NBS promývání 60 min	3,72	velmi významná
směs GSK impregnovaný	0,37	velmi malá	směs GSK impregnovaný	7,60	silná
směs GSK promývání 30 min	0,28	velmi malá	směs GSK promývání 30 min	7,19	silná
směs GSK promývání 60 min	0,47	velmi malá	směs GSK promývání 60 min	5,19	velmi významná

Tabulka 10 - Změna celkové barevnosti ΔE^* dřevitého papíru

vzorek nestárnutý	ΔE^*	slovní hodnocení	vzorek stárnutý	ΔE^*	slovní hodnocení
srovnávací	0		srovnávací	8,17	silná
Rewin EL impregnovaný	2,71	významná	Rewin EL impregnovaný	9,22	silná
Rewin EL promývání 30 min	2,48	významná	Rewin EL promývání 30 min	7,82	silná
Rewin EL promývání 60 min	3,32	velmi významná	Rewin EL promývání 60 min	7,99	silná
Mesitol NBS impregnovaný	1,76	významná	Mesitol NBS impregnovaný	7,04	silná
Mesitol NBS promývání 30 min	0,87	malá	Mesitol NBS promývání 30 min	5,09	velmi významná
Mesitol NBS promývání 60 min	0,83	malá	Mesitol NBS promývání 60 min	5,30	velmi významná
směs GSK impregnovaný	0,86	malá	směs GSK impregnovaný	6,78	silná
směs GSK promývání 30 min	1,11	malá	směs GSK promývání 30 min	5,14	velmi významná
směs GSK promývání 60 min	1,28	malá	směs GSK promývání 60 min	4,59	velmi významná

Tabulka 11 - Změna celkové barevnosti ΔE^* ručního papíru

vzorek nestárnutý	ΔE^*	slovní hodnocení	vzorek stárnutý	ΔE^*	slovní hodnocení
srovnávací	0		srovnávací	6,22	silná
Rewin EL impregnovaný	0,32	velmi malá	Rewin EL impregnovaný	7,11	silná
Rewin EL promývání 30 min	0,62	malá	Rewin EL promývání 30 min	7,23	silná
Rewin EL promývání 60 min	0,43	velmi malá	Rewin EL promývání 60 min	7,6	silná
Mesitol NBS impregnovaný	2,39	významná	Mesitol NBS impregnovaný	7,84	silná
Mesitol NBS promývání 30 min	1,96	významná	Mesitol NBS promývání 30 min	5,06	velmi významná
Mesitol NBS promývání 60 min	1,5	významná	Mesitol NBS promývání 60 min	5,56	velmi významná
směs GSK impregnovaný	0,86	malá	směs GSK impregnovaný	5,92	velmi významná
směs GSK promývání 30 min	1,12	malá	směs GSK promývání 30 min	7,03	silná
směs GSK promývání 60 min	1,34	malá	směs GSK promývání 60 min	7,24	silná