



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

### **Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu**

Vávrová, Petra; Neoralová, Jitka; Novotná, Dana; Šipošová, Nikola; Sharai, Hanna; Knotek, Vítězslav; Komárek, Josef;; Brožek, Jiří;; Kalousková, Radka; Malinová, Lenka  
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-454986>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Licence Creative Commons Uveďte autora-Neužívejte dílo komerčně-Nezasahujte do díla 3.0 Česko

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 12.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu

Předkládaná metodika vznikla v letech 2018 - 2020 díky finanční podpoře Ministerstva kultury České republiky v rámci řešení projektu NAKI II s názvem „**Syntetické materiály v knihovních fondech**“ a identifikačním kódem projektu DG18P02OVV001.

## Autoři metodiky:

Ing. Petra Vávrová, Ph.D., Mgr. Jitka Neoralová, Dana Novotná, Ing. Nikola Šipošová, Hanna Sharai, DiS., Ing. Vítězslav Knotek, Ph.D., Josef Komárek, Prof. Ing. Jiří Brožek, CSc., Ing. Radka Kalousková, CSc., Ing. Lenka Malinová, Ph.D.

## Oponenti:

Ing. Petr Žabička  
Ing. Petr Kuneš, Ph.D.

## Anotace

Cílem předložené metodiky s názvem „**Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu**“ je návodný postup, jak pomocí uvedených technik a metod získat informaci o složení a charakteru syntetických materiálů ve fondu, identifikovat druh materiálu a na základě informací z dalších zdrojů získat přehled o rizicích ovlivňující dobrý fyzický stav fondu. Získané informace umožní kvalifikovaně rozhodnout o způsobu další péče o tyto sbírky. Spoluprací kolegů z Ústavu polymerů na VŠCHT Praha a pracovištěm ochrany fondů v NK ČR vznikl přehledný materiál využitelný pro pracovníky kulturních institucí, které mají ve sbírkách novodobé knihovní fondy či jiné objekty z plastů. Knihovní fond Národní knihovny je nejrozsáhlejším knihovním fondem v České republice, jehož exempláře jsou tvořeny nejen přírodními materiály, ale některé prvky knižní vazby jsou také z materiálů syntetických. Mezi základní cíle Národní knihovny je kromě zpřístupnění obsahu knižního fondu široké veřejnosti a odborným pracovníkům také zachování tohoto knižního dědictví v co nejlepším fyzickém stavu pro budoucí generace čtenářů. Pro splnění tohoto účelu je nezbytně nutné disponovat informacemi o složení knižního fondu a materiálech v něm zastoupených, které reflektují aktuální fyzický stav fondu. Představená metodika je zaměřena na identifikaci druhů plastů vjemovou i instrumentální, která je nezbytná k eliminaci negativních důsledků degradace plastů v knižní vazbě. Vhodná péče a podmínky uložení jsou nezbytné nejen pro uchování plastových částí knih v dobrém fyzickém stavu, ale pro dobrý stav fondu jako celku. Tyto podmínky pro dlouhodobé uložení fondů s plasty a plastovými prvky budou uvedeny v dalších certifikovaných metodikách v rámci plnění cílů projektu NAKI. Knižní fondy s plastovými prvky jsou z evidenčních a technických důvodů uloženy dohromady s knihami z jiných materiálů. Důkladná analýza působení plastů a produktů jejich degradace na ostatní materiály umožní správcům fondů, restaurátorům, konzervátorům vytvořit strategii preventivní péče zabezpečující dobrý fyzický stav knihovních fondů celkově. Představené prostředky průzkumu jsou jak neinvazivní, případně mikroinvazivní, tak destruktivní, které lze aplikovat například na ochranné obaly, materiály mobiliáře apod. Pravidelný průzkum fondu napomáhá sledování fyzického stavu dokumentů a včasnému aplikování konzervátorského nebo restaurátorského zásahu. Všeobecně je vhodné podniknout včasný konzervátorský zákrok místo pozdního zásahu restaurátorského.

## Klíčová slova

Identifikace, syntetické materiály, spektrometrie, průzkum fyzického stavu knihovních fondů

# Obsah

1.	Metody průzkumu syntetických materiálů v knihovním fondu	5
1.1	Elektronická databáze průzkumu CZBRD	6
1.2	Sekundární dokumentace průzkumu syntetických potahových materiálů	6
1.3.	Fyzický průzkum syntetických prvků knižní vazby a příloh	7
1.3.1	Výběr typu pracovního místa pro průzkum	8
1.3.2	Doporučené vybavení pracoviště	9
1.3.3	Postup evidence průzkumu do CZBRD	9
1.3.4	Postup evidence plastových prvků	9
1.4.	Průzkum syntetických imitací usně	12
1.4.1	Terminologie	12
1.4.2.	Charakteristika syntetických potahových materiálů	13
1.4.3.	Fyzický průzkum knižních vazeb	14
1.4.4.	Metoda výběru vzorků	14
2.	Identifikace syntetických materiálů	14
2.1.	Identifikace vjemová	15
2.1.1.	Barva a průhlednost	15
2.1.2.	Typický odér	15
2.1.3.	Charakteristické poškození	18
2.1.4.	Omak a tvrdost	18
2.2.	Fyzikální a tepelná identifikace	19
2.2.1.	Hustota materiálu	19
2.2.2.	Zkouška v plameni	22
2.2.3.	Pyrolýzní zkouška	23
2.2.3.1.	Beilsteinova zkouška	25
2.2.3.2.	Dimethylaminobenzaldehydový test	25
2.2.3.3.	Důkaz formaldehydu	25
2.2.4.	Termické vlastnosti	26
2.3.	Chemická identifikace	28
2.3.1.	Kapkové mikrochemické zkoušky pro identifikace polymerů	28
2.3.1.1.	Molisch test	28
2.3.1.2.	Difenylaminová zkouška	28
2.3.2.	Kvalitativní stanovení heteroatomů	29
2.3.2.1.	Kvalitativní stanovení dusíku	29

2.3.2.2.	Kvalitativní stanovení halogenů	29
2.3.3.	Rozpustnost polymerů	29
2.4.	Nedestruktivní identifikace - Spektroskopické metody	31
2.4.1.	SurveNIR	32
2.4.1.1.	Princip systému SurveNIR	32
2.4.1.2.	Popis zařízení	34
2.4.1.3.	Funkce softwaru	35
2.4.1.4.	Měření vzorků	36
2.4.1.5.	Omezení	36
2.4.2.	FTIR a Ramanova spektroskopie	37
2.4.2.1.	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	37
2.4.2.2.	Ramanova spektroskopie	54
3.	Závěr	63
4.	Odkaz na metodiku: NUŠL	63
5.	Seznam použité literatury:	63
6.	Seznam publikací předcházejících metodice	66

# **Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu**

Autoři:

Ing. Petra Vávrová, Ph.D., Mgr. Jitka Neoralová, Dana Novotná, Ing. Nikola Šipošová, Hanna Sharai, DiS., Ing. Vítězslav Knotek, Ph.D., Josef Komárek, Prof. Ing. Jiří Brožek, CSc., Ing. Radka Kalousková, CSc., Ing. Lenka Malinová, Ph.D.

Národní knihovna České republiky

2021

## Úvod

Knihovní fond Národní knihovny je nejrozsáhlejším knihovním fondem v České republice, jehož exempláře jsou tvořeny nejen přírodními materiály, ale některé prvky knižní vazby jsou také z materiálů syntetických. Mezi základní cíle Národní knihovny je kromě zpřístupnění obsahu knižního fondu široké veřejnosti a odborným pracovníkům také zachování tohoto knižního dědictví v co nejlepším fyzickém stavu pro budoucí generace čtenářů. Pro splnění tohoto účelu je nezbytně nutné disponovat informacemi o složení knižního fondu a materiálech v něm zastoupených, které reflektují aktuální fyzický stav fondu. Sběr těchto dat spadá do preventivní péče o knižní sbírky a spočívá v pravidelném průzkumu jejich stavu. Pravidelný průzkum fondu napomáhá sledování fyzického stavu dokumentů a včasnému aplikování konzervátorského nebo restaurátorského zásahu. Všeobecně je vhodné podniknout včasný konzervátorský zákrok místo pozdního zásahu restaurátorského.

Na tuto metodiku bude navazovat další metodika a památkový postup v rámci plnění dílčích úkolů projektu NAKI II s názvem „**Syntetické materiály v knihovních fondech**“ a identifikačním kódem projektu DG18P02OVV001. Specifickým postupům restaurování a konzervace vybraných syntetických materiálů (PVC, PU, CN, CA) knižních desek se bude věnovat památkový postup s názvem „**Restaurování a konzervace vybraných syntetických materiálů knižních desek**“. **Metodika s názvem „Péče o plastové knižní vazby – podmínky uložení, manipulace a zpřístupnění“** představí strategii uložení plastových knižních vazeb v novodobých knihovních fondech pro účely trvalého uchování.

## Cíl metodiky

Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu je určena pro všechny paměťové a sbírkotvorné instituce v ČR, které shromažďují a uchovávají fyzické písemné a knihovní sbírky, jejichž materiálová skladba zahrnuje syntetické materiály. Metodiku využijí také sbírkotvorné organizace s historickými fondy jakéhokoli charakteru tvořené syntetickými materiály. Cílem předkládané metodiky je pomocí uvedených technik a metod získat informaci o složení a charakteru syntetických materiálů ve fondu, identifikovat druh materiálu a získat přehled o rizicích ovlivňující dobrý fyzický stav fondu. Získané informace umožní kvalifikovaně rozhodnout o způsobu další péče o tyto sbírky.

## Popis metodiky

### 1. Metody průzkumu syntetických materiálů v knihovním fondu

Postup identifikace typu plastu daného materiálu v knihovních fondech by měl být od využití nejjednodušších a dostupných metod (vjem, ...) přes složitější až ke konzultaci a měření na odborném pracovišti (např. OOKF, NK ČR či jiná laboratoř).

## 1.1 Elektronická databáze průzkumu CZBRD

Centrální znalostní báze registru digitalizace (CZBRD) – aplikace pro průzkum fondů (dále jen databáze), slouží k monitorování fyzického stavu knihovních fondů. Na práci s touto databází byla vytvořena certifikovaná metodika „*Metodika průzkumu fyzického stavu novodobých knihovních fondů* „<sup>1</sup>. Zájemci z řad institucí mohou kontaktovat pracoviště Odboru ochrany knihovních fondů NK ČR a zapojit se do zpracování fondů v této databázi. Každý jednotlivý exemplář se zaeviduje pomocí čárového kódu, tím se propojí s knihovním systémem Aleph a v hlavičce formuláře se tak automaticky doplní veškeré bibliografické údaje. Tento „původní formulář“ obsahuje typologii knihy, jako např. typ vazby, druh vazby, včetně materiálového složení. Poškození exempláře jako např. poškození desek, hřbetníku, vazby, předsádek aj. Zvláště se věnuje pozornost zápisu o poškození obálek, nebo přebalů, které mají mnohdy nedoceníitelnou hodnotu. Dále se hodnotí poškození papíru, je tím myšlen vnitřek knihy tedy knižní blok. Měření je dalším blokem v původním formuláři, obsahuje měření pH obálky, knižního bloku, váhu knihy, nebo měření pomocí přístroje SurveNIR. Posledním blokem jsou přílohy, některé knihy mají přílohy nejen v podobě fotografií, plánek, stříhů tedy tiskových příloh, ale také v podobě předmětů jako CD, hračka, dětská kniha do vany aj. Všechny zmiňované bloky mají poznámkový aparát, pro možnost doplnění nebo výběru pole, které formulář neobsahuje. Ke všem exemplářům je pořizována Fotodokumentace momentálního stavu, slouží i pro snadnou identifikaci daného exempláře. Původní exemplář lze rozšířit dalšími kartami k původnímu stavu. Jedná se o karty Odkyselování, Restaurování, Konzervace, Historizující převazba, Univerzální převazba, Mechanické čištění, aj. Tyto karty slouží k zaznamenání počtů zásahů, jelikož některé zásahy se mohou časem na knihách opakovat. Z výsledků průzkumu fondu je pak možné vyhodnocovat konkrétní stav a stanovovat další potřebnou péči o daný fond. Lze filtrovat počty záznamů typu poškození, typ papíru ve fondu, ochranné obaly na knihy, počet konzervace vazeb aj. CZBRD se používá jak v tuzemských institucích, jako v Národní knihovně ČR, Moravské zemské knihovně v Brně a Vědecké knihovně v Olomouci, tak i v některých zahraničních. Instituce, které CZBRD nevyužívají, mohou pro účely evidenci výsledků průzkumů využít níže uvedený model tabulky. [VÁVROVÁ, 2013]

## 1.2 Sekundární dokumentace průzkumu syntetických potahových materiálů

Jako nástroj pro záznam výsledků průzkumu může být použita také tabulka vytvořená v aplikaci Microsoft Excel, obsahující základní informace o knize, jako je čárový kód, signatura, název a rok vydání. Excelový soubor - sešit by měl obsahovat listy pro evidenci různých typů syntetických materiálů, například list pro vazby z PVC, list pro evidenci vazeb se syntetickým potahovým materiálem a list pro knihy, na jejichž desky je nanesená laminační fólie.

Ukázka tabulky Excel pro evidenci výsledků průzkumu. Zleva doprava se nachází kolonky pro: čárový kód, signaturu knihy, rok vydání, typ vazby, případné poznámky a fotodokumentace.

**Tab. 1** Ukázka tabulky Excel pro evidenci výsledků průzkumu

---

<sup>1</sup> VÁVROVÁ, P. et al. *Metodika průzkumu fyzického stavu novodobých knihovních fondů* [online]. 2013 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/253544?ln=cs>

Čárový kód	Signatura	Název	Rok	Druh vazby	Poškození	Poznámky	Foto
1003665543	54 H 388702	Bible : Písmo svaté Starého a Nového zákona	2016			bible v koženkovém pouzdru (zároveň desky)	<a href="https://drive.google.com/open?id=1ocBC3KbK0RPqFxOan3TsBArvOjNLPqP">ano https://drive.google.com/open?id=1ocBC3KbK0RPqFxOan3TsBArvOjNLPqP</a>
1003335274	54 H 382033	Homeopatická materia medica : hlavní symptomy a klinické indikace	2009	Tuhá			<a href="https://drive.google.com/open?id=1COpQIH8NMSe7zQBFbeo8okx63-EoK4AW">ano https://drive.google.com/open?id=1COpQIH8NMSe7zQBFbeo8okx63-EoK4AW</a>
1003665897	54 H 389423	Bible : Písmo svaté Starého a Nového zákona (včetně deuterokanonických knih)					

### 1.3. Fyzický průzkum syntetických prvků knižní vazby a příloh

Knihy s plastovými deskami, nebo knižní vazby obsahující plastové prvky nejsou v depozitářích Národní knihovny ukládány odděleně, ale jsou rozptýleny v celém fondu novodobých knih. Vyhledání knih s plastovými prvky se provádí individuálním postupem, nejlépe kombinací následných variant. Konzultací se správci fondu a expedienty o doporučení vhodných lokalit výskytu knih s plastovými prvky. Provedením plošné prohlídky fondu pracovníky průzkumu. Porovnáním případných výsledků z dříve provedených průzkumů. Při provádění průzkumu lokalit výskytu plastových prvků je vhodné vytipovat nejvhodnější postup pro následný průzkum.



### 1.3.1 Výběr typu pracovního místa pro průzkum

Při plánování průzkumu je nezbytné vybrat prostory, ve kterých jsou knihy umístěny. Také je potřeba zhodnotit fyzický stav knih, pro případnou manipulaci. Tyto informace jsou určující při formování požadavků na pracovní prostor, potřebné nástroje a vybavení. Je tedy předem třeba zvážit, zda zvolit variantu pevného, nebo mobilního pracoviště pro průzkum v depozitáři, tak aby byl zajištěn nejefektivnější průběh průzkumu.

**Pevné pracoviště:** Jde o pracovní prostor, mimo depozitář, vyhrazený výlučně pro průzkum fondů.

**Výhoda** pevného pracoviště spočívá v tom, že pracovní nástroje jsou vždy připravené k okamžitému použití. Na pracovišti je možné zajistit připojení k elektrické, případně datové síti. Vybavení není nutné každý den sklízet a přenášet. Pevné pracoviště umožňuje zajištění určitého pracovního komfortu pro samotné pracovníky (dostupné prostory pro ukládání oblečení a osobních věcí).

**Nevýhoda** pevného pracoviště je transport knih z depozitáře na toto pracoviště a zpět, včetně nezbytné administrace vyskladnění a následného vracení knih.

**Mobilní pracoviště:** Jde o pracoviště, které lze přemísťovat v prostoru depozitáře.

**Výhoda** mobilního pracoviště spočívá v tom, že nemusí docházet k vyskladnění knih. Mobilní vybavení usnadňuje průzkum v depozitáři, kdy je pracoviště přesouváno podle aktuální zkoumané části fondu.

**Nevýhoda** je v omezení prostoru pro běžný chod depozitářů, především expedování knih. Přístroje, pomůcky je nezbytné každý den zaklízet.



**Obr. 1:** Foto mobilního pracoviště v prostorách knihovního fondu Národní knihovny

### 1.3.2 Doporučené vybavení pracoviště

Pro základní průzkum a evidenci do CZBRD, doporučujeme toto základní vybavení, které je vhodné pro pevné i mobilní pracoviště. Pro záznam průzkumu je nezbytný notebook připojený k internetu pro práci s elektronickou databází. Není-li na pracovišti k dispozici datová síť, je nezbytné zajistit jinou formu datového připojení (GSM, USB modem, wifi aj.). V případě, že je fond opatřen identifikátorem ve formě čárových kódů, je nezbytný skener kódů, používaný pro rychlé načtení čárových kódů bez případných překlepů. Při průzkumu fyzického stavu knih je nezbytný pH metr. Kyselost papíru je pro hodnocení jeho fyzického stavu zásadním ukazatelem, proto je měření pH součástí všech průzkumů fyzického stavu knih. Dalším vhodným vybavením jsou váhy. Záznam hmotnosti knih je využitelný při kontrole přesunu dokumentů na konzervační ošetření, kdy lze snadno na základě změny váhy zaznamenat ztrátu části dokumentu, vypadnutí přílohy apod. Doporučeným příslušenstvím je také kvalitní fotoaparát pro obrazovou dokumentaci. Fotografie jsou pořizovány s barevnou škálou, ideálně na barevně neutrální podložce. Barva podložky musí být neutrální, ideálně šedá, aby nedocházelo k barevnému zkreslení výsledných fotografií.

### 1.3.3 Postup evidence průzkumu do CZBRD

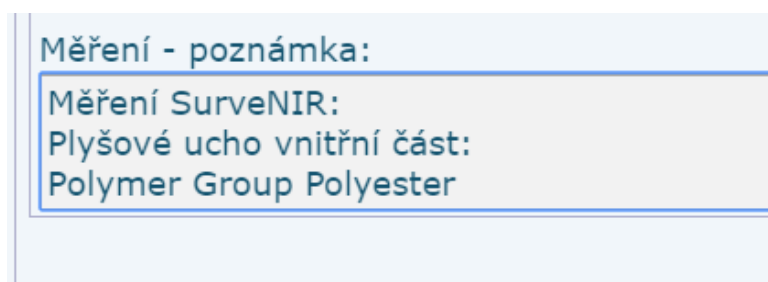
Je vhodné se zaměřit v jaké formě je plast v exempláři přítomen, zda se jedná o součást knižního bloku, nebo o odnímatelnou přílohu. Poté je provedeno založení nového (kniha ještě nebyla zkoumána), nebo doplnění již existujícího záznamu. Založení záznamu do databáze je provedena podle nastavených postupů - Metodika průzkumu fyzického stavu novodobých knihovních fondů [Vávrová 2013]. K takto vytvořenému záznamu je připojena část průzkumu plastů.

### 1.3.4 Postup evidence plastových prvků

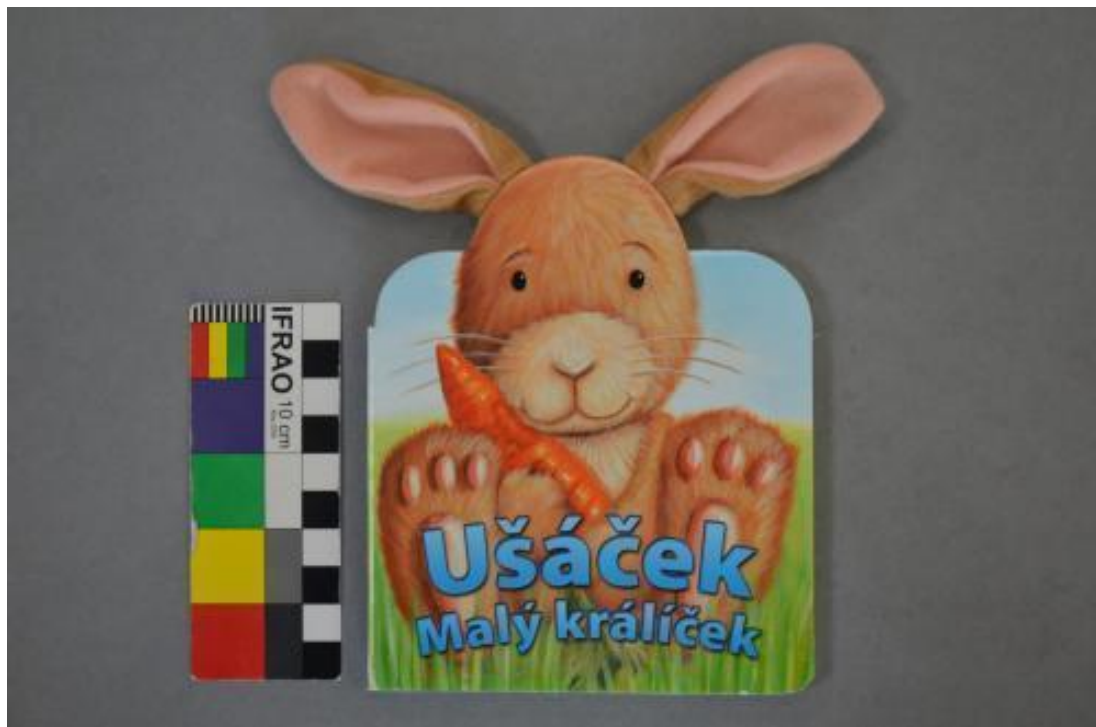
Příklad záznamu je uveden při způsobu identifikace plastu na zařízení SurveNIR, viz kapitola 2.4, podkapitola 2.4.1. V případě identifikace jinou metodou např. FTIR, XRF aj. je nutno následný postup přizpůsobit dané metodě.

**Jedná-li se o pevnou část knihy**, pak do pole “Měření - poznámka”, je zapsán text “Měření SurveNIR: popis měřené části knihy a naměřený výsledek” (Obr. 2). Dále do pole “Soubory připojené k měření” - jsou vloženy fotografie knihy (Obr. 3), print screen obrazovky z řídicího softwaru SurveNIR (Obr. 4) a výsledek identifikace SurveNIR (Obr. 5).

**Jedná-li se o odnímatelnou součást knihy** - postup je obdobný jako u pevné části knižní vazby, ale je evidován v části Příloha.



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



## Single Item Report

**Line:** 345  
**Mode:** SINGLE  
**Sample:** Ušáček malý králíček\_1  
**BAR kód:** 1002272068  
**Signatura:** I 522224  
**Název:** Ušáček malý králíček  
**Rok:** 2012  
**Comments:** ploché skličko, plyšové ucho vnitřní část

**Measurement Status:** Spectra complete  
**ID Status (material type):** Proofed (GREEN)  
**Filter Configuration:** Only Qualitative  
**Number of Measurements:** 5  
**Number of Used Measurements:** 5  
**Date of Measurements:** 19.8.2019  
**Time of Measurements:** 12:26  
**User:** Martin Lacka  
**Application:** P032\_Plastics\_170610

**Material Type:** **FULL**

### Chemical Physical Parameters

Line	Chemical Physical Parameter	Value	Unit	Quality Category
1	Polymer Group	Polyester		
2	Polymer Type	PET		
3	Polymer Suptype	PET		
4	Polymer Name	Polyethylene tereph...		
5	Polymer Composition	Homopolymer		
6	Flame Retardent	-		

Obr. 5

## 1.4. Průzkum syntetických imitací usně

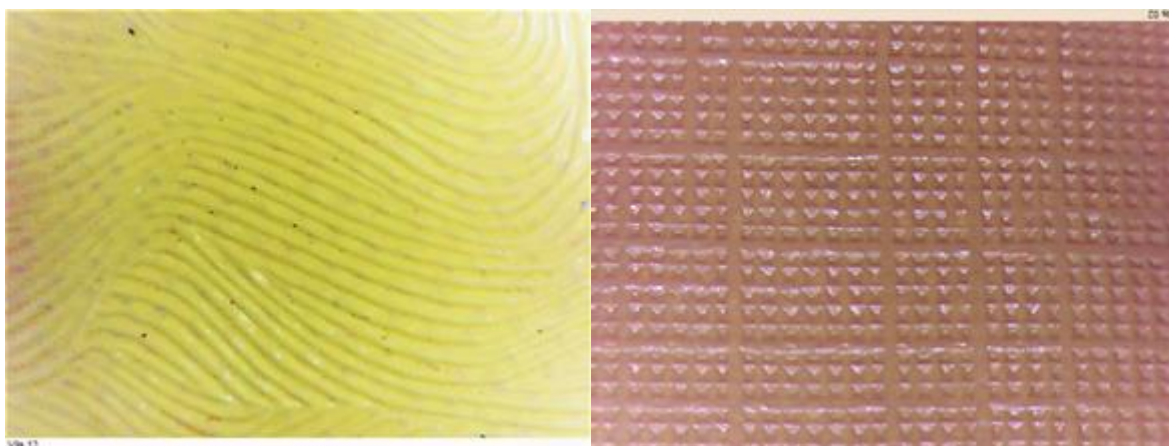
V září 2019 byl proveden průzkum současného stavu knihovních fondů Národní knihovny ČR zahrnující všechny typy syntetických materiálů, které se vyskytují na knižních vazbách. Jedná se o vazby v novodobém knihovním fondu NK ČR, který je datován od roku 1801 až do současnosti. Cílem průzkumu bylo nalezení knižních jednotek obsahujících syntetické prvky ve fondu NK ČR. Průzkum proběhl přímo v prostorách depozitáře NK v Klementinu ve spolupráci s knihovníky a správci fondů.

Knihy s obálkami z měkčeného PVC, typ vazby V9a – dle Československé státní normy 88 3750 (dále ON 88 3750) vazba s neztuženými deskami jen z měkčeného PVC) jsou v knihovních fondech zastoupeny převážně v podobě technické literatury, hlavně příruček do dílen a technologických slovníků. Nejčastější typy knižních vazeb se syntetickými prvky jsou vazby typu V7, dle ON 88 3750 se jedná o tuhou vazbu s kombinovaným potahem, kde je hřbet knihy potažen knihařským plátnem nebo materiálem napodobujícím useň, a knižní desky jsou potaženy papírem. Dalšími typy průmyslově vyráběných vazeb jsou V8a a V8c, podle ON 88 3750 se jedná o tuhou vazbu s nekombinovaným potahem, konkrétně typ V8a je vazba s laminovaným papírem, V8c je vazba s potahem z jiného materiálu, syntetická napodobenina usně. [ČSN 88 3750, 1983]

### 1.4.1 Terminologie

V rozličných zdrojích, zabývajících se problematikou syntetických materiálů, se vyskytují různé termíny, kterými se označuje totožný syntetický potahový materiál – papírový nebo plátěný podklad s nanesenou vrstvou polyuretanového (PUR) nebo polyvinylchloridového (PVC) nátěru. V důsledku toho, že termíny pro tento typ materiálu vznikají současně na různých místech, může se zde vyskytovat terminologická synonymie, kdy jedna skutečnost je pojmenována několika slovy. Ve zdrojích, které byly použity jako teoretické prameny při vzniku daného textu, se vyskytují následující označení: plastická kůže [HERCLÍK], koženka [HERCLÍK, SVITAP], syntetické usně [SVITAP, HORECKÁ]. Při práci s terminologií je důležité si uvědomit, že pro každou aplikační oblast je specifická jiná terminologie v závislosti na tom, v jaké sféře se termíny používají.

Vzhledem k tomu, že počátek používání syntetických materiálů (nejdříve v čalounictví a v galanterním průmyslu) je úzce spojen se snahou najít ekonomicky přijatelný ekvivalent pro přírodní useň, je jeho povrch upraven tak, aby se vzhledově co nejvíc podobal povrchu pravé usně. Od této podoby jsou odvozeny i názvy plastická kůže, koženka a syntetická useň. Syntetické materiály, které jsou využívány v knihařství jako potahový materiál pro knižní desky, se často vyskytují s jiným dezénem než přírodní useň, proto se v daném textu přirovnání k usni, kůži nebo jinému přírodnímu materiálu nepoužívá.



**Obr. 6:** Ukázka dezénu povrchů syntetických potahových materiálů využívaných v knihařském průmyslu

### **1.4.2. Charakteristika syntetických potahových materiálů**

Syntetický materiál, který se v knihařství používá na potahování knižních desek, vzniká nanesením vrstvy měkčeného PVC nebo polyuretanu (dále PUR) na podkladový materiál. Zejména to bývá papír, tkanina, úplet, nebo netkaná textilie. Vyskytují se i různé povrchové úpravy, které se označují jako dezény. Syntetické potahové materiály lze rozdělit do několika kategorií v závislosti na:

#### **1. Druhu polymeru, který tvoří lícovou stranu syntetického materiálu**

Nejčastěji se vyskytují PVC a PUR.

#### **2. Vzhledu**

V této kategorii se rozlišují syntetické materiály s podkladem a bez podkladu. Materiály bez podkladu se následně dělí na jednovrstvé a ty, které vznikly plošným nebo prostorovým tvarováním směsí různých polymerů. Materiály s podkladem se dále dělí podle materiálu podkladu na syntetické potahové materiály na tkanině, na papíře, na netkaném textilu a na úpletu.

#### **3. Výrobní technologie**

Podle způsobu nanesení vrstvy polymeru se materiály rozdělují na natírané, laminované, válcované, lisované, máčené.

#### **4. Struktury**

Zde se vyznačuje struktura homogenní, lehčená a speciální (např. propustná pro vzduch a pro vodní páry).

### 1.4.3. Fyzický průzkum knižních vazeb

Průzkum výskytu syntetických potahových materiálů v depozitáři spočívá předběžným zjištěním umístění a vizuálním zhodnocením použitých materiálů na knižní vazbě. Jelikož je syntetická náhrada za useň navržena tak, aby se svým vzhledem co nejvíc přibližovala vzhledu pravé usně je vizuálně celkem obtížné rozeznat syntetické potahové materiály imitující usňový potah od materiálů, jejichž ražba také napodobuje povrch usně, jako například ražený papír nebo plátno opatřené akrylátovým zátěrem. Jedním ze způsobů, jak rozpoznat syntetický materiál použitý jako potah na knižní vazbě je najít na knize místo, kde je viditelný okraj potahového materiálu a vizuálně porovnat tloušťku vrstvy barevného nátěru a tloušťku podkladového materiálu. Syntetické potahové materiály se vyznačují vyšší vrstvou nánosu oproti zatíraným plátnům či raženému papíru. Dalším způsobem, jak zjistit, zda se jedná o syntetickou napodobeninu kůže nebo o papírový či plátěný potah s akrylátovým zátěrem, je identifikace pomocí systému SurveNIR, případně pomocí jiné spektroskopické metody.

### 1.4.4. Metoda výběru vzorků

Knihovní fondy mohou obsahovat od desítek až stovek po statisíce až miliony jednotek. Počet exemplářů vybraných k měření se odvíjí od velikosti fondu, ale také od účelu prováděného průzkumu. V případě plánování konkrétních restaurátorských či konzervátorských zásahů menších sbírek či dílčích fondů, je účelné proměřit plošně všechny exempláře. K vyhodnocení celkového stavu a charakteru rozsáhlých fondů (desetitisíce až miliony svazků) je nezbytné přistoupit k výběru optimálních vzorků. Výběrový soubor by měl mít reprezentovat základní charakteristiky celého fondu, aby bylo možno na základě průzkumu menšího souboru vyhodnotit závěry obecně platné pro vybraný fond. Exempláře se syntetickými prvky jsou často nerovnoměrně rozptýlené ve fondech, proto musí být cíleně dohledávány a jsou měřeny systémem SurveNIR všechny nalezené exempláře. Výjimku tvoří titulové řady, kdy je na vazbu použit totožný materiál a je proto pro identifikaci vybrán jen jeden zástupce.

## 2. Identifikace syntetických materiálů

Pracovníci v restaurátorských ateliérech často řeší problém identifikace chemické struktury polymerních materiálů ve sbírkách. V praxi se vedle základních typů polymerů běžně používají modifikované typy polymerů a směsi polymerních materiálů. V naprosté většině případů se polymery zpracovávají na finální výrobky ve směsi s přísadami (např. plnivy, změkčovadly, barvivy, stabilizátory atd.). Pro řadu praktických účelů však není nutná kompletní analýza polymerního materiálu, často postačí i zařazení vzorku do skupiny polymerů, např. polyolefiny, polyamidy, polyakryláty apod. Takové rozlišení lze pak provést i s relativně skromným vybavením, bez hlubších znalostí makromolekulární chemie [BROŽEK a kol., 2016].

Pro identifikace plastu se využívají analytické neinstrumentální nebo instrumentální techniky, které lze dále rozdělit na nedestruktivní (identifikace vjemová) a destruktivní. Jsou jedním z nejdůležitějších testů, které je třeba provést, protože tyto testy poskytují základní a nezbytné informace, které lze využít pro kvalifikaci a charakterizaci materiálů. Pro konzervátora je to důležitá informace o nejpravděpodobnějších průběžích degradačních procesů. Tyto znalosti jsou taktéž nezbytné pro vývoj vhodných konzervačních strategií. [SHASHOUA, 2008]

Základními destruktivními zkouškami identifikace neznámého materiálu jsou hustota materiálu, chování vzorku polymeru v plameni, jeho pyrolýza, rozpustnost, teplota skelného přechodu a teplota tání. Pro bližší charakterizaci polymeru je nutné chemickou reakcí prokázat eventuální přítomnost heteroatomů (dusíku, chloru apod.) či provést některé specifické zkoušky (důkaz esterových skupin, formaldehydu atd.) [BROŽEK A KOL., 2016]. Metodika je zaměřena především na materiály, které se nacházejí v knižním fondu Národní knihovny České republiky.

## 2.1. Identifikace vjemová

(vizuální hodnocení, hmatové a čichové vjemy)

### 2.1.1. Barva a průhlednost

Barva a průhlednost mohou být pouze vodítkem pro přítomný typ plastu, protože plniva a barvicí materiály mohou výrazně změnit vzhled a strukturu předmětu. Některé polymery mají omezený rozsah barev, zejména termosety. Jiné zas hýří barvami, perleťovým efektem nebo imitacemi slonoviny, želvoviny a podobně. Polyetylén (PE) a polypropylen (PP) se ve formě tenké fólie jeví jako mírně zakalené nebo průhledná, zatímco většina ostatních bezbarvých plastů, zejména polyestery a polykarbonáty jsou čiré. Polyvinylchlorid je vyráběn v široké paletě barev i jako průhledné fólie. Nitrát celulózy je v čisté formě průhledný (pokud se jedná o imitace želvoviny), nebo neprůhledný (s perleťovým efektem, bílý nebo čistě černý).

Barva: přírodní, bílá, pastelová, tmavá

Průhlednost lze zjistit pomocí černého tištěného textu, který se umístí za neznámý vzorek:

- zakalená/mléčná (epoxidové pryskyřice, aminoplasty, polyetylen (PE), polypropylen (PP) aj.)
- průsvitná: prosvítají barevné oblasti, ale nelze rozpoznat kontury (PE, PP aj.)
- neprůsvitná: přes materiál nejsou viditelná potišťovaná místa ani při prosvícení (měkký kaučuk, ebonit, syntetické kaučuky, šelakové polymery aj.)
- průhledná/čirá: materiál nezkrsluje tisk na podkladu (měkčený polyvinylchlorid (PVC), polypropylen (PP) epoxidové pryskyřice, polyolefiny, nitrát celulózy (CN), acetát celulózy (CA) ve formě filmu/fólie; polystyren (PS), polymetylmakrylát (PMMA), polykarbonát (PC), nenasycené polyesterové pryskyřice aj.)

### 2.1.2. Typický odér

Odér z plastů se často používá jako jednoduchá pomůcka k identifikaci, avšak je velmi subjektivní. Protože teplo zvyšuje koncentraci těkavých materiálů, jsou plasty třeny palcem, čistou bavlněnou tkaninou blízko povrchu (aby se vytvořilo třecí teplo), ponořeny pod teplou vodu (zvyšuje odér) nebo v kombinaci se zkouškou zahřívání (viz zkouška v plameni).



Horká voda, se nejčastěji využívá jako zdroj tepla. Pod tekoucí horkou vodou je okraj předmětu držen asi 30 sekund, dokud nedojde k uvolnění oděru. Obvykle je oděr vytvářen těkáním monomeru, změkčovadla nebo degradačního produktu. [SHASHOUA, 2008; WAENTIG, 2008; ZKOUŠENÍ STAVEBNÍCH HMOT, 2010]

**Tab. 2:** Přehled typů oděru a degradace různých typu plastu [SHASHOUA, 2008; PLASTICS MATERIALS, 2020]

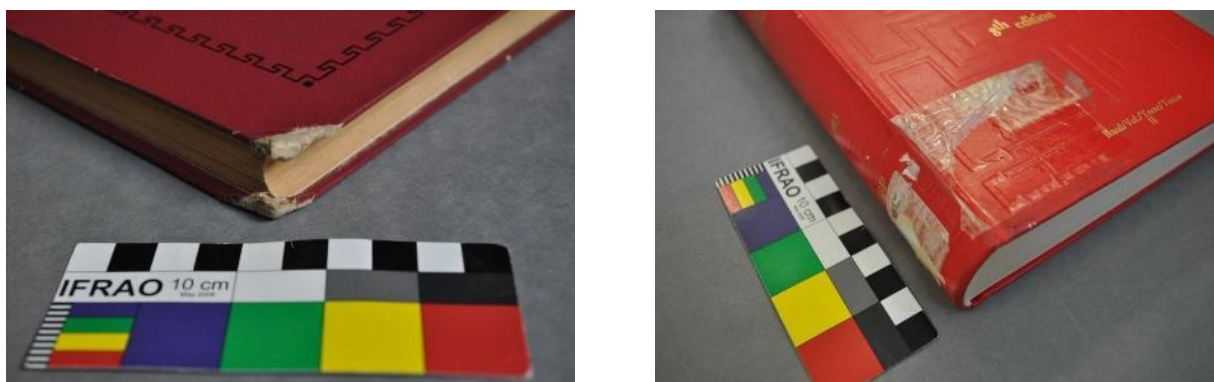
Typ plastu	Oděr	Oděr při zahřátí na 50 - 60 °C	Vzhled degradačního stavu
polymethylmetakrylát	žádný	sladký, ovocný	relativně stabilní, praskliny, škrábance
kasein formaldehyd	mléko	spálené mléko, vlasy	povrchové praskliny
acetát celulózy	ocet	ocet, hořící papír	zmenšuje se, praskliny, kyselé kapky, bílý výkvět na povrchu, deformace v důsledku migrace změkčovadla, při styku s kovy - koroze kovů
nitrát celulózy	kafr	kafr	vnitřní praskliny, sladká vůně, rozklad polymeru uvolňuje oxidy dusíku, což vytváří kyselý mokřý výkvět a nakonec až rozklad, při styku s kovy - koroze kovů
melaminformaldehydové pryskyřice		ryba	relativně stabilní, škrábance, skvrny, stává se matným
fenolformaldehydové pryskyřice (bakelit)	kyselina karbolová (carbolic acid)	antiseptické mýdlo	s plnidlem - relativně stabilní, avšak barva ztmavne, stává se matným, kapalný - relativně stabilní, zbarvení
Polyester		malinový džem, skořice, hořící guma	

Polyetylen	wosk	wosk, swíčky, parafín	žloutne, tuhne a křehne
Polypropylen		wosk, swíčky	relativně stabilní
polystyren		štiplavý zápach	praskliny a zabarvení, křehne
polyuretan		štiplavý zápach, jablko	změna barvy a následně rozpad
polyvinylchlorid neměkčený		chlor, štiplavý a aromatický zápach	žloutne, křehne a tmavne, migrace přísad na povrchu vytváří kvetoucí nebo lepkavý povrch
polyvinylchlorid měkčený	vůně nového auta	sladká, nová autosedačka	žloutne, křehne a tmavne, migrace maziv a změkčovadel na povrch plastů, vytváření výpotku – mastná tenká vrstva pokrytá i bílými výkvěty mastných kyselin
polyamid	žádný	žádný	změna barvy, zejména žloutnutí, rozpadá se
močovinoformaldehydové pryskyřice		formaldehyd, konzervační tekutina	mění barvu, praskliny, efekt pomerančové kůry na povrchu,
vulkanizovaná guma	síra		často vybledne do šedavě nazelenalého hnědého odstínu
silikon		žádný	relativně stabilní

### 2.1.3. Charakteristické poškození

Často nacházeným syntetickým polymerem využívaným v knižní vazbě je polyvinylchlorid (PVC), v měkčené i měkčené formě. PVC je používáno jako samonosný materiál (deska, silná fólie) nebo nánosované na substrát. Vzhledem i projevy degradace se tento materiál výrazně odlišuje od jiných plastů a lze jej poměrně snadno identifikovat i bez přístrojového vybavení. Charakteristický jev pro měkčené PVC je migrace maziv či změkčovadel na povrch plastu a vytváření tzv. výpotku. Výpotek má charakter mastné tenké vrstvy, často pokryté i bílými výkvěty mastných kyselin. Přítomnost výpotku se projevuje nejen zvýšenou přilnavostí nečistot k povrchu a mastný omak materiálu, ale také pronikáním látek do materiálů, se kterými je PVC v kontaktu, jako jsou štítky, předsádkové listy a materiály přilehlých knih na regálu. Na savém materiálu, jako je papír, se průnik látek z PVC projevuje promaštěním, v případě přítomnosti lepidel i naměkčení lepidel a porušení lepeného spoje. Reakce jsou zaznamenatelné také na materiálech přilehlých knih, které jsou s PVC v přímém kontaktu. Výpotek z PVC reaguje s lakovanými povrchy potahových materiálů či lakovaných obálek brožovaných vazeb, kdy dochází k změkčení laku a pevnému přilnutí k PVC. U laminovaných potahových papírů dochází k barevným změnám a poškození laminace. [VÁVROVÁ, 2013].

Na rozdíl od PVC vazeb, na vazbách s potahem z imitace usně nebyly zaznamenány změny povrchu způsobené chemickou reakcí. Převažuje mechanické poškození. Ve většině případů dochází k drobným ztrátám potahového materiálu v rozích knižních desek nebo k trhlinám v oblasti hřbetu knihy, způsobené pravděpodobně nevhodnou manipulací.



Obr. 7: Ukázky některých charakteristických poškození potahů ze syntetických usní

### 2.1.4. Omak a tvrdost

Tvrdost polymerů a omak závisí na povaze polymeru, přítomnosti a množství přidaných látek, popř. povrchové úpravě. Test se provádí jednoduchým způsobem, a to ohmatáním vzorku mezi prsty a následným vytvořením rýhy nehtem nebo tužkou při teplotě cca 20 °C. [SHASHOUA, 2008; WAENTIG, 2008; ZKOUŠENÍ STAVEBNÍCH HMOT, 2010]

Omakem lze vyhodnotit, jestli je povrch lepkavý, drsný, měkký, hladký. Jednoduchým vrypovým testem lze dělit polymery na:

- měkké s voskovitým charakterem (PE, PP, PTFE), nebo s kaučukovitým charakterem (pryže, některé měkčené termoplasty)

- tvrdé (nelze vytvořit rýhu nehtem)

Obecně je tvrdost definována jako odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa. Do značné míry charakterizuje poddajnost materiálu vůči působení tlaku na relativně malé ploše a odolnost vůči vnikání předmětů. Důležitou vlastností je taktéž modul pružnosti (tuhost materiálu) a elasticita (vratná deformace).

Na základě těchto vlastností můžeme rozdělit polymerní materiály na [ZKOUŠENÍ STAVEBNÍCH HMOT A VÝROBKU, 2010; VÁVROVÁ et al., 2018; PLASTICS MATERIALS, 2020]:

- materiály s malou tvrdostí, vysokou elasticitou a nízkým modulem pružnosti: **elastomery a měkčené termosety**
- materiály s vyšší tvrdostí než elastomery a měkčené termosety, žádná elasticita: **polymery s nízkým modulem**
- materiály s vysokou tvrdostí, bez elasticity a vyšším až vysokým modulem pružnosti: **zejména konstrukční materiály**

Postup zkoušky: Zkouška je založena na tom, zda na povrchu materiálu nejlépe s hladkou plochou zůstane stopa po vpichu jehlou nebo se zacelí:

- otvor se nezacelí/ nelze provést vpich: tvrdý materiál (PMMA, kasein, CN, fenolformaldehydové pryskyřice, PS, melaminoformaldehydové pryskyřice a močovinoformaldehydové pryskyřice aj.)
- otvor se nezacelí/lze provést vpich: pružný materiál (CA, PE, PP, PA aj.)
- otvor se zacelí/ lze provést vpich: elastický materiál (pryž, silikon, měkčené PVC aj.)

## 2.2. Fyzikální a tepelná identifikace

### 2.2.1. Hustota materiálu

Hustota jednotlivých polymerů se liší v závislosti na jeho struktuře a obsahu krystalické fáze. Vzorek polymeru bude v kapalině plavat, pokud jeho hustota bude nižší než její hustota. Naopak vzorek v kapalině klesne, pokud je jeho hustota vyšší, než hustota kapaliny. Identifikaci polymerů na základě zjišťování hustoty lze využít v knihovním fondu, avšak nejlépe při identifikaci například obalových materiálů, které se využívají pro uložení předmětů v depozitářích, kvůli odběru velkého množství vzorku. Po zkoušce na určení hustoty materiálu lze vzorek využít pro další zkoušky.

Postup zkoušky: jsou připraveny 3 roztoky o různé hustotě dle **tabulky 3** [RÉMILLARD, 2007]. Malý vzorek polymeru je postupně vkládán do jednotlivých roztoků a je sledováno jeho chování. K roztokům lze přidat kapku saponátu, který zamezí tvorbě vzduchových bublinek na povrchu vzorku, které by zkreslovaly výsledek testu. Dle **tabulky 4** je odhadnuta možná hustota vzorku a druh polymeru. (*Pozor, test není vhodný pro pěnové, lehčené nebo plněné materiály*). Výsledky jsou kombinovány s dalšími následujícími testy.

Hustotu lze také zjistit výpočtem ze známé hmotnosti vzorku a jeho rozměrů.

Postup zkoušky: Pro výpočet hustoty (rovnice 1) je nutné znát objem předmětu (pro předměty typu kvádr nutno změřit šířku ( $\check{s}$ ), délku ( $d$ ) a tloušťku ( $t$ ) materiálu mikrometrem) a zjistit hmotnost materiálu ( $m$ ) na digitálních vahách s přesností na dvě desetinná místa. [VÁVROVÁ et al., 2018]:

$$\text{hustota (g/cm}^3\text{)} = \frac{m \text{ (g)}}{\check{s} \text{ (cm)} \cdot d \text{ (cm)} \cdot t \text{ (cm)}} \quad \text{rovnice 1}$$

**Tab. 3:** Hustota nasycených vodných roztoků [RÉMILLARD, 2007]

Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Roztok	Koncentrace
1,0	voda	-
1,2	chlorid sodný	35,9 g/100 ml při 25 °C
1,45	chlorid vápenatý bezvodý	74,5 g/100 ml při 20 °C
1,89	chlorid zinečnatý	432 g/100 ml při 25 °C

**Tab. 4:** Přibližná hustota polymerů [RÉMILLARD, 2007] [VÁVROVÁ et al., 2018]

Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Materiál
0,85-0,92	Polypropylen
0,89-0,93	nízkohustotní polyetylen (LDPE)
0,94-0,98	vysokohustotní polyetylen (HDPE)
1,01-1,05	polyamid 12, polyamid 11
1,04-1,06	akrylonitril-butadien-styren (ABS)

1,04-1,08	Polystyren
1,07-1,16	polyamid 610, polyamid 6, polyamid 66
<hr/>	
1,15-1,25	acetobutyrát celulózy
1,16-1,20	Polyvinylacetát
1,17-1,22	polymethylmetakrylát
1,19-1,35	měkčený polyvinylchlorid
1,20-1,24	polykarbonát
1,20-1,26	Polyuretany
1,26-1,28	fenolformaldehydové pryskyřice
1,25-1,35	acetát celulózy
1,34-1,40	nitrát celulózy (celuloid)
1,38-1,41	Polyetylentereftalát
1,38-1,41	neměkčený polyvinylchlorid
<hr/>	
1,47-1,52	melaminoformaldehydové, močovinoformaldehydové pryskyřice
1,50-2,30	plněné pryskyřice
<hr/>	

## 2.2.2. Zkouška v plameni

Při vložení polymerního vzorku do otevřeného plamene dochází k jeho oxidaci, jejíž průběh je určen chemickou strukturou polymerních molekul. Uvolňuje-li se při této reakci dostatečné množství energie, polymer hoří samovolně i po vyjmutí z plamene. Pokud je oxidační proces jen slabě exotermní, klesá teplota vzorku po vyjmutí z plamene a hořící vzorek uhasíná, až zhasne. Zkouška hořlavosti vyžaduje odebrání části vzorku, nejlépe ve formě proužku [BROŽEK, 2018].

Postup zkoušky: Při zkoušce je vzorek polymeru uchycený v pinzetě vložen do okraje nesvítivého plamene kahanu a pozoruje se:

- a) jak snadno se vzorek zapaluje, zda hoří i po odstranění z plamene, zhasíná-li po vyjmutí, je-li samozhášivý nebo zda nehoří vůbec,
- b) zbarvení okraje i jádra plamene,
- c) zápach dýmu po uhašení plamene s přihlédnutím k tomu, že dýmy mohou být toxické,
- d) vzhled zbytku vzorku či chování taveniny [Brožek a kol., 2016].

Přehled chování polymerů v plameni je v **tabulce 5**.

**Tab. 5:** Chování polymerů v plameni [Brožek a kol., 2016; Braun, 1982]

Stupeň hořlavosti	Barva a charakter plamene	Zápach dýmu	Pravděpodobný materiál
vzorek je obtížné zapálit a uhasíná po vyjmutí z plamene	svítivý, (čadivý)	fenol, formaldehyd	fenolformaldehydové pryskyřice
	jasně žlutý	amoniak, aminy, formaldehyd	melaminoformaldehydové, močovinoformaldehydové pryskyřice
	žlutý, (zelený okraj)	chlorovodík	polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid

vzorek hoří v plameni,	žlutěoranžový	spálená rohovina	polyamidy
hoří nebo pomalu uhasíná mimo plamen	žlutěoranžový, čadivý	nasládlý, aromatický	polyetylentereftalát
	žlutěoranžový nebo žlutý, modrý střed, (mírně čadivý)	štiplavý	polyuretany
	žlutý, modrý střed	tavící se parafín, hořící odkapává	polyetylen, polypropylen
vzorek se snadno zapaluje a hoří i po vyjmutí z plamene	svítivý, čadivý	nasládlý	polystyren, akrylonitril-butadien-styren (ABS) kopolymer
	sytě žlutý, nepatrně čadivý	kyselina octová	polyvinylacetát
	svítivý, modrý střed	nasládlý	polymethylmetakrylát
	žlutý, jiskřivý	kyselina octová, žluklé máslo	acetát celulózy, acetobutykrát celulózy
	svítivý, prudké vzplanutí	oxidy dusíku	nitrát celulózy

### 2.2.3. Pyrolýzní zkouška

Vlivem vysoké teploty polymery pyrolyzují. Degradací makromolekul vznikají fragmenty, jejichž délka a struktura závisí na teplotě degradace a na typu přítomných chemických vazeb. Zvláštním případem termického odbourávání polymerů je depolymerace, tj. postupné odštěpování molekul monomeru od konců řetězců. K depolymeraci v průběhu pyrolýzy dochází u polymethylmetakrylátu, částečně u polystyrenu a polymléčné kyseliny [BROŽEK, 2018].



Postup zkoušky: Zkouška se provádí tak, že se do zkumavky vloží vzorek a opatrně se zahřívá malým plamenem. K ústí zkumavky se přiloží navlhčený pH papírek a pozoruje se pH plynných produktů pyrolýzy a chování vzorku při postupném zvyšování teploty až do jeho zuhelnatění nebo zmizení (tabulka 6). Depolymerace polymerů se projeví kondenzací kapiček monomeru na chladných stěnách zkumavky. (*Pozor, nitrát celulózy při zahřívání ve zkumavce vzplane*) [BROŽEK A KOL., 2016].

**Tab. 6:** pH reakce plynných produktů pyrolýzy [Brožek a kol., 2016; Braun, 1982]

<b>Kyselá</b>	<b>Neutrální</b>	<b>Zásaditá</b>
polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid <sup>1</sup>	polyetylentereftalát <sup>2</sup>	polyamidy <sup>4</sup>
polyvinylacetát	polyuretany <sup>3</sup>	fenolformaldehydové pryskyřice
acetát a acetobutyrát celulózy	polyetylen, polypropylen	melamino- a močovino- formaldehydové pryskyřice
polyetylentereftalát <sup>2</sup>	polystyren	ABS kopolymery
	polymetakryláty <sup>5</sup>	polyuretany <sup>3</sup>

Vzorky vykazují <sup>1</sup> – silně kyselou reakci; <sup>2</sup> – slabě kyselou až neutrální reakci; <sup>3</sup> – neutrální až slabě zásaditou reakci; <sup>4</sup> – silně zásaditou reakci. <sup>5</sup> Vzorek depolymeruje, na chladných stěnách zkumavky kondenzuje kapalina.

### 2.2.3.1. *Beilsteinova zkouška*

Jedná se o pyrolýzní test, který se používá k detekci chloru ve vinylech (PVC a PVDC), chlorovaných kaučuků a adheziv na bázi chloroprenového kaučuku. Obecně lze tento test použít k identifikaci termoplastů, které se taví, když se dotknou horkého měděného drátu, zatímco termosety ne.

Postup zkoušky: Měděný drát musí být zcela čistý, bez kontaminace a pro každou zkoušku by se měl použít čerstvý kousek drátu. Čistý měděný drát asi 30-40 cm dlouhý, s korkovým nebo jiným tepelně izolačním materiálem na jednom konci (jako rukojeť), se vyžihá v plameni Bunsenova hořáku nebo propanového hořáku, aby se očistil od zbytkových nečistot. Zahřívá se, dokud není plamen bezbarvý nebo lehce modrý. Drát se přerušovaně omyje vodou a zředěnou kyselinou dusičnou (10 %), aby se odstranily materiály, které způsobují nežádoucí zbarvení. Jakmile je čistý, drátu se nelze dotýkat prsty nebo jinými předměty než testovaným materiálem. Pokud je plamen bezbarvý, může zkouška pokračovat. Drátem se lehce odebere vzorek z povrchu analyzovaného plastu a vrátí se do plamene. Pozitivní reakce nastane tehdy, když plamen zezelená [CCI Notes, 1993; RÉMILLARD, 2007; MAY AND JONES, 2006, BROŽEK, 2016].

### 2.2.3.2. *Dimethylaminobenzaldehydový test*

Jedná se o test používaný k detekci polyamidů (nylon), polykarbonátů a pomocí kyseliny octové – polyuretany. Tento výsledek se získá metodou pyrolýzy.

Postup zkoušky: Jeden konec Pasteurovy pipety je zataven a je do ní vložen malý kousek zkoumaného vzorku. Na vatovou tyčinku jsou kápnuty dvě kapky 14% (hm./obj.) roztoku p-dimethylaminobenzaldehydu v metanolu a poté dvě kapky koncentrované kyseliny chlorovodíkové nebo octové (pro polyuretany). Tyčinka je vložena do pipety, která je následně uzavřena pomocí plastelíny. Vzorek je v takto připravené pipetě zahříván v plameni. Pokud se vatová tyčinka zbarví do modra nebo červeno-fialova, jedná se o polyamid nebo polykarbonát. Tyto dva polymery jsou velmi odlišné a nelze je zaměnit. Tento test je tedy velmi užitečný pro rozlišení polystyrenu nebo polymethakrylátů od polykarbonátu a polyesterů od polyamidů. Pokud se test provádí s kyselinou octovou, lze tento test použít také k identifikaci polyuretanů, kde žlutá barva vatové tyčinky značí pozitivní test [RÉMILLARD, 2007].

### 2.2.3.3. *Důkaz formaldehydu*

Formaldehyd je složkou fenolformaldehydových, melamino- a močovinoformaldehydových pryskyřic, kde se aldehyd uvolní kyselým štěpením pryskyřice.

Postup zkoušky: Přibližně 0,5 g vzorku polymeru a 2 ml 80 % kyseliny sírové je zahříváno ve zkumavce 10 min na 60 °C (vodní lázeň) s několika rozetřenými krystalky disodné soli chromotropové kyseliny (1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová kyselina). Intenzivní fialové zbarvení směsi indikuje přítomnost formaldehydu (pro srovnání proved'te slepý pokus) [BROŽEK A KOL., 2016].

Alternativně lze test na formaldehyd provést pomocí sady pro stanovení formaldehydu. Nejprve je zataven jeden konec Pasteurovy pipety a vložen do ní malý kousek vzorku. Poté je kápnut roztok triazolu na testovací proužek (ze sady Test pro stanovení formaldehydu, Merck, kat. č. 110036 – Metoda: analytické testovací proužky 10 - 20 - 40 - 60 - 100 mg/l HCHO MQuant®). Testovací proužek je vložen do pipety a přichycen u ústí pipety pomocí plastelíny. Vzorek je zahříván v plameni kahanu. Pokud je ve vzorku přítomen formaldehyd, testovací proužek se během přibližně deseti minut změní na fialový. Růžová barva neznámá pozitivní test na přítomnost formaldehydu [RÉMILLARD, 2007].

#### 2.2.4. Termické vlastnosti

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) a u semikrystalických polymerů i teplota tání ( $T_m$ ) patří mezi základní charakteristiky polymerního materiálu. Teplota skelného přechodu je teplota, pod níž je amorfní polymer sklovitý (tvrdý a tuhý) a nad ní kaučukovitý (měkký, ohebný a vratně deformovatelný). Teplotně závislé chování polymerů lze vysvětlit tepelným pohybem makromolekul či jejich segmentů. Pod  $T_g$  jsou oba dva pohyby „zamrzlé“ a dochází pouze k vibracím jednotlivých atomů kolem svých rovnovážných poloh. Těmito vibracemi je vymezen tzv. volný objem. Se stoupající teplotou vzrůstá amplituda vibrací, čímž vzrůstá i volný objem. V momentě, kdy je volný objem natolik velký, že umožní pohyb segmentů makromolekul, tak polymer dosáhl své  $T_g$ . Je nutné poznamenat, že přechod ze stavu sklovitého do stavu kaučukovitého není spojen s fázovou přeměnou. Struktura polymeru má značný vliv na hodnotu  $T_g$ . Přítomnost objemných substituentů v polymerním řetězci, stejně jako přítomnost polárních skupin (které způsobují mezimolekulární interakce) má za následek posun  $T_g$  k vyšším hodnotám. Naopak přítomnost změkčovadel v polymeru posouvá  $T_g$  k nižším hodnotám. Stárnutím měkčených vzorků polymerů dochází ke ztrátě změkčovadla, vzorky zmenšují své rozměry, stávají se křehčími a jejich  $T_g$  se zvyšuje [PROKOPOVÁ, 2004].

V semikrystalických polymerech se vedle sebe nachází fáze amorfní i krystalická, čemuž také odpovídají možnosti tepelného pohybu makromolekul. Teplotu, při které dojde k roztavení krystalické fáze, a tedy k fázové přeměně na kapalnou (viskózní) taveninu, označujeme jako  $T_m$ . Hodnota  $T_m$  se podobně jako u  $T_g$  zvyšuje s rostoucí tuhostí a neohebností makromolekul a rostoucí silou mezimolekulárních interakcí. Tání je endotermní proces, jehož míru určuje entalpie tání. Při ochlazení taveniny zaujímají segmenty makromolekul místa v krystalické mřížce, čímž dojde ke krystalizaci z taveniny – tuto teplotu definujeme jako teplotu krystalizace. Kromě  $T_m$  mají semikrystalické polymery i  $T_g$ , týkající se amorfních oblastí. Pohyblivost segmentů v teplotním intervalu mezi  $T_g$  a  $T_m$  může být, v závislosti na obsahu krystalické fáze, více či méně omezoována, protože krystalické oblasti působí jako „ztužení“ amorfní fáze [PROKOPOVÁ, 2004].

Uvedené teploty lze odhadnout na základě chování (ohýbání, zprůsvitnění) vzorku polymeru přiloženého na plochu či vloženého do lázně o určité teplotě. K orientačnímu stanovení teploty tání lze využít mikrovýhřevný stolek s mikroskopem (Boetius). K přesnému stanovení teploty tání a skelného přechodu je vhodná diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Rozsah teplot měření je nutné volit uvážene, měření by nemělo probíhat při teplotách, kdy dochází k rozkladu vzorku a vzniku korozivních plynů. Pro stanovení  $T_g$  u amorfního polymeru se provádí měření v intervalu 30 °C pod

a až 30 °C nad očekávanou  $T_g$ . Při stanovení  $T_m$  se vzorek ohřívá do teploty 30 °C nad předpokládanou  $T_m$  [BROŽEK a kol., 2016]. V **tabulce 7** jsou uvedeny  $T_g$  a  $T_m$  pro vybrané polymery.

**Tab. 7:** Teploty skelných přechodů ( $T_g$ ) a teplot tání ( $T_m$ ) vybraných polymerů [BROŽEK a kol., 2016; BROŽEK, 2018; POLYMER DATA HANDBOOK, 1999]

Polymer	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
Polyvinylacetát	29	-
nitrát celulózy	53–56	-
polyvinylchlorid neměkčený	80*	-
polystyren; ABS kopolymery	100; 110–125	-
Polymetylmetakrylát	105	-
polyetylen LDPE; HDPE	(-133) – (-100); (-133) – (-123)	98–115; 130–137
polyuretanové elastomery	(-73) – (-23)	85–232
acetát celulózy	-30–200**	235–307
Polypropylen	-20	160–175
Polyvinylidenchlorid	-18	195–235
Polyuretany	-2–90	123–225
polyamid 6; polyamid 66	30–50	210–220; 255–265
Polyetylentereftalát	65–70	245–265

\* Přítomnost změkčovadel v polymeru posouvá  $T_g$  k nižším hodnotám.

\*\* V literatuře jsou rozdílné údaje.

## 2.3. Chemická identifikace

### 2.3.1. Kapkové mikrochemické zkoušky pro identifikace polymerů

- Molisch test
- Difenylaminová zkouška

#### 2.3.1.1. *Molisch test*

Tento test se používá k identifikaci esterů celulózy (acetátu nebo dusičnanu celulózy), éterů celulózy (metylcelulóza nebo etylcelulóza) a další regenerované celulózy (viskóza). Identifikuje také celulózu v předmětech jako je papír, dřevo, bavlna a len.

Postup zkoušky: Matná část podložního sklíčka se jemně otře o vzorek (takto se částice materiálu z předmětu zachytí v reliéfu sklíčka). Přidá se kapka 2% (hm./obj.) roztoku 1-naftolu v etanolu. Po odpaření etanolu se vedle vzorku umístí kapka koncentrované kyseliny sírové a nechá se proniknout směrem ke vzorku a přes kapku naftolu. Pozoruje se změna barvy v intervalu 15 minut.

Protože celulóza (nebo její deriváty) se kyselinou hydrolyzuje (štěpí) na glukózu, vzorek obvykle mění řadou barev (od žluté po hnědou až po červenou, a nakonec až po fialovou). Pozitivní reakce ukazuje červenou nebo po 10-15 minutách se objeví tmavě fialová barva pro acetát celulózy. Žlutá až zelená barva označuje přítomnost dusičnanu celulózy – nitrát celulózy [ODEGAARD et al., 2005; SHASHOUA, 2008]. *Pozor, materiály plněné dřevem mohou být falešně pozitivní.* Tento test není vhodný pro identifikaci fotografického materiálu [RÉMILLARD, 2007].

#### 2.3.1.2. *Difenylaminová zkouška*

Využívá se pro stanovení přítomnosti dusičnanů (v plastech, filmech, lepidlech, ale i v jakýchkoli objektech muzea), nebo dusičnanu celulózy. Difenylamin je velmi častým činidlem a v chemické literatuře existuje mnoho receptů. Obecně se však používá postup popsáný níže.

Postup zkoušky: Za stálého míchání se pomalu přidá 0,9 ml koncentrované kyseliny sírové do 1 ml destilované vody, (během tohoto ředění je generováno značné množství tepla) a po malých přírůstcích se přidá 0,05 g difenylaminu. Vzorek se otře o matnou část podložního sklíčka a pomocí kapátka se umístí na vzorek jedna kapka připraveného činidla. Pozoruje se změna barvy.

Kyselina sírová reaguje se vzorkem za uvolnění  $(\text{NO}_2)^+$  iontů, které následně dvoustupňově reagují s difenylaminem za vzniku difenylbenzidinové violeti. Pokud je přítomen dusičnan celulózy, vytvoří se tmavá modrá barva a rozprostře se v kapce činidla. Někdy se barva na první pohled jeví jako černá a pak se postupně stává tmavomodrou, kdy je barva zředěná kapkou kyseliny [RÉMILLARD, 2007; ODEGAARD, 2005; CCI NOTES, 1994].

### 2.3.2. Kvalitativní stanovení heteroatomů

Testy pro stanovení elementárního složení patří mezi nejdůležitější reakce v analýze polymerů. Pro důkaz dusíku, síry a halogenů se používá tavení vzorku s kovovým sodíkem (Lassaigneaova zkouška). Vznikající kyanid, sulfid, thiokyanid nebo halogenid alkalického kovu se dokazuje ve filtrovaném výluhu reakční směsi vznikem sraženiny nebo barevné změny. [BROŽEK a kol. 2016]

Test se provádí tak, že do suché zkumavky se vloží plátek sodíku přibližně o velikosti čočky (cca 0,1 g) a k němu stejně velký vzorek suchého polymeru. Směs se zahřívá nad malým plamenem do roztavení sodíku. Po 30-60 s zahřívání se zkumavka rozbije ponořením do kádinky, obsahující 10–20 ml destilované vody, o její dno. Takto získaný roztok se přefiltruje a použije k dalším zkouškám v uvedeném pořadí [BROŽEK a kol. 2016]. Test vyžaduje zkušenosti s prací v chemické laboratoři, zejména s alkalickými kovy.

#### 2.3.2.1. Kvalitativní stanovení dusíku

K 1–2 ml filtrátu se přidá na špičce kopisti síran železnatý ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a obsah zkumavky se rychle přivede k varu. Potom se roztok ochladí a přidá několik kapek 2 % roztoku chloridu železitého ve vodě a okyselí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (zřed'. 1:1). Sraženina Berlínské modře svědčí o přítomnosti dusíku ve vzorku. Přítomnost malého množství dusíku je indikována světle zeleným zbarvením roztoku (sraženina se objeví až po několika hodinách stání). Zůstane-li roztok žlutý, není dusík přítomen ve zkoumaném vzorku. [BROŽEK a kol. 2016]

#### 2.3.2.2. Kvalitativní stanovení halogenů

Filtrát (1-2 ml) se okyselí zředěnou kyselinou dusičnou (zřed'. 1:3) a přidá několik kapek 2 % roztoku dusičnanu stříbrného ve vodě. Bílá vločkovitá sraženina, která se rozpustí v přebytku amoniaku, indikuje přítomnost chloru. [BROŽEK a kol. 2016]

Pro velmi rychlý důkaz halogenů v polymeru se často používá **Beilsteinovy zkoušky** (viz kapitola 2.2.3.1.).

### 2.3.3. Rozpustnost polymerů

Rozpouštění polymerů je spíše doplňkovým testem. Na základě jeho výsledku nelze vždy jednoznačně přiřadit neznámý vzorek do užší skupiny polymerů. Rozpustnost polymerů závisí hlavně na chemické struktuře, ale je také významně ovlivněna molární hmotností, síťovou hustotou a obsahem krystalické fáze. V porovnání s lineárními polymery se větvené polymery stejné chemické struktury rozpouštějí obtížněji, zesíťované se nerozpouštějí vůbec, v některých případech však mohou bobtnat [BROŽEK, 2018].

Test se provádí převrstvením malého kousku vzorku polymeru vrstvou rozpouštědla ve zkumavce či lékovce. Na rozdíl od rozpouštění nízkomolekulárních látek je rozpouštění polymeru pomalé. Známkou rozpustnosti je zaoblování a zprůsviřňování okrajů vzorku nebo pomalé bobtnání (zvětšování objemu vzorku) v průběhu jedné hodiny. Rozpouštění lze urychlit opatrným zahřátím vzorku (pozor

na utajený var a vznícení par, používaná rozpouštědla jsou většinou hořlaviny) [BROŽEK a kol., 2016].

K testu lze využít i smotek vaty namotaný na dřívku či silnějším drátu nebo uchycený v pinzetě a smočený rozpouštědlem. Při tření vaty zvlhčené rozpouštědlem s povrchem vzorku je jeho poškozování či ulpívání vaty na povrchu známkou rozpouštění. Většina rozpouštědel jsou hořlaviny či agresivní látky, proto je potřeba dbát zvýšené opatrnosti [BROŽEK, 2018].

**Tabulka 8** orientačně uvádí rozpustnost polymerů v některých běžných rozpouštědlech.

**Tab. 8:** Rozpustnost polymerů ve vybraných rozpouštědlech\* [Brožek a kol., 2016; Braun, 1982]

Polymer	Rozpouští se	Nerozpouští se
(tri)acetát celulózy**	aceton, chloroform, dioxan	metanol, dietyleter
nitrát celulózy**	aceton, etylacetát	vyšší alkoholy, karboxyl. kys., alifat. a aromat. uhlovodíky
polyakryláty a polymethakryláty	chloroform, aceton, etylacetát	alifat. uhlovodíky, eter, alkoholy
polyamidy	mravenčí kys., kyselina sírová, <i>m</i> -kresol, DMF	alkoholy, uhlovodíky, estery, dietyleter
polyetylen, polypropylen	nad 100°C: xylen, trichlorbenzen, dekalin	alkoholy, estery, etery
polyetylentereftalát	<i>m</i> -kresol, <i>o</i> -chlorfenol, trichloroctová kys.	metanol, aceton, alifat. uhlovodíky
polystyren, ABS kopolymery	benzen, toluen, chloroform, THF, etylacetát, aceton	alkoholy, alifat. uhlovodíky
polyuretany***	DMF, NMP, THF, chloroform, aceton	eter, alkoholy, uhlovodíky
polyvinylacetát	benzen, chloroform, metanol, aceton	alifat. uhlovodíky

polyvinylchlorid,  
polyvinylidenchlorid

DMF, THF, cyklohexanon, NMP,  
dioxan

alkoholy, aceton, heptan

---

\* Zesíťované polymery nelze rozpustit, tj. fenol-, melamino- a močovino-formaldehydové pryskyřice.

\*\* Rozpustnost je závislá na stupni substituce.

\*\*\* Některé polyuretany jsou zesíťované a v rozpouštědlech pouze bobtnají.

DMF – *N,N*-dimethylformamid, NMP – *N*-methyl-2-pyrolidon, THF – tetrahydrofuran

## 2.4. Nedestruktivní identifikace - Spektroskopické metody

Spektroskopické metody vhodné pro identifikaci materiálu knižní vazby představují ve většině případů metody nedestruktivní a neinvazivní (bez odběru vzorků). Jedná se především o blízkou infračervenou spektroskopii (NIR), spektroskopii ve viditelném a ultrafialovém světle (UV-Vis), infračervenou spektroskopii s Furierovou transformací (FTIR) a Ramanovu spektroskopii, přičemž nejrozšířenější a nejpoužívanější metodou pro identifikaci plastů představuje FTIR spektroskopie.

Plasty jsou málokdy použity v čisté formě. V drtivé většině obsahují nejrůznější přísady, jako jsou plniva, pigmenty, barviva, změkčovadla, antidegradanty, atd. Pro kompletní popis složení plastové knižní vazby je prakticky nemožné si vystačit pouze s nedestruktivními a neinvazivními analytickými metodami. Nicméně, návod na postup zjištění kompletního složení plastů není předmětem této metodiky.



## 2.4.1. SurveNIR

Systém SurveNIR<sup>2</sup> byl vyvinut pro průzkum fyzického stavu papíru v rozsáhlých fondech archivů a knihoven. Na základě širších znalostí materiálové skladby těchto fondů, bylo využití přístroje rozšířeno také na syntetické materiály. Ty se sice vyskytují ve fondech v menší míře, ale rychlost jejich degradace, specifika projevů rozpadu plastů a jejich vliv na okolní materiály podpořily rozšíření funkcí systému SurveNIR právě tímto směrem. Na rozdíl od papíru, kde je hodnoceno široké spektrum vlastností (pH, složení, mechanické vlastnosti, aj.), v případě syntetických polymerů systém identifikuje skupinu, typ plastu, případně zda je měkčený nebo obsahuje retardanty hoření. Systémem lze identifikovat 45 typů polymerů. Současná pilotní databáze plastů obsahuje nové vzorky plastů od výrobců, bez povrchových úprav, lakování, barvení a bez poškození a degradace. Zkoumané vzorky sbírkových předmětů jsou však převážně poškozené užíváním nebo přirozeně stárnuté a degradované. Povrch plastů je obvykle v konečné fázi výroby zkoumaného předmětu upravován například lakováním a barvením. Polymer samotný bývá již ve výrobě plněn aditivou, upravující užité vlastnosti materiálu. Identifikace pomocí systému SurveNIR je v tomto případě pouze dílčí informace a měla by být doplněna dalším průzkumem. U materiálů, které nejsou zastoupeny v databázi (některé deriváty celulózy, kaučuk, většina syntetických pryskyřic, historické plasty aj..) může dojít k chybné identifikaci.

### 2.4.1.1. Princip systému SurveNIR

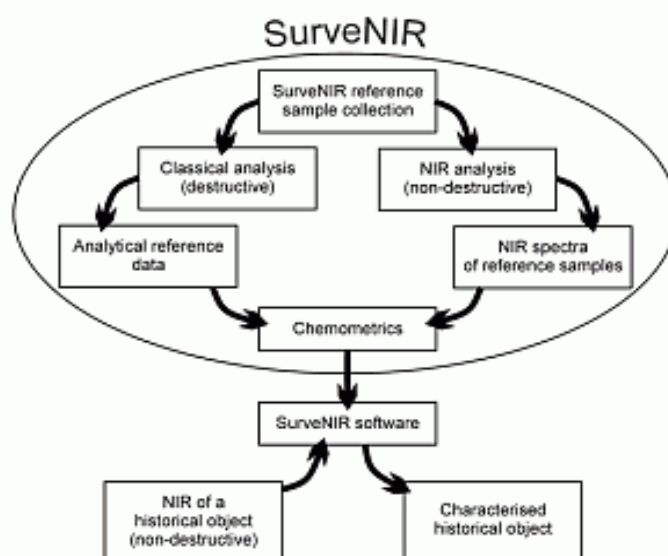
Měřicí systém SurveNIR byl vyvinut ve výzkumném projektu 6. Rámcového programu Evropské komise [SurveNIR on-line; Strlic, 2008]<sup>3</sup>. Systém využívá spektrometrii v blízké infračervené oblasti (NIR), v oblasti vlnových délek 780 - 2500 nm (vlnočty 9100 - 4000 cm<sup>-1</sup>). Získaná NIR spektra vzorků se třídí a klasifikují s využitím chemometrických metod a knihoven spekter známých vzorků. Absorpce záření v NIR oblasti je obvykle způsobena energetickými přechody mezi vibračními hladinami molekul, a to přechody kombinačními (současná excitace několika vibračních módů — energie příslušného přechodu pak odpovídá součtu energií fundamentálních přechodů příslušných vibračních módů) a svrchní tóny (overtony odpovídají excitaci daného vibračního módu do vyšší excitované hladiny). [MATĚJKA]. Absorpční pásy v NIR se vztahují k vibračním hladinám a svrchním tónům chemických skupin CH, OH, a NH u nichž je nejvyšší intenzita valenčních vibrací. Když dopadající infračervené světlo ozařuje vzorek, paprsek může být materiálem odražen, absorbován, projde jím nebo se rozptýlí. Spektra v systému SurveNIR jsou získávána pomocí odrazového (difuzního reflexního měření), kdy není potřeba odebírat vzorek.

<sup>2</sup> Lze zakoupit u firmy Lichtblau e.K., kontakt: Dr. Dirk Andreas Lichtblau, phone +49 (0)351 65615901, mobil +49 (0)172 7125072, email: [mail@lichtblau-germany.com](mailto:mail@lichtblau-germany.com), web [www.lichtblau-germany.com](http://www.lichtblau-germany.com). Cena zařízení je na vyžádání a je aktualizována podle funkcí, které si zákazník vyžádá a podle rozsáhlosti databází standardů a aplikací.

<sup>3</sup> Koordinátorem výzkumného 6. Rámcového programu Evropské komise projektu byla Chemická fakulta Lublaňské university ve Slovinsku, na vývoji a testování systému se podílely Centrum pro zachování knih (Zentrum für Bücherhaltung – ZBF) v Lipsku v Německu, Národní a univerzitní knihovna v Lublani, Národní archiv v Haagu v Holandsku, Britská knihovna v Londýně, Victoria a Albert muzeum v Londýně, Švédský národní archiv ve Stockholmu, Státní archiv v Dubrovniku v Chorvatsku a Národní muzeum Dánska v Kodani. Cílem projektu bylo vyvinout nedestruktivní metodu pro charakterizaci historického papíru založenou na NIR spektroskopii, dále vyvinout přenosný přístroj speciálně určený pro pracovníky v praxi a také vyvinout software, které umožní uživateli provést statistický průzkum sbírek. Všechny tyto úkoly se podařilo úspěšně splnit.

Pásky v oblasti NIR jsou široké, a i u čistých látek se často překrývají absorpční pásky jednotlivých složek, proto jsou v NIR využívány kalibrační modely s využitím pokročilých chemometrických algoritmů. Sady vzorků pro tyto kalibrační modely obsahují vždy více než 30 vzorků, které jsou dostatečně reprezentativní. To znamená, že musí pokrýt celou očekávanou či odhadnutelnou variabilitu charakteristik vzorků, které budou analyzovány.

Pro hodnocení a třídění spekter se v systému SurveNIR primárně využívá regresní chemometrická metoda „Partial Least Squares“ — PLS v případě identifikace plastů kombinovaná s metodou “Principal Component Analysis” - PCA. PCA je standardní technika pro vizualizaci a předběžné zpracování dat s velkým množstvím proměnných, pro jejichž úplné zobrazení je zapotřebí vícerozměrný prostor. Tato technika umožňuje snížit rozměrnost prostoru pro zobrazení souboru dat vybráním základních komponent, které vykazují mezi daty maximální rozptyl. Jednotlivé kroky analýzy PCA začínají standardizací dat (preprocessing), následuje výpočet kovarianční matice, nalezení vlastních čísel a vektorů kovarianční matice, vykreslení vlastních vektorů a hlavních komponent nad škálovanými daty. V PLS jsou porovnávána celá spektra (a ne absorpce při jednotlivých vlnových délkách) s měřenými vlastnostmi jako např. obsah retardantů hoření, oboje získané ze stejně velké sady vzorků. Tato metoda nepracuje s hodnotami absorbance v maximech vybraných pásů, ale vyhodnocují se širší spektrální úseky či celé spektrum. Cílem je získat vícedimenzionální spektrální informaci (reprezentovanou maticí hodnot absorbancí ve vybraných spektrálních úsecích pro sadu kalibračních vzorků) a složením vzorků (reprezentovaným maticí hodnot koncentrací skupiny sledovaných analytů v sadě kalibračních vzorků). Výběr vzorků do kalibračních sad i nastavení filtrů kalibračního modelu je pro využití na identifikaci materiálů ve fondech, které již nesou stopy používání a přirozeného stárnutí, naprosto klíčové. Výsledná informace o zařazení měřeného materiálu do skupiny a druhu syntetických polymerů je predikce. V počátcích práce s doplňkem systému SurveNIR pro identifikaci syntetických polymerů bylo z tohoto důvodu nutné opakovaně optimalizovat parametry chemometrické metody. Správná identifikace materiálu systémem SurveNIR je kriticky závislá také na druhu a počtu známých vzorků v knihovně spekter. V případě, kdy jsou hodnoceny vzorky odlišné od kalibrační sad, mohou být predikce chybné.



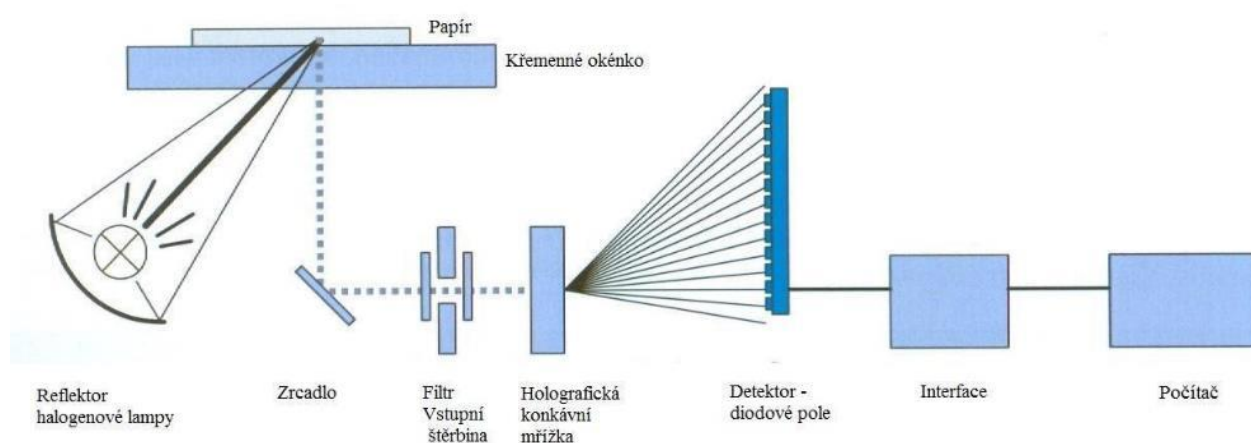
**Obr. 8:** Princip hodnocení analýzy, zdroj: [www.science4heritage.org/survenir/approach](http://www.science4heritage.org/survenir/approach)

### 2.4.1.2. Popis zařízení

Měřicí systém SurveNIR se skládá ze spektrometru, databáze spekter známých vzorků a počítačem s řídicím softwarem. Zařízení je mobilní, vybaveno laptopem, pro práci jak v laboratoři, tak přímo v místě uložení. Bezpečná vzdálenost mezi objektem a měřícím otvorem (3- 4 mm v průměru, rozlišení 2 mm) zajišťuje hladká podložní deska z plexiskla. Díky provedení měrné plochy se zapuštěným okénkem je tato metoda vhodná pro nedestruktivní analýzu exemplářů z fondu libovolné velikosti. Měřicí okénko je z kvalitního křemenného skla, které se standardně používá v NIR jako plně propustný optický materiál. Povrch zkoumaného materiálu není třeba upravovat. Většina plastů používaná ve fondech má povrch s výraznou odrazivostí, které pro měření není vhodná a snadno odrazí příliš silný signál přesahující možnosti detektoru. Proto je na místo plochého skla obvykle adjustován speciální nástavec pro měření v náklonu 45° se safírovým sklíčkem. Pouze pokud nejsou výsledky optimální, odražený signál je slabý, je vzorek měřen v horizontální poloze na plochem okénku.

Měrné okénko je vybaveno také kamerou přenášející živý obraz během měření. Ke každému změřenému spektru může být vytvořen obrazový záznam měřeného místa.

Systém využívá disperzní spektrofotometr obsahující polychromatický zdroj záření, monochromátor a detektor. Halogenová lampa a zrcadlo tvoří měřící hlavu přístroje, spektrograf je tvořen filtrem, holografickou konkávní mřížkou a senzorem. Měřící hlava a spektrograf jsou spolu pevně spojeny, optika je chráněná před vlhkostí a prachem. Disperzní systémy představují vhodný kompromis mezi velikostí zařízení (přenositelnost) a spektrální kvalitou. Zdrojem záření je halogenová žárovka, která pokrývá viditelnou oblast stejně jako rozsáhlou část infračervené oblasti. Vzorkem prochází bílé světlo, které je pak rozloženo na jednotlivé vlnové délky a dopadá na destičku s velkým množstvím detektorů – fotodiod. Na každou fotodiodu dopadá určitý poměrně úzký rozsah vlnových délek. Zařízení neobsahuje pohyblivé prvky, měří se celé spektrum najednou. Doba měření se zkracuje z několika minut na zlomky sekund a měření je přesnější. Průsvitné vzorky je potřeba měřit se zpětným reflektorem, který zároveň slouží i jako těžítka a zajištění proti posunu.



Obr. 9: Prvky zařízení

### 2.4.1.3. *Funkce softwaru*

Software umožňuje uživateli vyhodnocovat nejen jednotlivé exempláře, ale také stav celého fondu.

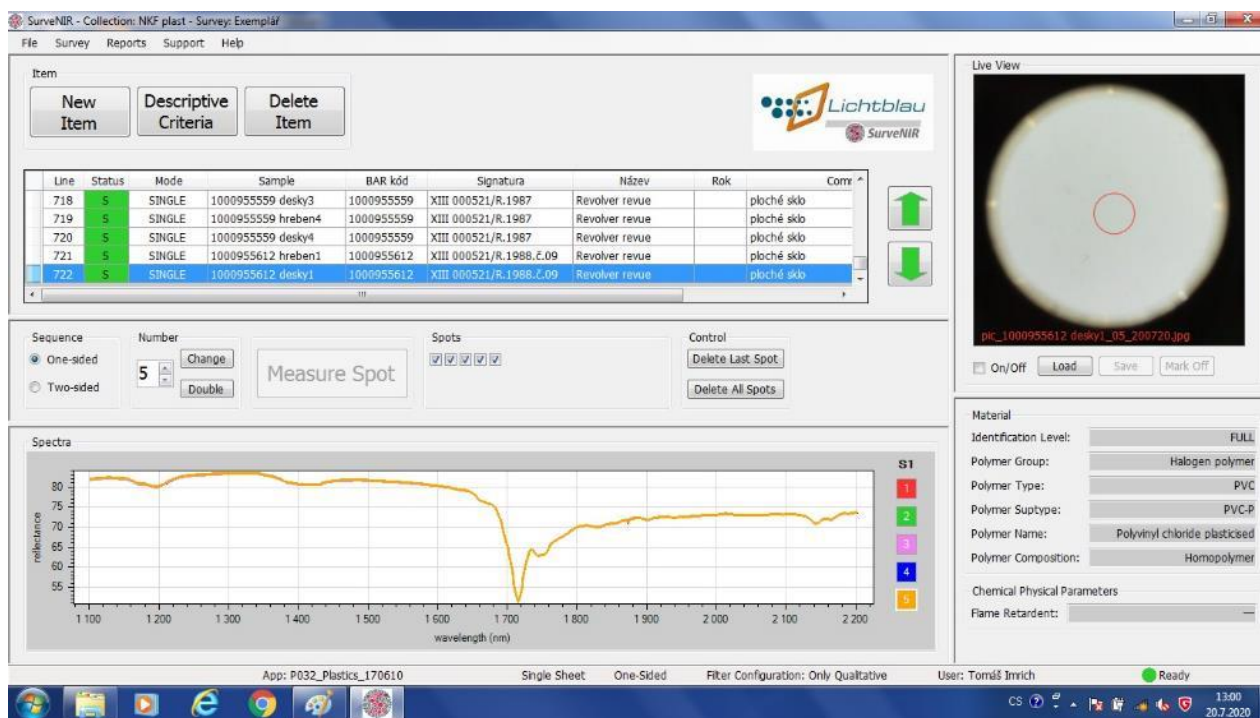
- Identifikace materiálu vybraného exempláře
- Celkový průzkum fondu
- Statistický průzkum fondu

Rozdíl mezi celkovým a statistickým průzkumem fondu spočívá v tom, že nejsou zkoumány všechny exempláře ve fondu, ale jen náhodně vybraný dílčí vzorek fondu a výsledky průzkumu dílčího vzorku se extrapolují na celý fond.

Kromě samotné funkce identifikace syntetických polymerů lze zařízení využít také pro statistické hodnocení fondu stanovením indexu kvality (index quality). Tedy určení, jaký materiál je pro vybraný fond ohrožující, který méně případně nemá žádný negativní vliv na dochování fondu. Pro každý měřený objekt lze při měření spekter současně zaznamenat i vybrané obecné údaje (např. technické provedení, barva, příznaky poškození apod.), zvolené podle potřeb průzkumu. Tyto vlastnosti mohou být rozděleny až do čtyř tříd (Critical, Poor, Fair, Good) a uživatel rozhoduje, která kritéria kategorizace jsou pro průzkum důležitější. Je možné definovat maximálně 50 popisných kritérií, V praxi je doporučováno pro průzkum vyššího počtu objektů použít cca 15 popisných kritérií. Vyhodnocování vyššího množství těchto kritérií prodlužuje dobu měření s přístrojem a tím i trvání celého průzkumu.

Pro správné vyhodnocení je doporučeno naměřit do průměru 5 spekter z homogenní oblasti (tj. bez tisku a lokálního znečištění), z nichž alespoň 3 musí být přístrojem přijato, to znamená, že se jejich odchylka pohybuje v mezích nastaveného filtru. V případě menšího množství kvalitních spekter se měření opakuje. Uživatel může nastavit i nižší počet spekter. Vyhodnocení spekter se provádí automaticky ze zadaných měření a naměřené hodnoty se zobrazí ihned po měření. V případě, že se některá spektra výrazně liší, přístroj je buďto nezahrne do vyhodnocení anebo navrhne opakování měření.

Po vyhodnocení spekter je vzorek popsán z hlediska svého složení a zařazení. Systém výsledky zařadí do těchto čtyř definovaných kategorií a na tomto základě pak vyhodnotí stav měřených syntetických prvků pro vybraný fond.



**Obr. 10:** Snímek obrazovky řídicího sw.

Během měření jsou NIR spektra automaticky vyhodnocována a na obrazovce jsou zobrazeny informace k identifikaci vzorku. Na základě těchto informací je možné definovat a vypočítat ukazatele, které mohou pomoci v rozhodování v následných zásazích, prioritách preventivní konzervace nebo o restaurátorském zásahu. V případě vytvoření uživatelského „Indexu přístupu“ je možné automaticky vypočítat procentuální část fondu, kde bude omezen přístup vzhledem k rizikovým prvkům nebo špatnému fyzickému stavu.

#### 2.4.1.4. Měření vzorků

Standardní měření na přístroji SurveNIR je prováděno průchodem záření přes křemenné sklíčko na položený materiál, který je umístěn kolmo na směr záření a zatížen/případně odstíněn pomocí zpětného reflektoru/závaží. Při identifikaci plastových materiálů je však preferováno využití speciálního podstavce se safírovým sklem pro měření nakloněných vzorků v úhlu 45°, kdy je dosahováno ve většině případů k optimálnímu odrazu signálu na detektor. V případě velmi lesklých materiálů lze pro optimální signál během měření mírně pohybovat vzorkem. Další doporučené polohování vzorku je zvětšit vzdálenost vzorku od detektoru vyšroubováním plochého krycího skla, kdy dojde k jeho oddálení. U vzorků s vyšší absorpcí záření bylo dosaženo optimálních výsledků úplným odstraněním krycího skla a měření s otevřeným měrným okénkem. V případě identifikace materiálů ve formě folie, je vzhledem malé tloušťce materiálu, a tedy průchodnosti doporučeno měřit více vrstev materiálu, například v překryvu nebo ohnutí. Transparentní materiály vždy vyžadují zpětný reflektor.

#### 2.4.1.5. Omezení

Identifikaci materiálu reflexní metodou značně ovlivňuje barevnost vzorku a vlastnosti povrchu, zejména u velmi tmavých neprůhledných vzorků je reflektance natolik nízká, že není možné druh

plastu určit či je plast identifikován chybně. Tmavé vzorky absorbují záření a odrazí záření k detektoru nedostatečné intenzity, hodnoty nižší než 10. Nízká odezva se vyskytuje také v případě materiálů s plastickým dezénem, který signál rozptýlí. Některé plasty mohou být obtížně identifikované vlivem jejich vlastností (lesk, struktura, síla materiálu, barva a příměsi).

Přístroj nepřesně odlišuje LD-PE a HD-PE U některých vzorků v závislosti na místě měření byl shodně stanoven LD-PE i HD-PE. Měření na nakloněné rovině přes sklíčko problémem neřeší, taktéž přehnutí vzorku a zesílení vrstvy materiálu. SurveNIR akceptuje pro stanovení HD/LD-PE spektra obou variant a určení závisí pravděpodobně na poměru LD/HD spekter. Obtížná identifikace je především u laminačních fólií, často aplikovaných na potištěné potahové papíry nebo kartony obálek měkkých vazeb. Naměřen je zpravidla papír pod fólií a samotná folie není určena. V některých případech systém chybně vyhodnotí materiál jako derivát celulózy, obvykle jako acetát celulózy. Oddálením laminovaného povrchu od detektoru byla v několika případech fólie správně identifikovaná, ale úspěšnost byla nízká. V případě identifikace styrenových kopolymerů je často identifikována pouze skupina, tedy jen přítomnost styrenové jednotky. Nejsou uspokojivě identifikována styren butadienu (SB), kdy u jednoho vzorku byly identifikovány varianty SB i PS (polystyren). Homopolymer PS je obvykle identifikován bez obtíží. Některé plasty nelze identifikovat vůbec, jako například polytetrafluoretylen (PTFE), který neobsahuje funkční skupiny s pásy v oblasti NIR.

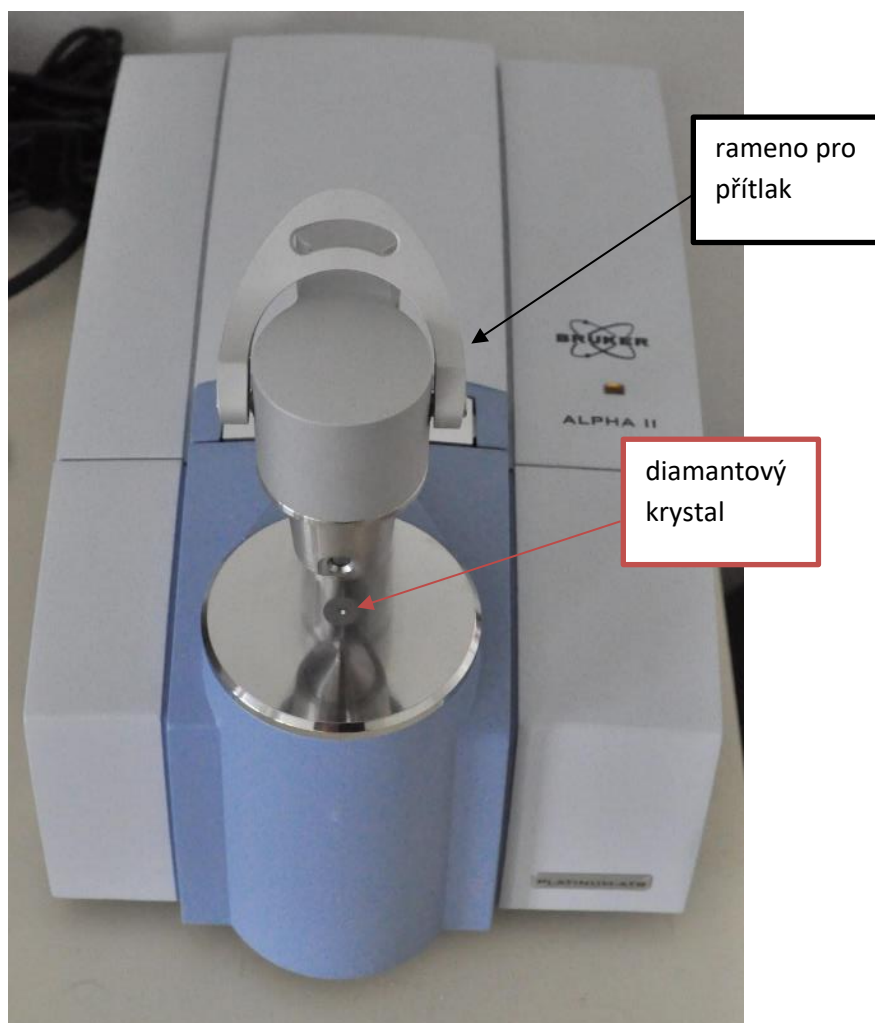
## 2.4.2. FTIR a Ramanova spektroskopie

### 2.4.2.1. *Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)*

Při označení metody jako FTIR se rozumí využití střední infračervené oblasti s vlnovou délkou záření v rozmezí 2,5-25  $\mu\text{m}$ , respektive s vlnočtem 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Obecně lze měření FTIR spekter provádět v transmisním nebo reflexním módu. Pro identifikaci polymeru v případě knižní vazby připadají v úvahu pouze reflexní techniky. Ve většině případů odpadá u reflexních technik nutnost úpravy vzorku vhodného k měření. Knižní vazbu lze tedy změřit přímo bez odebrání vzorku.

Mezi často užívané reflexní techniky patří spektroskopie zeslabeného úplného odrazu, známá pod zkratkou ATR, označovaná také jako vnitřní reflexe. Pro získání spektra při měření metodou ATR-FTIR je nutný co nejtěsnější kontakt s měřicím krystalem, kterým probíhá infračervený paprsek v módu úplného odrazu. V důsledku přítomnosti tzv. evanescentní vlny dokáže měřený vzorek předat probíhajícímu paprsku informaci o interakci s infračerveným zářením. Těsného kontaktu vzorku s krystalem je dosahováno přítlačným ramenem, které vytváří bodový tlak v místě měřicího krystalu.

Příklad uspořádání ATR-FTIR spektrometru s diamantovým krystalem je na Obr. 11.



**Obr. 11:** Příklad uspořádání měřicího prostoru ATR-FTIR modulu

Hloubka penetrace infračerveného záření při metodě ATR závisí především na vlnové délce záření a indexu lomu vzorku a krystalu. Hloubka penetrace se rovná tloušťce materiálu, ze které lze získat informaci o složení. Při měření dochází k plynulé změně vlnové délky, proto v oblastech vyšších vlnových délek (nižších vlnových délek) je hloubka penetrace větší a ATR spektrum intenzivnější, jak vyplývá z rovnice 2 pro výpočet hloubky penetrace  $d_p$ .

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2}} \quad \text{rovnice 2,}$$

kde  $\lambda$  značí vlnovou délku,  $n_1$  index lomu vzorku,  $n_2$  index lomu měřicího krystalu a  $\theta$  je úhel dopadajícího záření vzhledem k rovině krystalu.

Z rovnice 2 vyplývá, že volbou krystalu (indexu lomu) při měření technikou ATR lze docílit různé hloubky penetrace. U desek s tenkou plastovou laminací je cílem dosáhnout co nejnižší hloubky penetrace, aby spektrum nebylo zkresleno signálem z materiálu pod laminací. Ze spektra materiálů dostupných pro ATR krystaly vykazuje nejvyšší index lomu germanium (Ge). V porovnání s univerzálním a odolným diamantovým krystalem je hloubka penetrace u Ge krystalu zhruba 4x nižší,

což je výhodné pro identifikaci velmi tenkých vrstev. Nevýhodou Ge krystalu je nízká mechanická odolnost a křehkost.

Vzhledem k rostoucí hloubce penetrace se vzrůstající vlnovou délkou při měření technikou ATR dochází ke vzrůstu intenzity pásů v oblastech s nižším vlnočtem. Při porovnávání spekter změřených v jiném módu je vhodné provést úpravu spektra tzv. korekcí ATR, kterou obsahuje každý spektroskopický program určený pro práci s infračervenými spektry.

Pro měření knižních vazeb pomocí metody ATR-FTIR je vhodné umístit knihu na stolek s plynule nastavitelnou výškou, jak je vidět na Obr. 12, aby nedocházelo k mechanickému zatěžování vazby. Pro získání kvalitního spektra je v některých případech zapotřebí poměrně velký přítlak vytvořený přítlačným ramenem. V tomto případě je nutné dbát opatrnosti, aby nedošlo k poškození (promáčknutí, propíchnutí) povrchu v kontaktu s ramenem. Nebezpečí poškození lze omezit přiložením pevné destičky, přes kterou je tlak rozprostřen do větší plochy. Tato úprava ovšem může znamenat snížení intenzity signálu z důvodu menšího kontaktu povrchu s krystalem.



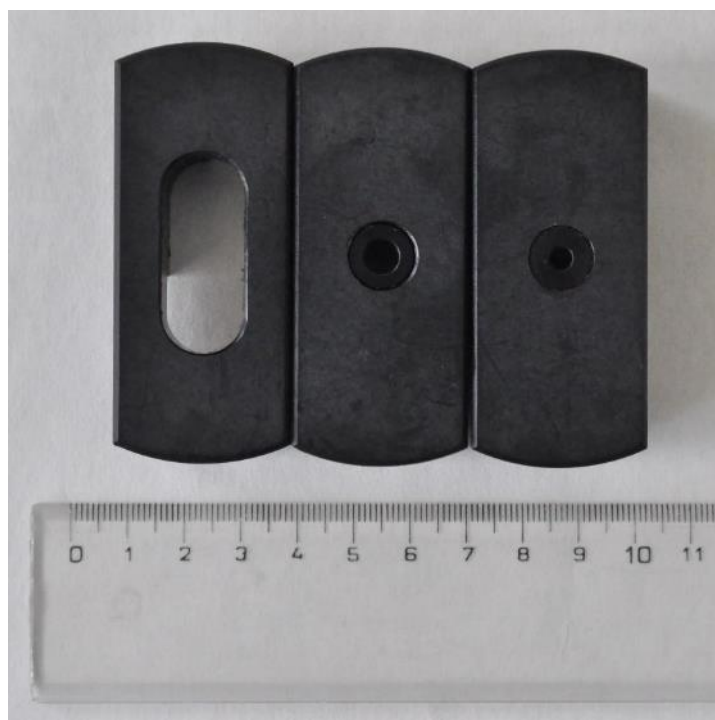
**Obr. 12:** Vhodná pozice knihy pro měření technikou ATR-FTIR

Pro vyloučení nebezpečí poškození knižní vazby při měření technikou ATR-FTIR lze využít reflexního módu v tzv. spekulárním nebo difúzním režimu [STUART, 2004]. Jde o přímé osvětlení povrchu IČ zářením a jeho odraz ovlivněný absorpcí záření povrchem. Parametry povrchu jako index lomu, drsnost, absorpce mají vliv na množství odraženého záření. Měřenou plochu lze většinou omezit výměnnými štěrbinami nebo integrovaným kolimátorem. Na Obr. 13 je příklad FTIR spektrometru s reflexním nástavcem. Na Obr. 14 jsou vyobrazeny výměnné nástavce s různou velikostí omezení ozářené plochy. Obr. 15 ukazuje experimentální uspořádání při analýze knižní vazby pomocí FTIR v reflexním módu.

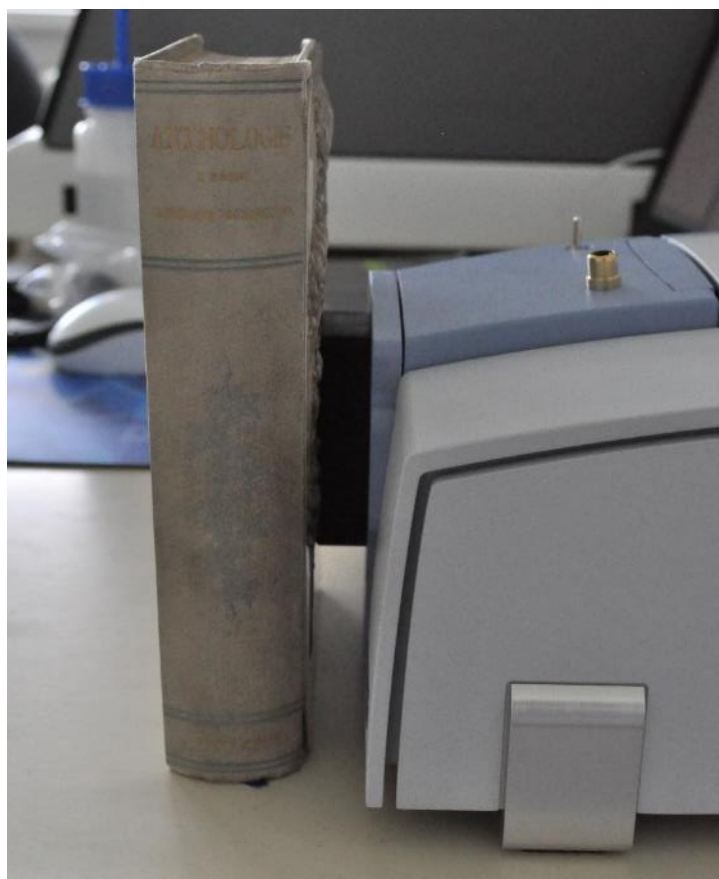




**Obr. 13:** FTIR spektrometr s předním reflexním nástavcem

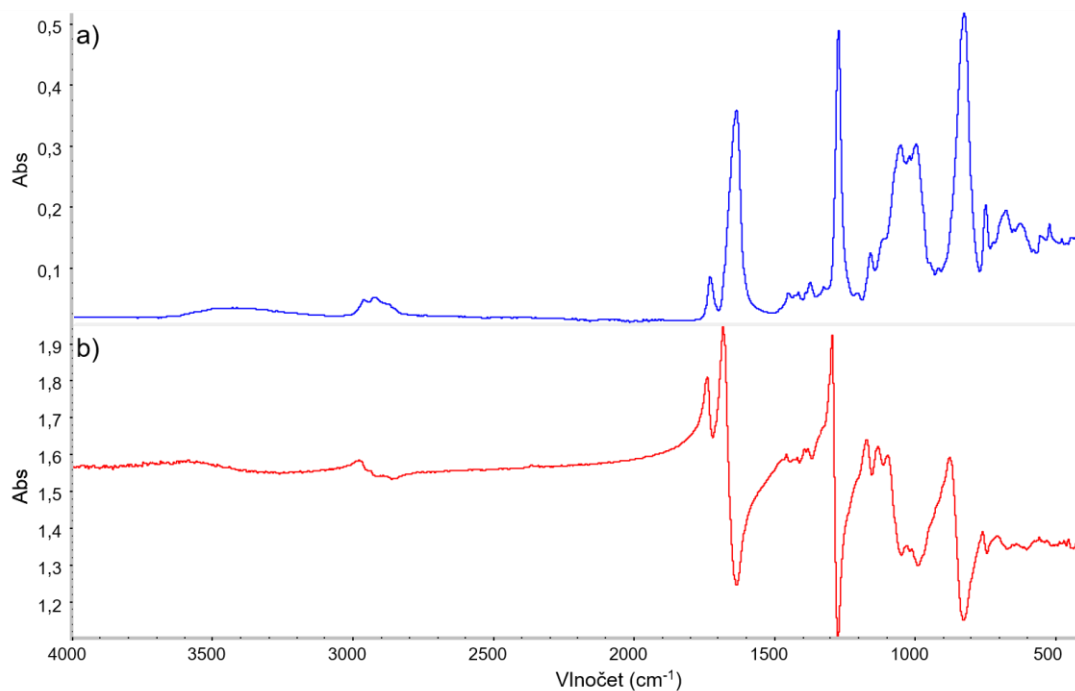


**Obr. 14:** Nástavce pro omezení analyzované plochy v reflexním módu

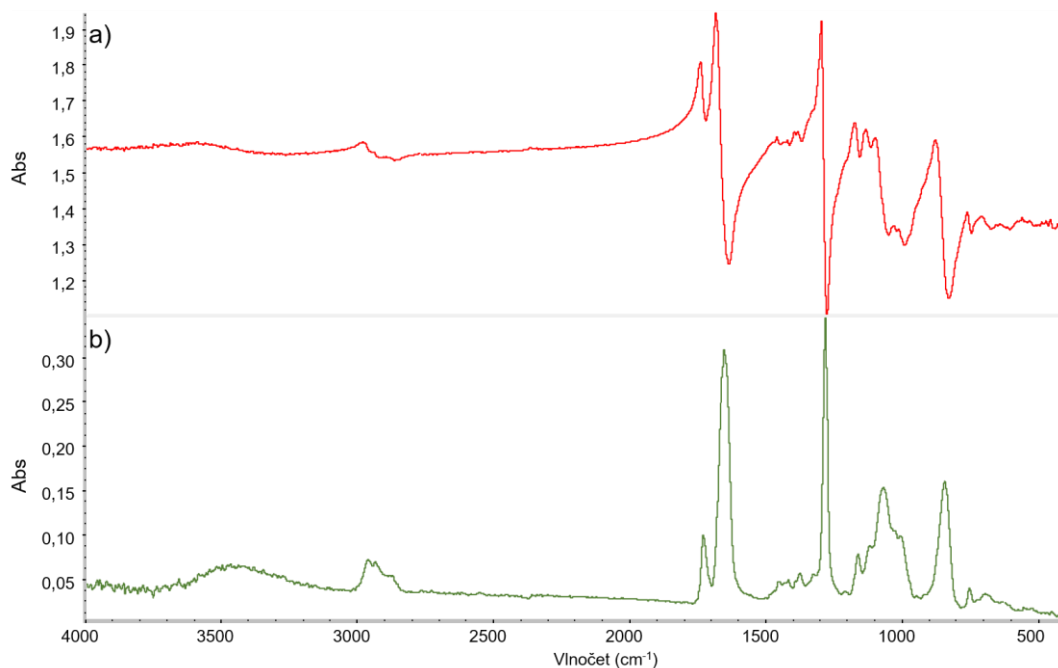


**Obr. 15:** Experimentální uspořádání při měření knižní vazby FTIR spektrometrem s nástavcem pro reflexní měření

V porovnání s technikou ATR mají pásy ve spektrech naměřené vnější reflexí většinou nižší intenzitu. V porovnání s technikou ATR se některé absorpční pásy v naměřených spektrech mohou zobrazit v derivovaném tvaru, jak ukazuje Obr. 16. Reflexní spektrum s derivovanými pásy může být snadno upraveno do podoby absorpčních pásů použitím Kramers-Kronigovy transformace. Tuto úpravu nabízí každý spektroskopický program. Po úspěšně provedené úpravě lze spektrum porovnat s knihovny standardů. Spektrum před a po provedené Kramers-Kronigově transformaci je ukázáno na Obr. 17.



**Obr. 16:** FTIR spektra naměřená a) ATR, b) reflexní technikou



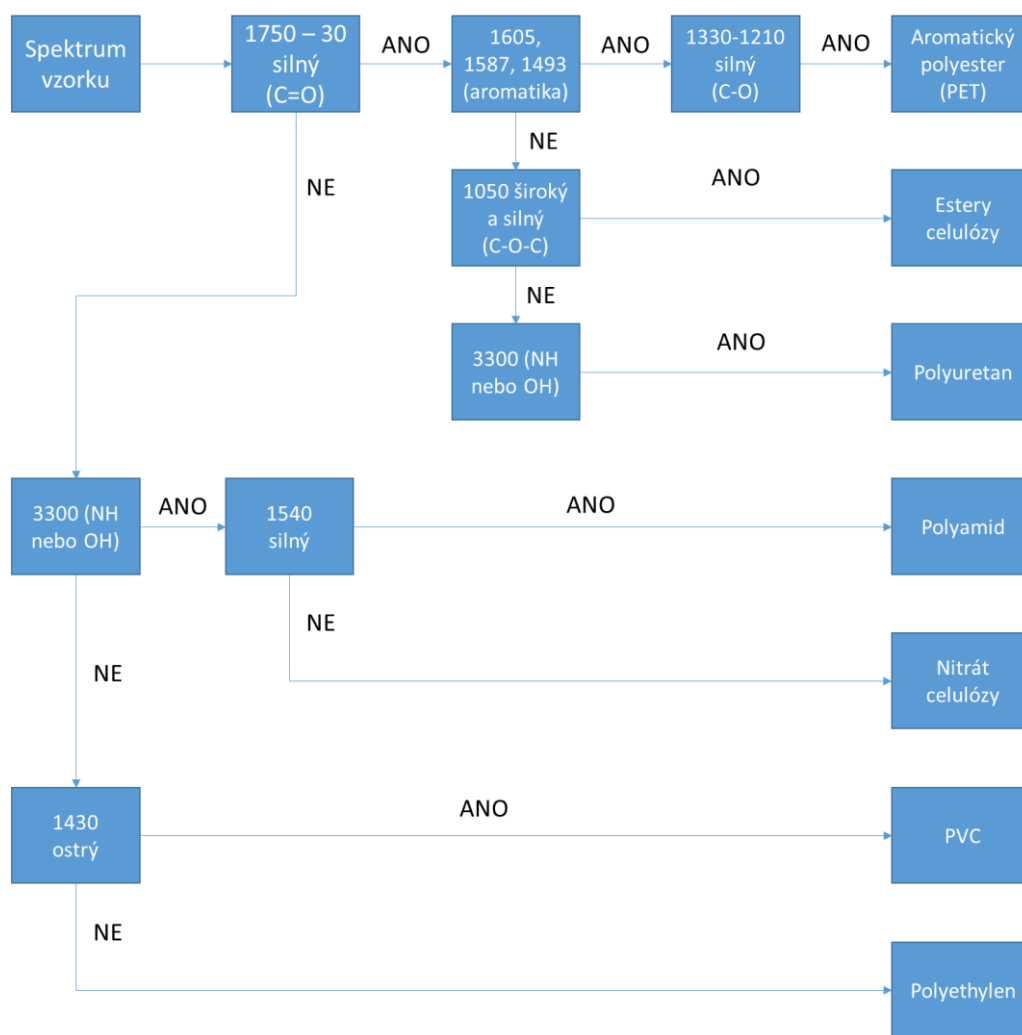
**Obr. 17:** FTIR spektrum a) naměřeno pomocí vnější reflexe, b) reflexní spektrum po Kramers-Kronigově transformaci

Po naměření a případné úpravě FTIR spektra je možné provést identifikaci příslušného polymeru. Nejběžnějším postupem je porovnání naměřeného spektra s komerčními nebo vlastními knihovnami spekter měřicím programem. Tímto postupem je identifikace přímo závislá na rozsahu dostupných knihoven. V případě, že knihovny ještě neobsahují záznam spektra měřeného materiálu, může dojít

i ke špatné interpretaci a přiřazení polymeru s podobným průběhem spektra. Jelikož komerční plasty obsahují vedle čistého polymeru další přísady organické i anorganické povahy, odpovídá naměřené spektrum součtu reflexí všech přítomných látek. Vyšší obsah plniv, pigmentů nebo barviv může výrazně znesnadňovat identifikaci správného typu polymeru. Také u silně degradovaných polymerů a polymerů s vyloučenými přísadami na povrchu se často setkáváme s komplikovanou identifikací. Obecně je pro správnou identifikaci reálných vzorků knižních vazeb pomocí knihoven důležité omezit hledání pouze v knihovně obsahující polymery (plasty), čímž se lze vyhnout množství navrhovaných nesprávných výsledků.

V případě nedostupnosti vhodných knihoven lze typ polymeru určit na základě přiřazení specifických funkčních skupin k jednotlivým pásům (píkům) spektra. Následně bude popsán postup identifikace pomocí diagramu (Obr. 18) použitelný pro nejběžnější typy plastů vyskytující se v knižních vazbách.

Při určování typu polymeru podle diagramu se postupuje od políčka „Spektrum vzorku“ podle šipek. Čísla v jednotlivých políčkách znamenají vlnočet v jednotkách  $\text{cm}^{-1}$ , kde se přibližně vyskytuje vrchol pásu. Tvar a intenzita jednotlivých pásů je popsána slovně. Popis „**silný**“ znamená výrazný pás s intenzitou porovnatelnou s výraznými pásy vyskytujícími se v oblasti tzv. otisku palce, tedy v oblasti  $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Popis „**široký**“ značí široký pás se základnou širší než přibližně  $100\text{ cm}^{-1}$ . Naopak popis „ostrý“ značí pás s úzkou základnou většinou do  $100\text{ cm}^{-1}$ .

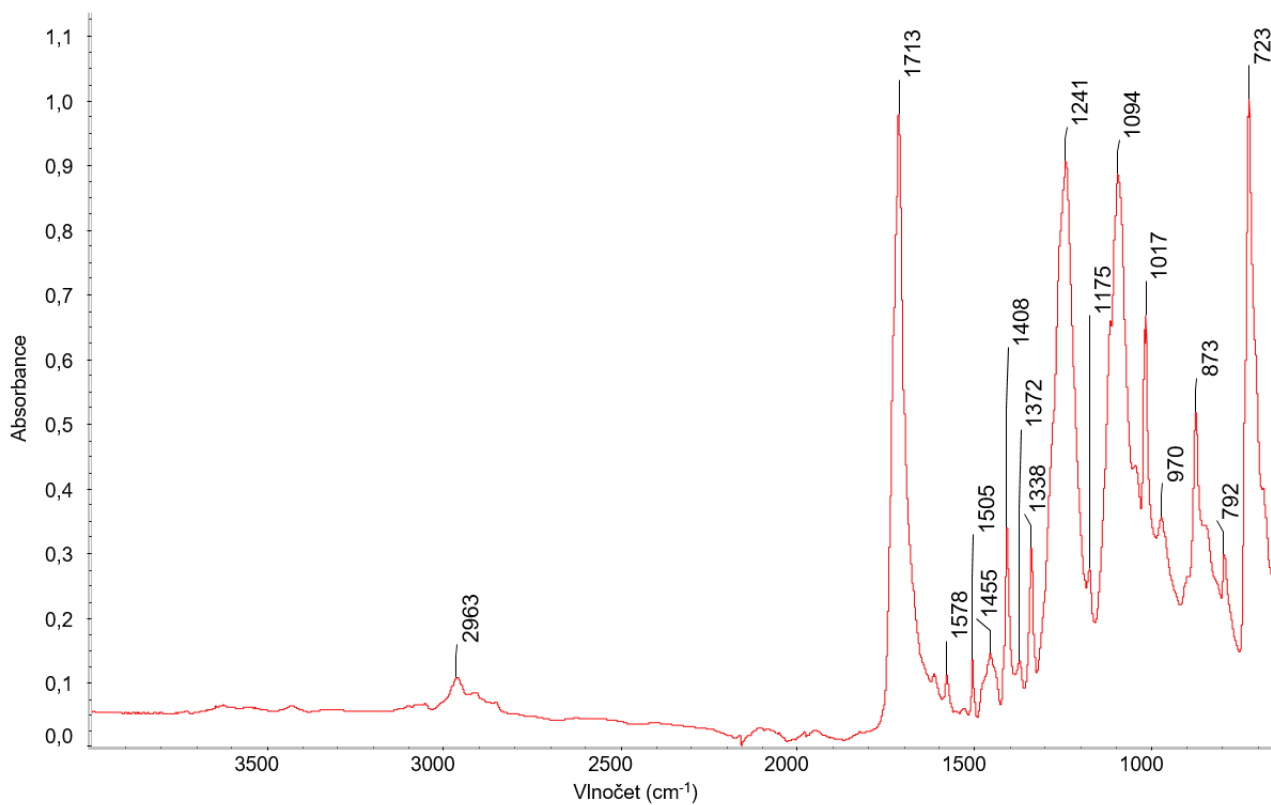


**Obr. 18:** Diagram pro identifikaci polymerů pomocí pásů charakteristických funkčních skupin (převzato a upraveno z [LOBO, 2003])

Diagram je využitelný pro relativně čisté polymery, protože určité přísady mohou silně absorbovat v určité oblasti a překrýt pásy důležité pro identifikace, nebo vytvářejí pásy, které mohou být mylně přiřazeny polymeru. Další omezení použitelnosti diagramu mohou být vazby lakované nebo s tenkou vrstvou (laminované). V tomto případě spektrum obsahuje pásy příslušející laku a zároveň podkladu.

Problémy s přiřazením spektra k určitému polymeru se mohou objevit také u vzorků se silně degradovaným povrchem, kde se mohou vyskytnout pásy po proběhlé oxidaci či fotooxidaci nebo hydrolýze (např. karbonyl  $-C=O$ ; hydroxyl  $-OH$ ). Dále se na povrchu mohou vyskytovat přísady organické nebo anorganické povahy, které se migrací dostaly na povrch předmětu. Obecně lze říci, že identifikace silně degradovaných polymerů může být pomocí infračervené spektroskopie obtížná.

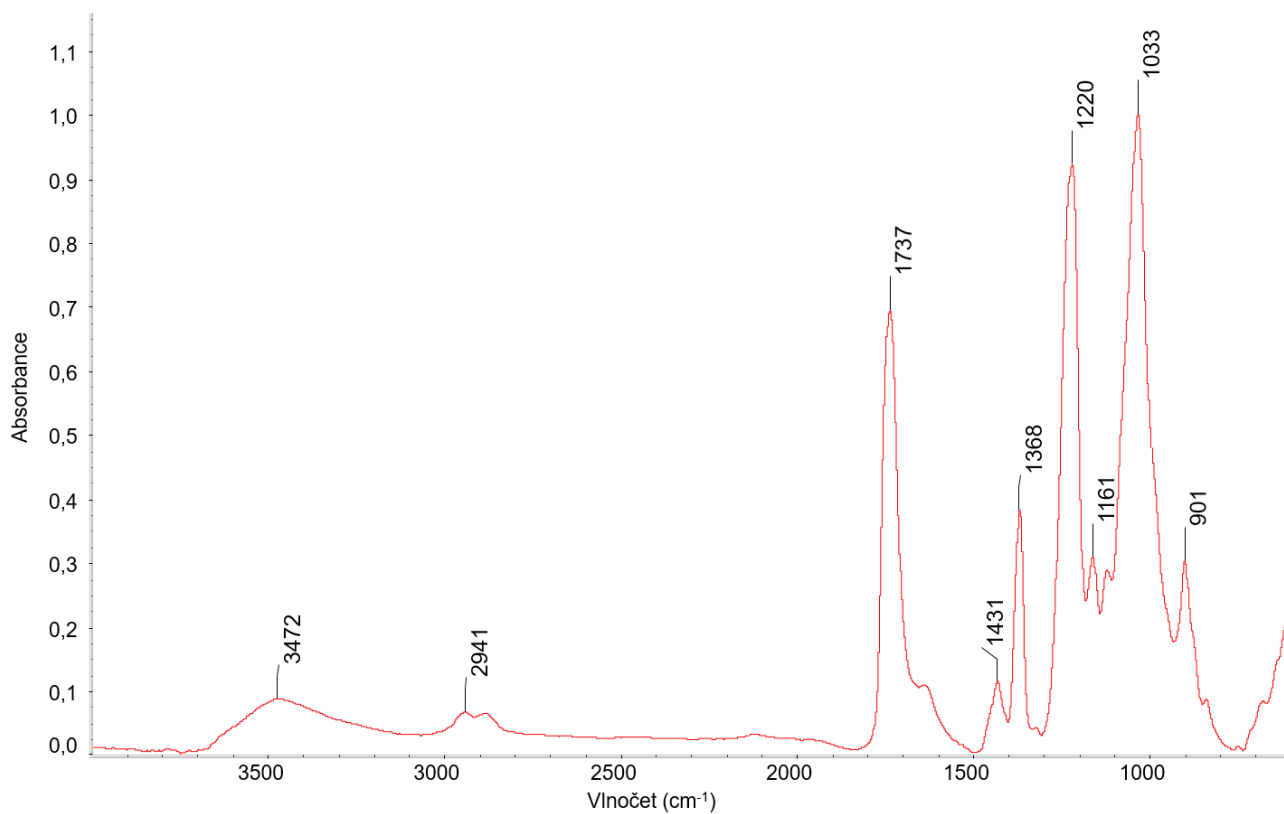
V případě nedostupnosti spekter standardů polymerů v knihovnách jsou na následujících obrázcích zobrazena spektra nejběžnějších syntetických polymerů zastoupených v knižních vazbách. Porovnáním naměřených spekter lze vzorek přiřadit k určitému polymeru. Ve spektrech jsou označeny pásy příslušným vlnočtem. Spektra byla měřena metodou ATR na diamantovém krystalu s počtem skenů 64 s rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$ . Každé spektrum je doplněno tabulkou obsahující nejvýznamnější vibrace s vlnočtem, které by měly být přítomné ve spektru příslušného polymeru.



**Obr. 19:** ATR-FTIR spektrum polyethylterefthalátu (PET)

**Tab. 9:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polyethylterefthalátu

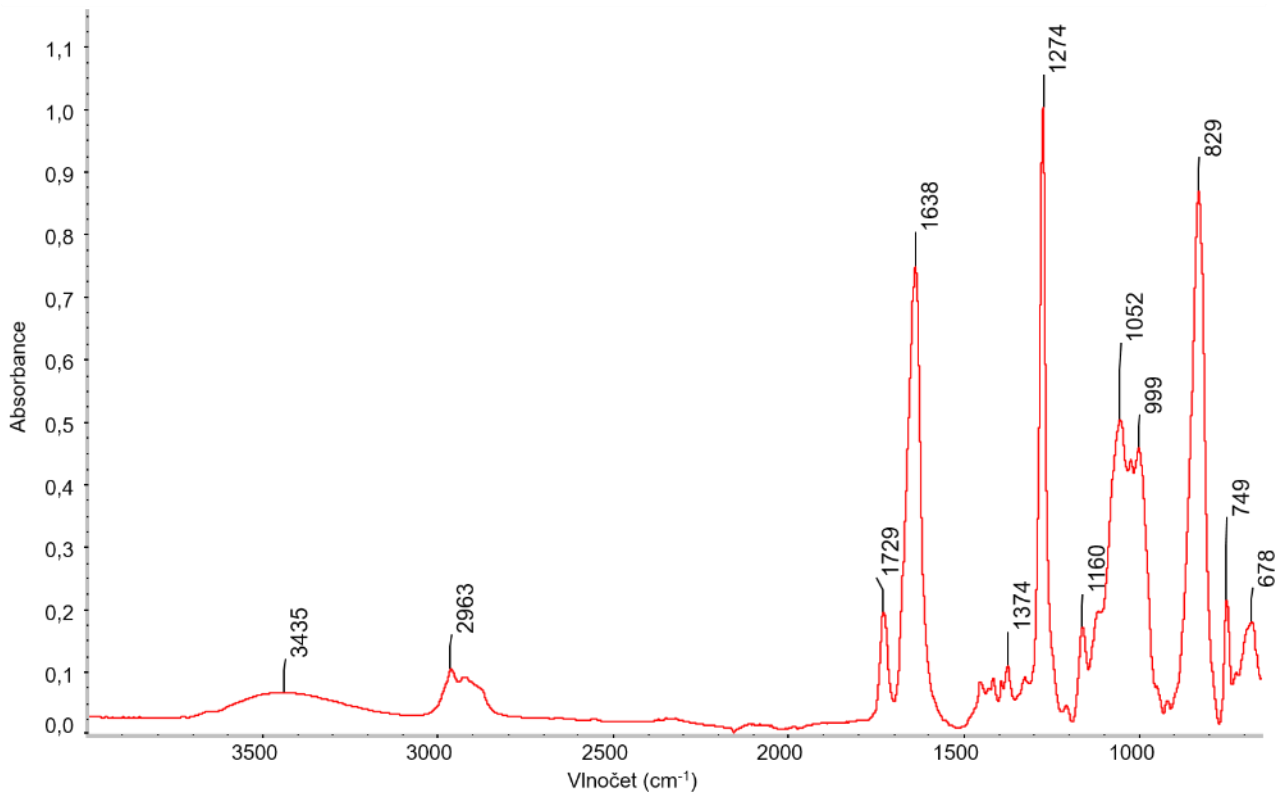
Vlnóčet (cm <sup>-1</sup> )	1713	1578	1505	1241	1094	723
Příslušná vibrace	$\nu$ (>C=O)	$\nu$ (C=C) aryl	$\nu$ (C=C) aryl	$\nu_{as}$ (-COC-)	$\nu_s$ (-COC-)	$\gamma$ (-CH) Aryl



**Obr. 20:** ATR-FTIR spektrum acetátu celulózy

**Tab. 10:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum acetátu celulózy

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	3472	1737	1368	1220	1033
Příslušná vibrace	$\nu$ (-OH)	$\nu$ (>C=O)	$\delta_s$ (-CH <sub>3</sub> )	$\nu_{as}$ (-COC-)	$\nu_s$ (-COC-)

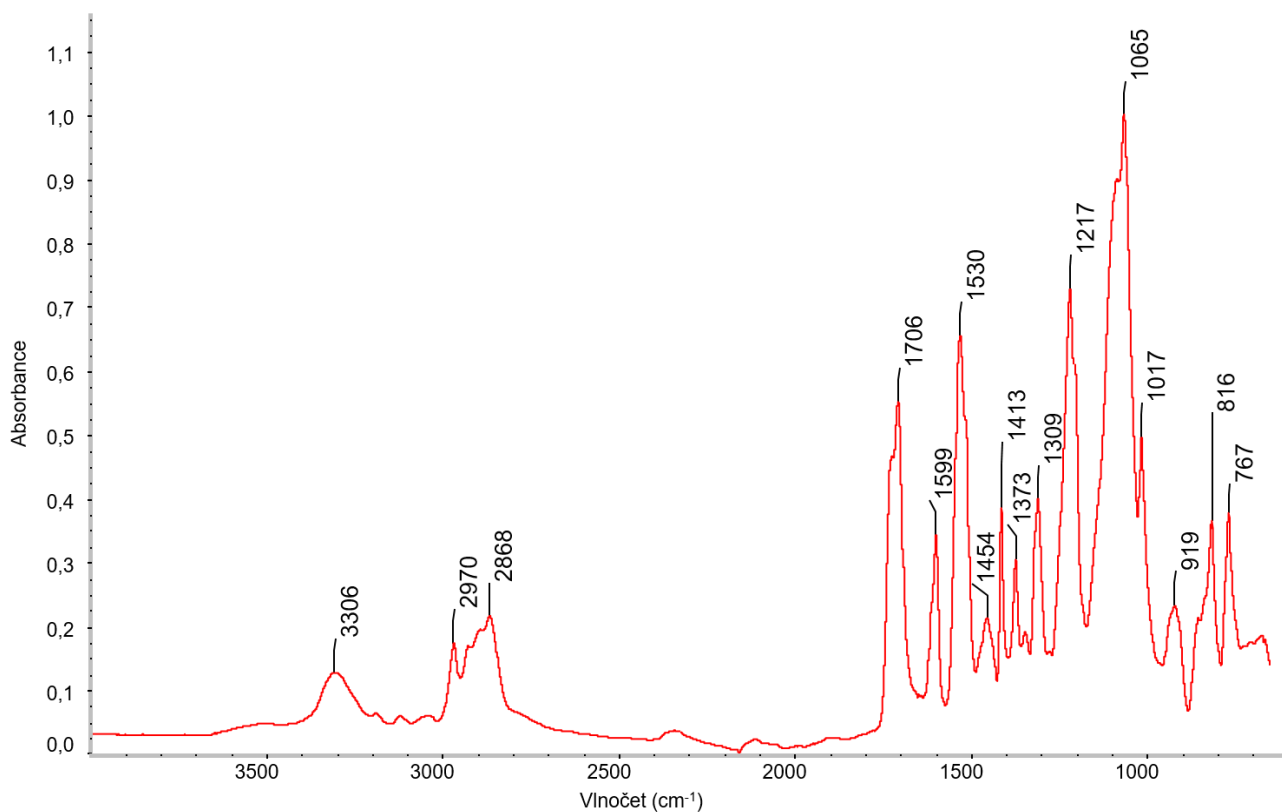


**Obr. 21:** ATR-FTIR spektrum nitrátu celulózy měkčeného kafrem (celuloid)

**Tab. 11:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum nitrátu celulózy měkčeného kafrem

Vlnocet ( $\text{cm}^{-1}$ )	3435	1729	1638	1274	1052	826
Příslušná vibrace	$\nu$ (-OH)	$\nu$ (>C=O)	$\nu_{\text{as}}$ (-NO <sub>2</sub> )	$\nu_{\text{s}}$ (-NO <sub>2</sub> )	$\nu_{\text{s}}$ (-COC-)	$\delta$ (-NO <sub>2</sub> )

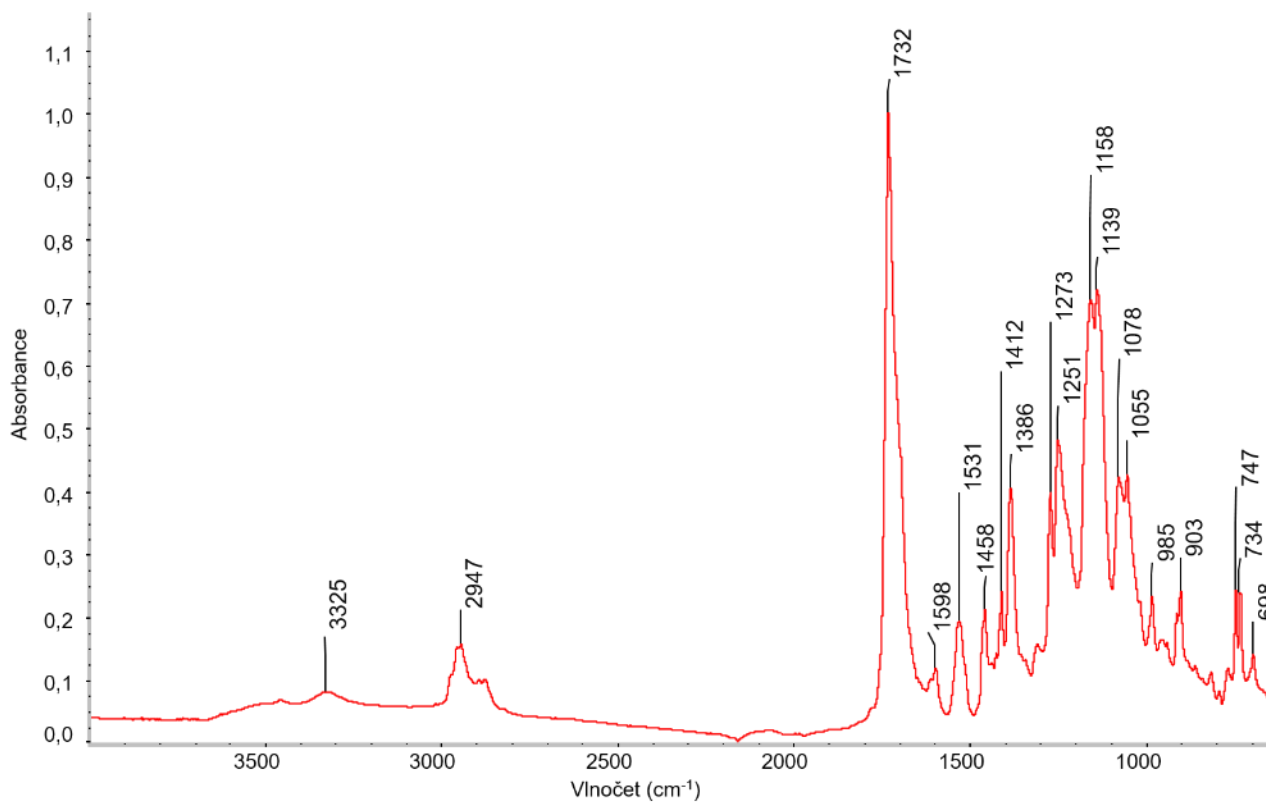




**Obr. 22:** ATR-FTIR spektrum polyuretanu polyeterového typu

**Tab. 12:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polyuretanu polyeterového typu

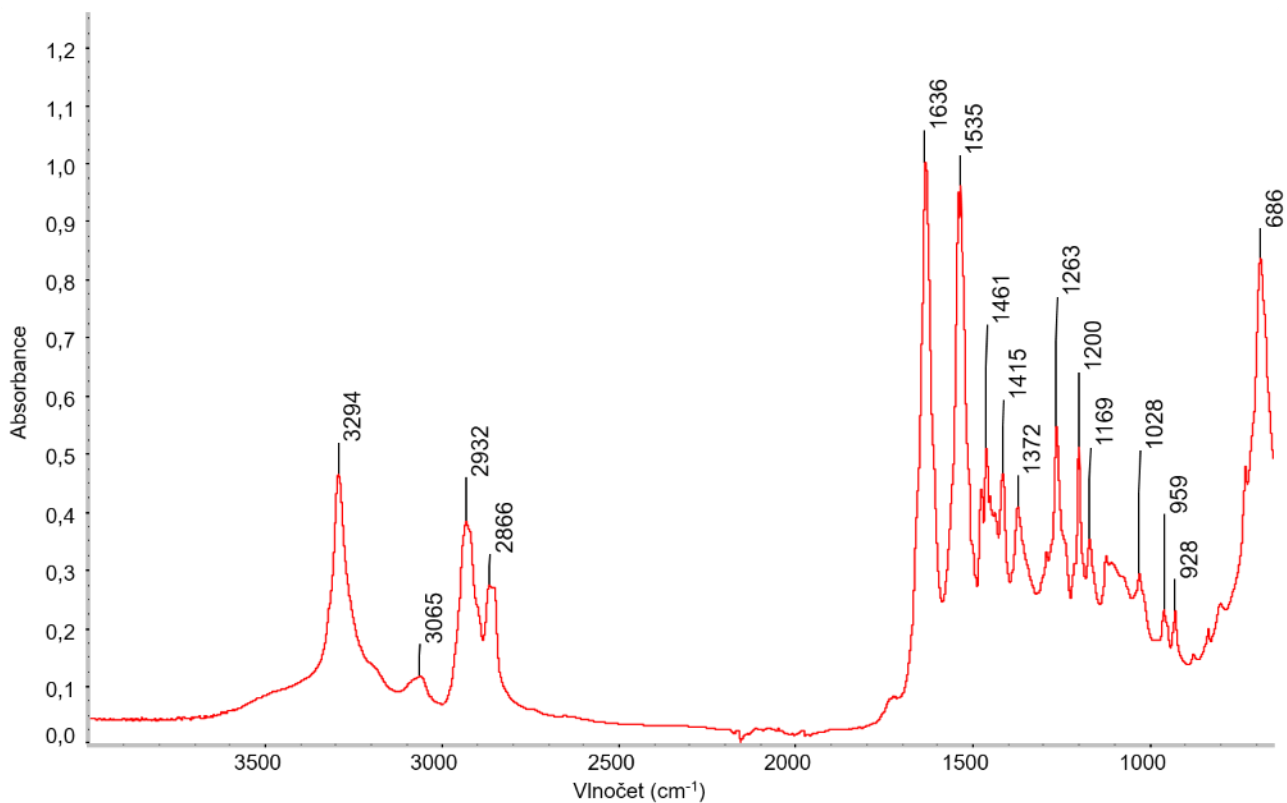
Vlnově (cm <sup>-1</sup> )	3306	2970	2868	1706	1530	1217	1065
Příslušná vibrace	$\nu$ (-NH-)	$\nu_{as}$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\nu_s$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\nu$ (>C=O)	$\delta$ (-NH-)	$\nu_{as}$ (-COC-)	$\nu_s$ (-COC-)



**Obr. 23:** ATR-FTIR spektrum polyuretanu polyesterového typu

**Tab. 13:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polyuretanu polyesterového typu

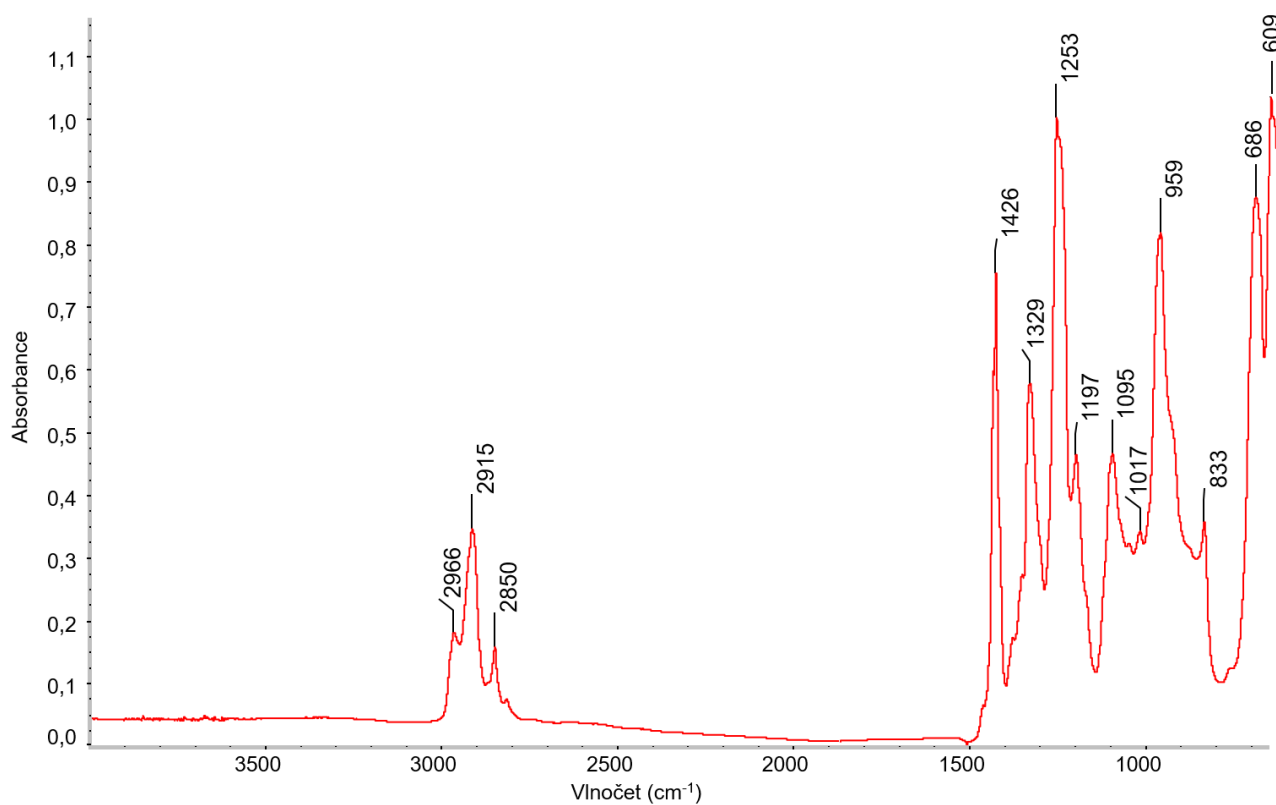
Vlnocet ( $\text{cm}^{-1}$ )	3325	2947	1732	1531	1251
Příslušná vibrace	$\nu$ (-NH-)	$\nu_{\text{as}}$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\nu$ (>C=O)	$\delta$ (-NH-)	$\nu_{\text{as}}$ (-COC-)



**Obr. 24:** ATR-FTIR spektrum polyamidu 6

**Tab. 14:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polyamidu 6

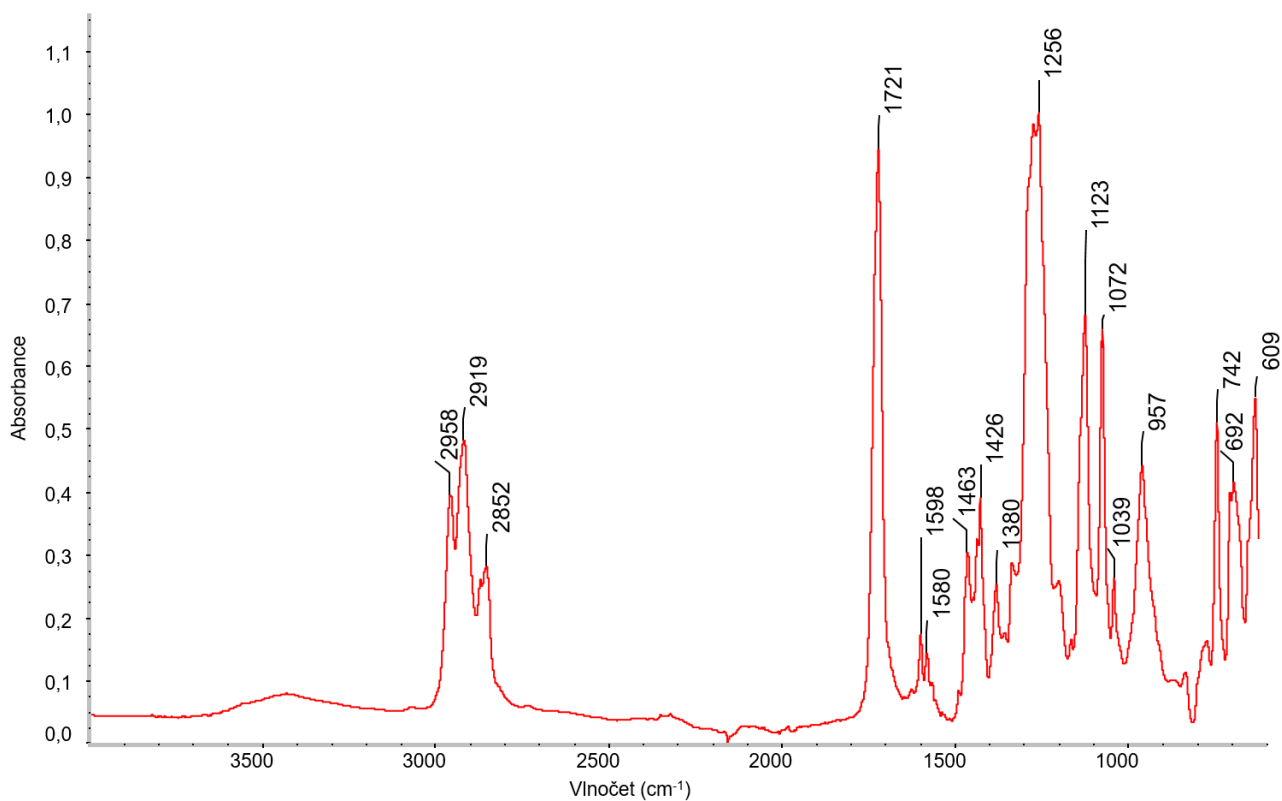
Vlnocet (cm <sup>-1</sup> )	3294	2932	2866	1636	1535
Příslušná vibrace	$\nu_s$ (-NH-)	$\nu_{as}$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\nu_s$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\nu$ (>C=O)	$\delta$ (-NH-)



**Obr. 25:** ATR-FTIR spektrum polyvinylchloridu (neměkčeného)

**Tab. 15:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum neměkčeného polyvinylchloridu

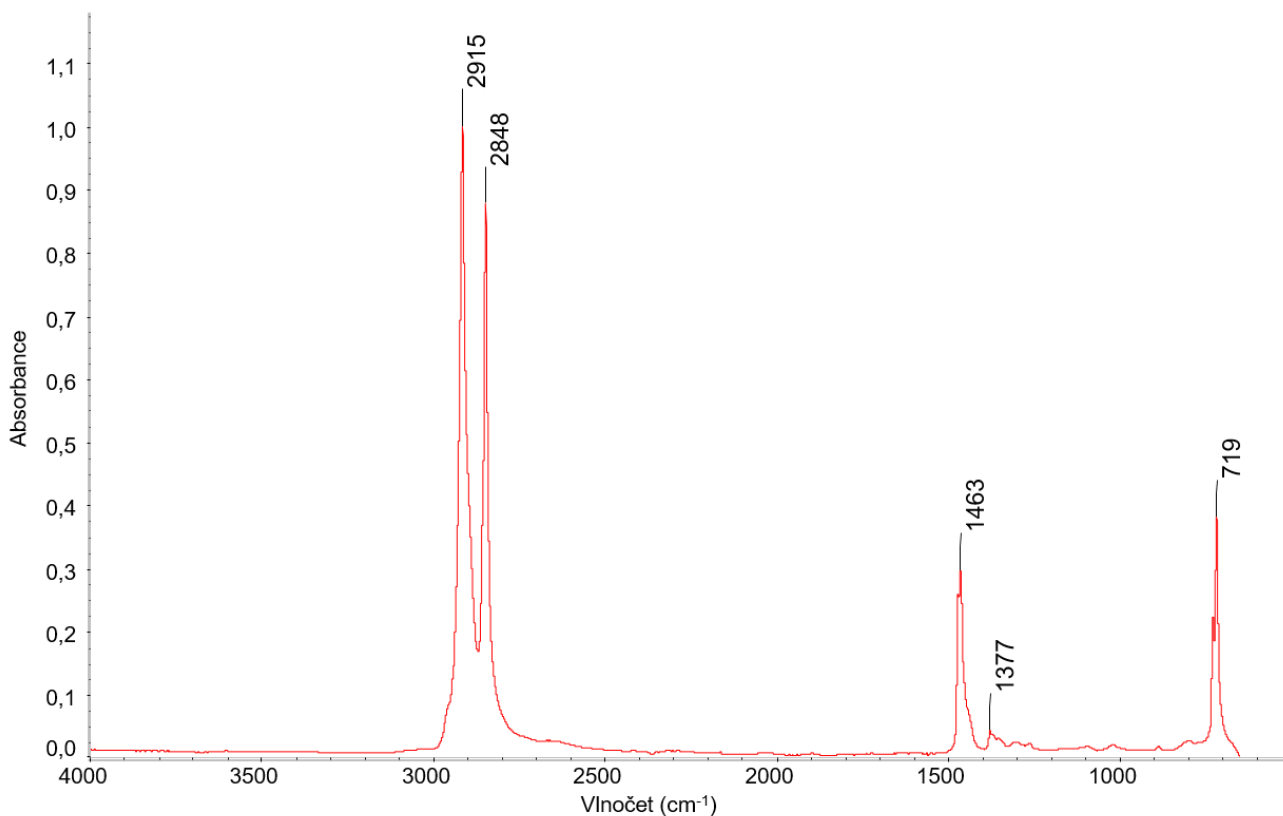
Vlnóčet ( $\text{cm}^{-1}$ )	2966	2915	2850	1426	1329	1253	609
Příslušná vibrace	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$	$\nu_{\text{s}}(>\text{CH}-)$	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$	$\delta(-\text{CH}_2-)$	$\delta(>\text{CH}-)$	$\delta(>\text{CH}-)$	$\nu_{\text{s}}(>\text{CCl}-)$



**Obr. 26:** ATR-FTIR spektrum polyvinylchloridu měkčeného ftaláty

**Tab. 16:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polyvinylchloridu měkčeného ftaláty

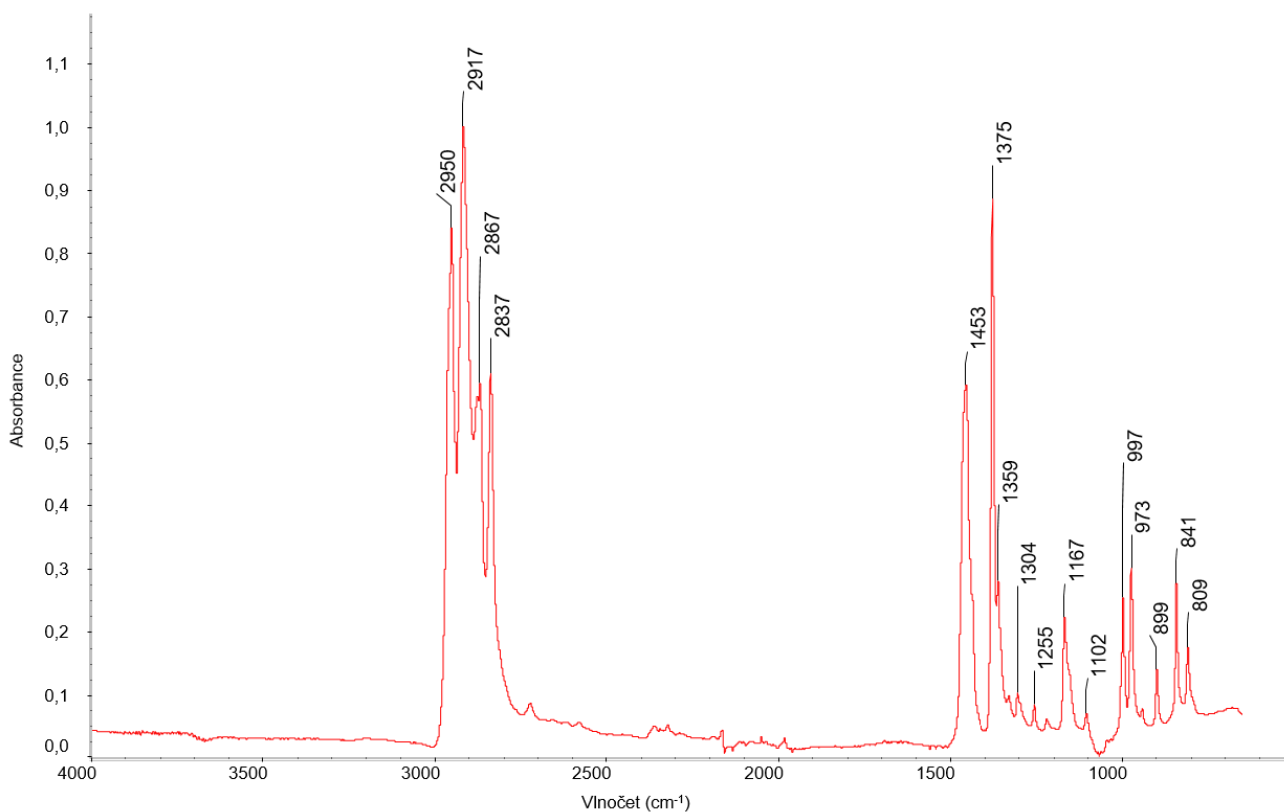
Vlnocet (cm <sup>-1</sup> )	2958	2919	1721	1598	1580	1256	609
Příslušná vibrace	$\nu_{as}$ (-CH <sub>3</sub> -)	$\nu_{as}$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\nu$ (>C=O)	$\nu$ (C=C) aryl	$\nu$ (C=C) aryl	$\delta$ (>CH-)	$\nu$ (>CCl-)



**Obr. 27:** ATR-FTIR spektrum polyetyleny

**Tab. 17:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polyetyleny

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	2915	2848	1463	1377	719
Příslušná vibrace	$\nu_{\text{as}} (-\text{CH}_2-)$	$\nu_{\text{s}} (-\text{CH}_2-)$	$\delta (-\text{CH}_2-)$	$\delta_{\text{s}} (-\text{CH}_3)$	$\rho (-\text{CH}_2-)$



**Obr. 28:** ATR-FTIR spektrum polypropylenu

**Tab. 18:** Nejvýznamnější vibrace pro spektrum polypropylenu

Vlnoččet (cm <sup>-1</sup> )	2950	2917	2867	2837	1453	1375
Příslušná vibrace	$\nu_{\text{as}} (-\text{CH}_3-)$	$\nu_{\text{as}} (-\text{CH}_2-)$	$\nu_{\text{s}} (-\text{CH}_3-)$	$\nu_{\text{s}} (-\text{CH}_2-)$	$\delta_{\text{as}} (-\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}} (-\text{CH}_3)$

Použité zkratky popisů vibrací:  $\nu$  - valenční,  $\delta$  - deformační,  $\rho$  - kolébavý,  $\gamma$  - mimorovinný, **as** - antisymetrický, **s** - symetrický

#### 2.4.2.2. Ramanova spektroskopie

Principem Ramanovy spektroskopie je měření odezvy molekul vzorku po ozáření excitačním zářením, dané změnou vlnové délky excitačního záření, které bylo vzorkem rozptýleno. Po ozáření vzorku monochromatickým zářením z laserového zdroje dochází v principu ke dvěma typům rozptylu záření. Prvním typem je Rayleighův rozptyl, kdy rozptýlené záření nemá změněný vlnoččet. Druhým typem je Ramanův rozptyl, kdy rozptýlené záření má buď nižší vlnoččet než původní (tzv. Stokesův přechod) nebo vykazuje vyšší vlnoččet (tzv. anti-Stokesův přechod). Nejběžnější je měření Stokesových přechodů, přičemž spektrum je vykresleno v závislosti intenzity na Ramanově posunu, což je vlnoččet signálu zmenšený o vlnoččet excitačního záření.

Pro zobrazení odezvy v Ramanově spektru jsou nutné vibrace, které přímo souvisí se změnou polarizovatelnosti molekuly. V tomto se Ramanova spektroskopie liší od infračervené, kdy se ve spektru projeví vibrace spojené se změnou dipólového momentu. Lze tedy říci, že Ramanova spektroskopie poskytuje komplementární informace ke spektrům infračerveným a naopak. Narozdíl od infračervených spekter poskytuje Ramanova spektroskopie slabé pásy vibrací polárních vazeb, např. O-H, C-O, C=O, C-Cl a další. Naopak nepolární vazby jako C-C, C=C, N-N atd. se v Ramanově spektru projeví jako intenzivní pásy vibrací. Vzhledem k málo intenzivním pásům funkčních skupin, které jsou většinou charakteristické pro polymery, nebývá Ramanova spektroskopie příliš často využívána pro identifikaci syntetických polymerů. Stěžejní aplikace Ramanových spektrometrů se soustředí na identifikaci léčiv, návykových látek, barev, minerálů, pigmentů a organických sloučenin [DENDISOVÁ]. To ovšem nevylučuje možnost identifikace základních polymerů pomocí Ramanovy spektroskopie. Vzhledem k informační komplementaritě Ramanovy a infračervené spektroskopie by mělo při identifikaci polymeru dojít k potvrzení výsledku z obou metod.

Obecně je Ramanův efekt velice slabý a někdy vyžaduje intenzivní spektrum vyšší výkonu laseru. Při vyšších výkonech laseru může dojít až ke zuhelnatění měřeného vzorku, což činí Ramanovu spektroskopii potenciálně destruktivní technikou. Proto platí, že při možnosti nastavování výkonu laseru postupujeme při měření **od nejnižšího výkonu laseru** a vzhledem k získanému spektru **postupně výkon zvyšujeme**.

Při ozáření vzorku laserem dochází vedle Ramanova efektu také k nežádoucímu efektu fluorescence, která se projevuje širokými spojitými oblastmi ve spektru. Některé moderní Ramanovy spektrometry dovedou oblasti signálu fluorescence rozpoznat a automaticky eliminovat. V případě, že jsou ve spektru přítomny fluorescenční oblasti, je možné tyto oblasti nafitovat a odečíst manuálně.

Jak již bylo řečeno, je Ramanův efekt velice slabý, tudíž může být naměření černých a obecně tmavých vzorků poměrně složité z důvodu pohlcení Ramanova rozptylu vzorkem (při nižších výkonech laseru). Dále by mělo být zabráněno vstupu vnějšího světla do měřicího prostoru, jelikož tato energie se projeví ve spektru jako signál. Proto je při použití ručního disperzního Ramanova spektrometru (viz obr. 29), který nemá uzavřenou měřicí komoru, vhodné průhledné vzorky z vnější strany zakrýt například hliníkovou destičkou a měřicí otvor zajistit proti vniku světla z boku například připevněním pryžových kroužků k měřicímu otvoru (viz obr. 30), které těsně přilehnou ke vzorku. Ukázka průběhu měření knižních desek ručním Ramanovým spektrometrem je na obr. 31.





**Obr. 29:** Ruční Ramanův spektrometr BRUKER Bravo

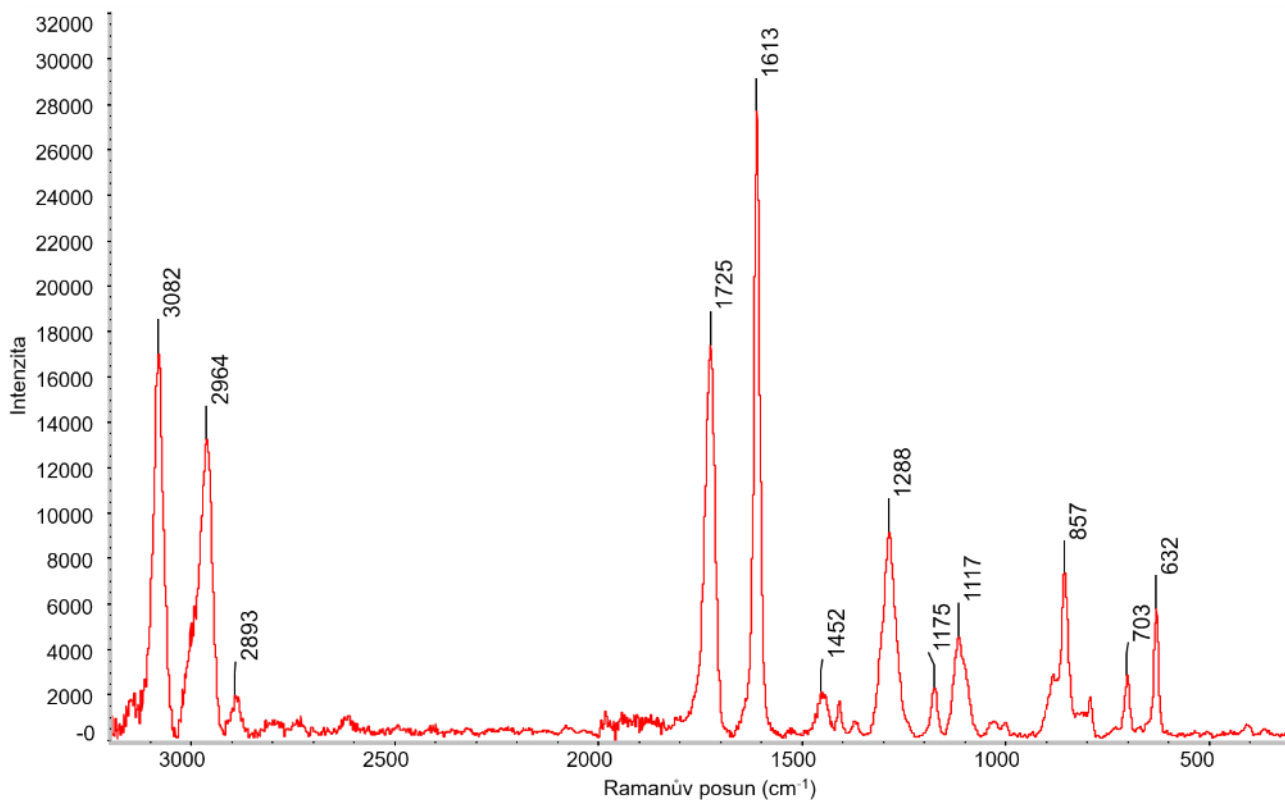


**Obr. 30:** Těsnící pryžový kroužek: vlevo náhradní pryžový kroužek; vpravo pryžový kroužek připevněný k výměnné měřicí hlavě

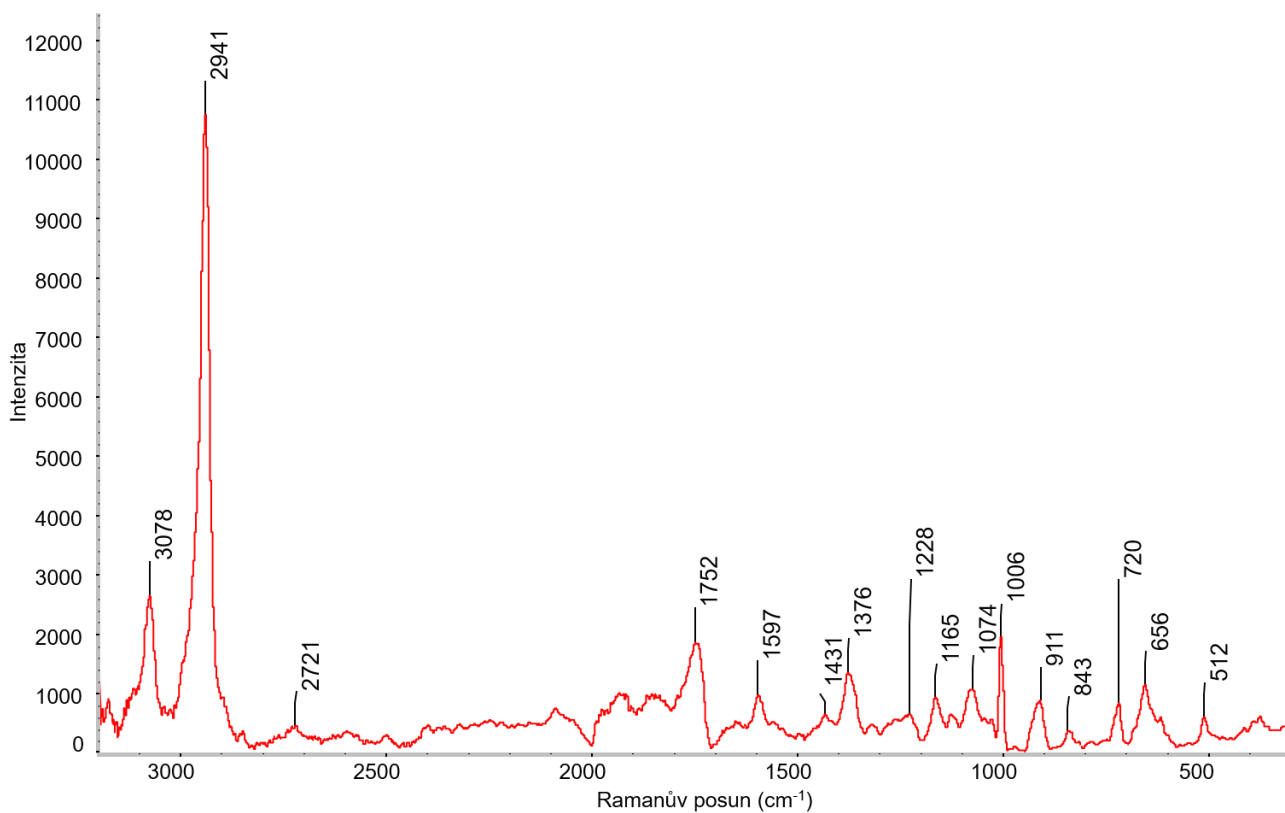


**Obr. 31:** Ukázka průběhu měření knižní vazby ručním Ramanovým spektrometrem Bruker BRAVO

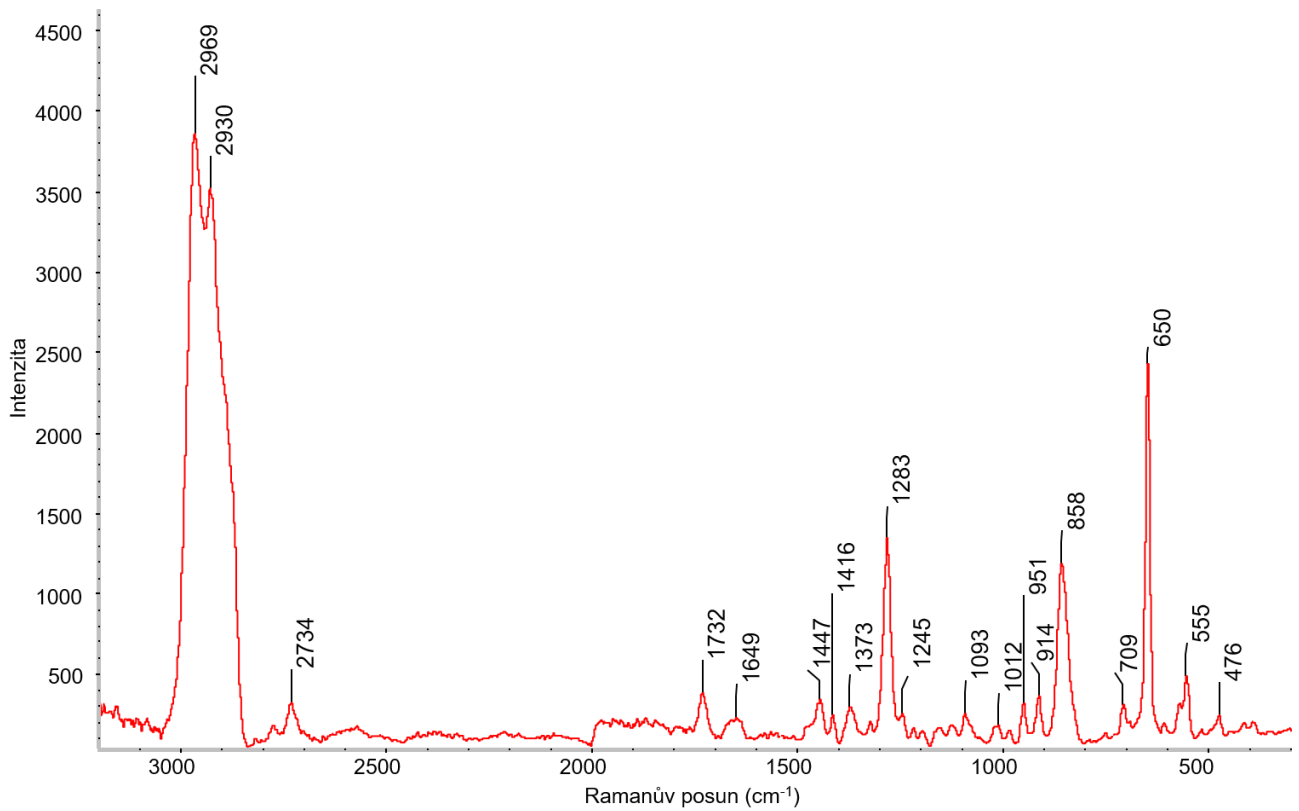
Podobně jako v případě infračervené spektroskopie jsou na obr. 32-41 uvedena Ramanova spektra plastů nejčastěji se vyskytujících v knižních vazbách. Spektra byla naměřena na sadě vzorových plastů disperzním Ramanovým spektrometrem Bruker BRAVO v manuálním módu s automatickým odstraněním fluorescence. Spektra mají rozsah  $3200-300\text{ cm}^{-1}$  a jsou automaticky složena ze dvou částí, jelikož spektrometr Bruker BRAVO používá k měření dva lasery o různých vlnových délkách. Při porovnání spekter naměřenými jinými typy Ramanových spektrometrů používající jiné typy laserů, nemusí odpovídat intenzity jednotlivých pásů. Jelikož u spektrometru Bruker BRAVO nelze nastavit výkon laseru, může být získání použitelného spektra u vzorků tmavé barvy obtížné.



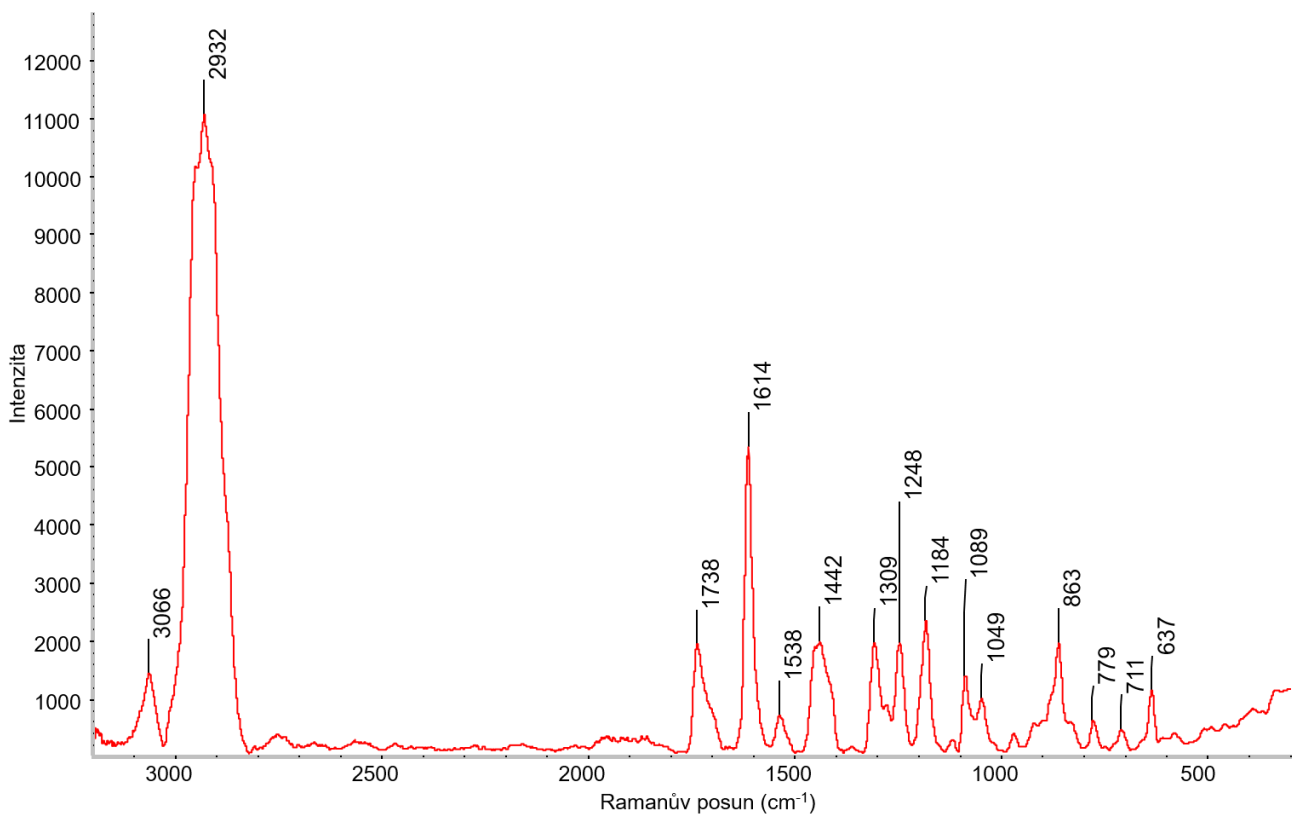
**Obr. 32:** Ramanovo spektrum polyethylterefthalátu (PET)



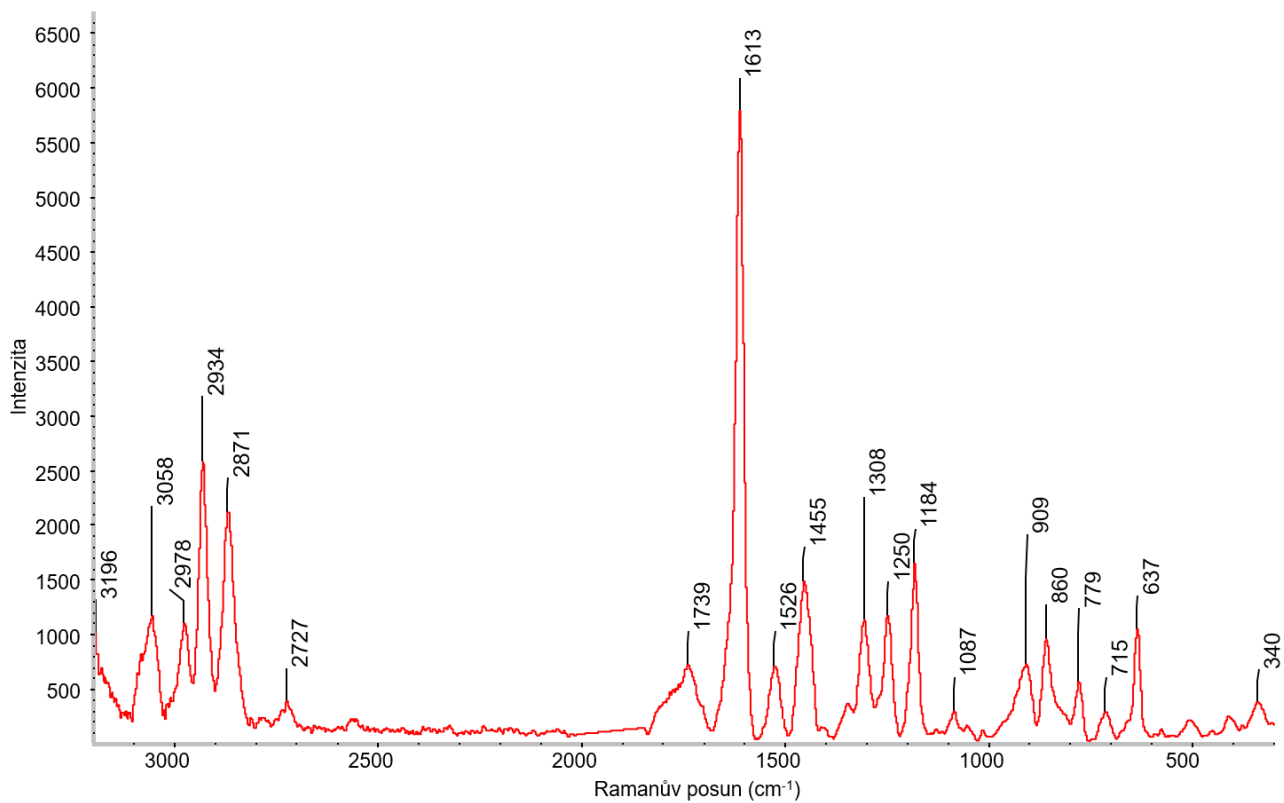
**Obr. 33:** Ramanovo spektrum acetátu celulózy



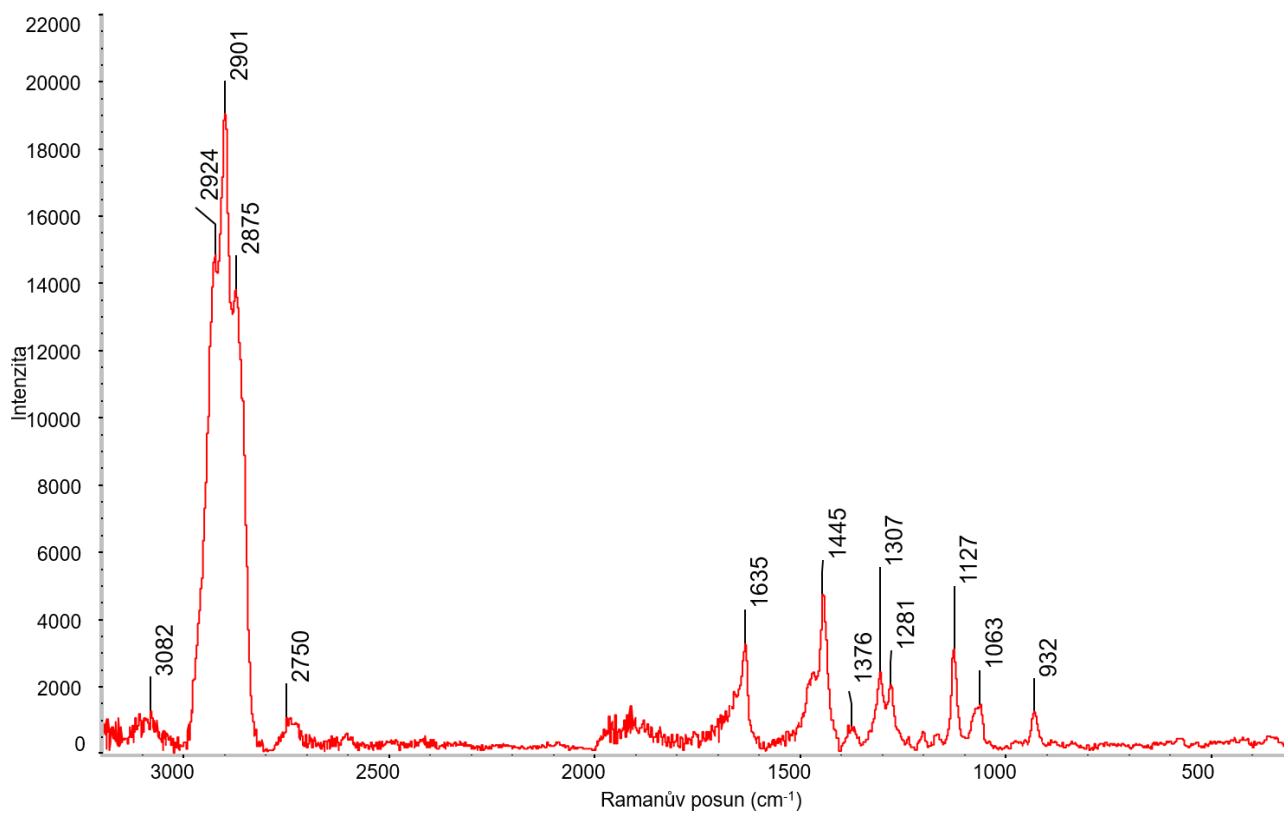
**Obr. 34:** Ramanovo spektrum nitrátu celulózy měkčeného kafrem (celuloid)



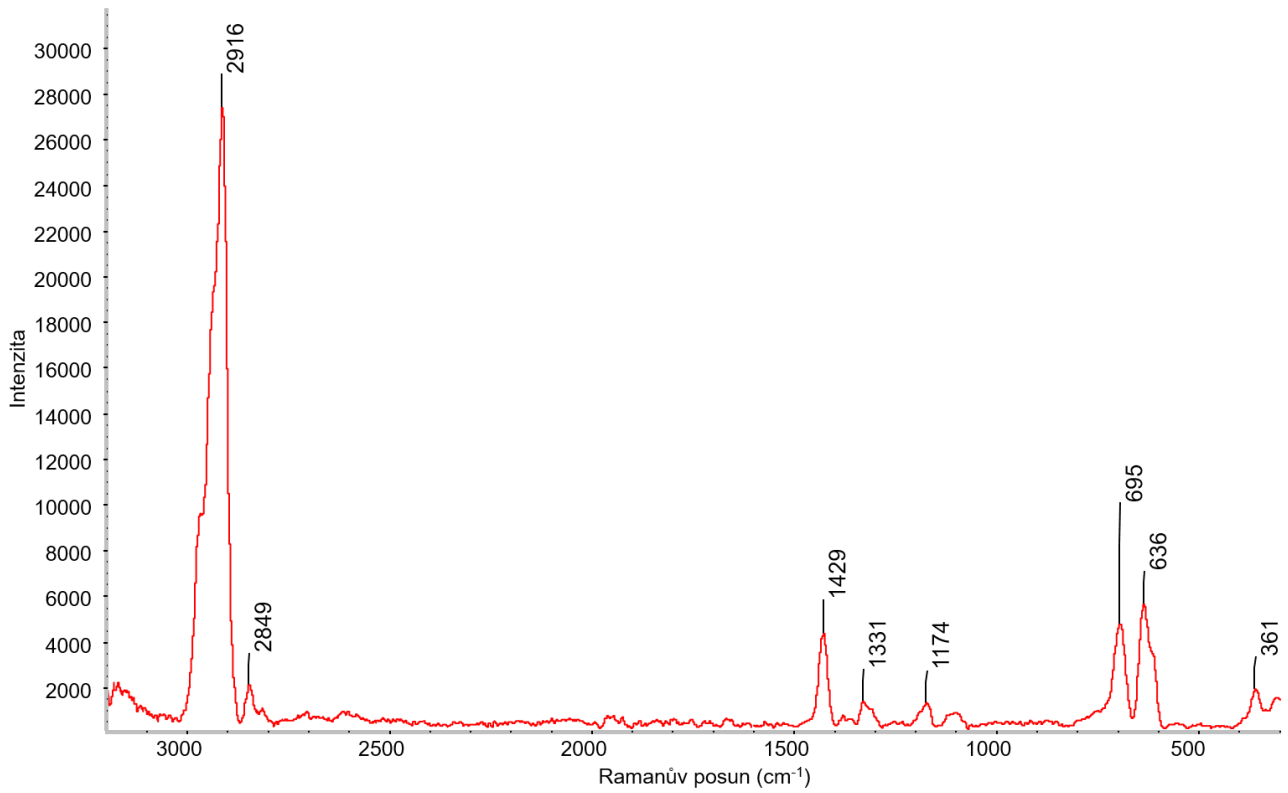
**Obr. 35:** Ramanovo spektrum polyuretanu polyeterového typu



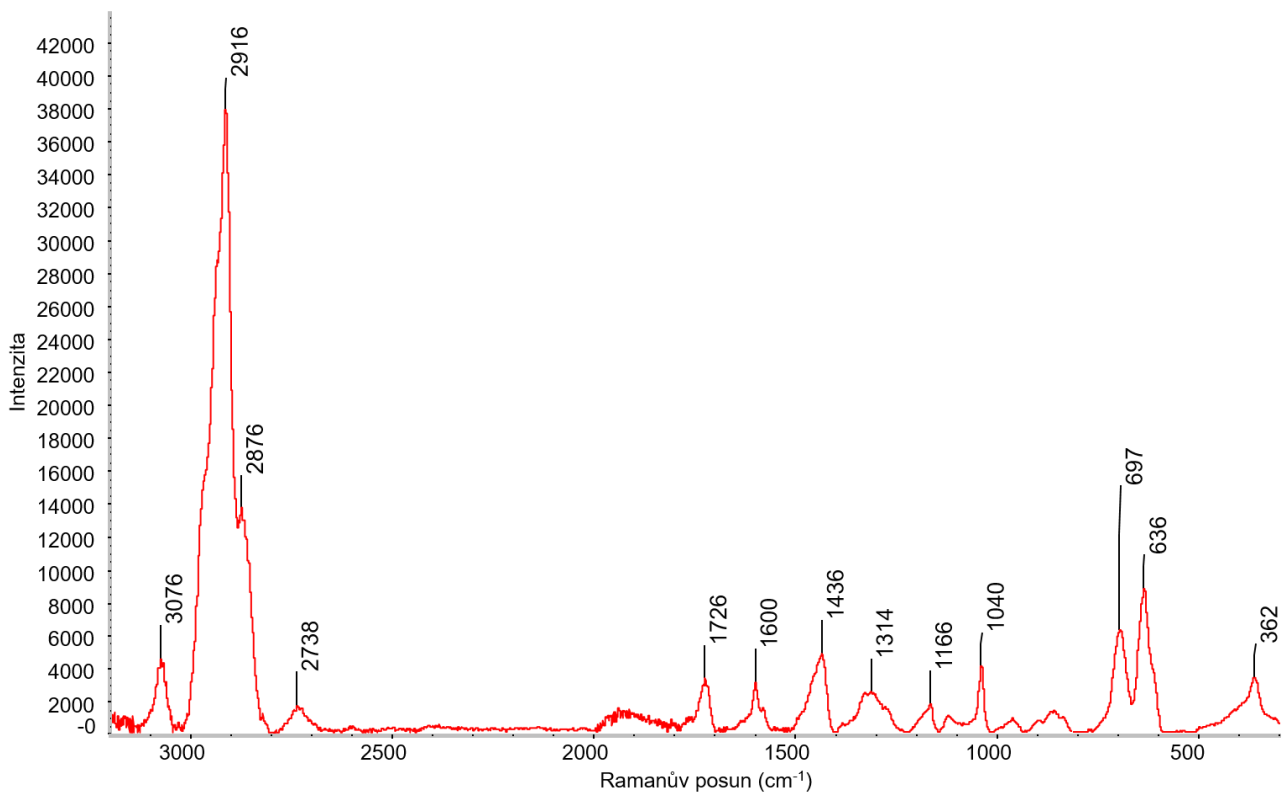
**Obr. 36:** Ramanovo spektrum polyuretanu polyesterového typu



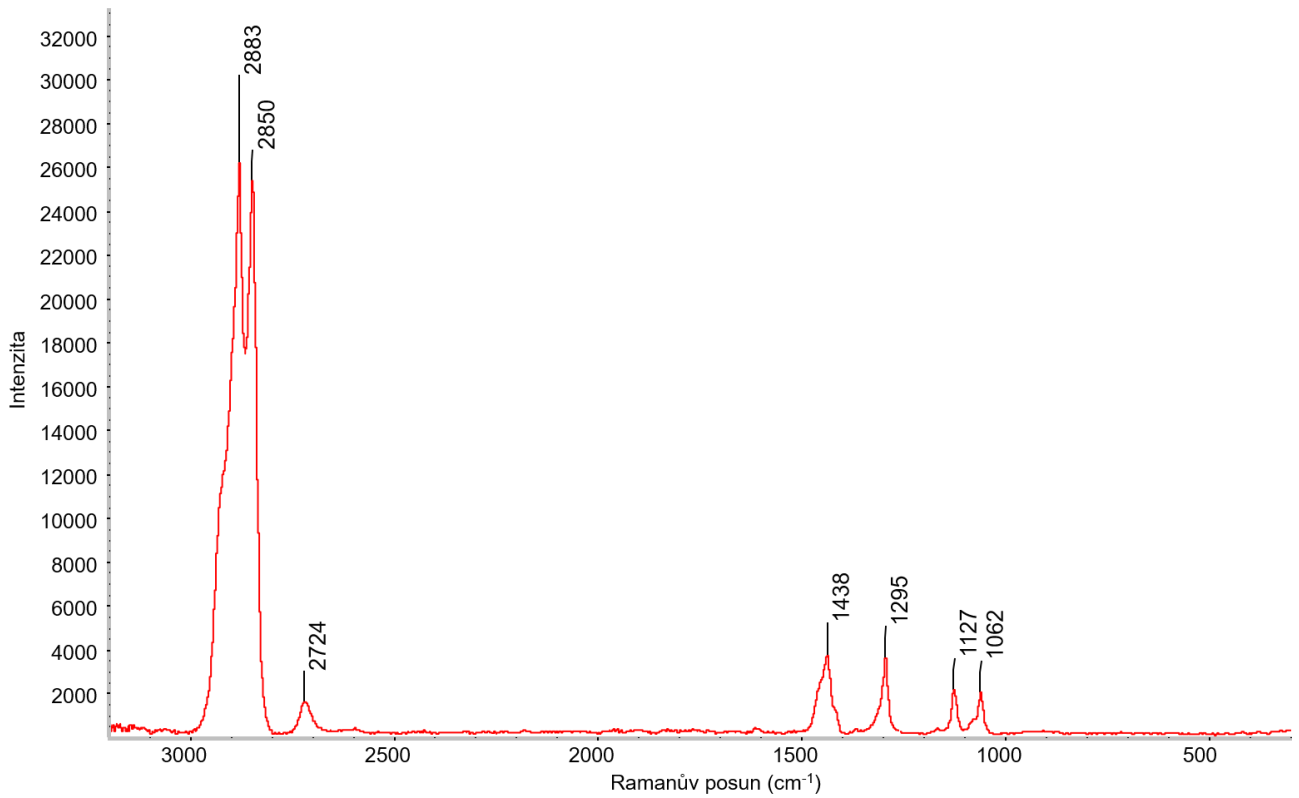
**Obr. 37:** Ramanovo spektrum polyamidu 6



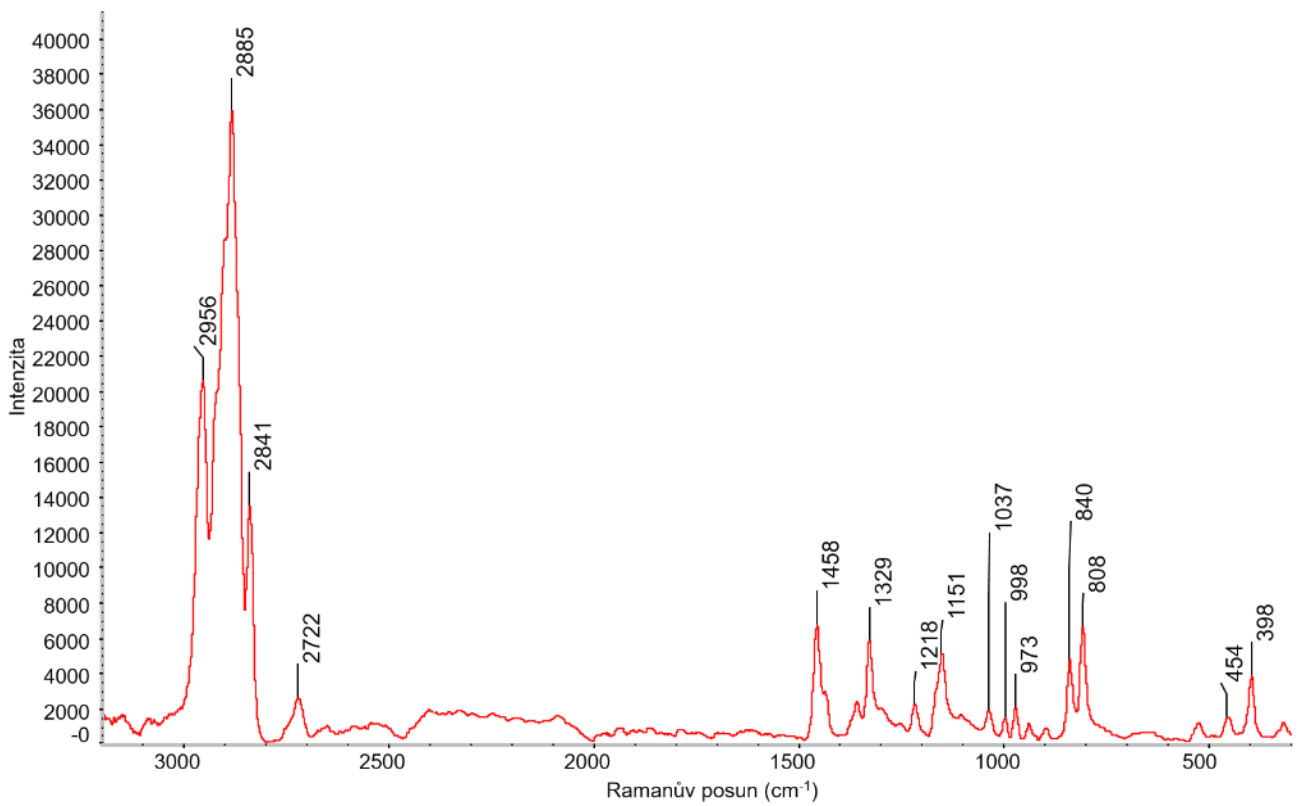
**Obr. 38:** Ramanovo spektrum polyvinylchloridu (neměkčeného)



**Obr. 39:** Ramanovo spektrum polyvinylchloridu (měkčeného ftaláty)



**Obr. 40:** Ramanovo spektrum polyetylenu



**Obr. 41:** Ramanovo spektrum polypropylenu

### 3. Závěr

Novodobé knihovní fondy přináší do oblasti péče o knihovní vazby řadu novinek, a to především problematiku syntetických materiálů, které jsou již století součástí knižních vazeb. Jednotlivé typy a druhy syntetických materiálů se liší odlišným postupem a mechanismem degradace i mírou citlivosti k rizikovým faktorům (plynné polutanty, záření, klimatické podmínky, chemikálie apod.). Již více jak 6 let je prováděn průzkum výskytu plastových prvků knižních vazeb v novodobých fondech NKČR a vazby s plastovými prvky nejsou ve fondu ojedinělou záležitostí. Od druhé poloviny 20. století jsou zvláště často využívané praktické omyvatelné desky či obálky z nestabilního a rizikového PVC. Představená metodika je zaměřena na identifikaci druhů plastů vjemovou i instrumentální, která je nezbytná k eliminaci negativních důsledků degradace plastů v knižní vazbě. Vhodná péče a podmínky uložení jsou nezbytné nejen pro uchování plastových částí knih v dobrém fyzickém stavu, ale pro dobrý stav fondu jako celku. Knižní fondy s plastovými prvky jsou z evidenčních a technických důvodů uloženy dohromady s knihami z jiných materiálů. Důkladná analýza působení plastů a produktů jejich degradace na ostatní materiály umožní správcům fondů, restaurátorům, konzervátorům vytvořit strategii preventivní péče zabezpečující dobrý fyzický stav knihovních fondů celkově. Představené prostředky průzkumu jsou jak neinvazivní, případně mikroinvazivní, tak destruktivní, které lze aplikovat například na ochranné obaly, materiály mobiliáře apod.

### 4. Odkaz na metodiku: NUŠL

.....

### 5. Seznam použité literatury:

BĚHÁLEK, L. *Polymery*. 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. [on line] [cit. 15-4-2020]

BRAUN D.: *Simple Methods for Identification of Plastics*. Carl Hanser Verlag Munchen,

BROŽEK, J. a kol.: *Laboratorní cvičení z makromolekulární chemie*, VŠCHT Praha 2016.

BROŽEK, J. Identifikace plastů. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů*. 1. vyd. Brno: Metodické centrum konzervace - Technické muzeum v Brně. 2018. ISBN 978-80-87896-55-6.

DENDISOVÁ, M., ŽVÁTORA, P., MATĚJKA, P. Ramanova spektroskopie. [online] [cit. 2020-09-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>

DOLEŽAL, I. Knihařská plátna a potahové materiály. In: *Svět tisku* [online] 2005, 8. 4. 2005, 2005(3), 1. [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://www.vseotisku.cz/kniharska-platna-a-potahove-materialy/>  
Dostupné: <https://publi.cz/books/180/17.html>

HERCLÍK, M. Renovace vozidla značky velorex vhodnou koženkou [online]. Liberec, 2015 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: [https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/24758/Renovace\\_vozidla\\_znacky\\_Velorex\\_vhodnou\\_ko](https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/24758/Renovace_vozidla_znacky_Velorex_vhodnou_ko)



[zenkou.pdf?sequence=-1&isAllowed=y.](#) Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Hana Štočková

HORECKÁ, M. *Kolekce galanterních doplňků*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011, 62 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/15701>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta multimediálních komunikací, Ústav designu oděvu a obuvi. Vedoucí práce Buch, Jana.

*How It's Made Synthetic Leather*. In: Youtube [online]. 9. 4. 2015 [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=DT4yN6yIzGQ>. Kanál uživatele How It's Made.

*Knižní vazby*: Československá státní norma 88 3750. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalisaci, 1983

KOLAR, J. Durability of paper and writing 2: book of abstracts : 2nd international symposium and workshops, Ljubljana, Slovenia, July 7-9, 2008. Ljubljana: Faculty of Chemistry and Chemical Technology, 2008. ISBN 9789616286978.

*Koženky, usně*. Svitap [online]. Svitavy: Svitap J.H.J. spol. s r.o., 2017, 2017 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.svitap.cz/kozenky-usne>

LICHTBLAU, D., STRLIČ, M. TRAFELA, T. KOLAR J., ANDERS, M. *Determination of mechanical properties of historical paper based on NIR spectroscopy and chemometrics – a new instrument*. Applied Physics A [online]. 2008, 92(1): 191-195 [cit. 2015-09-29]. DOI: 10.1007/s00339-008-4479-1.

LOBO, H., BONILLA, J. V.: *Handbook of Plastics Analysis*, Marcel Dekker, Inc. 2003. ISBN: 0-8247-0708-7

MATĚJKA, P. *Spektrometrie v blízké infračervené oblasti*. [online] [cit.08.04.2020] dostupné na <https://adoc.tips/spektrometrie-v-blizke-infraervene-oblasti.html>.

MAY, E.; JONES, M. *Conservation science – heritage materials*, RSC Publishing. 2006, p. 195-198, ISBN-10:0-85404-659-3.

MAYER D. D. a kol.: *Spot Tests (Kapitola 10), Paper Conservation Catalog*, American Institute for Conservation Book and Paper Group, Washington D.C. 1990.

ODEGAARD N., CARROLL S., ZIMMT W. S.: *Material characterization tests – for objects of art and archaeology*. 2005, p. 162-165, ISBN 1904982093.

*Plastics materials*. [online] 2020 [cit.2020-08-12] dostupné na <https://www.modip.ac.uk/projects/curators-guide/plastics-materials>

*Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., New York 1999.

PROKOPOVÁ I.: *Makromolekulární chemie*, VŠCHT Praha 2004

RÉMILLARD, F. *Identification of Plastics and Elastomers*. Miniaturized tests Centre de Conservation du Québec Brydson. 2007, p. 5-7, 8-11, 18-19, 24, 26. Wien 1982.

SIESLER, H. *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, c2002, xiii, 348 p. ISBN 3527301496-.

SHASHOUA, Y. *Conservation of plastics: materials science, degradation and preservation*. 1st ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, xiv. 2008, p. 113-130, ISBN 978-0-7506-6495-0.

SOUČKOVÁ, M., PALÁNKOVÁ, L., NEORALOVÁ, J. Využití měřicího systému SurveNIR pro průzkum stavu papíru knihovních fondů a identifikace polymerů. In *Neinvazivní metody v péči o kulturní dědictví*, 2015, Litomyšl. Univerzita Pardubice, 2015.

STRLIC, M. *NIR/Chemometrics Approach to Characterisation of Historical Paper and Surveying of Paper-Based Collections*. ICOM-CC Graphic Documents Group, *Sborník 15th Triennial Meeting New Delhi*, September 2008, s. 22-26

STRLIC, M. *The SurveNIR Project – a Dedicated Near Infra Red Instrument for Paper Characterization*. Museum Microclimates, National Museum of Denmark 2007, s. 81 -84, ISBN 978-87-7602-080-4

STUART, B. H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences. Wiley 2004. ISBN: 978-0-470-85428-0

*The Beilstein Test: Screening Organic and Polymeric Materials for the Presence of Chlorine, with Examples of Products Tested*. Canadian Conservation Institute (CCI). In CCI Notes 17/1, part of CCI Notes Series 17 (Spot Tests in Conservation). [online pdf] Government of Canada, 1993 ISSN 0714-6221. [cit. 2020-04-15] Dostupné z: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/beilstein-test-organic-polymeric-materials.html>

*The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects – Canadian Conservation Institute (CCI)*. In CCI Notes 17/2, part of CCI Notes Series 17 (Spot Tests in Conservation). [online pdf] Government of Canada, 1994, ISSN 0714-6221. [cit. 2020-04-16] Dostupné z: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/diphenylamine-test-cellulose-nitrate.html>

TRAFELA, T., STRLIČ, M., KOLAR, J., LICHTBLAU, D. A. et al. *Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evaluation*. *Analytical Chemistry* [online]. 2007, 79(16): 6319-6323 [cit. 2015-09-29]. DOI: 10.1021/ac070392t.

VÁVROVÁ, P. et al. *Metodika průzkumu fyzického stavu novodobých knihovních fondů* [online]. 2013 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/253544?ln=cs>

VÁVROVÁ, P., PALÁNKOVÁ, L., SEDLISKÁ, H. *Průzkum fyzického stavu novodobých knihovních fondů v Národní knihovně ČR: Nový nástroj*. Časopis Národního muzea, řada historická. Praha, 2013, 2013(183 3-4), 48–53. Dostupné také z: <https://docplayer.cz/18514995-Pruzkum-fyzickeho-stavu-novodobyx-knihovnich-fondu-v-narodni-knihovne-cr-novy-nastroj.html>

VÁVROVÁ, Petra et al. *Opravy plastových vazeb novodobých knihovních fondů - konzervace novodobých knižních vazeb s plastovými prvky, čištění knižních vazeb vyrobených z PVC, preventivní konzervace* [online]. 2018 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: [http://aleph.nkp.cz/F?func=service&doc\\_library=KKL01&local\\_base=KKL&doc\\_number=000088602&line\\_number=0001&func\\_code=WEB-FULL&service\\_type=MEDIA](http://aleph.nkp.cz/F?func=service&doc_library=KKL01&local_base=KKL&doc_number=000088602&line_number=0001&func_code=WEB-FULL&service_type=MEDIA)

VÁVROVÁ, P.; NEORALOVÁ, J. et al. NAKI I. Památkový postup: „*Opravy plastových vazeb novodobých knihovních fondů – konzervace novodobých knižních vazeb s plastovými prvky, čištění knižních vazeb vyrobených z PVC, preventivní konzervace.*“ [online]. 2018 [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/386298>

WAENTIG, F. *Plastic in art: A study from the conservation point of view*. 2008, p. 158-161, ISBN 978-3-86568-405-9.

WILLIAMS, R. S., BROOKS, A. T., WILLIAMS, S. L., HINRICHS, R. L. *Guide to the identification of common clear plastic films*. SPNHC leaflets, number 3, fall 1998.

*Zkoušení stavebních hmot a výrobků*. Identifikace plastů [on line]. 2010 [cit. 2020-04-15] Dostupné z: [http://homel.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=plasty\\_identif](http://homel.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=plasty_identif)

## 6. Seznam publikací předcházejících metodice

VÁVROVÁ, Petra et al. Metodika „Průzkum stavu papíru knihovních fondů měřícím systémem SurveNIR“ [online]. [2015] [cit. 2020-11-05]. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/253556?ln=cs>

VÁVROVÁ, Petra et al. *Opravy plastových vazeb novodobých knihovních fondů - konzervace novodobých knižních vazeb s plastovými prvky, čištění knižních vazeb vyrobených z PVC, preventivní konzervace* [online]. 2018 [cit. 2020-11-05]. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/386298?ln=cs>

VÁVROVÁ, Petra et al. Metodika průzkumu fyzického stavu novodobých knihovních fondů [online]. 2013 [cit. 2020-11-05]. Dostupné z: <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-253544>

VÁVROVÁ, Petra, ed. a Magda SOUČKOVÁ, ed. *Konzervace a restaurování novodobých knihovních fondů*. 1. vydání. Praha: Národní knihovna České republiky, 2017. 283 stran. ISBN 978-80-7050-696-7.

Karel RAPOUCH, Petra VÁVROVÁ, (eds.) *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů*. Brno: Metodické centrum konzervace - Technické muzeum v Brně, 2018. 64 stran. ISBN: 978-80-87896-55-6.