



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Metodika odstraňování prachových částic z povrchu papíru, kolagenních materiálů a textilu pomocí TEA CO2 laseru**

Mašková, Ludmila; Jandová, Věra; Vávrová, Petra; Součková, Magda; Neoralová, Jitka; Novotná, Dana; Fajgar, Radek; Smolík, Jiří; Křížová, Tereza; Kocová, Kateřina  
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-456802>

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: 28.04.2024

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

# **Metodika odstraňování prachových částic z povrchu papíru, kolagenních materiálů a textilu pomocí TEA CO<sub>2</sub> laseru**

**Výsledek projektu NAKI II DG18P02OVV048 – „Výzkum a vývoj pokročilých technik  
čištění knih a rukopisů“**

RNDr. Ludmila Mašková, Ph.D.<sup>1</sup>, Ing. Věra Jandová, Ph.D.<sup>1</sup>, Ing. Petra Vávrová, Ph.D.<sup>2</sup>,  
Ing. Magda Součková<sup>2</sup>, Mgr. Jitka Neoralová<sup>2</sup>, Dana Novotná<sup>2</sup>, RNDr. Radek Fajgar, CSc.<sup>1</sup>,  
Ing. Jiří Smolík, CSc.<sup>1</sup>, Bc. Tereza Křížová, DiS.<sup>2</sup>, Kateřina Kocová, DiS.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů AV ČR

<sup>2</sup>Národní knihovna ČR

Praha, 2021

## **Oponenti**

Tereza Kašáková (Národní technické muzeum)

Mgr. BcA. Radomir Slovik (Fakulta restaurování Univerzity Pardubice)

## Seznam zkratek

<i>TEA</i>	Transverse Electrical discharge in gas at Atmospheric pressure – Transverzální elektrický výboj v plynu při atmosférickém tlaku
<i>IČ</i>	infračervené
<i>UV</i>	ultrafialové
$\Delta E$	celková barevná diference
$L^*$	nepestrá osa (přechod mezi černou a bílou barvou)
$a^*$	chromatická osa (přechod mezi červenou a zelenou barvou)
$b^*$	chromatická osa (přechod mezi modrou až žlutou barvou)
$\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$	rozdíly na osách barevného prostoru mezi dvěma měřeními
<i>PVC</i>	polyvinylchlorid

## Obsah

1	Cíl metodiky.....	5
2	Popis metodiky.....	5
2.1	Úvod .....	5
2.2	Pulzní infračervený TEA CO <sub>2</sub> laser.....	6
2.3	Intenzita ozáření .....	8
2.4	Zásady práce .....	11
2.4	Bezpečnost práce s TEA CO <sub>2</sub> laserem .....	13
3	Srovnání novosti postupů.....	14
4	Uplatnění metodiky.....	15
5	Literatura.....	15
6	Publikace předcházející metodice .....	17
7	Poděkování.....	18
	Příloha A .....	19
A.1	Příprava vzorků.....	19
A.2	Metody hodnocení .....	22
A.3	Vhodná intenzita ozáření .....	23
A.4	Dílčí výsledky účinnosti a bezpečnosti čištění .....	25
	Příloha B Protokol o ověření metodiky .....	28

## 1 Cíl metodiky

Cílem této metodiky bylo vytvořit soubor postupů a doporučení pro čištění materiálů často zastoupených v knihovních fondech, s jejichž využitím bude možné pomocí pulzního infračerveného TEA CO<sub>2</sub> laseru odstraňovat prachové částice z jejich povrchu. Základním požadavkem je efektivní odstranění povrchového znečištění bez poškození ošetřovaného materiálu. Za tímto účelem je stanovena prahová intenzita ozáření, při které začíná ablace nečistot z povrchu a prahová intenzita ozáření, při které již začíná degradace knihovních materiálů. Výsledkem je efektivní a bezpečná alternativa ke stávajícím metodám čištění. Dále bylo cílem srovnat výsledky tohoto typu ošetření knihovních materiálů s tradičními postupy mechanického čištění a analyzovat tak možný potenciál využití nové metody.

## 2 Popis metodiky

### 2.1 Úvod

Čištění povrchu archiválií a knih patří mezi základní konzervátorské zásahy. Důvodem jsou zejména přiblížení se původnímu vzhledu a zastavení degradačních procesů vlivem přítomných nečistot. Nečistoty bývají nejrůznějšího původu, jejich nejčastější podstatnou složku však tvoří prach [1]. Jemné prachové částice (< 1 μm) pocházejí převážně z vnějšího ovzduší a obsahují zejména saze, organické látky, síran a dusičnan amonný a sloučeniny kovů. Hrubé částice (>1 μm) pocházejí většinou z vnitřního prostředí. Jsou produkovány v důsledku aktivit lidí a obsahují převážně minerální a organické látky a také spory plísní a další mikroorganismy [2-5]. Saze a organické látky přispívají zejména k znečištění povrchů, dusičnan a síran amonný, sole a některé organické látky jsou hygroskopické a mají tak tendenci podporovat růst plísní, kyselá složka přispívají k degradaci materiálu, minerální částice jsou abrazivní a napomáhají tak k mechanickému poškození [2-3].

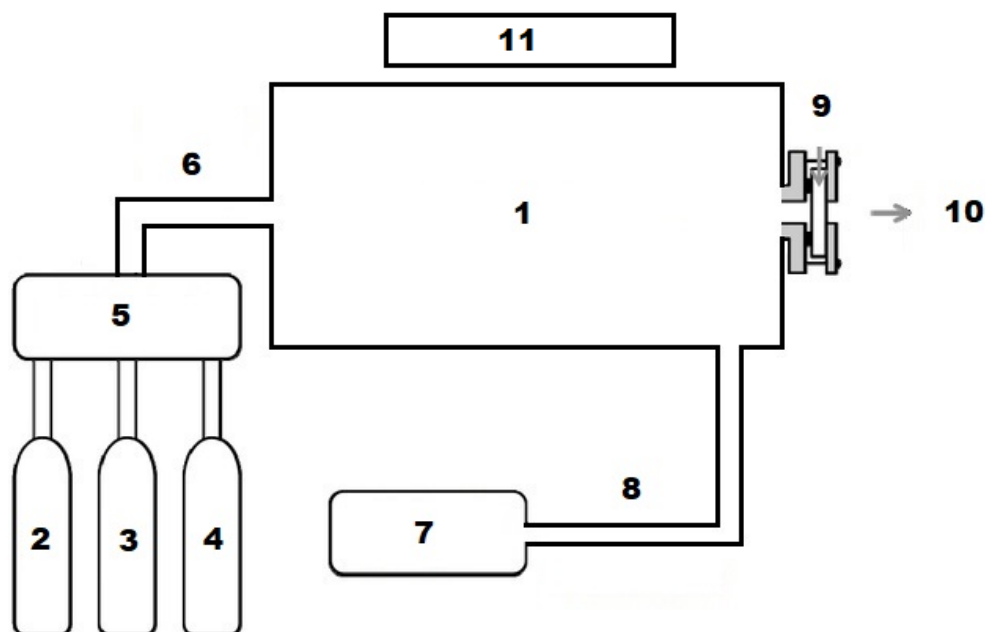
Metoda suchého čištění pomocí laseru představuje alternativu k tradičně používaným postupům. Pulz laserového paprsku je nasměrován na ošetřovaný povrch. Buzení pulzem vede k rychlé tepelné expanzi, vysokofrekvenční akceleraci a šíření vln. Tím dochází ke generování setrvačné síly, jejíž působení může uvolnit deponované nečistoty. Tento proces nastává, pokud setrvačná síla přesáhne celkovou adhezni sílu skládající se především z van der Waalovy, elektrostatické a kapilární síly [6]. Čištění laserem představuje alternativu k tradičně používaným postupům. Ošetření knihovních dokumentů laserem může být vhodné zejména pro odstranění lokálního znečištění [7]. Čištění laserem zajišťuje vysokou přesnost (v okruhu 10 μm), která není dosažitelná konvenčním restaurováním. Dále je pro laserové čištění

charakteristická vyšší objektivita, protože lze udat přesné parametry metody – vlnovou délku, trvání pulzu, plochu ohniska, hustotu energie, stupeň opakování, rychlost posuvu.

Nejčastější typy laserů používané v oblasti kulturního dědictví se dají rozdělit na pevnolátkové a plynové. Výzkum čištění knihovních a archivních materiálů byl v posledních letech soustředěn především na použití pevnolátkového Nd:YAG laseru laděného obvykle v infračervené (IČ) nebo zelené oblasti (s vlnovou délkou 1064 nm a 532 nm). Tento typ ošetření vykazoval dobré výsledky v rámci mnoha studií [8-15]. Další studie se zabývaly čištěním knihovních materiálů s pomocí plynových ultrafialových (UV) laserů. Získané výsledky však nebyly vždy uspokojivé, především z důvodu degradace ošetřovaného materiálu [11,16-18]. Další alternativou je použití plynového laseru pracujícího v IČ oblasti. V průmyslu je nejvíce využívaným zástupcem této skupiny CO<sub>2</sub> laser pracující s vlnovou délkou okolo 10 μm. Předchozí studie naznačila dobré výsledky při použití CO<sub>2</sub> laseru k čištění papíru [19]. Proto byl tento typ laseru podrobně testován pro čištění různých typů knihovních materiálů.

## **2.2 Pulzní infračervený TEA CO<sub>2</sub> laser**

Hlavní součástí pulzního infračerveného TEA (Transverse Electrical discharge in gas at Atmospheric pressure) CO<sub>2</sub> laseru je generátor laserového paprsku. Tento typ laseru napájený vysokonapěťovým elektrickým výbojem v plynné směsi se skládá z několika hlavních vzájemně propojených jednotek, které jsou schematicky znázorněny na Obr. 1.



Obr. 1: Schématické znázornění infračerveného (TEA) CO<sub>2</sub> laseru (1 – Infračervený CO<sub>2</sub> laser, 2 / 3 / 4 – tlaková láhev CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> / He, 5 – směs plynů, 6 – přívod plynů, 7 – vakuová pumpa, 8 – odvod plynů, 9 – výstupní okno, 10 – laserový paprsek a 11 – přístroj k měření výkonu laserového paprsku).

Infračervené CO<sub>2</sub> lasery s širokým využitím se dodávají komerčně. V rámci této metodiky jsou uvedena kritéria, která musí laser splňovat, aby jeho použití bylo vhodné pro knihovní materiály:

- Zařízení musí mít vlnovou délku laserového paprsku v rozmezí 9,6 – 10,6 μm o energii jednoho pulzu 1,65 – 1,75 J a frekvenci 1 Hz.
- Zařízení musí být vybaveno tlakovými láhvemi s CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a He, přičemž čistota těchto plynů musí být minimálně 4.0 (≥ 99,99 %), aby se zabránilo druhotné kontaminaci ošetřovaného objektu.
- Zařízení musí být vybaveno přístrojem k měření výkonu laserového pulzu pro zajištění průběžné kontroly a stability výkonu laserového paprsku.
- Zařízení musí být dále vybaveno vakuovou pumpou k odvodu plynů při jejich výměně za nové CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a He plyny.



### 2.3 Intenzita ozáření

Hodnoceno bylo čištění tří typických skupin knihovních materiálů, a to papíru, kolagenního materiálu a textilu. Aby bylo možné posoudit vliv různých typů znečištění, byly na vzorky nanášeny tři druhy prachu (prach Ashrae, slonovinová čern a knihovní prach). Závěry byly vytvořeny s ohledem na bezpečnost použití pro nejsenzitivnější zástupce každé skupiny, které byly vybrány na základě prvotních testů. Výsledky tak představují spodní mez intenzity ošetření bezpečnou pro danou skupinu materiálů. Vzorky byly navrženy tak, aby co nejvíce odpovídaly reálným objektům. Podrobný popis přípravy vzorků je uveden v kapitole A.1 v příloze.

Přehled provozních parametrů laseru, laděných pro čištění, je uveden v Tab. 1.

Tab. 1: Přehled provozních parametrů

Parametr	Hodnota
Vlnová délka	10 $\mu\text{m}$
Hustota energie	$0,68 \pm 0,02 \text{ J/cm}^2$
Frekvence pulzů	1 Hz
Doba trvání 1 pulzu	100 ns
Energie	$1,74 \pm 0,06 \text{ J/puls}$
Velikost ozářené plochy	$1,8 \text{ cm}^2$

V rámci vyhodnocování výsledků byla sledována účinnost odstranění prachu a zároveň bezpečnost dané metody čištění. Byla stanovena prahová intenzita ozáření, při které začíná ablace nečistot z povrchu a prahová intenzita ozáření, při které již začíná degradace. Vyhodnocení výsledků je popsáno v kapitole A.2 v příloze. Na základě výsledků byl stanoven počet pulzů vhodný k čištění různých typů materiálu (Tab. 2). Pro papír a kolagenní materiál bylo nejlepších výsledků dosaženo po ošetření pomocí 10 pulzů. V případě textilu nebyly závěry uspokojivé, a proto nelze tento způsob ošetření doporučit v restaurátorské praxi. Popis výběru vhodné intenzity ozáření je uveden v kapitole A.3 v příloze.

Tab. 2: Počet pulzů vhodný k čištění různých typů materiálů

Materiál	Počet pulzů
Papír	10
Kolagenní materiál	10
Textil	-

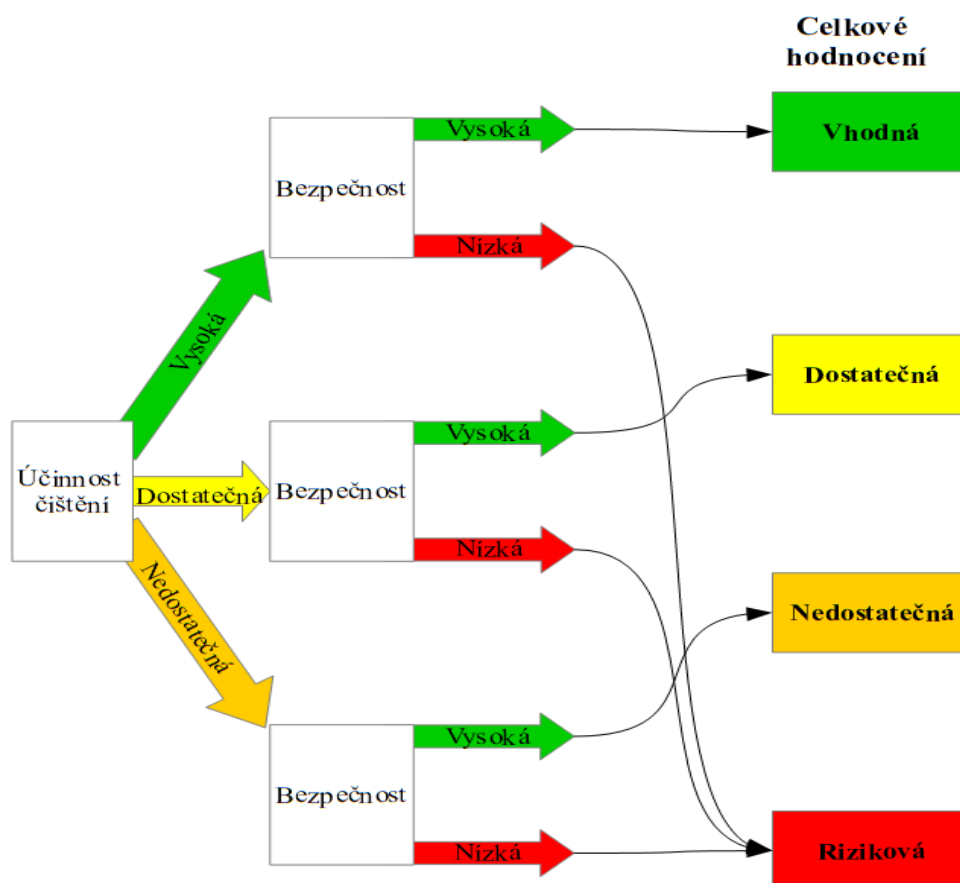
Parametry účinnosti a bezpečnosti čištění pomocí laseru byly porovnány se čtyřmi metodami mechanického čištění, které byly doporučeny jako nejvhodnější v rámci předchozí certifikované metodiky [20]. Tato metodika používala jako kritéria účinnosti čištění celkovou změnu barevnosti a gravimetrickou analýzu. Bezpečnost zásahu byla klasifikována pomocí změny aritmetické střední výšky drsnosti a optické mikroskopie. Nicméně závěry metodiky byly koncipovány pouze pro papírové podložky a možná rezidua čisticích materiálů nebyla hodnocena.

Vybranými srovnávacími metodami bylo ošetření pomocí speciálních materiálů, kterými byly: 1) pružný blok na bázi pryže (Wallmaster, Ceiba), 2) pružný blok na bázi butadien-styrenového kaučuku (Wishab, DOG Deutsche Oelfabrik), 3) plastický blok na bázi pryže (Groom Stick Book Cleaner, Picreator Enterprises) a 4) pevný blok na bázi pryže (Faber-Castell 7082-20). Pomocí těchto metod byly ošetřeny paralelní sady vzorků. Pro přehlednost bylo použito hodnocení výsledků odvozeno podle srovnávané metodiky (Tab. 3). Nicméně v rámci současné studie byla navíc zahrnuta analýza SEM, pomocí které bylo možné detailněji zhodnotit možná mikroskopická poškození a dále odhalit případná rezidua čisticích materiálů. Dále byly navíc pro posouzení bezpečnosti dané metody zahrnuty testy mechanických a optických vlastností. Z tohoto důvodu se prezentované výsledky lehce liší od závěrů předchozí metodiky.

Tab. 3: Kritéria hodnocení vhodností metod čištění

Kritérium	Metoda hodnocení	Výsledek	Označení výsledku
Účinnost čištění	Změna barevnosti (osa $L^*$ )	60-100 %	vysoká
		40-60 %	dostatečná
		< 40 %	nedostatečná
Bezpečnost	Mikroskopie, změna mechanických, chemických a optických (osa $b^*$ ) vlastností	Beze změny	vysoká
		Poškození	riziková

Kombinací jednotlivých kritérií byla daná metoda zařazena do jednoho ze čtyř výsledků celkového hodnocení jako: a) vhodná, b) dostatečná, c) nedostatečná nebo d) riziková. Mechanismus rozhodování je znázorněn ve vývojovém diagramu (Obr. 2).



Obr. 2: Rozhodovací mechanismus pro celkové hodnocení čisticí metody pomocí kombinace jednotlivých kritérií

Celkové hodnocení pro jednotlivé typy materiálů je uvedeno v Tab. 4, dílčí parametry jsou pak zhodnoceny v kapitole A.4 v příloze. Ve srovnání s běžně používanými metodami čištění mělo ošetření pomocí TEA CO<sub>2</sub> laseru uspokojivé výsledky. Z mechanických způsobů ošetření vykazovalo lepší úroveň vyčištění použití plastického bloku na bázi pryže pro papír a pevného bloku na bázi PVC pro kolagenní materiál. Nicméně je třeba zvážit, že při použití speciálních čisticích materiálů je možnost zanechání jejich reziduí a s tím spojené riziko následné degradace, které při použití laseru odpadá. Proto se jeví čištění pomocí TEA CO<sub>2</sub> laseru jako vhodná alternativa k tradičním postupům mechanického čištění.

Tab. 4: Celkové závěry vyhodnocení vhodnosti použití metod čištění

Metoda čištění		Papír	Kolagenní materiál
TEA CO <sub>2</sub> laser	10 pulzů	dostatečná	dostatečná
Speciální materiál	Pružný blok latex	dostatečná	riziková
	Pružný blok pryž	riziková	riziková
	Plastický blok pryž	vhodná	riziková
	Pevný blok PVC	riziková	vhodná

## 2.4 Zásady práce

### Pracovní prostředí

- Čistící zařízení by mělo být umístěno v prostoru, s kontrolovatelným přístupem, je nutné zamezit přístupu neproškoleným osobám.
- Pracovní prostor by měl být adekvátně označen výstražným označením.
- Veškeré použité pomůcky musí být čisté a suché.
- Čištění by mělo být prováděno pouze v prostorech, kde je zajištěno odsávání. Vhodné je využít odsávání pomocí vzduchotechniky, u které lze nastavit vyústění přímo nad čištěný objekt.
- Pracovní prostor by měl být dobře osvětlen.
- V místnosti, ve které je laser používán je nutné odstranit všechny druhy předmětů, které by mohly záření odrážet.
- Předměty, které nelze odstranit a mají hladkou nebo konkávní plochu, je vhodné upravit tak, aby se případná radiace neodrážela zpět do zdroje záření, ale do místa, kde bude bez rizika absorbována.
- Je vhodné připravit druhotnou absorpci záření (filtry).

### Umístění čištěného objektu

- Podložka, na kterou je ošetřovaný objekt umístěn, by měla být hladká, inertní a snadno omyvatelná.
- Ošetřovaný objekt by měl být k podložce připevněn tak, aby nedošlo k jeho uvolnění a samovolnému pohybu v průběhu ozařování.
- Objekt je třeba před ošetřením v celé ploše vyrovnat na podklad.

- Ošetřovaný objekt by měl být kondicionován na teplotu a relativní vlhkost prostředí, kde bude čištění prováděno.

### Odsávání

- Při čištění pomocí laserové ablace dochází k uvolňování částic do ovzduší. Je nutné zajistit přímé odsávání těchto depositů tak, aby nedošlo k jejich opětovnému usazení na již očištěný objekt. K tomu lze využít odsávání pomocí zabudovaného systému vzduchotechniky, kdy je vhodné nastavit vyústění přímo nad čištěný objekt.
- Pokud pracoviště nedisponuje tímto systémem, je vhodné použít mobilní odsávací jednotku a její vyústění umístit nad čištěným objektem.
- Pokud restaurátorské pracoviště nedisponuje ani jedním z doporučených zařízení lze využít k odsávání vysavače s ústím nastaveným nad čištěný materiál. V tomto případě je však nutné použít respirátor na ochranu dýchacích cest.
- Pokud je pro odstranění částic obsahující spory a mikroorganismy použit vysavač, je nutné vzduch, který z vysavače vychází vyvést mimo využívaný prostor, případně jej dezinfikovat.

### Postup čištění

- Čištění je třeba provádět postupně v menších úsecích o velikosti cca 3x3 cm.
- Velikost stopy laserového paprsku je možné zjistit pomocí fotocitlivého papíru, který je umístěn ve stejné vzdálenosti od zdroje záření, jako ošetřovaný objekt. Fotocitlivý papír ztmavne v místě dopadu laserového paprsku.
- Ošetřovaný objekt je nutné umístit tak, aby úhel dopadu laserového paprsku byl 90° vůči ošetřovanému povrchu. Při odchylce (různý úhel paprsku) může dojít k nedokonalému odstranění nečistot ze znečištěného povrchu.
- Pro čištění je možné objekt umístit na pohyblivou soustavu - 3D stůl s ovládacím modulem. Nad tuto soustavu je nutné umístit odrazovou plochu tak, aby odražený paprsek dopadal na ošetřovaný předmět pod úhlem 90°.
- Optimální vzdálenost zdroje záření je 25 cm od čištěného objektu. Při větší vzdálenosti než 25 cm dochází k nedokonalému odstranění nečistot ze znečištěného povrchu. Při menší vzdálenosti než 25 cm může dojít ke zničení ozařovaného materiálu. Vzdálenost 25 cm byla zvolena proto, že se jedná o optimální poměr mezi geometrií a výkonem laserového paprsku. V této vzdálenosti je laserový svazek nejvíce homogenizovaný,

jedná se tudíž o kompromis mezi velikostí stopy a homogenitou paprsku. U vzdáleností vyšších než 30 cm dochází k výraznému úbytku energie laserového paprsku vlivem absorpce a rozptylu záření ve vzduchu (přítomnost CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) tzn. snižuje se výkon TEA IČ laseru a zmenšuje se plocha laserové stopy.

- Soustava 3D stolku s ovládacím modulem umožňuje kontrolovaný pohyb čištěného objektu (osy - x, y, z). Rychlost posunu čištěného objektu je podmíněna intenzitou a druhem nečistoty a stavem ošetřovaného předmětu. Čištěný úsek nesmí být vystaven vyššímu počtu pulsů, než jsou stanoveny optimální počty pro jednotlivé materiály. Aplikace vyššího počtu pulsů představuje zvýšené riziko poškození povrchu čištěného objektu.
- Je nezbytné, aby v průběhu čištění docházelo k odsávání odstraněných nečistot. Zamezí se tím riziku kontaminace již očištěné části.
- Po dokončení čištění je nezbytné pracovní plochu a veškeré pomůcky důkladně vyčistit od usazených pevných polutantů. Po dokončení čištění objektu, který byl mikrobiologicky napaden, je vhodné pracovní plochu a veškeré pomůcky dezinfikovat.

## 2.4 Bezpečnost práce s TEA CO<sub>2</sub> laserem

### Rizika

#### a) *Primární (zdroj – laserový paprsek)*

- IČ laser neemituje viditelné světlo, infračervené záření absorbované rohovkou způsobuje i při velmi krátké expozici poškození rohovky nebo ztrátu zraku.
- Fototermické reakce - Infračervené záření absorbované materiálem způsobuje zvýšení teploty, při kontaktu s kůží může dojít k jejímu popálení. Míra poškození je závislá na vlnové délce laserového paprsku. Pokud laserový paprsek případně jeho odraz dopadne na hořlavou plochu, může vzniknout požár.
- Fotoakustická reakce – vzniká při krátkých vysokoenergetických pulsech, tyto pulsy doprovází zvukový efekt, který může poškodit sluch.

#### b) *Sekundární (zdroje – zařízení, které paprsek emituje, samotný proces čištění)*

- Uvolňování plynů z čistícího zařízení, které mohou způsobit respirační problémy.
- Uvolňování nebezpečných látek a produktů při procesu čištění z ozařovaného objektu, které mohou způsobit respirační problémy.

- Riziko požáru, vysoké napětí – laserové zařízení bývá napájeno vysokým napětím. Je nutné věnovat zvýšenou pozornost těmto rizikům při údržbě a servisu zařízení.

### **Zásady bezpečné obsluhy**

- Obsluha laserové soustavy musí být adekvátně proškolená.
- Při obsluze laserové soustavy je nutné používat ochranné brýle s vhodně zvolenou ochrannou optikou vzhledem k parametrům laseru. Zvolená optika by měla poskytovat co nejvyšší míru ochrany a zároveň co nejméně ovlivňovat viditelnost [21].
- Nikdy se nedívat přímo do zdroje záření.
- Vyhnout se kontaktu s přímým nebo odraženým laserovým paprskem.
- Při obsluze laserové soustavy je vhodné používat ochranný oděv (šaty, čepice, masky, rukavice)
- Je vhodné vždy používat nejnižší možnou intenzitu laserového paprsku.
- Všechny předměty, které mohou odrážet laserový paprsek je vhodné z místnosti odstranit.
- Pracovní prostor je nutné odvětrávat, případně používat ochranné respirační pomůcky – respirátory, masky.
- Servis a údržbu zařízení musí vykonávat pouze oprávněná osoba.
- Další podrobné informace o bezpečnosti práce s laserem lze najít např. [22-23].

### **2.5 Závěr**

Na závěr je nutné uvést, že veškerá uvedená doporučení platí pro objekty v dobré fyzické kondici. Z tohoto důvodu je nutné brát v úvahu fyzický stav předmětu před samotným čištěním. Pokud je ošetřovaný materiál v dobrém fyzickém stavu, je riziko jeho poškození během čištění při dodržení doporučených postupů minimální. Materiály, které jsou jakkoliv narušené, vyžadují individuální přístup a zhodnocení vhodnosti zásahu. Dále závisí na přítomnosti dalších látek na povrchu jako např. inkoust, barevná vrstva, zlacení aj. Tyto materiály nebyly v rámci projektu testovány a bylo by dobré je v jiném projektu otestovat, zda je možné čištění touto metodou. Zároveň je nezbytné v průběhu celého čistícího procesu vizuálně kontrolovat stav objektu.

## **3 Srovnání novosti postupů**

První pokusy o využití laseru při restaurování objektů kulturního dědictví byly provedeny 60. letech 20. století. Koncem 80. let byl vyvinut laser využitelný pro čištění povrchu kamenných památek. V roce 1995 vznikla konference LACONA (Lasers in the Conservation of Artworks). V průběhu několika let se laser začal používat i k čištění maleb, papíru, textilu, kovu, pergamenu a usní [8].

V oblasti čištění knihovních dokumentů se výzkum zaměřoval především na použití laserů o vlnových délkách od necelých 0,2  $\mu\text{m}$  do cca 1  $\mu\text{m}$  [8-18]. Účinnost a bezpečnost odstraňování prachových částic z knihovních materiálů pro laser o řádově větší vlnové délce nebyla zatím zkoumána. V průmyslové oblasti je nejčastěji využívaným IČ laserem TEA CO<sub>2</sub> laser pracující s vlnovou délkou okolo 10  $\mu\text{m}$ , pomocí kterého jsou odstraňovány např. vrstvy laku, lepidla, nebo upravovány povrchy. Předchozí studie rovněž naznačila dobré výsledky při použití tohoto typu laseru při odstraňování čáry provedené tužkou z povrchu papíru [19].

Srovnání výsledků čištění pomocí předkládané metody a běžně využívaných způsobů ošetření jasně ukazuje, že použití TEA CO<sub>2</sub> laseru představuje dobrou alternativu k tradičním postupům mechanického čištění knihovních dokumentů. Je zřejmé, že použitím této metodiky lze v praxi výrazně zkvalitnit restaurátorské zákroky.

#### **4 Uplatnění metodiky**

Předkládaná práce je určena pro různá restaurátorská nebo konzervátorská pracoviště v kulturních i jiných typech institucí (knihovny, archivy, muzea) a restaurátorské školy. Limitem se může zdát poměrně velká počáteční investice na pořízení TEA CO<sub>2</sub> laseru. Nicméně po jeho pořízení nejsou třeba již další investice a zařízení může být provozováno s použitím dalšího běžného vybavení restaurátorského nebo konzervátorského pracoviště. Použitím této metodiky lze v praxi výrazně zkvalitnit a zefektivnit restaurátorské zákroky.

#### **5 Literatura**

1. Široký, M. et al. Konzervování a restaurování papíru. In: Ďurovič et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha : Paseka, 2002, 199-248.
2. Hatchfield, P.B. *Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Design Exhibition and Storage*. London : Archetype Publications, 2002.
3. Morawska, L. and Salthammer, T. *Indoor Environment, Airborne Particles and Settled Dust*. Weinheim : WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.



4. Lloyd, H. et al. The effects of visitor activity on dust in historic collections. *The Conservator*. 2002, 26, 72-84.
5. Mašková, L., et al. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives. *Atmospheric Environment*. 2015, 107, 217-224.
6. Peri, M.D.M. et al. Chapter 3 - Laser Cleaning for Removal of Nano/Micro-Scale Particles and Film Contamination. In: Kohli, R., Mittal, K.L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning. Methods for Removal of Particle Contaminants*. 1st Edition. Amsterdam : William Andrew, 2011, 63-122.
7. Lloyd, H. et al. Dust in Historic Libraries. In: T. and Borchersen, K. Padfield. *Museum Microclimates*. Copenhagen : The National Museum of Denmark, 2007, 135-144.
8. Benžová, R. *Problematika čištění pergamenu. Možnosti čištění laserem a mikropieskovačkou a ich kritické zhodnotenie, Diplomová práce*. Litomyšl : Universita Pardubice, Fakulta restaurování, 2017.
9. Caverill, J. et al. An investigation into the use of a laser for the removal of modern ink marks from paper. *The Conservator*. 1996, 20, 65-75.
10. Ochocinska, K. Experimental investigations of stained paper documents cleaned by the Nd:YAG laser pulses. *Cult. Herit*. 2003, 4, 188-193.
11. Kautek, W. and Pentzien, S. Laser Cleaning System for Automated Paper and Parchment Cleaning. In: Dickmann, K. et al. *Lasers in Conservation Artworks*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2005.
12. Sportuna, S. et al. An investigation into the effect of wavelength in the laser cleaning of parchment. *J. Cult. Herit*. 2000, 1, 225-232.
13. Kennedy, C.J. et al. Laser cleaning of parchment: structural, thermal and biochemical studies into the effect of wavelength and fluence. *App. Surf. Sci*. 2004, 227, 151-163.
14. Elnaggar, A., et al. Feasibility of ultrafast picosecond laser cleaning of soiling on historical leather buckles. *Herit. Sci*. 2016, 4, 1-9.
15. Arif, S. and Kautek, W. Laser cleaning of particulates from paper: Comparison between sized ground wool cellulose and pure cellulose. *App. Surf. Sci*. 2013, 276, 53-71.
16. Kautek, W. et al. Laser interaction with coated collagen and cellulose fibre composites: fundamentals of laser cleaning of ancient parchment manuscripts and paper. *Appl. Surf. Sci*. 1998, 127-129, 746-754.
17. Scholten, H. Laser Cleaning Investigations of Paper Models and Original Objects with Nd:YAG and KrF Laser Systems. *Sprin. Proc. Physics*. 2005, 100.

18. Kautek, W. et al. Diagnostics of parchment laser cleaning in the near-ultraviolet and near-infrared wavelength range: a systematic scanning electron microscopy study. *J. Cult. Herit.* 2003, 4, 179s–184s.
19. Zekou, E. et al. Paper surface modification by lasers. *Proc. of SPIE.* 2011, 7747, 774705-7.
20. Benešová, M. and Mašková, L. *Metodika výběru prostředku k mechanickému čištění prachových částic z povrchu papíru.* Praha : ÚCHP AV ČR, NK ČR, 2015. osvědčení 37/2015.
21. ČSN EN 207 (832451). Osobní prostředky k ochraně očí - Filtry a prostředky k ochraně očí proti laserovému záření (ochranné brýle proti laseru). 2. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2017.
22. Vrbová, M. et al. Kapitola 15: Bezpečnost práce s lasery. *Úvod do laserové techniky.* Praha : Vydavatelství ČVUT, 1998, 205-217.
23. Koss, A. *Lasers in Conservation Atrworks and Monuments.* Warszawa : Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, 2015.

## 6 Publikace předcházející metodice

- Mašková, L., Smolík, J., Ondráček, J., Ondráčková, L., Vávrová, P., Součková, M. Advanced techniques of cleaning of books and manuscripts. Program and Book of Abstracts: Krakow, Polsko, 34. 13th Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments 2018, 10.-12.10.2018,.
- Jandová, V. Mašková, L., Sokolová, M., Jadlovská, A., Fajgar, R., Smolík, J. Infrared Laser Cleaning of Books and Manuscripts: Research and Development of Advanced Techniques. Book of Abstracts: Thessaloniki, Řecko, 2019, 116. International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies, 2.-5.7.2019.
- Součková, M., Sokolová, M. Neoralová, J., Vávrová, P., Mašková, L., Jandová, V., Smolík, J. Evaluation Methods of Effect of Cleaning Techniques on Library Collagen Materials. Proceedings of SPIE. Washington: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2019 - (Liang, H.; Groves, R.; Targowski, P.), č. článku 1105881I. ISBN N. E-ISSN 0277-786X. Optics for Arts, Architecture, and Archaeology VII. Munich (DE), 24.-27.6.2019.
- Mašková, L., Smolík, J., Jandová, V., Sokolová, M., Jadlovská, A., Vávrová, P., Součková, M., Neoralová, J., Fajgar, R. Pokročilé techniky čištění knih a rukopisů.

Fórum pro konzervátory-restaurátory. Brno: Technické muzeum v Brně, 2019, 185.  
Konference konzervátorů-restaurátorů. Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, 10.-  
12.9.2019.

- Mašková, L., Jandová, V., Vávrová, P., Součková, M., Neoralová, J., Novotná, D., Fajgar, R., Smolík, J., Křížová, T., Kocová, K. Čištění knihovních materiálů pomocí IČ TEA CO<sub>2</sub> laseru. Fórum pro konzervátory-restaurátory. 2021, 90-96.

## **7 Poděkování**

Tato metodika vznikla díky finanční podpoře Ministerstva kultury v rámci řešení projektu NAKI II DG18P02OVV048 – „Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů“.

## Příloha A

### A.1 Příprava vzorků

#### *Knihovní materiál*

Testy byly provedeny pro tři skupiny materiálů: a) papír, b) kolagenní materiál a c) textil. Byly připraveny vzorky jednotlivých materiálů o rozměru 4x4 cm viz Tab. A.1.

Tab. A.1: Seznam zástupců jednotlivých skupin materiálů

Skupina materiálů	Zástupce	Poznámka
Kolagenní materiál	useň kozina	Dytec, tříslučiněná useň, teplota smrštění 70 °C
	useň teletina	Dytec, tříslučiněná useň, teplota smrštění 80 °C
	pergamen kozina	Dytec, teplota smrštění 49 °C
	pergamen teletina	Dytec, teplota smrštění 55 °C
Papír	dřevitý papír	Holmen Book Cream 2.0, gramáž 70 g/m <sup>2</sup> , bělost 73,5 %, tloušťka 136 μm [A.1]
	ruční papír	Velké Losiny/Olšanské papírny, III. jakost, len, grafický ruční kartón, gramáž 200 g/m <sup>2</sup> , odstín slonová kost [A.2]
	balicí papír	starší typ balicího papíru, gramáž 90 g/m <sup>2</sup> . Vybarvovací mikroskopické zkoušky jednoznačně potvrdily obsah listnáčové a jehličnanové dřevoviny
		buničin listnáčové a jehličnanové
filtrační papír	Whatman Grade 1, 98 % α-celulóza, gramáž 87 g/m <sup>2</sup> , tloušťka 180 μm [A.3]	
Textil	plátno podlepené papírem	Coloret hnědý/ Natural, Platex, 100 % bavlna, podlepeno papírem, gramáž 180 g/m <sup>2</sup> [A.4]
	plátno zatírané škrobem	Classics, Platex, tzv. anglické, zatřené škrobovou barvenou pastou z obou stran, knihařské plátno, 100 % bavlna, gramáž min 130 g/m <sup>2</sup> [A.4]
	plátno viskóзовé	Imperial, Platex, viskóзовé plátno, z rubu škrobová apretura, barvená tkanina, gramáž cca 195 g/m <sup>2</sup> [A.4]
	plátno s akrylovým zátěrem	Mondial bílá, Platex, pevné plátno typu buckram, 100 % bavlněná tkanina s akrylátovým zátěrem na lícové straně, rub se zátěrem na bázi škrobu, gramáž cca 250 g/m <sup>2</sup> [A.4]
	režné plátno	Rexa/ Natural, Platex, lícová strana ponechána v přírodním stavu, 100 % bavlna, gramáž cca 190 g/m <sup>2</sup> [A.4]

V první fázi byl sledován vliv laserového záření na degradaci čistých materiálů. Nejprve bylo vybráno 4 – 5 typických zástupců pro každou ze skupin zkoumaných knihovních materiálů (viz Tab. A.1). Tyto čisté vzorky byly ozařovány dvěma hustotami energie: 0,91 J/cm<sup>2</sup> (přímé ozáření) a 3,18 J/cm<sup>2</sup> (fokusované ozáření: optická čočka ZnSe, fokusační délka 30 cm) s energií laserového paprsku 1,74±0,06 J/puls. Výsledky ukázaly, že především při vyšší hustotě energie docházelo u některých materiálů k částečné destrukci.

Za účelem stanovit bezpečnou horní mez intenzity ozáření pro danou skupinu materiálů, byl vybrán vždy nejsenzitivnější zástupce, který vykazoval po ošetření nejvyšší úroveň degradace. Pro kolagenní materiály to byla tříslučinná useň teletina, pro papír dřevitý papír Holmen Book Cream 2.0 a pro textil bavlněné plátno podlepené papírem Coloret hnědý/ Natural. V rámci dalších testů byly použity tyto vzorky jako reprezentanti pro dané skupiny materiálů.

### *Prach*

Pro aplikaci na vybrané vzorky (dřevitý papír, tříslučinná useň teletina a plátno podlepené papírem Coloret hnědý/ Natural) byly použity tři druhy prachu, aby bylo možné porovnat vliv různého typu zašpinění.

#### *a) Knihovní prach*

Reálný knihovní prach z depozitářů Národní knihovny ČR, odebraný při čištění knih pomocí vysavače v zařízení Depulvera<sup>®</sup>

#### *b) Prach Ashrae*

Umělý standardní prach Ashrae (Test Dust #1, Particle Technology Ltd)

#### *c) Slonovinová čern*

Přírodní pigment Slonovinová čern pravá 12000 (Kremer Pigmente GmbH & Co.)

Prach Ashrae a Slonovinová čern byly nanášeny vždy ve dvou vrstvách a knihovní prach ve 4 (papír a textil) až 10 (kolagenní materiál) vrstvách pomocí pryžového válečku, aby bylo dosaženo rovnoměrné pokrytí povrchu vzorků. Koncentrace částic nanesených na vzorky se pohybovala v desetinách až jednotkách mg/cm<sup>2</sup> (Tab. A.2). Částice ulpívaly nejméně na kolagenním materiálu a nejvíce na textilu pravděpodobně z důvodu rozdílné struktury povrchu. Z výsledků předchozí studie [A.5], která se zabývala rychlostí depozice prachových částic ve výstavních sálech, lze odhadnout, že podobné množství prachu by se v běžných podmínkách na uložené předměty usadilo řádově za několik desítek let.

Tab. A.2: Koncentrace prachových částic nanesených na vzorek v mg/cm<sup>2</sup>

Materiál	Knihovní prach	Prach Ashrae	Slonovinová čern
Papír	0,1-0,2	0,3-0,4	0,3-0,4
Kolagenní materiál	0,1-0,2	0,2-0,3	0,2-0,3
Textil	0,4-0,6	0,9-1,4	0,8-1,6

Jednotlivé vzorky prachu byly analyzovány energiově disperzní rentgenovou spektroskopií (EDX, Tescan Vega 3XM). Průměrné složení těchto částic je uvedeno v Tab. A.3. Z výsledků je zřejmé, že dominantní složkou prachu byly uhlíkaté částice, které představují nejčastější zástupce jemné i hrubé složky vnitřního aerosolu v knihovnách a archivech [A.6]. Další významnou složkou byly částice bohaté na vápník a křemík, které pocházejí z degradace stavebního materiálu budovy a představují významnou část hrubé frakce částic ve výstavních sálech a depozitářích [A.7, A.8]. Jednotlivé prachy se výrazně lišily svou strukturou. Zatímco částice knihovního prachu a slonovinové černi snadno dispergovaly, prach Ashrae se vyznačoval mastnější strukturou a více ulpíval na podkladu. Díky tomu bylo možné posoudit rozdílnost efektivity čištění pro různé typy zašpinění reálných vzorků.

Tab. A.3: Průměrné zastoupení jednotlivých prvků v prachových částicích, které byly aplikovány na vzorky (srovnání dle analýzy EDX a dostupné literatury)

Prach	EDX	Literatura
Knihovní prach	41 % C, 34 % O, 9 % Ca, 6 % Si, 3 % Fe, 2 % Cl, 2 % Al, < 1 % Na, Mg, S, K, P a Ba	-
Prach Ashrae	43 % C, 23 % Si, 20 % O, 5 % Al, 2 % K a Ca, < 1 % Na, Mg, S, Cl, Ti, Fe	72 % Si, 23 % C, oxidy Fe, Al, Na, Ca, Mg, Ti, K, vlákna bavlny [A.9],
Slonovinová čern	42 % O, 30 % Ca, 15 % C, 11 % P, 2 % Si, < 1 % Al, Mg, Na, F, Cl	Ca, P, Mg, Na [A.10]

## A.2 Metody hodnocení

Účinnost a bezpečnost čištění byla hodnocena pomocí změny barevnosti. K tomu byl použit barevný prostor CIELab, který se skládá z pravoúhlého souřadnicového systému tvořeného třemi osami. Vertikální nepestrá osa vymezuje stupnici jasu mezi černou a bílou barvou ( $L^*$ ). Dvě horizontální chromatické osy, které jsou vůči sobě kolmé, procházejí mezi barvami zelenou a červenou ( $a^*$ ) a modrou a žlutou ( $b^*$ ). Hodnoty těchto parametrů přesně vymezují místo odpovídající barvě v prostoru barev. Měření bylo provedeno pomocí spektrofotometru Minolta CM-508d s měřicí clonou o velikosti 3 mm v režimu SAV. Vzhledem k uhlíkaté povaze aplikovaného prachu byla ve většině případů změna barevnosti na osách  $a^*$  a  $b^*$  zanedbatelná a určujícím kritériem byla změna barevnosti na ose  $L^*$ . Účinnost čištění  $\eta$  (%) byla odvozena podle [A.11]:

$$\eta \approx \frac{\Delta L_p - \Delta L_c}{\Delta L_p} 100, \quad (1)$$

kde  $\Delta L_p$  je hodnota na ose  $L^*$  naměřená po nanesení prachu ve srovnání s čistým vzorkem a  $\Delta L_c$  je hodnota naměřená po vyčištění ve srovnání s původním stavem před čištěním.

U vzorků znečištěných knihovním prachem se výsledky barevné změny pohybovaly na hranici meze detekce a tyto vzorky sloužily především k posouzení vlivu na degradaci lehce znečištěného povrchu.

Bezpečnost metody čištění pro jednotlivé materiály byla posuzována na základě několika kritérií. K vyhodnocení vlivu čištění na možné poškození povrchu materiálu, případně zanechání reziduí čistícího materiálu u srovnávacích testů mechanického čištění, byla použita elektronová mikroskopie (SEM, Tescan Indus s detektorem sekundárních elektronů) a 3D optická mikroskopie (Hirox RH 2000).

Dále byl hodnocen vliv ošetření na změnu mechanických vlastností materiálu. U papíru a textilu byla testována schopnost snášet opakované přehýbání při současném namáhání tahem. Test byl proveden na testovacím přístroji dle Schoppera - Frank 13505 (upínací síla 9,81N). Vzorky o rozměru 10 x 1,5 cm, připraveny v podélném a příčném směru, byly dle ISO 187 kondicionovány v klimakomoře při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 50 %.

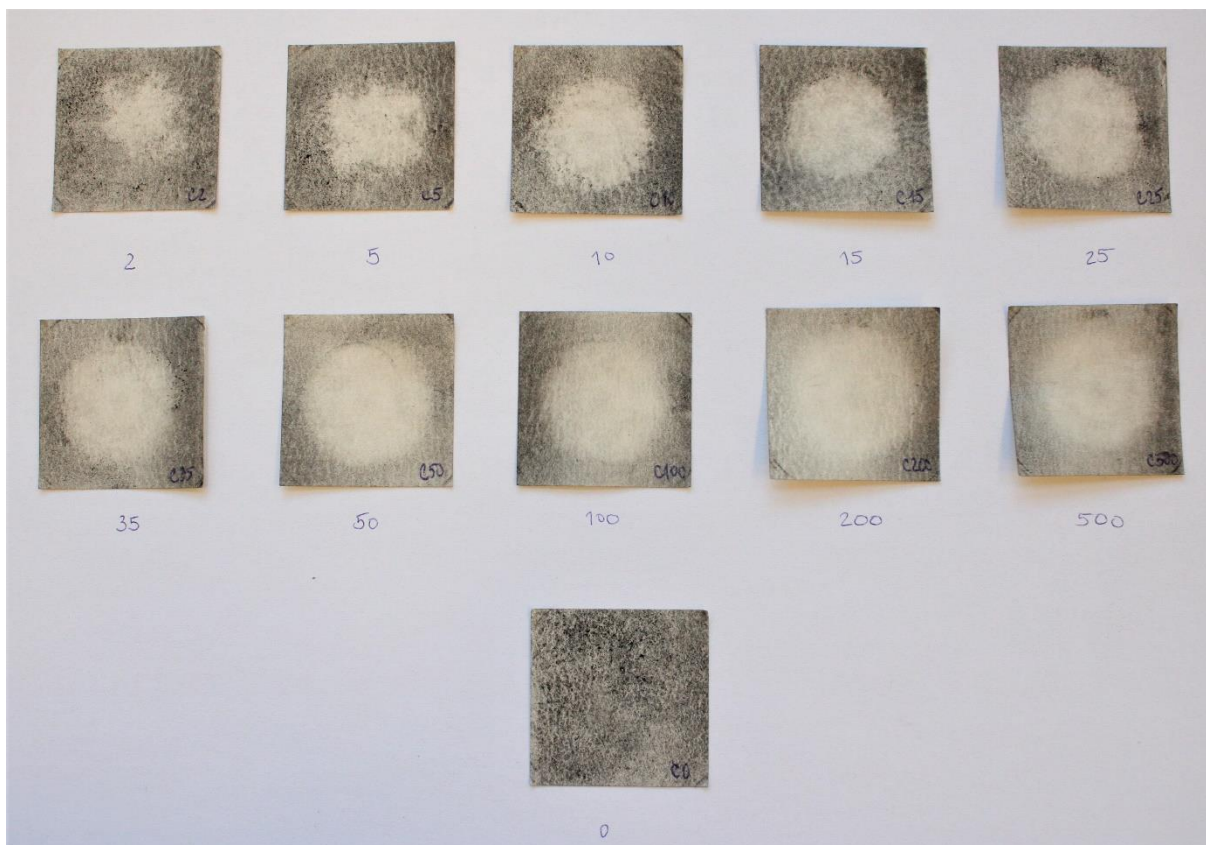
U kolagenních materiálů byla měřena pevnost v tahu a tažnost ve směru podél a napříč na univerzálním zkušebním stroji UTS podle ISO 3376 po klimatizaci vyseknutých vzorků po dobu 24 hodin při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti. Také byla mikroskopicky měřena teplota smrštění vzorků (Olympus BX 60, zvětšení 40x) s využitím vyhřívaného stolku (Mettler FP82 Hot Stage), rychlost zahřívání 2 °C.

Vliv čištění byl hodnocen i formou měření případné barevné změny vzorku. Postup měření byl totožný, jako při posouzení estetické účinnosti čištění s tím rozdílem, že byl použit čistý vzorek materiálu.

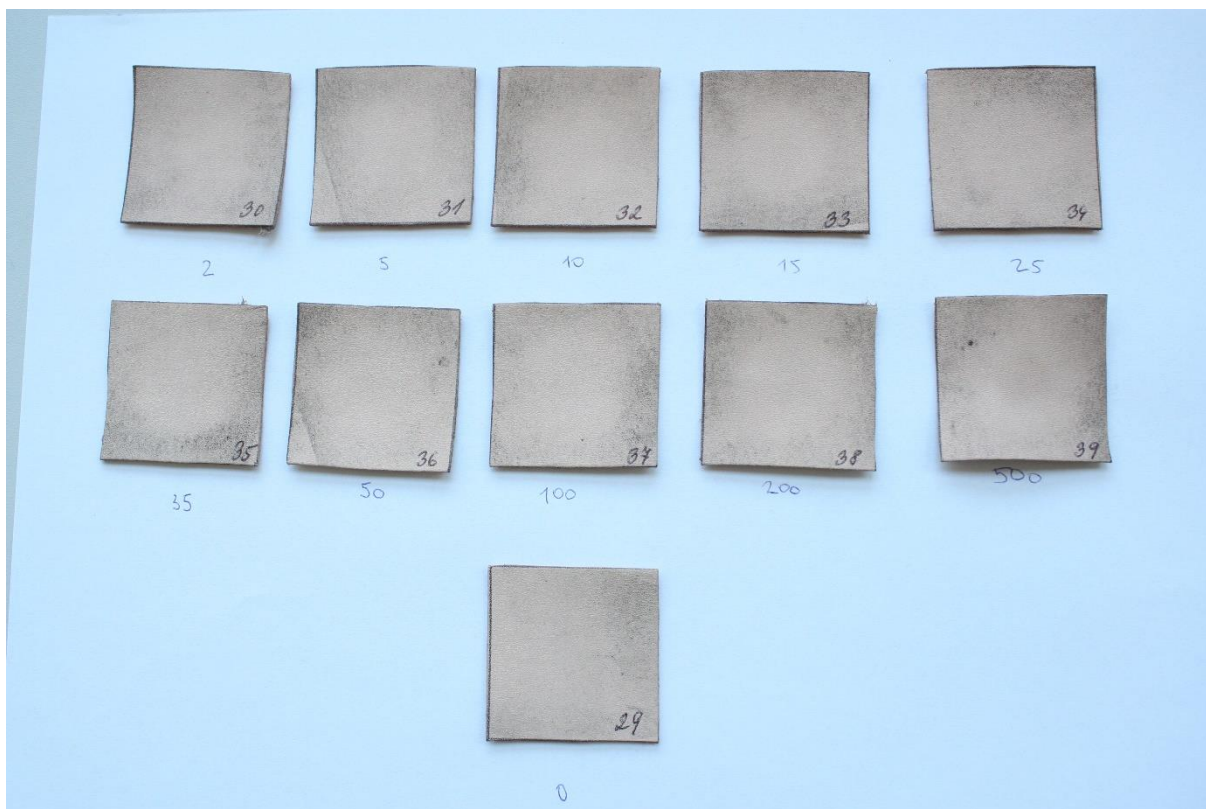
### **A.3 Vhodná intenzita ozáření**

Na základě prvotních experimentů bylo pracováno s co nejnižším výkonem laseru bez fokusace (hustota energie  $0,68 \pm 0,02 \text{ J/cm}^2$ ). Byl zvolen počet pulsů: 2, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 100, 200 a 500. Výsledky ukázaly, že nejvyšší úroveň vyčištění, při které ještě nebylo pozorováno poškození materiálu, byla dosažena při 10 pulzech u papíru i kolagenního materiálu. V případě textilu byly u části vzorků znečištěných přilnavým prachem Ashrae pozorovány nepříznivé výsledky, kdy se prach po ozáření rozptýlil do členité struktury materiálu. Z tohoto důvodu nelze čištění textilu pomocí laseru doporučit v restaurátorské praxi. Podrobné výsledky jsou uvedeny v předchozím článku [A.12]. Ilustrační fotografie vzorků dřevitého papíru a usně teletiny před a po ozáření různým počtem pulzů jsou uvedeny na Obr. A.1 a A.2.





Obr. A.1: Ilustrační fotografie dřevitého papíru s částicemi slonovinové černi před čištěním (0) a po čištění 2, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 100, 200 a 500 pulzy (označení číslicí pod vzorkem odpovídá použitému počtu pulzů)



Obr. A.2: Ilustrační fotografie usně teletiny s částicemi slonovinové černi před čištěním (0) a po čištění 2, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 100, 200 a 500 pulzy (označení číslicí pod vzorkem odpovídá použitému počtu pulzů)

#### A.4 Dílčí výsledky účinnosti a bezpečnosti čištění

Účinnost a bezpečnost čištění byla stanovena pro všechny tři typy prachových částic. Jako výsledek v Tab. A.4 a A.5 je uvedena vždy nejnižší dosažená hodnota účinnosti. Ta byla obvykle pozorována u prachu Ashrae patrně z důvodu jeho mastnější struktury. V případě bezpečnosti čištění byly výsledky totožné.

Tab. A.4: Dílčí výsledky účinnosti a bezpečnosti čištění pro vzorky papíru

Metoda čištění		Účinnost	Bezpečnost
TEA CO <sub>2</sub> laser	10 pulzů	dostatečná	vhodná
Speciální materiál	Pružný blok latex	dostatečná	vhodná
	Pružný blok pryž	vhodná	riziková
	Plastický blok pryž	vhodná	vhodná
	Pevný blok PVC	vhodná	riziková

Tab. A.5: Dílčí výsledky účinnosti a bezpečnosti čištění pro vzorky kolagenního materiálu

Metoda čištění		Účinnost	Bezpečnost
TEA CO <sub>2</sub> laser	10 pulzů	dostatečná	vhodná
Speciální materiál	Pružný blok latex	vhodná	riziková
	Pružný blok pryž	nedostatečná	riziková
	Plastický blok pryž	dostatečná	riziková
	Pevný blok PVC	vhodná	vhodná

## Literatura

A.1. Holmen. Technical data Holmen book [online]. Holmen: 2021 [cit. 18.6.2021]. Dostupné z: <https://www.holmen.com/globalassets/paper/products/technical-data/technical-data-holmen-book-1.pdf>

A.2. Ruční papírna Velké Losiny. Odstíny a gramáže. [online]. Ruční papírna Velké Losiny: 2021 [cit. 18.6.2021]. Dostupné z: <https://rucni-papir.cz/content/7-odstiny-a-gramaze>

A.3. Thermo Fischer Scientific. Pomůcky pro filtraci. [online]. Thermo Fischer Scientific: 2021 [cit. 18.6.2021]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.cz/img/70737D726F7C-6B5B5A5A5A5A5A5A5D5E5E5A-filtrace.pdf>

A.4. Platex. Knihařská plátina (Balatex). [online]. Platex: 2021 [cit. 18.6.2021]. Dostupné z: <http://www.platex.cz/kniharska-platina-balatex.html>

A.5. Yoon, Y. H. and Brimblecombe, P. Contribution of dust at floor level to particle deposit within the Sainsbury Centre for Visual Arts. *Studies in Conservation*. 2000, Sv. 45, 2, stránky 127-137.

A.6. Mašková, L., et al. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives. *Atmospheric Environment*. 2015, Sv. 107, stránky 217-224.

A.7. Camuffo, D., et al. Environmental monitoring in four European museums. *Atmos. Environ.* 2001, Sv. 35, Suppl. 1, stránky S127-S140.

A.8. Gysels, K., et al. Characterisation of particulate matter in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium. *Atmos. Environ.* 2002, Sv. 36, stránky 4103-4113.

A.9. PTI Powder Technology Inc. ASHRAE Test Dust #1 Per ANSI/ASHRAE 52.1 and 52.2. [Online] [Citace: 6. 8. 2020] <https://www.powdertechinc.com/product/ashrae-test-dust-1/>.

A.10. Ševců, R. et al. *Specializovaná databáze pigmentů a barviv*. Praha : Národní galerie v Praze, 2017. ISBN 978-807035-651-7.

A.11. Arif, S. and Kautek, W. Laser cleaning of paper: Cleaning efficiency and irradiation dose. *Stud. Conser.* 2015, Sv. 20, 1, str. S97-S105.

A.12. Mašková, L., et al. Čištění knihovních materiálů pomocí IČ TEA CO<sub>2</sub> laseru. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2021, str. 90-96.

## **Příloha B Protokol o ověření metodiky**

Bc. Tereza Křížová, DiS.

### **Materiál**

Ověření metodiky odstraňování prachových částic z povrchu knihovních objektů pomocí TEA CO<sub>2</sub> laseru bylo provedeno na reálných objektech na bázi papíru a kolagenního materiálu. Jako zástupce papíru byl vybrán arch dřevitého papíru vyřazený z Národního archivu (Obr. B.1). Konkrétní typ materiálu byl identifikován pomocí kapkové metody za použití roztoku floroglucinolu. Vzhledem k rozdílným vlastnostem po zpracování stejné vstupní suroviny, byl za skupinu kolagenních materiálů vybrán historický vazební pergamen a kniha s polokoženou vazbou<sup>1</sup> (Obr. B.2 a B.3). Oba objekty byly vyřazeny z Národní knihovny. Podrobné informace o testovaných objektech jsou uvedeny v Tab. B.1.

---

<sup>1</sup> Výraz „polokožená vazba“ je užit podle historicky zavedeného názvosloví užívaného praktickými restaurátory.

Tab. B.1: Přehled a popis vybraných materiálů pro ověřovací měření

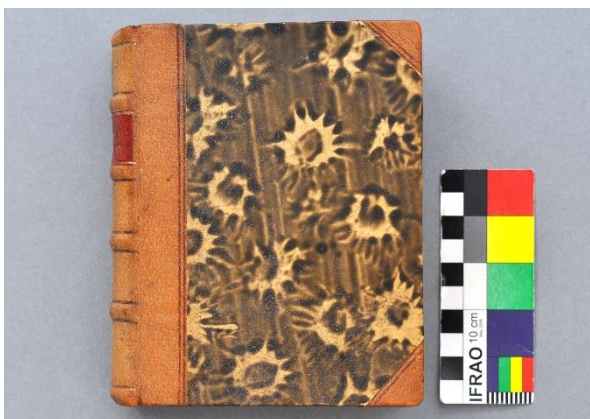
Skupina materiálů	Papír	Kolagenní materiály	
Objekt	arch dřevitého papíru, novodobý	pergamen, vazební, historický	kniha, polokožená vazba, tříslučiněná vazební useň
Instituce	Národní archiv	Národní knihovna České republiky	Národní knihovna České republiky
Stáří	60 let	cca 300 let	r. vydání 1916, cca 105 let
Způsob uložení	nevyhovující prašné prostředí, přístup UV záření, výkyvy teploty a RH	posledních 30 let laboratorní podmínky	nevyhovující prašné prostředí, přístup UV záření, výkyvy teploty a RH
Typ znečištění	prachový depozit	prachový a tukový depozit, záznamové prostředky, vosk	hrubší prachové částice, povlak
Lokace	lokální skvrny	nerovnoměrné znečištění různého typu, lokální skvrny	rovnoměrné znečištění, desky
Barva	šedá, černá, různé intenzity	hnědá, různá intenzita	šedá, černá
Struktura	jemná, přilnutá	jemná, hladká, lesklá, přilnutá	hrubší, přilnutá



Obr. B.1: Arch dřevitého papíru



Obr. B.2: Historický vazební pergamen

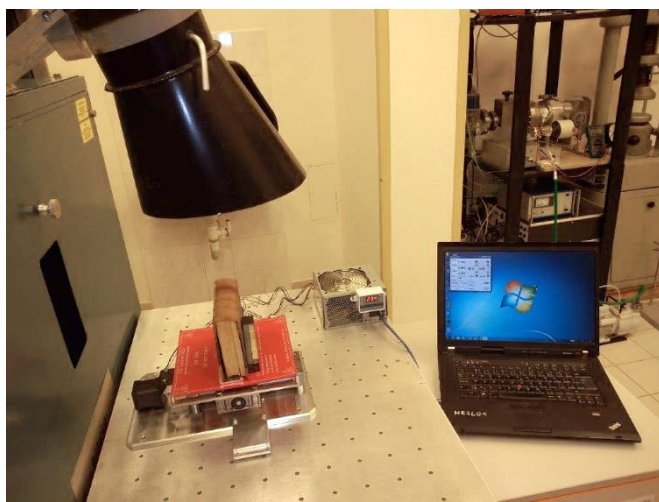


Obr. B.3: Vyřazená kniha s polokoženou vazbou

Vzorky dřevitého papíru a vazebního pergamenu byly naformátovány pomocí pákových knihařských nůžek na velikost 3 x 3 cm. Vzorky vazební usně na vyřazené knize byly vyznačeny pomocí maskovací pásky na zadní straně desek, v blízkosti hřbetu. Vzorky byly naformátovány na velikost 2 x 1,5 cm. Celkem byly vyhotoveny 4 vzorky z každého materiálu.

## Čištění

K čištění byl použit TEA CO<sub>2</sub> laser (Plovdiv University). Laser byl laděn na linii P20 přechodu 0<sup>0</sup>1-10<sup>0</sup> s odpovídající vlnovou délkou 944,2 cm<sup>-1</sup>. Hustota energie laserového záření byla v rozmezí 0,65-0,70 J/cm<sup>2</sup>. Testované objekty byly ošetřeny 0, 2, 5 a 10 pulzy. Objekt byl umístěn na mobilní stolek s programovatelným posunem. Odsávání bylo zajištěno pomocí vzduchotechniky. Uspořádání zařízení v průběhu čištění je zobrazeno na Obr. B.4.

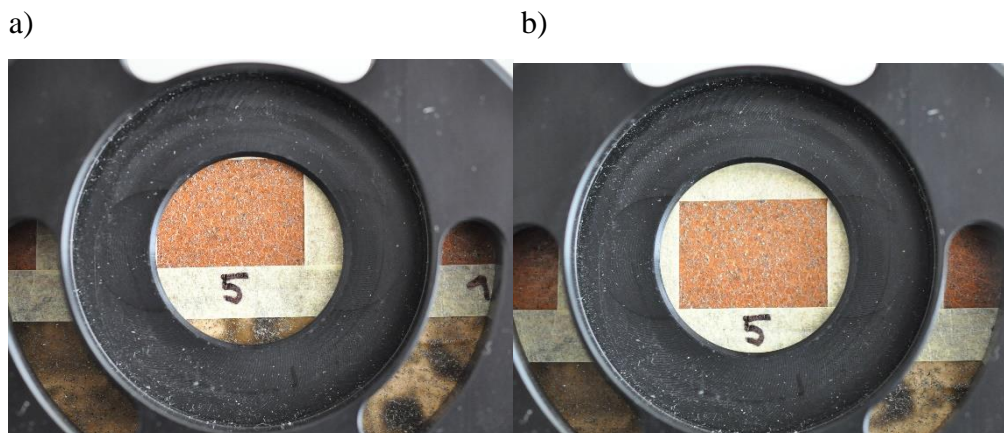


Obr. B.4: Uspořádání zařízení v průběhu čištění pomocí TEA CO<sub>2</sub> laseru

## Hodnocení

Hodnocení vlastností objektu bylo provedeno před a po čištění. Vizuální posouzení zahrnovalo pořízení fotodokumentace (fotoaparát Nikon D5100, objektiv Nikon 18-55 mm f/3,5-5,6 G AF-S DX VR.). Dále byla měřena celková změna barevnosti ( $\Delta E$ ) pomocí spektrofotometru Minolta CM-508d s měřicí clonou o velikosti 3 mm (SAV). Vzorek byl měřen na 4 místech tak, aby vždy jeho dvě přilehlé strany tvořily tečny ke kruhovému otvoru stojanu a naměřené hodnoty byly zprůměrovány. U vzorků vazební usně bylo navíc přidáno měření dvou bodů ze středu vzorku z důvodu jejich menších rozměrů. Měření bylo provedeno tak, aby kruhový otvor stojanu tvořil vůči vzorku opsanou kružnici. Způsoby měření jsou zobrazeny na Obr. B.5.





Obr. B.5: Měření barevnosti a) 4 body, b) 2 body ze středu vzorku

Na základě rozdílu hodnot naměřených před a po čištění označených jako  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  a  $\Delta L^*$  byla následně vypočtena celková změna barevnosti  $\Delta E$ :

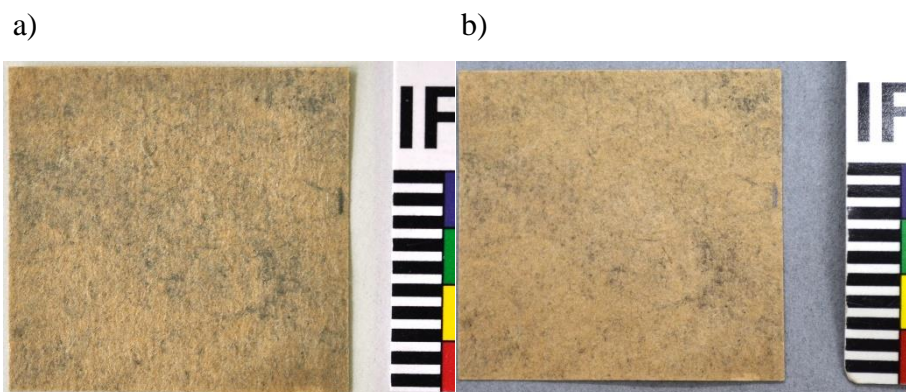
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*{}^2 + \Delta b^*{}^2 + \Delta L^*{}^2)}$$

Mikroskopická analýza byla provedena pomocí 3D optické mikroskopie (HIROX RH 2000) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM, Tescan Indusem, s detektorem sekundárních elektronů, urychlovací napětí 5-30 kV). U kolagenních materiálů bylo provedeno měření teploty smrštění před a po vyčištění. Měření bylo prováděno mikroskopicky s použitím měřicí cely FP82, termosystému FP900 (Mettler) a mikroskopu Olympus BX 60.

## Výsledky

### *Dřevitý papír*

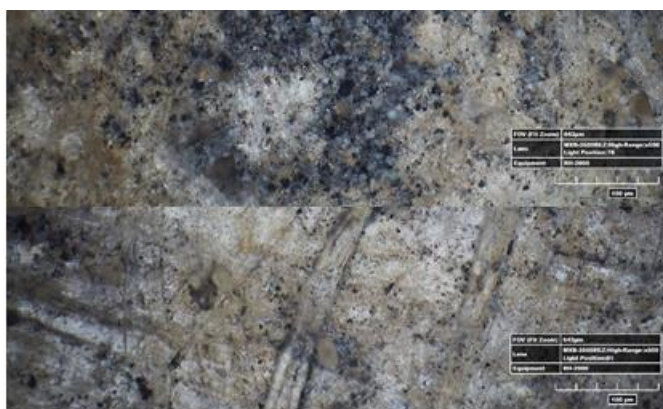
Při vizuálním porovnání vzorku před čištěním a po čištění byl zřetelný úbytek tmavých částic nečistot na povrchu vzorku a vzorek se jevil světlejší (Obr. B.6).



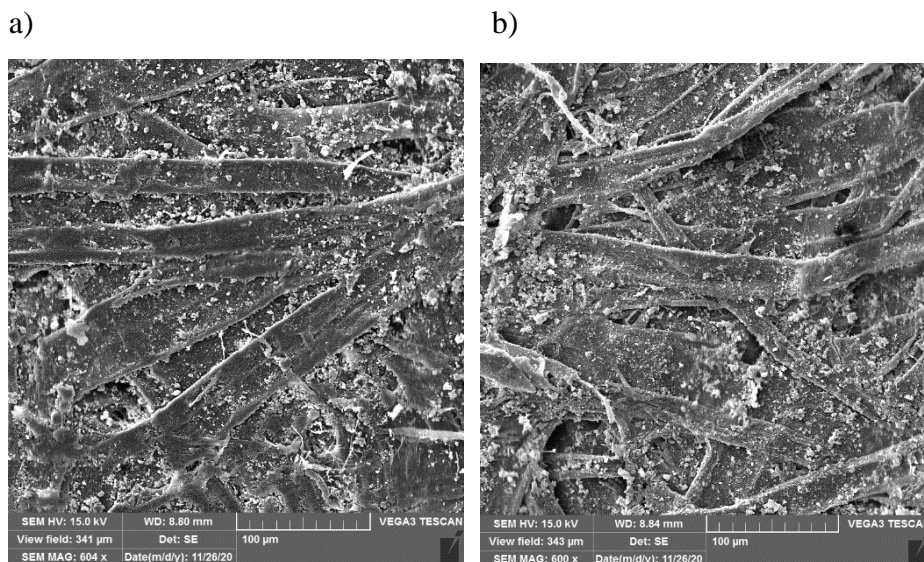
Obr. B.6: Dřevitý papír a) před čištěním a b) po čištění

Měření barevnosti ukázalo, že vzhledem k typu nečistoty byla nejdůležitějším ukazatelem účinnosti čištění změna měrné světlosti  $\Delta L^*$ . Koordináta  $b^*$  se po ozáření vzorku posunula k vyšším kladným hodnotám, k teplejším odstínům. Je nutné brát v potaz, že teplejší odstín vzorku po čištění, může být důsledkem odhalení původního odstínu materiálu. Barvový posun koordináty  $a^*$  byl zanedbatelný. Celková barevná diference ( $\Delta E = 2,40$ ) byla hodnocena jako jasně postřehnutelná [B.1].

Mikroskopická analýza ukázala, že po ošetření došlo k fragmentaci větších, aglomerovaných částic a na povrchu vláken papíru byl patrný úbytek větších shluků nečistot (Obr. B.7). Struktura materiálu po čištění byla srovnatelná se stavem před ošetřením a nebyly pozorovány změny ve tvaru vláken či nová poškození (Obr. B.8).



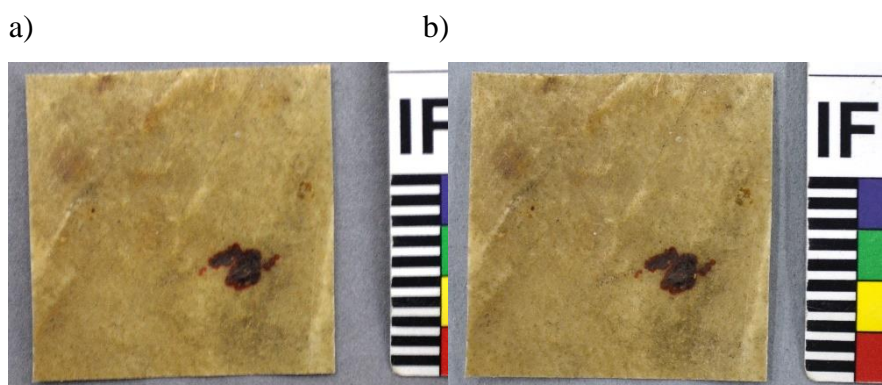
Obr. B.7: 3D optická mikroskopie – nahoře papír před čištěním, dole po čištění



Obr. B.8: SEM – dřevitý papír a) před čištěním a b) po čištění

### *Vazební pergamen*

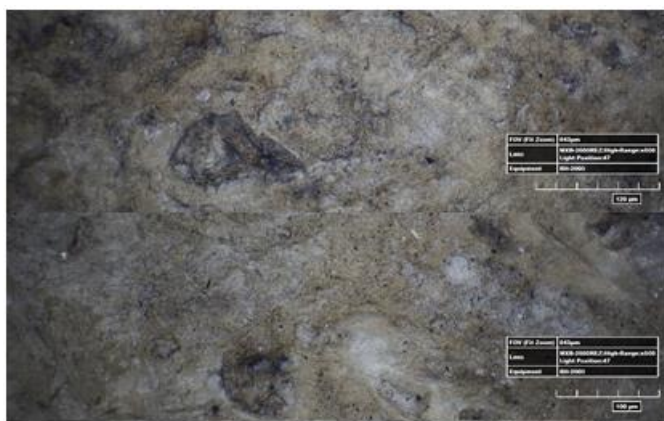
Při vizuálním porovnání vzorku před čištěním a po čištění, nebyl patrný markantní rozdíl (Obr. B.9).



Obr. B.9: Pergamen a) před čištěním a b) po čištění

Měření barevnosti historického pergamenu bylo problematické z důvodu nehomogenního znečištění a přítomnosti skvrn, které mohou zkreslovat naměřené hodnoty. Obecně lze ale říci, že nedošlo k zásadním změnám barevnosti ( $\Delta E = 0,67$ ) [B.1].

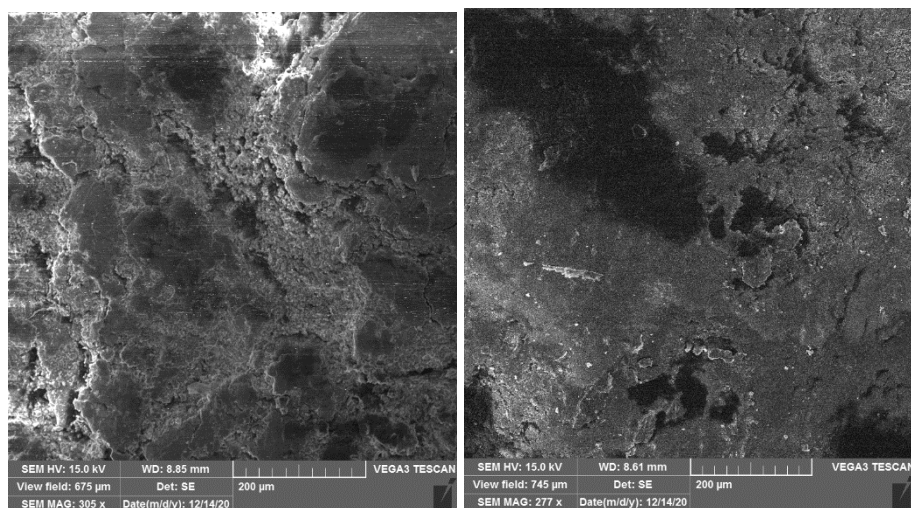
Mikroanalýza ukázala, že povrch pergamenu byl místy pokryt kompaktní silně zkrakelovanou vrstvou ulpělého prachu a prachovými částicemi. Úbytek prachových částic byl po ošetření materiálu spíše nepatrný (Obr. B.10). Mikrostruktura materiálu po čištění byla srovnatelná se stavem před čištěním a nebyly pozorovány změny, příp. nová poškození (Obr. B.11).



Obr. B.10: 3D optická mikroskopie – nahoře vzorek před čištěním, dole po čištění

a)

b)

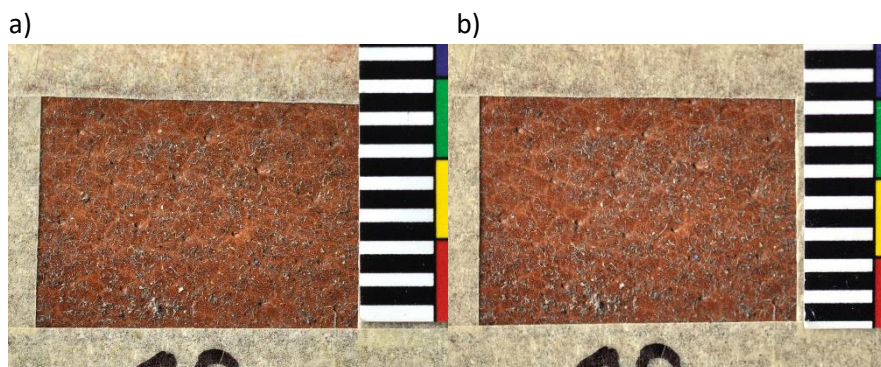


Obr. B.11: SEM – pergamen a) před čištěním a b) po čištění

Zjištěná změna teploty smrštění pergamenu vlivem čištění se pohybovala v rozsahu chyby měření (50,2 °C před čištěním, 49,2 °C po čištění).

#### *Vazební useň*

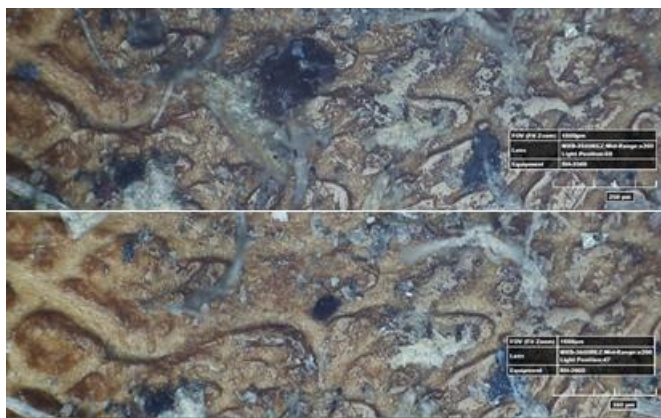
Při vizuálním posouzení vzorku před čištěním a po čištění byl patrný lokální úbytek hrubších částic v oblasti levé středové části vzorku. Středová oblast vzorku se po ozáření jeví světlejší (Obr. B.12).



Obr. B.12: Useň a) před čištěním a b) po čištění

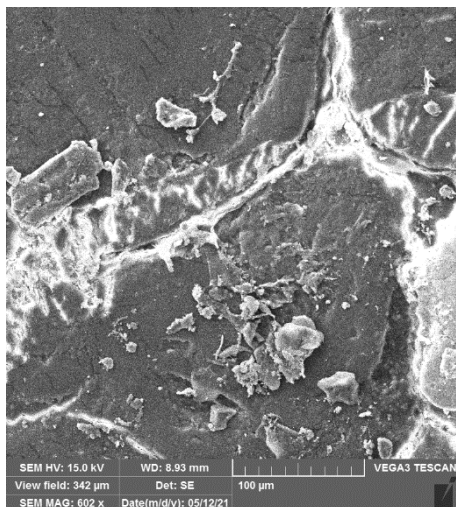
Měrná světlost  $L^*$  se po ozáření posunula k vyšším kladným hodnotám, k výraznému zesvětlení došlo v místě středu dopadajícího laserového paprsku. Koordináta  $b^*$  se po ozáření vzorku posunula k nižším záporným hodnotám, k chladnějším odstínům. Barvový posun koordináty  $a^*$  byl méně výrazný. Nedošlo k zásadní změně barevnosti ( $\Delta E = 0,775$ ).

Mikroskopickou analýzou bylo zjištěno, že povrch vzorku byl pokryt četnými různorodými částicemi a vlákny tmavé barvy, struktura povrchu byla jasně viditelná. Lokálně došlo k odstranění volně ložených větších částic z povrchu vzorku a k fragmentaci větších aglomerovaných shluků částic nečistot (Obr. B.13). Mikrostruktura materiálu byla srovnatelná se stavem před čištěním, nebyl pozorován vznik nových defektů (Obr. B.14).



Obr. B.13: 3D optická mikroskopie – nahoře vzorek před čištěním, dole po čištění

a)



b)



Obr. B.14: SEM – useň a) před čištěním a b) po čištění

Teplota smrštění usně se vlivem čištění nezměnila (63,3 °C před čištěním, 63,2 °C po čištění).

## Závěr

Při čištění dřevitého papíru a vazební usně znečištěných reálným prachovým depozitem se ukázalo, že použitím TEA CO<sub>2</sub> laseru lze účinně odstranit prachové částice a tedy zlepšit i optické vlastnosti ošetřeného objektu. V případě historického pergamenu se nepodařilo silně přisedlé nečistoty odstranit. Pro tento typ nečistot (pevně přilnuté na hladký povrch) není použití TEA CO<sub>2</sub> laseru efektivní.

Působením TEA CO<sub>2</sub> laseru nebylo způsobeno žádné poškození mikrostruktury povrchu ani u jednoho z čištěných materiálů, a tudíž lze tuto metodu čištění považovat z tohoto hlediska za bezpečnou.

Ošetření usně a pergamenu TEA CO<sub>2</sub> laserem nezpůsobilo takovou změnu teploty smrštění, která by naznačovala možnou degradaci kolagenních vláken vlivem působení laseru. Při zvažování vhodnosti použití TEA CO<sub>2</sub> laseru pro čištění kolagenních materiálů je vždy nutné vzít v úvahu i jejich případné počáteční poškození a laser použít jen na materiály s uzavřeným neporušeným povrchem.

## Literatura

B.1. Mokrzycki, W.S. and Tatol, M. Color difference  $\Delta E$  - A survey. *Machine GRAPHICS & VISION*, 2011, 20(4), 383-411.