

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

VLIV PŘIROZENÉHO A URYCHLENÉHO STÁRNUTÍ NA
OTĚRUVZDORNOST POLYMERŮ UŽÍVANÝCH V KNIŽNÍ
VAZBĚ

INFLUENCE OF NATURAL AND ACCELERATED AGING ON
ABRASION RESISTANCE OF POLYMERS USED IN
BOOKBINDING

AUTOR: Petr Němec

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomika ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.

PRAHA 2021

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	Němec	Jméno: Petr	Osobní číslo: 477983
Fakulta/ústav:	Fakulta strojní		
Zadávací katedra/ústav:	Ústav materiálového inženýrství		
Studijní program:	Výroba a ekonomika ve strojírenství		
Studijní obor:	Technologie, materiály a ekonomika strojírenství		

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Vliv přirozeného a urychleného stárnutí na otěruvzdornost polymerů užívaných v knižní vazbě

Název bakalářské práce anglicky:

Influence of natural and accelerated aging on abrasion resistance of polymers used in bookbinding

Pokyny pro vypracování:

1. Seznámení se s problematikou polymerů používaných v uměleckořemeslném odvětví
2. Rešerše zaměřená na vliv stárnutí polymerů, jejich ochrany a testování
3. Volba metody pro urychlené a přirozené stárnutí polymerů
4. Příprava testovacích vzorků po stárnutí a referenčních vzorků bez stárnutí
5. Provedení testů otěruvzdornosti a vyhodnocení vlivu stárnutí
6. Diskuze výsledků a závěr

Seznam doporučené literatury:

[1] LEVÉDRINE, Bernard, Alban FOURNIER a Graham MARTIN, ed. Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collection. 1. Belgie: Bietlot Imprimerie, 2012. Éditions du Comité des travaux historiques et scientifiques. ISBN 978-2-7355-0770-2.
[2] ITO, Mikiya a Kazukiyo NAGAI. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. Polymer Degradation and Stability. 2007, 92(2), 260-270. ISSN 01413910. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.003.
[3] SHASHOUA, Yvonne. Conservation of Plastics: materials science, degradation and preservation. 1. Slovenia: MKT, 2008. ISBN 978-0-7506-6495-0.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:



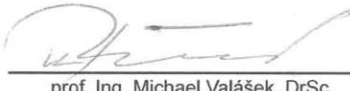
doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Ing. Matěj Buřil, ústav materiálového inženýrství FS

Datum zadání bakalářské práce: **04.04.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: **25.07.2021**

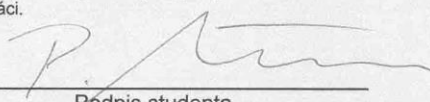
Platnost zadání bakalářské práce: _____

 doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D. podpis vedoucí(ho) práce	 prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc. podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	 prof. Ing. Michael Valášek, DrSc. podpis děkana(ky)
---	---	---

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

9. 4. 2021
Datum převzetí zadání


Pódpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotace

Autor:	Petr Němec
Fakulta a ústav:	Fakulta strojní ČVUT, Ústav materiálového inženýrství
Název práce:	Vliv přirozeného a urychleného stárnutí na otěruvzdornost polymerů užívaných v knižní vazbě
Vedoucí práce:	Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
Rozsah práce:	47
Rok:	2021
Klíčová slova:	polymerní materiály; měkčený polyvinylchlorid (PVC); fólie; urychlené stárnutí; UV-C záření; degradace; tribologické zkoušky; kalotest; Pin-on-Disk; otěruvzdornost
Anotace:	Pomocí tribologických zkoušek (kalotest, Pin-on-Disk) byla posuzována otěruvzdornost fólií z měkčeného PVC, nově vyrobených i 60 let starých, vystavených urychlenému stárnutí. Sledován byl vliv výkyvů teplot a vlhkostí, prostředí o nízkém pH a UV-C záření. Pro doplnění byly rovněž posuzovány fólie vystavené nevhodnému uložení nebo hromadnému odkyselení.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

NĚMEC, P. *Vliv přirozeného a urychleného stárnutí na otěruvzdornost polymerů užívaných v knižní vazbě*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, 2021. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.

Annotation

Author:	Petr Němec
Faculty and department:	Faculty of mechanical Engineering, Department of Material Engineering
Title:	Influence of natural and accelerated aging on abrasion resistance of polymers used in bookbinding
Supervisor:	Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
Number of pages:	47
Year:	2021
Key words:	polymeric materials; Soft Polyvinylchloride (PVC); sheets; accelerated aging; UV-C radiation; degradation; tribological test methods; calotest; Pin-on-Disc; abrasion resistance
Annotation:	The abrasion resistance of Soft PVC Sheets after accelerated aging was determined with tribological test methods (calotest, Pin-on-Disc). New-made and 60 years old sheets were exposed to temperature and humidity fluctuation, low ambient pH and UV-C radiation. Also influence of improper storage and mass deacidification was determined on another sheets.

Poděkování

Za odbornou pomoc a řadu podnětných nápadů při zpracování bakalářské práce bych velice rád poděkoval vedoucímu práce panu doc. Ing. Ladislavu Cvrčkovi, Ph.D. Dále bych chtěl moc poděkovat panu Ing. Matěji Buřilovi za ochotu a výpomoc během praktických testů. V neposlední řadě patří veliký dík paní Ing. Zdeňce Jeníkové, Ph.D. za doplňující měření pomocí metody DSC a paní Mgr. Jitce Neoralové z Národní knihovny za poskytnutí veškerých vzorků, literatury a mnohých informací k tématu ochrany polymerních materiálů.

Obsah

1. Úvod	8
2 Teoretická část	9
2.1 Charakteristika polymerů používaných v uměleckořemeslném odvětví	9
2.1.1 Polyvinylchlorid.....	11
2.2 Stárnutí a degradace polymerů	12
2.2.1 Dosavadní poznatky o ochraně polymerních materiálů.....	14
2.2.2 Metody a normy pro testování polymerů zaměřené na konzervaci a restaurování	17
2.3.3. Testování otěruvzdornosti.....	18
3 Experimentální část	21
3.1 Volba metod urychleného stárnutí	21
3.2 Příprava vzorků	23
3.2.1 Značení vzorků	29
3.3 Tribologické testy	30
3.3.1 Nastavení parametrů zkoušek	30
3.3.2 Vlastní testování	31
4. Výsledky a diskuse	33
5. Závěr.....	42
Seznam použité literatury	44
Seznam obrázků a tabulek	46
Příloha	48

1. Úvod

Polymery se ukázaly jako všestranný materiál, který se v krátké době dostal do všech odvětví a dnes je již nepostradatelnou součástí lidských životů se všemi výhodami i nevýhodami. Můžeme se s nimi setkat od obalů potravin až po součást pancéřování tanků. S technologickým vývojem, jako je rozvoj aditivních technologií apod., můžeme očekávat jejich dynamický rozvoj a nalézání stále nových uplatnění. Svými vlastnostmi by se na první pohled zdály jako zcela ideální pro řadu aplikací, kde se inženýrství dostává s tradičními materiály na hranici svých limitů. Například polymerní kompozity by umožnily výraznou redukci váhy oproti oceli, o nižší teplotní a akustické stopě a vyšší protikorozi ochraně ani nemluvě. Nicméně s přednostmi se rovněž ukázaly hranice těchto jinak perspektivních materiálů. Ještě širšímu uplatnění, a to zejména ve strojírenství, brání obava z nejistého průběhu degradace jednotlivých dílů a jejich odolnost v průběhu času. S touto problematikou jsem se prvně podrobněji seznámil v rámci svého profesního zaměření na odborných seminářích věnovaných restaurování uměleckořemeslných děl z polymerů. Tyto materiály byly z počátku na okraji širšího zájmu. Řada uměleckých předmětů však poměrně záhy začala podléhat zkáze, což si vyžádalo okamžitou reakci. Polymery se totiž ukázaly z dlouhodobého hlediska jako velmi nestabilní materiály. Náhle jsme byli postaveni před otázkou, jak řešit jejich záchranu. Ve světě se začalo s výzkumy v 90. letech. Česká republika následovala o několik let později. Přesto stojíme teprve na počátku a tato problematika stále nebyla uspokojivě vyřešena. Naopak se zdá, že nás čeká běh na dlouho trať. Touto prací bych chtěl sám v rámci možností přispět k tématu.

Práce se zaměří na měkčený polyvinylchlorid (PVC), protože v knižní vazbě se jedná o jeden z nejběžnějších polymerů. Hlavním cílem bude porovnat otěruvzdornost jak nového, tak i použitého materiálu z 60. a 70. let ve formě fólie, pomocí tribologických testů. Sledován bude rovněž vliv urychleného stárnutí na tyto vzorky. Vybrány budou takové podmínky, kterým může být materiál v průběhu svého životního cyklu vystaven. Ověřeno bude nakolik je přirozeně stárnuté měkčené PVC náchylnější na tyto vlivy oproti nově vyrobenému.

2 Teoretická část

2.1 Charakteristika polymerů používaných v uměleckořemeslném odvětví

Polymery jsou tvořeny makromolekulami složenými z několika set tisíc monomerů spojených polymerací, adiční a kondenzační. Plast, finální výrobek, se skládá z polymerů a dalších přísad jako jsou stabilizátory, barviva, maziva, změkčovadla aj. Dělí se na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty jsou po zahřátí plastické, tvárné a ochlazením opět tuhnou. Tento proces lze opakovat. Oproti tomu reaktoplasty jsou tvárné jen určitou dobu po zahřátí. Následně dochází k zesíťování molekul bez možnosti opětovného tavení. Plasty se rovněž dělí na přírodní, polosyntetické a syntetické. Následující text se zaměří na poslední dvě zmíněné skupiny [1].

V druhé polovině 19. století se začaly užívat první člověkem vytvořené plasty. Například nitrocelulóza jako napodobenina želvoviny, slonoviny aj. Vnímání plastu se změnilo po druhé světové válce, během níž bylo nezbytné vyvinout syntetické alternativy k nedostatkovým materiálům (guma, vlna, hedvábí, kaučuk a další). To dalo vzniknout polyethylenu, polyamidu, polyuretanu, polyvinylchloridu, polystyrenu aj. Do té doby materiál ceněného a luxusního zboží rázem zaplavil trh a stal se synonymem pro výrobky nízké ceny, hodnoty a špatné kvality. Tento pohled byl částečně změněn v 80. letech, kdy došlo k vnímání plastu jako módního materiálu. Dnes má však zároveň podobu znečišťovatele životního prostředí s negativními dopady na zdraví. Naproti tomu je třeba umění vyrobené z recyklovaných plastů vysoce ceněné. Není pochyb, že syntetické plasty mají od dvacátého století obrovský vliv na průmyslové, domácí a kulturní aspekty každodenního života. I někteří umělci považují plastové artefakty za nejvýraznější představitele naší doby. V muzejních sbírkách se však nenachází pouze umění (tradiční, užité), ale hlavně objekty z plastů, které jsou nedílnou součástí novodobých dějin [2].

V umění a muzejních sbírkách patří mezi běžně se vyskytující polymerní materiály: **Nitrocelulóza** se z počátku využívala třeba na výrobu kulečnických koulí (což se v praxi neosvědčilo pro výbušnost materiálu). Uplatnění našla zejména jako náhrada za nedostatkovou slonovinu [1]. Nitrocelulózu použili bratři Naum Gabo a Antoine Pevsner pro vyhotovení tváří a dalších trojrozměrných objektů v kubistickém stylu. Byli prvními průkopníky v užití polymerních materiálů pro umělecké účely [2].



Obr. 1. Knižní desky z nitrocelulózy

Acetát celulózy, plast známý pro uvolňování par s octovou vůní, byl vyvinut v roce 1910 jako méně toxická a méně hořlavá alternativa k nitrocelulóze. Používal se v komiksech, lékařských zařízeních, rámech brýlí, hřebenech, zubních kartáčkách [3], k výrobě filmů, Lego kostek, uměleckých děl atd. [4].

Bakelit byl prvním skutečně syntetickým plastem. Zpočátku se používal u elektrospotřebičů, rázem se ale stal oblíbeným u dalších spotřebních výrobků pro svou cenu, snadnou výrobu a vysokou kvalitu produktu. Pro jeho křehkost byly přidávány plniva v podobě dřevěného prachu, který dával těmto výrobkům nahnědlou barvu [1].

Polyuretan (PUR) je na bázi polyetherových, nebo polyesterových polyolů. V muzeích je široce zastoupen buď jako materiál sloužící pro konzervaci (uložení, balení, vycpávání, atd.), nebo jako součást muzejních exponátů zejména soch, hraček, textilu, designových předmětů aj [5].

Polyethylentereftalát (PET) v podobě recyklovaného materiálu slouží pro tvorbu koláží a soch. V sochařství se rovněž uplatnil **polyester** vyztužený sklem [2].

Dále jsou využívány epoxidové pryskyřice, polyamidy, polyethylen, polystyren a mnohé jiné.

2.1.1 Polyvinylchlorid

V literatuře se můžeme setkat jak s tvrzením, že se jedná o jeden z nejnestabilnějších polymerních materiálů [5], tak s opakem, že je materiálem dlouhodobě stabilním. Rovněž by měl mít výhodu nízké ceny a větší žáruodolnosti oproti jiným plastům [6]. V muzejních sbírkách bývá hojně zastoupen. Fólie z PVC-P se vyrábí válcováním a obsahují směsi polyvinylchloridu, změkčovadla, stabilizátorů a dalších přísad [7]. Množství změkčovadla ovlivňuje tvrdost, kterou tak lze modifikovat dle potřeby. Mezi látky, které se k tomuto účelu využívají, patří nejčastěji ftaláty. Ty mění tvrdé a křehké PVC na tvárné a dostatečně pružné a mohou tvořit 30 % až 50 % obsahu. Byly vyvinuty ve 20. letech minulého století a od 50. let jsou široce používanými přísadami. Vyskytují se v hračkách, textiliích, kosmetice i obalech na potraviny [3]. V rámci oděvní módy se začalo PVC hojně využívat během 60. let [1]. Obecně slouží pro výrobu fólií s širokou škálou uplatnění. Hojně se využívá ve stavebnictví, kde nahrazuje tradiční materiály (podlahové krytiny aj.). Uplatnění nachází i v železniční dopravě, jako materiál interiérů i exteriérů. Slouží k opláštění kabelů, mnohdy vystavených venkovním provozním podmínkám, což zvyšuje nároky na jejich odolnost [3].

2.2 Stárnutí a degradace polymerů

Jak se ukázalo, plasty nejsou „věčným“ materiálem, za který byly původně považovány. Zejména ty staré jsou více ohroženy. Nové ve větší míře obsahují stabilizační přísady a zároveň těží z lepšího porozumění degradačních procesů. V obou případech jsou však vykazovány znepokojivé známky nestability. Jejich chování a degradace se navíc liší od tradičních materiálů. Jakožto organické materiály podléhají působení světla, tepla, vlhkosti, kyslíku, ozonu, a vlivům znečištění (např. oxid siřičitý a dusičitý). V neposlední řadě pak i mechanickému namáhání atd. Tyto faktory navíc téměř nikdy nepůsobí izolovaně [3][8][9].

Degradace může být chemická způsobená oxidací (reakcí látky s kyslíkem), hydrolýzou (rozklad látky v důsledku reakce s vodou, zejména při vyšší relativní vlhkosti) nebo fyzikální a biologická. U Plastů může docházet ke ztrátě pevnosti, křehnutí, praskání, lámání, drobení, delaminaci, žloutnutí a smršťování se. Změna barevnosti může být zapříčiněna reakcemi měnicími molekuly polymerů nebo změnami u barviv a pigmentů [2][9].

V prostředí muzeí je hlavní příčinou degradace a zkrácení životnosti plastů migrace a ztráta změkčovadel. K tomu jsou zvláště náchylné polyvinylchloridy a estery celulózy. Změkčovadla, například estery ftalátu, bisfenol A (BPA) a různé endokrinní disruptory, jsou navíc většinou regulačních orgánů klasifikovány jako znečišťující látky. S únikem změkčovadel je rovněž spojeno i jejich ukládání se na povrchu v podobě kapaliny nebo pevné látky. Například ftaláty mohou vytvářet lepkavé filmy na povrchu plastů, které slouží jako „magnet“ na nečistoty, zejména prach. Ten může zadržovat vlhkost a další polutanty, což vede k další chemické degradaci. Migrace změkčovadel a maziv na povrch rovněž způsobuje kontaminaci a přenášení barev mezi deskami jednotlivých knih [2][3][8][9].

Jednou z vlastností degradace plastů je emise těkavých látek (mnohdy karcinogenních). Těkavé organické sloučeniny (VOC) mohou být při úniku vážným nebezpečím pro životní prostředí a zdraví konzervátorů (a obecně populace). Tento problém se týká všech aplikací využívajících plasty. Jak dochází k degradaci, mohou být uvolňovány kyseliny, změkčovadla a rozpouštědla ve formě alkoholů, ketonů a aldehydů. To je primárně způsobeno oxidací a hydrolýzou. Iniciací může být UV

záření, světlo, kyslík, vyšší teploty a vyšší vlhkost. Například u esterů celulózy dochází v průběhu času vlivem hydrolyzy (riziko při RH nad 65 %) k uvolňování kyselých výparů. Takový acetát celulózy, vyvinutý jako alternativa za nitrocelulózu, emituje kyselinu octovou a sírovou. Nitrocelulóza emituje oxid dusný, který se vlivem vlhkosti mění na kyselinu dusičnou, silné oxidační činidlo. Tento plyn je hořlavý, toxický a může i způsobovat korozi kovů a poškozovat stříbro. Dalším typem jsou vulkanizované kaučuky, jako je ebonit, který obsahuje sloučeniny síry. Ty při stárnutí reagují nejprve s kyslíkem a poté vodou, dochází pak ke vzniku kyseliny sírové. Tím jsou při degradaci nebezpečné pro další materiály, a proto je nezbytné oddělit je od ostatních. Jak je patrné, tento problém se týká zejména raných polymerních materiálů. Mezi další těkavé organické látky z degradovaných plastů patří dusíkatý organický plyn z polyuretanu [3][9].

Některé plasty, jako jsou estery celulózy, kasein, nylon, polyester aj., absorbují vlhkost a při vysoké RH bobtnají a během vysychání se opět zmenšují. Vlivem rychlého kolísání RH tak může docházet k popraskání [9].

Degradační procesy jsou často zkoumány v podmínkách urychleného stárnutí. U měkčeného PVC byly sledovány zejména teplotní a klimatické vlivy. V rámci výzkumu došlo i k jejich porovnání u komerční PVC fólie (1 mm silné) obsahující změkčovadlo di-2-ethylhexyl ftalát (DOP). Ukázalo se, že obě metody měly obdobný vliv na průběh tahových zkoušek. Čím se však lišily, tak byl hlavní mechanismus jejich degradace. Při vystavení vzorku klimatickým vlivům, simulovaných ozářením jedné strany fólie xenonovou lampou a opakovaným postřikem destilovanou vodou, docházelo k postupné ztrátě anorganických složek, zejména uhličitanu vápenatého, a následně i změkčovadla (patrné po 600 h, výraznému snížení mezi 1000–2000 h). To přímo vedlo k pozorovanému navýšení počtu a velikosti dutin na povrchu. Postupná ztráta změkčovadla tak byla vyhodnocena jako hlavní mechanismus degradace. U teplotního vlivu (použita horkovzdušná trouba a stanovená teplota 100 ± 1 °C) nedošlo ke změně počtu a velikosti dutin. Jako hlavní faktor stárnutí bylo vyhodnoceno žíhání. Tímto procesem docházelo k přeskupování a agregaci řetězců molekul [6].

2.2.1 Dosavadní poznatky o ochraně polymerních materiálů

Navrhnout vhodný plán ochrany plastů ve sbírkách muzeí je velice obtížné. Velkým problémem je nedostatek informací. Žádné dva plasty nejsou stejné z hlediska způsobu výroby a složení, čímž se od sebe výrazně liší v reakcích na povětrnostní podmínky a rozpouštědla. Problematická bývá i samotná identifikace složení pro praktické obtíže při provádění chemických analýz. Bez informací o chemických složkách obsažených v plastech je obtížné určit přesnou příčinu degradace a oddělit škodlivé materiály od bezpečných. Dále se neví, jestli byly zkoumané plasty v minulosti vystaveny negativním vlivům způsobujících degradaci. Proto je důležité průběžně dokumentovat jejich stav, jak je s nimi zacházeno a sledovat podmínky uložení [3][9].

Zejména v době, kdy se obecně neví, jak dané materiály restaurovat, je jejich ochrana zaměřena zejména na vhodnou preventivní konzervaci. Jednou z nejdůležitějších věcí je vhodné uložení archiválií v podmínkách zpomalujících průběh degradace. Již v předešlých kapitolách byly zmíněny negativní faktory od UV záření, kyslíku, tepla, vody až po znečišťující látky z atmosféry, skladovaných materiálů vylučujících kyseliny atd. Samotné uložení by tak mělo tyto faktory co nejvíce eliminovat. Výhodou může být, že většina archiválií je uložena v depozitářích, kde není třeba zohledňovat výstavní podmínky. Pokud se bavíme o knihách a obecně křehkých organických materiálech jsou klimatické podmínky nastaveny na teplotu v rozmezí 18–20 °C, relativní vlhkost (RH) 50–55 %, úroveň světla max. 50–100 lux (často bývá nulová) při úplné eliminaci UV záření. Tím je i vlastně dáno samotné skladování polymerních materiálů sloužících jako knižní desky [4].

Důležité je však posuzovat jednotlivé plasty individuálně (jejich degradace nejsou totožné). Např. u polyesterů, které jsou náchylné k degradaci při reakci s vodou (hydrolýza) by byla výhodná nižší RH, u formaldehydu, kaseinu aj., změkčovaných vodní parou, by tomu bylo přesně naopak. Takové dělení je ovšem v praxi nereálné pro finanční náročnost. Většina muzejních předmětů je navíc uložena dle historického období. Podmínky tak bývají kompromisem požadavků všech dohromady uložených materiálů [4].

Rovněž byl zkoumán vliv absorbentů (aktivní uhlí, silikagel, zeolit) pohlcující plyny, které iniciují degradaci, nebo urychlují rozpad plastů. Ukázala se jejich omezená účinnost vlivem „vyčerpání“ se v důsledku absorpce množství polutantů a například pro skladování acetátu celulózy se jeví jako účinnější používat krabice z archivní lepenky. Na toto téma je však potřeba další výzkum. Mezi časté příčiny degradace patří reakce s kyslíkem. Má se za to, že jeho eliminací dojde k omezení rozpadu. Jednou z metod může být balení jednotlivých předmětů do plastových obalů propustných pro plyny a obsahujících železné částice, které vážou kyslík tvorbou oxidů železa (využíváno v potravinářství). Obsah kyslíku je takto zredukován i na méně jak 0,01 %. Při testech, kdy došlo k uložení předmětů s absorbéry kyslíku na 15 let, zůstal jejich stav téměř nezměněn. Závěrem studie byla rovněž potřeba výměny sáčků s absorbéry každých 5 let. I při dobrém uzavření totiž dochází k pomalému úniku vzduchu [4].

Pro zpomalení degradace plastů bylo rovněž navrženo skladování při teplotách $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy například u PVC dochází ke snížení migrace změkčovadel více než desetkrát. Ochlazení obecně zpomaluje všechny chemické reakce. Plasty jsou při zamrazení zmenšeny podstatně více než ostatními materiály. I když je toto smrštění nevyhnutelné, je při zahřátí na pokojovou teplotu reverzibilní. Naopak na kompozity má větší vliv. Dochází zde k nezávislému smršťování jednotlivých materiálu, které se ale mohou navzájem omezovat. Dále je nezbytné udržovat teplotní rozdíl $6\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mezi plastem a skladovacím boxem, aby nedocházelo ke kondenzaci, která může vést k trvalému poškození. Toho lze docílit využitím izolačního materiálu, jako jsou pěnové polystyrenové granule (často využívané jako výplň do balíků). Pro ochranu materiálu před vodou mohou být tenkostěnné plasty zabaleny do polyetylenových pytlů. Objekty větších tloušťek vyžadují postupné ochlazování, kdy jsou umístěny nejdříve do chladničky a až poté do mrazáku. Při opětovném zahřívání by se mělo postupovat v opačném pořadí [4].

Suché čištění je jednou z nejdůležitějších částí konzervace. Znečištění povrchu vzdušnými polutanty může vést k urychlení degradace, nebo napomáhat jejímu vzniku. V rámci výzkumu vlivů mechanického čištění na měkčené PVC bylo porovnáváno několik komerčních čistících tkanin s polyamidovými vlákny nebo kombinace polyesterových (70 %) a polyamidových (30 %) vláken. Byly posuzovány

i vatové tampony, které se jinak k čištění plastových povrchů nepoužívají. Z výsledků vyplynulo, že po stém zopakovaném čištění všechny přípravky materiál chemicky a fyzikálně ovlivnily. Drsnost povrchu se již nikdy nevrátila na původní hodnoty před znečištěním částicemi půdy. Bavlněné tampony se ukázaly jako nejméně účinné. Navíc způsobovaly migraci změkčovadla do vnější vrstvy a také zanechávaly viditelné změny topografie povrchu (již po 10. očištění). Látka s polyamidovými vlákny zase ovlivňovala povrch v důsledku interakce mezi vlákny a změkčovadlem a po deseti čištění rovněž zvyšovala drsnost povrchu. Nejlepší čistící účinky prokázaly textilie s kombinací polyesterových a polyamidových vláken, které zároveň při menším počtu opakování materiál významně neovlivnily. Při více opakování pak docházelo u povrchu k mírnému zdrsnění a odstranění změkčovadla [10].

V případě mikrobiologického napadení je v rámci konzervace při záchraně archiválií a muzejních objektů nezbytná dezinfekce. U knih se jedná zejména o užití etylenoxidu nebo butylalkoholu. Co se týče plastů, tak je etylenoxid považován za nejméně agresivní typ nízkoteplotní dezinfekce, která nevede k výrazným změnám vzhledu a vlastností. Tato metoda je výhodná pro svou kompatibilitu s širokou škálou materiálů. Problematice vlivu dezinfekce etylenoxidem na vybrané druhy syntetických polymerů se věnuje Ing. Ondrej Híreš ze Slovenské národní knihovny. Samotný výzkum je v počátcích a jeho poznatky tak budou prezentovány až v budoucnu [11].

Obecně se ochraně polymerních materiálů věnuje řada mezinárodních iniciativ, jako například Modern Materials and Contemporary Art group (ICOM-CC), Modern and Contemporary Art Research Initiative (Getty Institute) a další. V Česku se od roku 2014 zabývá touto problematikou skupina „Plasty“ při Komisi konzervátorů a restaurátorů Asociace muzeí a galerií v ČR [12].

2.2.2 Metody a normy pro testování polymerů zaměřené na konzervaci a restaurování

Následující výčet metod byl sestaven zejména na základě použité literatury a vědeckých článků zaměřených na testování fólií z měkčeného PVC. V případě, že bylo vycházeno z norem a texty je zmiňují, uvádí se rovněž jejich znění.

Tahová zkouška – posouzení mechanických vlastností (pevnost v tahu, zúžení atd.) dle ČSN EN ISO 527-3

Zatěžovací zkouška – k posouzení migrace změkčovadla při zatížení dle upravené normy ČSN ISO 177 [8]

Dynamická mechanická analýza (DMA) – například pro stanovení teploty skelného přechodu (T_g) [8]

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) – pro stanovení charakteristických teplot, např. T_g

Byť jsou následující metody sami o sobě nedestruktivní, je nimi často hodnocen materiál vystavený urychlenému stárnutí, nebo slouží k posouzení extrahovaných látek ze vzorku, atd.

Optická mikroskopie a hodnocení pomocí profilometru – informace o vzhledu a drsnosti povrchu

Infračervená spektrometrie – ke zjišťování obsahu a typu extrahovaného změkčovadla [8], ke studiu chemických úprav na povrchu měkčeného PVC po interakci s materiály určenými k mechanickému čištění [3]

Spektrofotometrie – pro měření optických parametrů [8], například spektrokolorimetr využít pro kontrolu barev, nebo posouzení rozdílů mezi znečištěným a vyčištěným povrchem [3]

Potenciometrie – k určení tepelné stability [8]

Tribologické testy – pro daný účel zatím nebyly tribologické zkoušky dostatečně popsány v dostupné literatuře.

2.3.3. Testování otěruvzdornosti

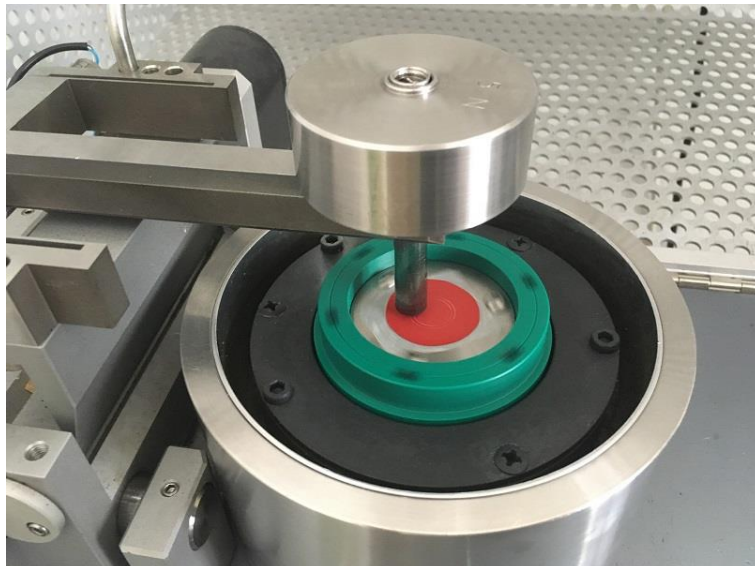
V rámci destruktivních zkoušek plastů se pro potřeby výzkumu jejich ochrany obvykle testují mechanické vlastnosti. Pokud se zaměříme na knižní vazby z polymerních materiálů, není otěruvzdornost stěžejním předmětem testování. Nicméně se bavíme o objektech, jejichž funkčnost se snažíme zachovat pro další generace nejlépe v řádech staletí. V takovém případě již toto téma nabývá na významu. Lze uvažovat nad negativním vlivy tření hrubých nečistot a vzdušných polutantů s povrchem desek či opotřebení způsobené samotnou manipulací danými předměty i jejich mechanickým čištěním. Do budoucna tak může docházet k nežádoucím úbytkům v ploše čili poškození desek. V této práci však poslouží zkoušky otěruvzdornosti zejména jako prostředek k určení míry stárnutí a degradace a k posouzení, nakolik tím dochází k negativnímu ovlivnění tribologických vlastností zkoumaných materiálů. Sekundárně se ověří, zda může být i tento druh měření aplikovatelný pro potřeby výzkumu ochrany plastů a tím být přínosem i alternativou k běžně užívanými metodám, kterými se ne vždy dostáváme k zcela uspokojivým závěrům.

Pokud se bavíme o materiálech využívaných pro aplikace, na něž se zaměřuje tato práce, mohou tribologické testy přinášet řadu výhod, ale zároveň je nelze vždy zcela využít. Například povrch koženky imituje výrazné vzory usní, což by negativně ovlivňovalo objektivitu vyhodnocení míry opotřebení. V takových případech lze uvažovat nad jistými kompromisy, kdy se vybrané materiály pořídí v podobě, která více odpovídá požadavkům měření. Takovéto laboratorní zkoušky lze brát jako orientační k posouzení, jak by se teoreticky mohl daný materiál chovat v praxi. U dalších vzorků, které se pro danou metodu hodí více, musíme počítat s jistými komplikacemi a ty zohlednit při volbě vhodných podmínek měření. Důležitou výhodou je naopak možnost provádět více zkoušek na relativně malé ploše a tím uspořit dobový materiál pro další analýzy a výzkumy. Výsledky měření rovněž nejsou ovlivněny velikostí a tvarem jednotlivých vzorků. U metody Pin-on-Disk lze navíc z kruhové stopy po třecím protikusku (kulička, pin) vyhodnotit opotřebení na vícero místech, což je u nehomogenních materiálů rovněž výhodné.

Následující popis konkrétních metod je stručně vypracován s ohledem na téma této práce a komplexně se tak nezabývá širší problematikou měření pro vyhodnocení tribologických vlastností.

Pin-on-Disk

Laboratorní zkoušky zaměřené na tření, opotřebení a mazání (podle průmyslových standardů) se provádí pomocí tribometru. Vzorek tvaru disku je uchycen v držáku vykonávajícího rotační pohyb. Testovaný materiál je v třecím kontaktu s pinem či kuličkou z oceli nebo keramiky. Případně lze volit i jiné materiály s ohledem na testování konkrétních třecích dvojic atd. Při praktickém měření na tribometru TRB-S-CE-0000 lze dosáhnout konstantního zatížení do 15 N dle volby závaží (dnes nabízené tribometry až 60 N) [13]. Testovací vzorek může mít průměr 20–50 mm a ideálně tloušťku 4–5 mm. Míra opotřebení – množství objemu materiálu odstraněného ze vzorku se vyhodnocuje na základě dat z profilometru, případně se pomocí optického mikroskopu určuje šířka stopy.



Obr. 2. Průběh měření na tribometru

Kalotest

Pro potřeby bakalářské práce se jedná o čistě doplňkovou metodu, která obecně neslouží k posuzování otěruvzdornosti, ale k určení tloušťky povlaků. Zde ji ale využijeme právě k vyhodnocení toho, nakolik se změní množství odebraného

materiálu, které bude stanoveno na základě průměrné velikosti výbrusu (kulového vrchlíku tzv. kaloty) během pěti kontrolních měření. Jedná se o jednoduchý a rychlý test vyžadující jen minimální velikosti vzorků (u námi měřeného PVC v podobě drobných odstřížků). Ukázalo se, že dosahuje měřitelných výsledků na všech vzorcích měkčeného PVC, kde byl u tribometru zpočátku zaznamenán pouze minimální otěr. Metoda funguje na jednoduchém principu, kdy je rotujícím unašečem otáčena ocelová kulička zvoleného průměru od 10 do 40 mm a známé hmotnosti, na níž je aplikováno abrazivo v podobě diamantové pasty. K brousící kuličce je vzorek natočen v předem stanoveném úhlu. Vyhodnocení se provádí pomocí optického mikroskopu.



Obr. 3. Průběh orientačního měření na kalotestu

3 Experimentální část

3.1 Volba metod urychleného stárnutí

Správný výběr metody urychleného stárnutí je pro tuto práci zcela zásadní. Snahou je vybrat takové podmínky, ovlivňující mechanické vlastnosti materiálu, aby došlo k měřitelnému opotřebení povrchu vzorku. V opačném případě hrozí nedostatečné, či téměř žádné narušení materiálu, čímž nezískáme potřebné hodnoty měření. Rovněž by se měly vybírat metody zohledňující reálné podmínky, kterým je nebo může být materiál během praxe skutečně vystaven. Smyslem této práce totiž nemusí být pouze zjišťování změn tribologických vlastností polymerů po degradaci, ale i zhodnocení metod konzervace, či postupů záchranných prací při živelních katastrofách a haváriích a jejich vhodnost pro daný materiál. Pro měkčené PVC byly vybrány následující metody stárnutí zohledňující dosavadní zkušenosti z praxe:

1. Knižní fond může být zasažen vodou při havárii (vzduchotechnika, rozvody), dešti (při opravě, nebo nedostatečném utěsnění střechy), během hašení požáru a povodní. V takovém případě je nezbytné zabránit mikrobiologickému napadení. Při značném objemu předmětů se nezděříka přistupuje k zamrazení a poté, jak čas dovolí, k opětovnému rozmrazení a sušení (mnohdy za vyšších teplot). Tento proces bude simulován ponořením vzorku na cca 24 hodin do destilované vody s následným zamrazením po dobu několika dní. Sušení bude probíhat pomocí proudění horkého vzduchu z fénu. Časy by měly přibližně odpovídat praxi, nicméně doba zamrazení (v rádech dnů) by na výsledek neměla mít vliv a může se dle potřeby měnit. Vzorky pak budou tomuto procesu vystaveny opakovaně.

2. Negativní vliv UV záření na různorodé materiály je obecně známý fakt, který je běžně vyučován. Použití UV-C záření ke sterilizaci archiválií tak obecně nebývá zvažováno. Nicméně běžné metody dezinfekce byť šetrné, ale zdraví škodlivé vyžadují speciální zařízení se školenou obsluhou a nelze je tak v řadě institucí uplatnit. To bohužel může vést, zejména v době protipandemických opatření k užívání germicidních lamp. Lze usuzovat, že běžná doba expozice (v rádech minut) nebude

mít na fólie z PVC-P takový vliv, aby došlo k pozorovatelným změnám pomocí tribologických zkoušek. V tomto případě tak bude zvažována mnohonásobně delší expozice v řádech dnů až týdnů.

3. Může se stát, že materiál přijde do kontaktu s kyselým prostředím. Desky z polymeru mohou být například v dlouhodobém kontaktu s papírem o nízkém pH u kterého může dojít ke kyselé hydrolýze. Pro simulaci takového prostředí navrhuji ponořit vzorek do pufru 4 pH, který se jinak běžně používá ke kalibraci dotykových elektrod. Tato hodnota je blízká průměru obvyklých hodnot měřených u papírových podložek, které vykazují nízké pH a vyžadují tak neutralizaci.

3.2 Příprava vzorků

Na základě předběžného měření bylo přehodnoceno celkové množství zamýšlených vzorků. Ukázalo se, že pro začátek nemá smysl porovnávat materiály ze stejného roku či po nevýrazných změnách doby expozice v rámci jedné metody stárnutí. Pro jeden reprezentativní vzorek se naopak jeví jako výhodné tuto dobu nadhodnotit nad rámec reálných podmínek. Důvodem je kromě zmíněné redukce počtu zkoušek i předpoklad částečného vyvážení jejich krátkodobého charakteru. Lze usuzovat, že u některých experimentů by se negativní vliv mohl projevit až po delší době a například při nasvícení UV-C zářením v řádech minut by nemuselo dojít k okamžitému projevu změn zaznamenaných měření. Při potvrzení negativních vlivů na daný materiál by pak již v budoucnu mělo smysl danou problematiku zpracovat podrobněji i s ohledem na podmínky odpovídající praxi.

Ze čtyř testovaných fólií byly dvě podrobeny urychlenému stárnutí. Týkalo se to šedesát let starého a nově vyrobeného polyvinylchloridu. Výsledný výčet zahrnoval čtyři samostatná měření obou fólií (jeden původní vzorek plus tři zvolené metody stárnutí). Na tribometru bylo testováno celkově deset vzorků.

Testované fólie z PVC-P

Tab. 1. Testované vzorky

Č. vzorku	výrobce	datace	barva	tloušťka [mm]
1	Fatra, a. s.	2020	červená	0,28±0,01
2	–	1960	hnědá	0,45±0,01
3	–	1961	šedá	0,43±0,01
4	–	1972	zelená	0,48±0,01

Materiál byl změřen tloušťkoměrem papíru firmy Kordt GmbH & Co. KG se stupnicí 0,01 mm a rozsahem 0–10 mm. Výsledná hodnota je průměrem z pěti měření.

Vzorek č. 1

Nově vyrobená fólie z PVC-P pochází od české společnosti Fatra, a. s., která byla založena roku 1935 a zabývá se zpracováním plastů (PVC, PE, PET)[7]. Oproti vzorkům

z 60. a 70. let lze u tohoto materiálu předpokládat výrazně vyšší tepelnou stabilitu (TS). Jako změkčovadlo je použit ftalát s delším alifatickým řetězcem, díky čemuž je i v polymeru stálejší [8]. Oproti zbylým vzorkům se liší výrazně vyšší drsností povrchu. Optickou mikroskopií zde nebyly zpozorovány výrazné dutiny. Jejich přítomnost a vznik u starších fólií může být přisuzován úniku změkčovadel v daném místě (viz kapitola 2.2).

Vzorek č. 2

V tomto případě bylo nezbytné z rubové strany fólie (přídeští) odstranit nalepenou papírovou podložku (předsádku). Svrchní vrstva byla opatrně sejmuta pomocí skalpelu, tak aby nedošlo k poškození povrchu. Zbytky papíru a adheziv (s největší pravděpodobností disperzní polyakrylátové lepidlo) se odstranily pomocí lékařského benzínu (výrobce společnost Ing. Petr Švec – PENTA s. r. o., ČR) a vatových tamponů. Pro čištění se rovněž ukázal jako vhodný izopropylalkohol. Naopak při zkoušení acetonu docházelo k viditelnému pouštění barvy a leptání povrchu. Pro potřeby bakalářské práce bylo k dispozici vícero vzorků z tohoto roku. Vybrán byl ten, u něhož šlo touto metodou snadněji povrch očistit.

Vzhledem k tomu, že součástí práce je i testování vlivu nižšího pH, provedlo se měření papírové podložky na přídeští, která je v přímém kontaktu s PVC-P. K tomu posloužila dotyková/kombinovaná elektroda (s polymerním elektrolytem) pro povrchové měření SenTix Sur pH2 13/0 50 °C a přenosný pH metr WTW pH 330i. Z několika kontrolních měření bylo získáno průměrné pH 4,33 blížící se hodnotě zamýšleného testovacího prostředí. Lze tak předběžně usoudit, že rozdíl mezi těmito vzorky z roku 1960 nebude pravděpodobně výrazný.

Vzorek č. 3

Na rozdíl od předchozího vazby není testovaná fólie v přímém kontaktu s adhezivem a papírovým výlepem. V tomto případě se jedná o svrchní vrstvu, která je po stranách desk tavením spojena k podkladové hladké fólií vyšší tvrdosti (neměkčené PVC). To výrazným způsobem usnadnilo přípravu, kdy nebylo zapotřebí vystavit povrch chemickým látkám (pomineme-li očištění etanolem před měřením). Samotná kniha byla ve špatném stavu, kdy zejména PVC-P desky byly silně znečištěny. Z charakteru

poškození lze usuzovat, že vazba prošla povodní. Bylo nezbytné mechanicky očistit povrch vzorku od prachového depotu (čisticí houba Cleanmaster z měkké latexové gumy) a pomocí vatových tyčinek namočených v destilované vodě odstranit i zbylé nečistoty.

Vzorek č. 4

Zpracování vazby je totožné jako u předchozího vzorku. Samotné desky byly na venek v dobrém stavu, nicméně z důvodu nízkého pH knižního bloku, nebo v rámci výzkumu polymerních materiálů, byla vazba součástí dávky hromadně odkyselené metodou PaperSave společnosti ZFB. U knih je v tomto případě nevýhodou široká škála použitých materiálů a pro všechny by odkyselení mělo být, pokud možno co nejšetrnější. Vzhledem k jejich rozdílnosti je to však v praxi těžko dosažitelné, a tudíž nelze neutralizovat jakékoliv archiválie. Samotný výběr knih tak závisí na konkrétní technologii. Společnost ZFB a její sekce zaměřená na konzervaci knižních vazeb se zabývá zejména papírem, textilem, usní, kovem a dřevem [14]. Záměrem je tak pozorovat, zda tribologickým měřením odhalíme případný negativní vliv tohoto odkyselení na PVC-P při porovnání s identickým materiálem (vzorek 3) ze stejného časového období.

Metoda PaperSave byla vyvinuta v Lipsku v Zentrum für Bucherhaltung (které rovněž používá technologii ZFB:2). Právě zde řada institucí z Česka nechává, nebo nechávala hromadně odkyselovat knihy ze svých fondů. Odkyselovacím činidlem je v tomto případě etanolát hořečnatý a titaničitý a rozpouštědlem hexametyldisiloxan. Knihy, uložené do kontejnerů jsou v odkyselovací komoře předsušeny a poté ponořeny do tohoto roztoku. Po jeho odčerpání dojde k odpaření rozpouštědla a následně v klimatické komoře, vlivem absorbování přirozené vlhkosti do papíru se etanoláty rozloží na oxidy, kdy následně oxid hořečnatý slouží jako alkalická rezerva. Celý proces zabere v průměru něco málo přes tři týdny [14][15].

Konečná příprava

Následujícím podmínkám byly vystaveny pouze vzorky č. 1 a 2.

1. Proces namočení, zamrazení, sušení

Pro laboratorní zkoušky bylo zasažení archiválií vodou (vliv přítomnosti nečistot obsažených ve vodě, zejména při povodních, není zohledňován) simulováno ponořením vzorků na 24 hodin do destilované vody připravené závěsným destilačním přístrojem Typ 2002 od výrobce GFL (dnes LAUDA-GFL, Gesellschaft für Labortechnik mbH, Německo). Po vytažení a zabalení do Polypropylenového obalu byly následně vzorky vloženy do pultového mrazáku GTE 5000 (Liebherr-Aerospace Lindenberg GmbH, Rakousko) předem vychlazeného na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy tak dochází k postupnému zamrazování materiálu. V praxi se doba, po kterou jsou knihy chladu vystaveny, liší. Může být v řádu dnů, ale i měsíců dle rychlosti záchranných prací. V tomto případě byly vzorky vytaženy po dvou dnech a rozmrazeny při pokojové teplotě. Sušení probíhalo za vyšších teplot pomocí fénu na vlasy. Tento proces byl proveden dvakrát na základě zkušeností z praxe, kdy v průběhu 17 let musely být tímto způsobem některé knihy z fondu MKP opakovaně zachraňovány.

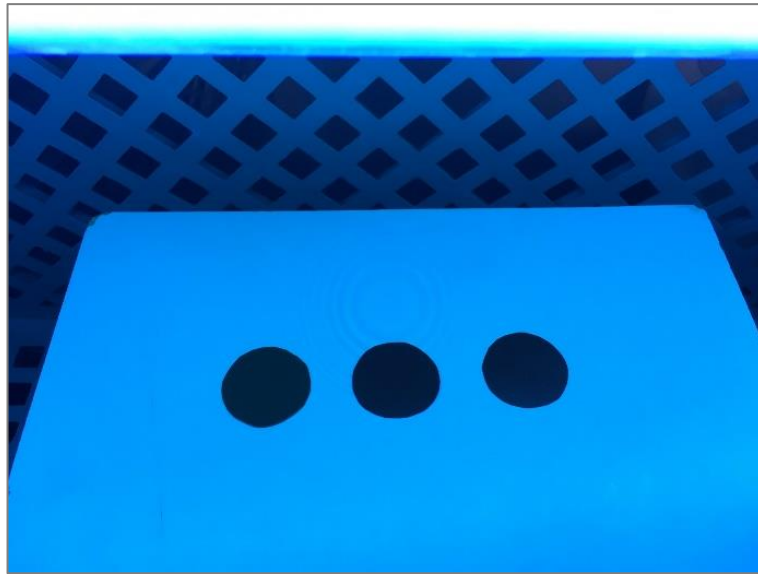
2. Kyselé prostředí

Pro simulaci kyselého prostředí byl vzorek rubovou (testovanou) stranou ponořen do ftalátového pufru pH 4 od společnosti ESE s.r.o (ČR, Havlíčkův Brod). Takto byl v Petriho misce hermeticky utěsněné Parafilmem uchován po dobu 14 dní. Po vyjmutí byl povrch sušen na vzduchu bez jakéhokoliv očištění. Na povrchu zůstaly viditelné mapy zaschlého pufru, které byly odstraněny etanolem až bezprostředně před měřením. Doba přípravy vzorku byla stanovena s ohledem na rozumnou časovou náročnost v závislosti na průběhu praktických zkoušek, při které již šlo teoreticky předpokládat možné zaznamenání změn. Současně nebylo třeba striktně dodržovat přesný počet hodin či dnů, pokud byl přesah totožný u všech testovaných vzorků.

3. UV-C záření

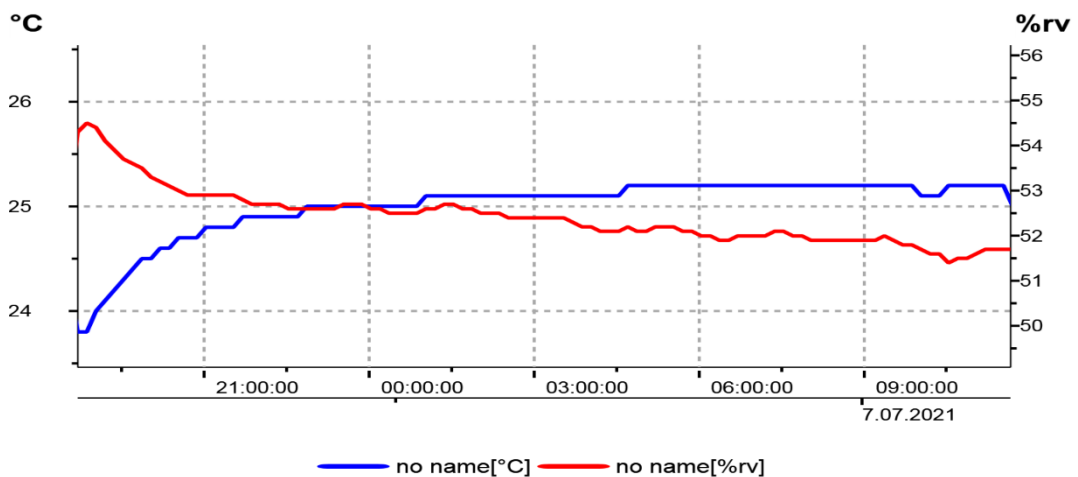
UV-C je krátkovlnné záření (100–280 nm) využívané k dezinfekci vody a zejména povrchů a prostor, kde jsou zvýšené nároky na sterilitu. Jednou z hlavních výhod je absence potřeby jakýchkoliv zdraví škodlivých chemických látek vyžadujících speciálně zařízená pracoviště. Při dodržení bezpečnostních pravidel je tak možné používat účinky záření k hubení virů, bakterií a plísní (využíváno zejména 253,7 nm poškozující DNA mikroorganismů) v jinak běžně užívaných místnostech. Doba dezinfekce se odvíjí od síly záření, velikosti prostor a počtu svítidel. Pro potřeby experimentu byla použita germicidní lampa Lumilux o síle 30W od výrobce PROMOS s.r.o (Slovensko) s trubicí PHILIPS TUV 30W/G30 T8 LL s definovanou intenzitou záření $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ do vzdálenosti 1 m. Vzorky byly vystaveny přímému záření při vzdálenosti 13 cm od lampy. Během používání těchto svítidel nesmí být v prostoru přítomen žádný člověk, zvíře ani rostliny. Ozáření je rovněž doprovázeno vznikem ozonu, místnost se tak musí před opětovným užíváním vyvětrat [16].

Doba expozice byla zvolena podobně jako u předchozí metody. V tomto případě je však 14 dní značně naddimenzováno a slouží čistě pro získání výrazných rozdílů měření. V praxi lze dávku ozáření (součin intenzity záření a času) určit pomocí výpočtu. V tabulkách (příloha 4) se dohledá potřebná dávka ozáření u konkrétních mikroorganismů pro 90% dezinfekci (pro 99% se musí počítat s trojnásobkem). Pro eliminaci všech uvedených mikroorganismů (plísně by vyžadovaly několikanásobně vyšší), při stanovených podmínkách tohoto experimentu, by tak bylo zapotřebí nasvítit vzorky pro 99% dezinfekci po dobu necelých 10 minut což je zhruba 2016x méně, než bylo použito pro potřeby této bakalářské práce. Na druhou stranu je tato metoda dezinfekce používána opakovaně, u místností i 2x týdně.



Obr. 4. Ozáření vzorků germicidní lampou

Během nasvícení došlo ke zkroucení fólie nově koupeného PVC-P, nikoliv však 60 let starého vzorku, což může pravděpodobně souviset s rozdílem tloušťek dosahující 0,17 mm. Okolní prostředí vzorku během ozáření bylo dodatečně sledováno po dobu sedmnácti hodin pomocí dataloggeru Testo 174H (Testo SE & Co. KGaA, Německo) zaznamenávajícího relativní vlhkost a teplotu.



Obr. 5. Průběh křivky teploty a relativní vlhkosti v závislosti na čase

Z výše zaznamenaných údajů vyplývá, že okolní podmínky byly po čas měření poměrně stabilní. Teplota se ustálila kolem 25 °C (max. 25,2 °C) a relativní vlhkosti se

pohybovala kolem 52 %, což odpovídá doporučeným hodnotám pro uložení knih (RV 50–55 %). Ve výsledku tak nebyly vzorky těmito podmínkami negativně ovlivněny.

3.2.1 Značení vzorků

Pro snadnou identifikaci jednotlivých vzorků (tabulky, grafy) bylo použito vlastní značení (tab. 2).

Tab. 2. Značení vzorků

Značení jednotlivých vzorků polymerů	
1. rok (stáří vzorku)	XXXXPVCX
2. testovaný materiál	XXXXPVCX
3. vybraná metoda urychleného stárnutí	XXXXPVCX
Ponor do destilované vody, zamrazení, sušení za vysokých teplot (2x)	1
Ponoření do pufru o 4 pH (14 dní)	2
Expozice pod UV-C zářením (14 dní)	3

Například pokud máme číslo 1960PVC3, dostáváme z tabulky, že se jedná o přirozeně stárnutý polyvinylchlorid z šedesátých let, který byl vystaven UV-C záření. Vzorek 1960PVC je pak identický materiál bez umělého stárnutí, sloužící zejména pro stanovení výchozích hodnot, od nichž se určí následná míra degradace zbylých vzorků z daného roku.

Důležitá je zde datace stáří materiálu, která od sebe jednotlivé vzorky odlišuje. V tomto případě nebylo třeba číselně specifikovat, že dané PVC-P prošlo hromadným odkyselením či povodní. To je bráno již jako základní informace náležející vzorku z konkrétního roku (viz předchozí kapitola). Číslo za materiálem se tak píše pouze v případě, kdy byla fólie vystavena navrhnutým podmínkám stárnutí přímo pro potřeby experimentu v rámci bakalářské práce.

Pro případný navazující výzkum lze do budoucna toto značení snadno modifikovat, kdy se počet opakování, nebo měnící se délka expozice číselně uvede na konci. Při zkoušení dalších druhů polymerů se jen zamění jejich název.

3.3 Tribologické testy

Plasty se běžně na tribometru testují, ale pro potřeby této práce nelze vycházet ze standardních norem a nezbyvá tak než zkoušky danému účelu přizpůsobit. Standardně jsou vzorky připravovány tak, aby vyhovovaly stanoveným požadavkům. V tomto případě je naopak pro specifika zkoumaných materiálů a charakter výzkumu potřeba přizpůsobit měření.

3.3.1 Nastavení parametrů zkoušek

V práci jsou zkoumány fólie měkčeného PVC, jejichž síla je v řádech desetin milimetru a lícová strana má více či méně výrazný dezén, který by zásadně zkresloval výsledné vyhodnocení. Proto bylo rozhodnuto provést měření ze strany rubové, která drsností povrchu vyhovuje více. Uchycení vzorku se provedlo pomocí oboustranně lepicí pásky. Zde muselo být zvaženo to, jestli při možném lokálním stlačení nedojde k ovlivnění měření. Nicméně toto uchycení se osvědčilo a zřetel musel být kladen pouze na to, aby páska podkládala vzorek v celé ploše, kde dochází k přitlačování kuličky na materiál, netvořily se zde vzduchové bubliny a docházelo k pravidelné výměně zejména při jejím narušení v důsledku měření.

Kontrolní měření bylo rovněž důležité pro stanovení finálního počtu vzorků. Původním záměrem bylo připravit u každé zvolené metody urychleného stárnutí více kusů, jež by se lišily dobou expozice a následně je mezi sebou porovnat. Při přípravě materiálu pro zkušební testování bylo počítáno s měřením pouze nově vyrobených plastů, kdy přirozeně stárnutý materiál bylo třeba šetřit na ostré zkoušky a jiné výzkumy. Vycházel jsem z předpokladu, že pokud dojde k měřitelnému opotřebení u nově vyrobeného měkčeného PVC, tak přirozeně stárnuté, mnohdy podléhající degradaci, vykáže minimálně stejné hodnoty. Pro urychlení procesu a redukci počtu zkušebních vzorků jsem také uvažoval pouze nad vybranými metodami stárnutí při maximální zamýšlené době expozice či opakování působení nadstandardních klimatických podmínek. Zkušební měření tak probíhalo na třech vzorcích: a) PVC bez jakýchkoliv zásahů, b) vzorek vystavený kyselému prostředí po 3 týdny a c) vzorek vystavený třikrát se opakujícím namočením, zamražením a sušením za vyšších teplot.

Podmínky měření bylo nezbytné definovat tak, aby byl průběh zkoušek totožný pro všechny vzorky. Například parametry, které by na novém PVC-P zaručily měřitelné opotřebení, by mohly vést k rozpadnutí degradovaného materiálu. Z počátku byl zvažován delší průběh měření za užití malého zatížení při rychlosti 5 cm/s. Normálová síla byla nastavena na 2 N. Kulička byly zkoušena jak keramická, tak ocelová. Nicméně již při počátečním pozorování se ukázalo, že nedochází k žádnému viditelnému opotřebení. Zatížení tak bylo zvyšováno na 4 až 7 N. Tím se ale docílilo pouze plastické deformace materiálu rovněž bez uspokojivých výsledků. Ani užití abraziv nemělo kýžený výsledek. Ty navíc nebylo v plánu pro finální měření užívat, jelikož by se jednalo o další prvek vzdalující výzkum praktickým podmínkám. Stejný průběh vykazovaly všechny tři vzorky bez rozdílu. Paradoxně největší opotřebení nakonec vykazovala ocelová kulička, a nikoliv testovaný materiál. Jako řešení tak bylo zvažováno použít kuličku s vyšší drsností povrchu. Zde se ale musel určit způsob, jak takové povrchové úpravy dosáhnout, aniž by docházelo ke zkreslování výsledků zkoušek vlivem nehomogenity upraveného povrchu. Jako uspokojivé řešení se jevilo kuličku naleptat, díky čemuž se nakonec docílilo měřitelného opotřebení.

Zkouška kalotestem nebyla původně zvažována. Nicméně po počátečních zkušenostech s kontrolním měřením byla zařazena jako doplnění k metodě Pin-on-Disk, kdy lze dodatečně pomocí přepočtu výsledky obou metod porovnávat. Zde však poslouží zejména k posouzení, nakolik se od sebe jednotlivá kontrolní měření liší vlivem nehomogenity polymerních materiálů. Kalotest totiž umožňuje provést celou škálu měření v relativně krátkém čase na rozdíl od výsledných zkoušek na tribometru, u kterých se nakonec, pro množství testovaných vzorků, vyhotoví z každého kusu jedno měření. Výsledky z kalotestu nám tak například mohou napovědět, nakolik budou výsledné hodnoty z tribometru relevantní.

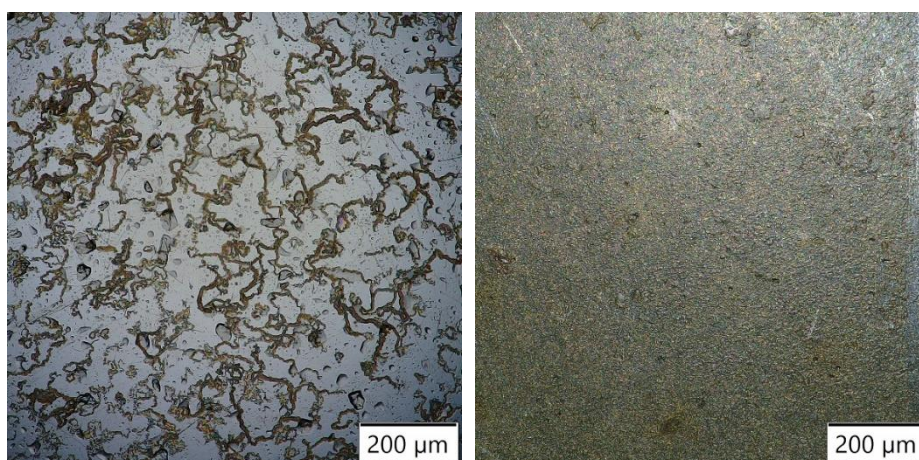
3.3.2 Vlastní testování

Na základě zkušebních měření byly vybrány následující parametry pro zkoušku **Pin-on-Disk** na tribometru TRB-S-CE-0000 od společnosti CSM instruments (dnes součástí Anton Paar Group):

Tab. 3. Parametry testu pin-on-disk

Materiál indentoru	ocel 100Cr6
Poloměr [mm]	7,00
Rychlost [cm/s]	5,00
Normálové zatížení [N]	5,00
Počet otáček	5000,0
Vzdálenost [m]	219,91
Vygenerovaná doba měření	1:13:18

Kulička leptaná pomocí Vilela-Bain (5 ml kyseliny chlorovodíkové, 1 g kyseliny pikrové, 95 ml etanolu), (obr. 6 a 7).



Obr. 6. a 7. Povrch kuličky před a po naleptání

Pro zkoušku **KALOTESTEM** byly definovány následující parametry:

Tab. 4. Parametry metody kalotest

Doba měření [sec]	300
Počet otáček	500
Průměr kuličky [mm]	40
Úhel	60°

Jako abrazivo (diamantová pasta v glycerinu) byl použit Calotest Hi-Quality (0,5–1 μ). Měřeno na přístroji Calotest Compact od společnosti CSM instruments. Nástroje byly předem očištěny Acetonem a povrch vzorku Etanolem. Měření probíhalo při teplotě 23 °C.

4. Výsledky a diskuse

KALOTEST

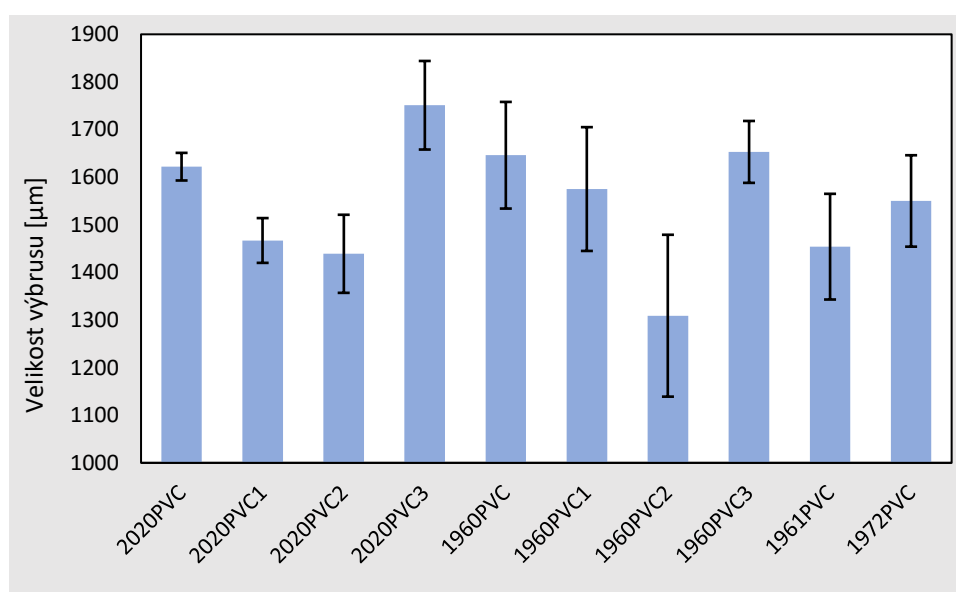
Vyhodnocení rozměrů výbrusů bylo provedeno digitálním optickým mikroskopem Olympus DSX1000.

Tab. 5. Průměry výbrusů

vzorek	naměřené hodnoty [μm]					průměr měření [μm]	odchylka [μm]
	1	2	3	4	5		
2020PVC	1618	1634	1596	1676	1585	1622	29
2020PVC1	1428	1555	1450	1473	1430	1467	47
2020PVC2	1469	1412	1568	1316	1431	1439	82
2020PVC3	1792	1590	1841	1707	1825	1751	93
1960PVC	1437	1722	1684	1753	1633	1646	112
1960PVC1	1546	1706	1527	1725	1372	1575	130
1960PVC2	1274	1292	1029	1402	1546	1309	170
1960PVC3	1702	1631	1753	1588	1590	1653	65
1961PVC	1491	1250	1462	1586	1481	1454	111
1972PVC	1366	1624	1619	1595	1544	1550	96

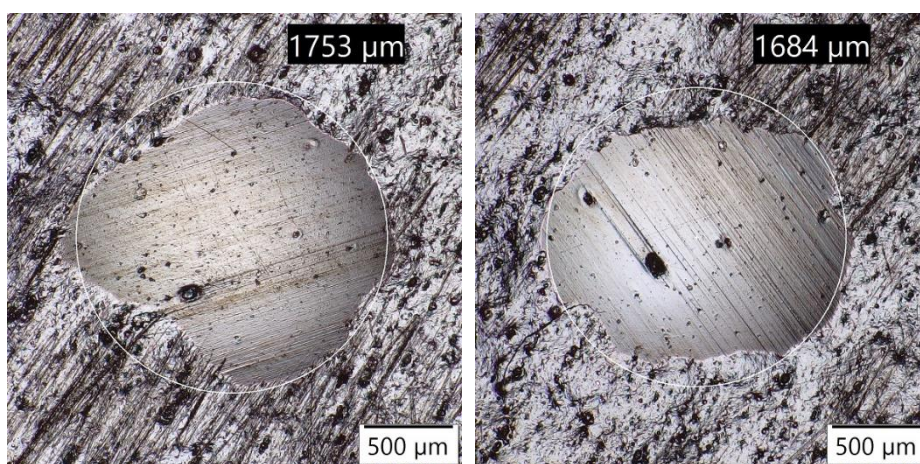
Pro doplnění je k jednotlivým vzorkům dopočítána směrodatná odchylka naměřených

hodnot ze vztahu: $S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$

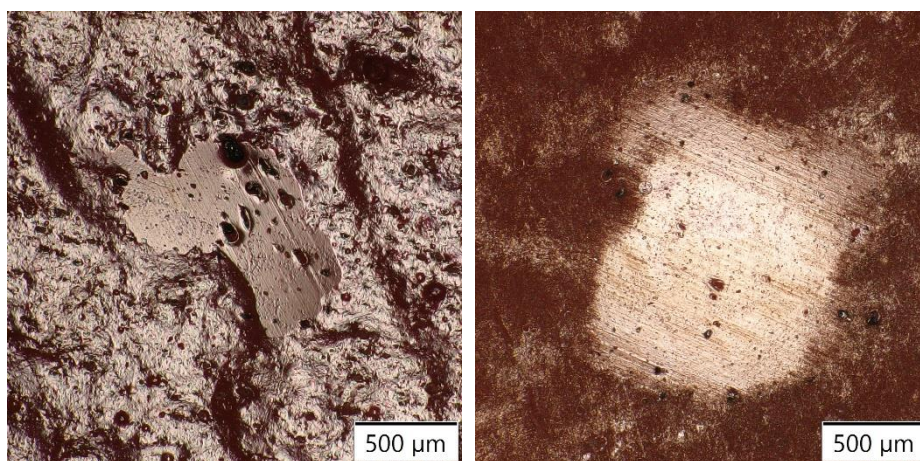


Obr. 8 Graf naměřených průměrných hodnot u kalotestu

Během kontrolního měření na vzorku 2020PVC se kalotest osvědčil. Jednotlivé výbrusy měly poměrně pravidelný kruhový tvar obdobných velikostí. To je rovněž patrné z tabulky naměřených hodnot i jejich směrodatné odchylky. Naopak u fólií z 60. a 70. let nedocházelo při finálním měření k tak jednoznačným výsledkům. Tvar kalot byl nepravidelný (obr. 9 a 10), což znesnadňovalo stanovení odpovídajících velikostí. U vzorků podrobených urychlenému stárnutí bylo mnohdy již nemožné přesně určit relevantní rozměry. To platilo jak pro nové PVC-P, tak zejména to z roku 1960 (obr. 11). Tyto výbrusy byly často tak mělké, že v nich na řadě míst zůstávaly zachovány původní nerovnosti povrchu.



Obr. 9. a 10. Ukázky nepravidelných tvarů výbrusů u vzorku 1960PVC a jejich vyhodnocení



Obr. 11. a 12. Reprezentativní výbrusy u vzorku 1960PVC2 a 1960PVC3

Při samotném testování muselo být kontrolováno, aby nedocházelo ke kumulování abrazivní pasty v místě kontaktu unašeče s kuličkou, což vedlo k jejímu protáčení se

až zastavení. V takovém případě bylo nezbytné urychleně očistit unašeč papírovým ubrouskem přímo v průběhu zkoušky. Při užití menších ústřížků testovaných fólií (použitých zejména u vzorků podrobených urychlenému stárnutí) mohlo také docházet ke kontaktu pasty s adhezivní vrstvou lepící pásky. Tyto aspekty tak mohly výsledky měření rovněž ovlivnit.

Z výše uvedeného je tak patrné, že hodnoty z kalotestu nejsou vždy zcela přesné a lze je brát pouze jako orientační pro porovnání s výsledky získanými metodou Pin-on-Disk. Nicméně i zde došlo k zajímavým pozorováním. Průměrná velikost kalot u fólií nově vyrobených a z 60. let je obdobná. V obou případech došlo u uměle stárnutých vzorků ke zmenšení průměrné velikosti výbrusu a k nárustu směrodatné odchylky naměřených hodnot (zejména patrné u fólií vystavených nízkému pH). Menší rozměry výbrusu platily i pro zbylé dva vzorky testované na vliv hromadného odkyselení a pravděpodobný zásah povodní. Naopak zvětšení nastalo u fólií po UV-C ozáření, byť u PVC-P z 60. let ne tak výrazně. Ve spojitosti se změnou povrchu a vlastností materiálu byl v tomto případě pozorovatelný odlišný charakter výbrusu, kdy došlo k pozbytí ostrých okrajů kaloty (obr. 12).

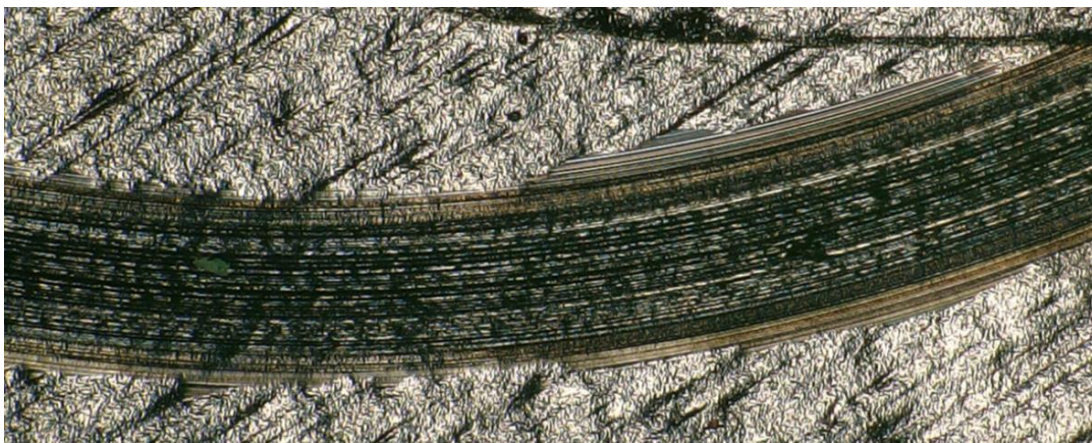
TRIBOMETR

Pin-on-Disk – vyhodnocení na profilometru

Míra opotřebení se získá násobkem obvodu otěrové stopy plochou odpovídající průřezu stopy. Ke stanovení velikosti této plochy byl použit 3D optický profilometr ZYGO NV7200 (ZYGO, USA). Bohužel i zde se projeví výrazné nerovnosti, jak povrchu, tak samotných stop. Až na výjimky v podobě 1973PVC bylo jejich vyhodnocení více než problematické. U většiny nešlo bezpečně rozeznat počátek a konec stopy od povrchu a mnohdy se tak musely volit prostým odhadem. Navíc i v rámci jednoho vzorku docházelo k výrazným rozdílům naměřených hodnot, které již v počátku nebyly zcela objektivní. U vzorků 2020PVC3 a 1960PVC3 nebylo možné vyhodnotit šířku stop vůbec. Z těchto důvodů bylo posouzení míry opotřebení na základě dat z profilometru pouze orientační.

Pin-on-Disk – vyhodnocení šířky stopy

Jako nejpreciznější způsob vyhodnocení se v tomto případě jeví posouzení stop podle jejich šířky. I zde však platí místy výrazná nerovnoměrnost (obr. 13). Vyhodnocen byl průměr z celkem devíti měření v rámci jedné stopy. Ty byly provedeny vždy na třech vybraných úsecích s nejvýraznější a nejrovnoměrnější šířkou. K vyhodnocení byl použit digitální optický mikroskop Olympus DSX1000.



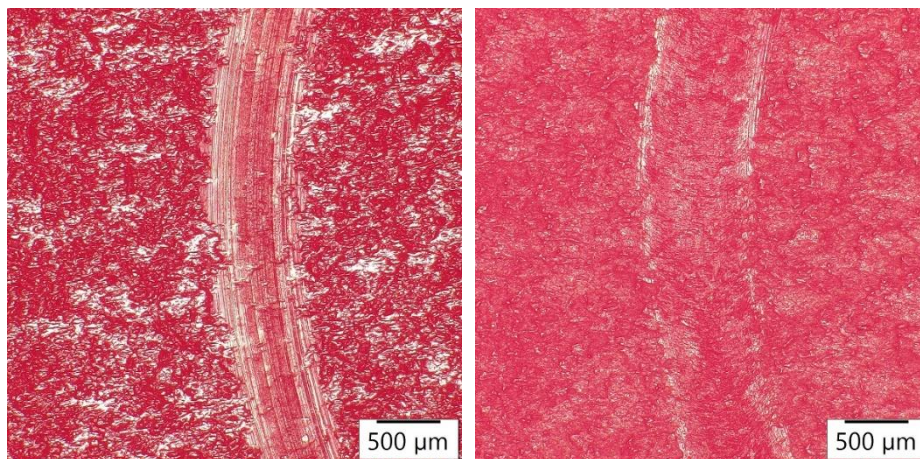
Obr. 13. dobře patrné rozdíly v šířce stopy u vzorku 1973PVC

Tab. 6. Průměry šířek stop u nově vyrobené fólie

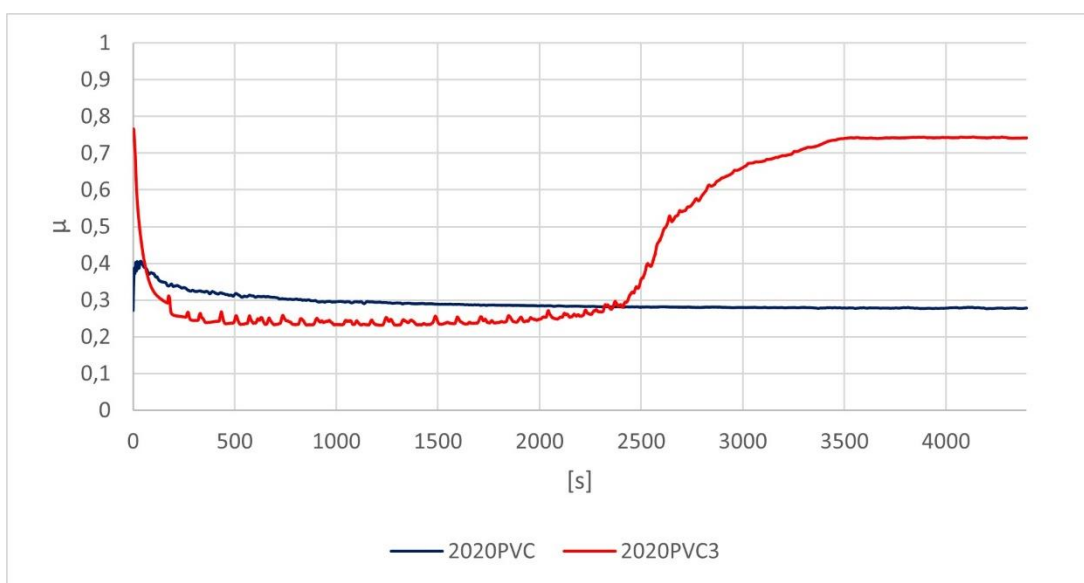
vzorek	naměřené hodnoty [μm]									průměr [μm]
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2020PVC	713	775	700	709	648	693	723	733	772	718
2020PVC1	719	778	685	688	712	722	809	731	675	724
2020PVC2	735	714	662	791	736	819	727	755	733	741
2020PVC3	886	929	911	826	802	825	786	853	919	860

Hodnoty získané metodou Pin-on-Disk a kalotestem překvapivě vedou k zcela rozdílným závěrům. V tomto případě se průměr šířky stop zvětšuje u vzorků vystavených urychlenému stárnutí (tab. 6). Pouze z těchto výsledků by se dalo uvažovat nad tím, že zvolené podmínky negativně ovlivnily tribologické vlastnosti u měkčeného PVC. Nicméně s tímto tvrzením je nutné zacházet opatrně. Zejména 2020PVC1 i 2020PVC2 nedosahují natolik rozdílných hodnot, aby mohly být brány za směrodatné. Platí zde, že měření bylo provedeno pouze na jednom vzorku a šířka samotných stop je místy poměrně nekonzistentní. K prokazatelné změně tak došlo zejména po ozáření UV-C. Zde byly změny způsobené degradací materiálu vizuálně

patrné již před samotným měřením. Na rozdíl od zbylých vzorků, kde nedošlo k žádným pozorovatelným změnám jak mechanickým, tak tribologickým, zde došlo ke značnému zhoršení otěruvzdornosti (obr. 14 a 15).



Obr. 14. a 15. porovnání stop u vzorku 2020PVC a 2020PVC3



Obr. 16. graf koeficientu tření v závislosti na čase průběhu zkoušky u vzorku 2020PVC a 2020PVC3

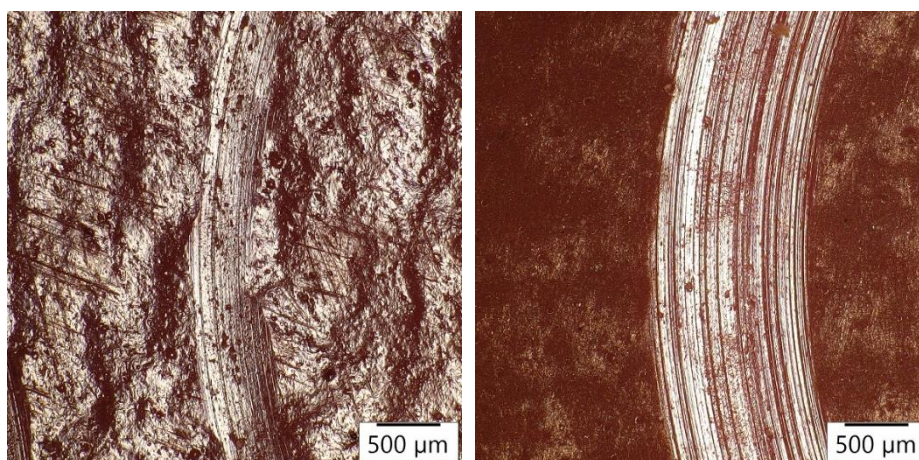
Zajímavé je porovnání křivek koeficientu tření (obr. 16), kdy u nově vyrobené fólie dochází k pozvolnému poklesu a ustálení. Po ozáření UV-C naopak dochází k prudkému poklesu z vyšších hodnot, ustálení (nižší hodnoty než původní materiál)

a opětovnému rychlému růstu, jehož příčina není objasněna. V budoucnu tak bude třeba provést opakované zkoušky.

Tab. 7. Průměry šířek stop u fólií z 60. a 70. let

vzorek	naměřené hodnoty [μm]									průměr [μm]
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1960PVC	609	558	534	484	551	576	501	566	549	548
1960PVC1	582	570	504	655	562	540	656	544	583	577
1960PVC2	568	537	591	598	563	609	516	529	561	564
1960PVC3	1214	1220	1210	1282	1211	1298	1194	1243	1277	1239
1961PVC	694	719	791	665	722	657	661	708	640	695
1972PVC	727	641	651	619	758	667	717	673	682	682

Obdobný průběh a závěry, jako má nově vyrobená fólie, vykazuje i měkčené PVC z počátku 60. let s tím rozdílem, že jsou zde naměřeny o poznání menší šířky stop (obr. 20) vyjma fólie ozářené UV-C (obr. 18), jejíž opotřebení vysoce převyšuje veškeré ostatní testované vzorky.

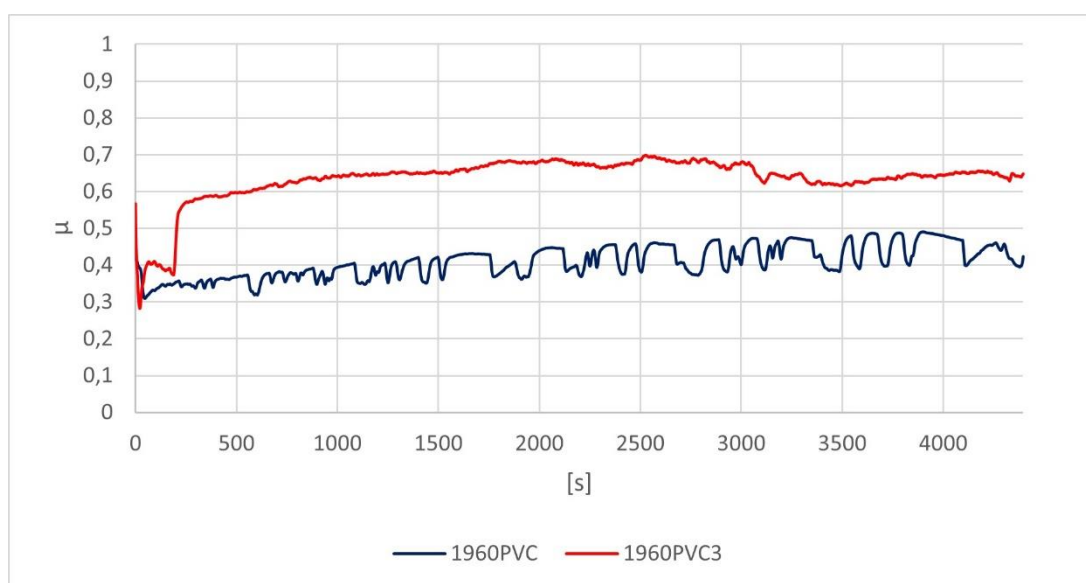


Obr. 17. a 18. porovnání stop u vzorku 1960PVC a 1960PVC3

Lze usuzovat, byť toto tvrzení není podloženo potřebnými zkouškami, že vzorky 1960PVC a 1961PVC budou materiály obdobných vlastností a složení, kdy je možné teoreticky vycházet z jejich porovnání. Za tohoto předpokladu lze pozorovat vyšší míru opotřebení u vazby (posuzujeme-li pouze hodnoty zkoušky Pin-on-Disk), která prošla hromadným odkyselením. Tyto závěry nelze prozatím brát jako

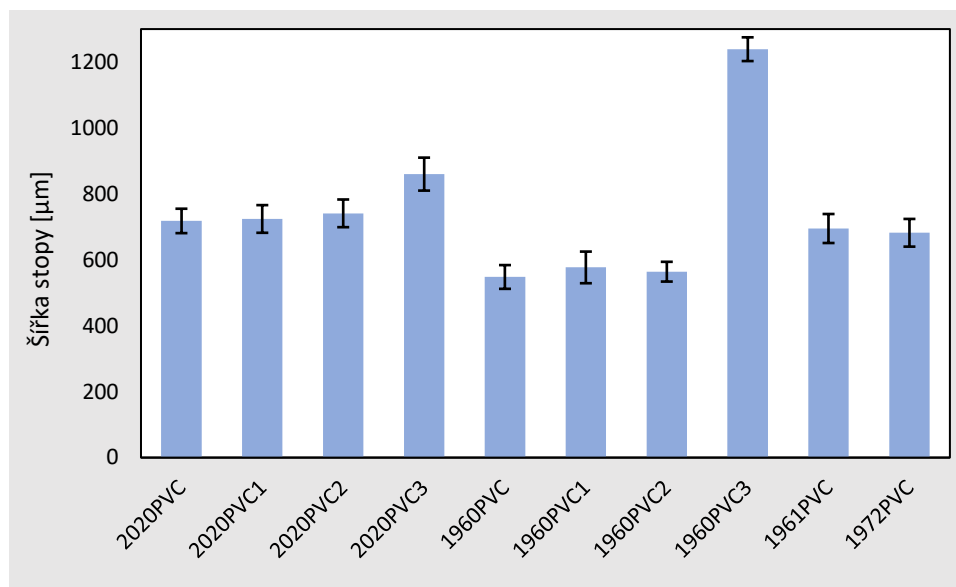
definitivní a bude je do budoucna třeba podložit dalším výzkumem, ale minimálně tyto výsledky poukazují na účelnost se dané problematice nadále podrobněji věnovat.

Výsledky u vzorku 1972PVC je v této fázi těžké hodnotit. Materiál je z jiného období než ostatní vzorky. Je méně ohebný. Otázkou je, zda jsou tyto rozdíly zapříčiněny jiným složením materiálu, nebo byly ovlivněny degradací, zejména úbytkem změkčovadel urychleným vlivem nevhodného uložení, či případným zasažením povodní, kterému napovídal celkový stav vazby. V tomto případě by tak bylo rovněž vhodné udělat podrobnější analýzu materiálu.



Obr. 19. graf koeficientu tření v závislosti na čase průběhu zkoušky u vzorku 1960PVC a 1960PVC3

Při závěrečném porovnání koeficientu tření (obr. 19.) je patrný rozptyl hodnot u původního vzorku z roku 1960. Fólie ozářená UV-C má po ustálení tento koeficient vyšší čímž se liší od nově vyrobeného testovaného materiálu.



Obr. 20. Graf naměřených průměrných hodnot u metody Pin-on-Disk

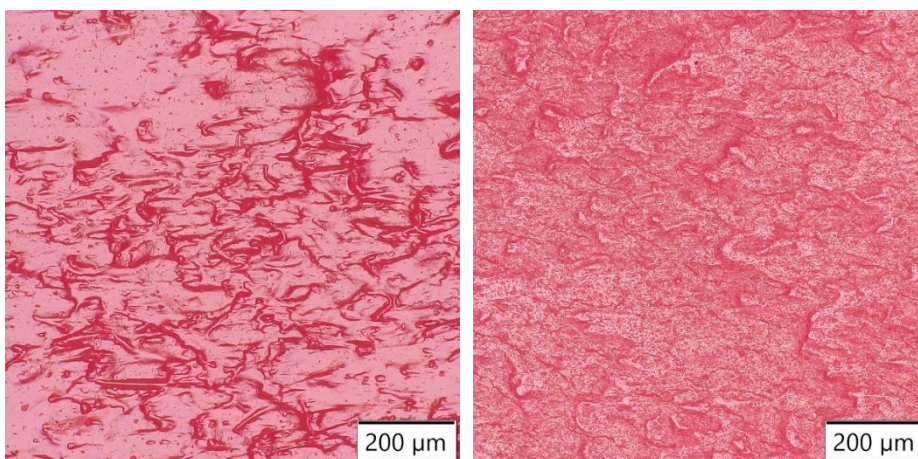
Jak bylo zmíněno, zkouška Pin-on-Disk a kalotest dospěly k rozdílným závěrům. Po přihlédnutí k faktorům, které mohly kalotest ovlivnit, a na něž bylo v textu poukázáno, lze jako směřodátne považovat výsledky z tribometru. Ty posloužily k vyhodnocení závěrů splňujících očekávání této práce.

Posouzení fólií z měkčeného PVC po UV-C ozáření

Předmětem této práce nebyly chemické analýzy. Následující poznatky, tak vychází z běžného pozorování.

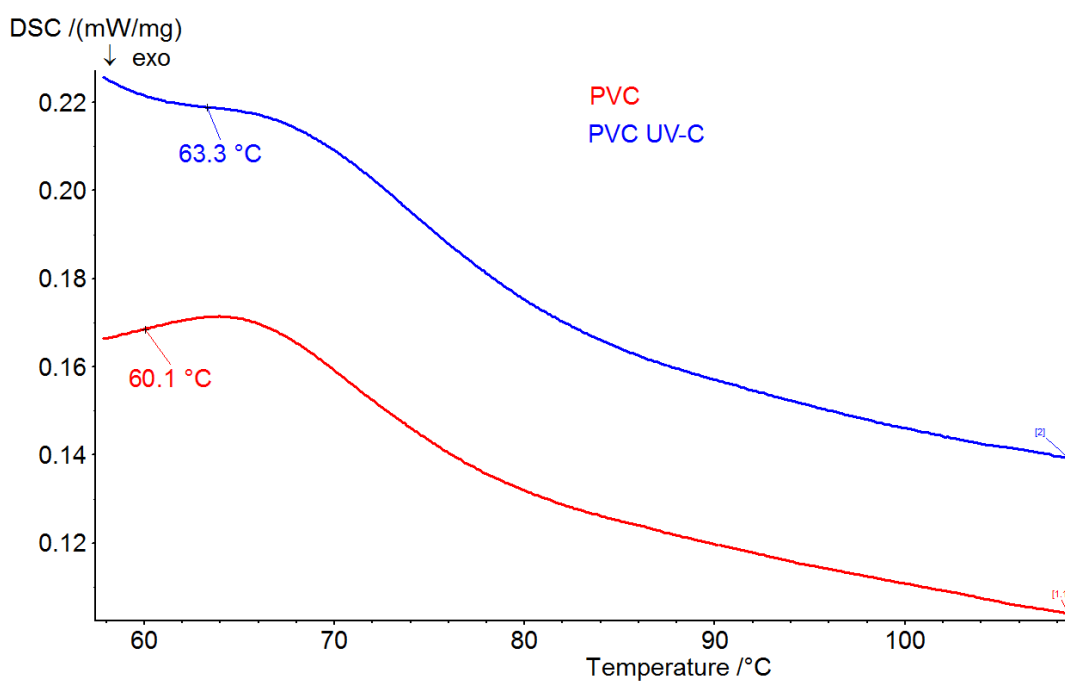
Pro názornost byl vybrán vzorek 2020PVC3, u kterého byly pozorovány následující změny:

- pokroucení fólie během expozice
- změna drsnosti a zmatnění povrchu (obr. 21 a 22)
- zhoršení odolnosti vůči chemickým rozpouštědlům (během čištění povrchu etanolem došlo k pouštění barev, což u výchozího materiálu nenastávalo, změny na povrchu však pomocí optické mikroskopie pozorovány nebyly)
- tribologickými testy zjištěno výrazné zhoršení otěruvzdornosti



Obr. 21. a 22. povrch novodobé komerční fólie před a po ozáření UV-C
(po dobu 14 dnů)

Pro doplnění byly určeny charakteristické teploty metodou DSC na přístroji NETZSCH STA 409PG LUXX v ochranné atmosféře dusíku s rychlostí ohřevu 10 °C.min⁻¹. Z grafu (obr. 23) je patrná změna a navýšení teploty skelného přechodu (T_g) u fólie ozářené UV-C. Vzhledem k tomu, že se vycházelo z jednoho vzorku, jsou tyto výsledky předběžné a bude třeba provést další vyhodnocení.



Obr. 23. graf průběhů teplot skelného přechodu (T_g) u vzorku 2020PVC (PVC)
a 2020PVC3 (PVC UV-C) určených metodou DSC

5. Závěr

Mnohé výzkumy degradace polymerních materiálů vyskytujících se v muzejních fondech, byly zaměřeny převážně na sledování klimatických a teplotních vlivů v rámci urychleného stárnutí. V této práci jsou naopak převážně hodnoceny cílené zásahy člověka v rámci ochrany archiválií, tak i zdraví, které by v samotném důsledku mohly urychlovat, nebo iniciovat degradaci polymerních materiálů knižní vazby, konkrétně z měkčeného PVC. K hodnocení posloužilo pozorování změn otěruvzdornosti nově vyrobených, tak i přirozeně stárnutých fólií z 60. a 70. let pomocí tribologických zkoušek. Ty se ukázaly pro daný účel jako vhodné, byť zde platí jistá omezení, a ne každý dobový materiál lze takto testovat. U fólií z měkčeného PVC byly problémem zejména výrazné nerovnosti povrchu negativně ovlivňující vyhodnocení, a to i na rubové straně, která neměla výrazný dezén imitující useň. Do budoucna by se tak hodilo spíše využívat materiály více odpovídající požadavkům zkoušek. Výsledky těchto laboratorních měření by pak obecně napovídaly, jak by se konkrétní materiál mohl chovat v rámci aplikace u předmětů uložených v muzeích, archivech a knihovnách.

Při porovnání výsledků z kalotestu a metody pin-on-disk byly překvapivě zjištěny opačné závěry. Po přihlédnutí k průběhu zkoušek byly výstupy z tribometru více relevantní. Porovnáním šířek stop se ukázalo, že zamrazení vazeb s následným sušením za vyšších teplot nemá na otěruvzdornost výrazný vliv. Obdobný závěr platil pro vzorky vystavené kyselému prostředí simulovanému pomocí naložení fólie do ftalátového pufru pH 4. U vzorku ze 70. let, který byl odebrán ze značně poškozené knihy, byla naměřená stopa výraznější. V tomto případě ale není zřejmé, nakolik to bylo dáno vlivem degradace zapříčiněné nevhodným uložením, nebo chemickým složením z výroby. Naopak vzorek odebraný z vazby, která prošla hromadným odkyselením, bylo teoreticky možné porovnat s materiálem pocházejícím ze stejné doby a vykazujícím značnou podobnost. V tomto případě bylo rovněž zaznamenáno měřitelné zhoršení otěruvzdornosti. Nicméně tento závěr je nezbytné v budoucnu podrobit dalším zkoumáním.

Prokazatelná degradace byla pozorována u vzorků ozářených UV-C, využívaného ke sterilizaci prostor. Zde došlo k výraznému zhoršení tribologických vlastností, které

předčilo původní očekávání. Zároveň byly na první pohled patrné změny drsnosti a zmatnění povrchu. Rovněž čištění vzorků etanolem před samotným měřením poukázalo na zhoršení odolnosti vůči chemickým rozpouštědlům. V tomto případě bylo měkčené PVC vystaveno 14denní expozici. Do budoucna by bylo rovněž vhodné podrobit vzorky době ozáření odpovídající praxi (10 minut). Celkově se ale potvrdilo, že zápory této metody sterilizace vysoce převyšují nad pozitivy a v praxi je zcela nevhodné její užití v muzejním prostředí.

Tyto výsledky platily jak pro starý, tak pro nově vyrobený materiál. Jediným rozdílem byly menší šířky stop u starších fólií. To nemusí být nutně dáno odolností materiálu, ale lze to přisuzovat jiné drsnosti povrchu, tloušťce fólie, složení atd.

Závěrem lze dodat, že zanedbatelné rozdíly v otěruvzdornosti u většiny vzorků nutně neznamená vyloučení degradace vlivem urychleného stárnutí. Naopak se dá v jisté míře očekávat ve všech případech. Zajímavé by tak bylo porovnat vzorky v delším časovém odstupu. Obecně však tribologické zkoušky prokázaly odolnost a trvanlivost měkčeného PVC v rámci desítek let přirozeného stárnutí.

Seznam použité literatury

- [1] *An Introduction to Plastics* [online]. [cit. 2021-7-25]. Dostupné z:
<http://plastiquarian.com/wp-content/uploads/2015/06/plasticbook.pdf>
- [2] SHASHOUA, Yvonne. *Conservation of Plastics: materials science, degradation and preservation*. 1. Slovenia: MKT, 2008. ISBN 978-0-7506-6495-0.
- [3] TSANG, Jai-sung. *WAAC Newsletter* [online]. 32. 2010 [cit. 2021-03-27].
Dostupné z: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn32/wn32-2/wn32-204.pdf>
- [4] SHASHOUA, Yvonne. *A safe place: Storage strategies for plastics* [online]. 2014, , 6 [cit. 2021-03-27]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/312577284_A_safe_place_Storage_strategies_for_plastics
- [5] LEVÉDRINE, Bernard, Alban FOURNIER a Graham MARTIN, ed. *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collection*. 1. Belgie: Bietlot Imprimerie, 2012. Éditions du Comité des travaux historiques et scientifiques. ISBN 978-2-7355-0770-2.
- [6] ITO, Mikiya a Kazukiyo NAGAI. *Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions* [online]. 2006, , 11 [cit. 2021-03-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100600320X>
- [7] *Profil společnosti Fatra, a. s.* [online]. [cit. 2021-7-22]. Dostupné z:
<https://www.fatra.cz/o-nas/profil-spolecnosti/>
- [8] TICHÁ, Vendula. *Stárnutí knižních desek z polyvinylchloridu*. Praha, 2017. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [9] *Care of Objects Made from Rubber and Plastic – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 15/1* [online]. 1997 [cit. 2021-7-18]. Dostupné z:
<https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/care-rubber-plastic.html>

[10] MUÑOZ, C. Morales. *Surface modification of plasticized PVC by dry cleaning methods: Consequences for artworks* [online]. In: . 2010, s. 6 [cit. 2021-03-27].

Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433209018789>

[11] *International Journal of Pharmaceutics: Sterilization of implantable polymer-based medical devices*. 2018. ISSN 0378-5173. Dostupné také z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517317311304>

[12] Pracovní skupina Plasty. *Asociace muzeí a galerií České republiky* [online].

[cit. 2021-03-27]. Dostupné z: <https://www.cz-museums.cz/web/amg/organy-amg/komise/komise-konzervatoru-restauratoru/pracovni-skupiny/pracovni-skupina-plasty>

[13] *Anton Paar Produkty, Tribometr* [online]. [cit. 2021-03-27]. Dostupné z:

<https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/skupina/tribometr/>

[14] *ZFB Zentrum für Bucherhaltung* [online]. [cit. 2021-7-8]. Dostupné z:

<https://zfb.com/>

[15] *Vliv odkyselovací metody PaperSave na vlastnosti souboru vzorků modelujících archivní fondy: Národní archiv* [online]. 2011 [cit. 2021-7-25]. Dostupné z:

<http://old.nacr.cz/Z-files/odkys.pdf>

[16] *Germicidní svítidla* [online]. [cit. 2021-7-5]. Dostupné z: [https://www.el-](https://www.el-lumen.cz/germicidni-svitidla)

[lumen.cz/germicidni-svitidla](https://www.el-lumen.cz/germicidni-svitidla)

Seznam obrázků a tabulek

Seznam obrázků

Obr. 1. Knižní desky z nitrocelulózy	10
Obr. 2. Průběh měření na tribometru	19
Obr. 3. Průběh orientačního měření na kalotestu	20
Obr. 4. Ozáření vzorků germicidní lampou	28
Obr. 5. Průběh křivky teploty a relativní vlhkosti v závislosti na čase	28
Obr. 6. a 7. Povrch kuličky před a po naleptání	32
Obr. 8 Graf naměřených průměrných hodnot u kalotestu	33
Obr. 9. a 10. Ukázky nepravidelných tvarů výbrusů u vzorku 1960PVC a jejich vyhodnocení	34
Obr. 11. a 12. Reprezentativní výbrusy u vzorku 1960PVC2 a 1960PVC3	34
Obr. 13. dobře patrné rozdíly v šířce stopy u vzorku 1973PVC	36
Obr. 14. a 15. porovnání stop u vzorku 2020PVC a 2020PVC3	37
Obr. 16. graf koeficientu tření v závislosti na čase průběhu zkoušky u vzorku 2020PVC a 2020PVC3	37
Obr. 17. a 18. porovnání stop u vzorku 1960PVC a 1960PVC3	38
Obr. 19. graf koeficientu tření v závislosti na čase průběhu zkoušky u vzorku 1960PVC a 1960PVC3	39
Obr. 20. Graf naměřených průměrných hodnot u metody Pin-on-Disk	40
Obr. 21. a 22. povrch novodobé komerční fólie před a po ozáření UV-C (po dobu 14 dnů)	41
Obr. 23. graf průběhů teplot skelného přechodu (T_g) u vzorku 2020PVC (PVC) a 2020PVC3 (PVC UV-C) určených metodou DSC	41

Seznam tabulek

Tab. 1. Testované vzorky	23
Tab. 2. Značení vzorků	29
Tab. 3. Parametry testu pin-on-disk	32
Tab. 4. Parametry metody kalotest	32
Tab. 5. Průměry výbrusů	33

Tab. 6. Průměry šířek stop u nově vyrobené fólie	36
Tab. 7. Průměry šířek stop u fólií z 60. a 70. let	38

Příloha

Příloha 1. Ukázky muzejních předmětů obsahující polymerní materiály



Obr. 1. Vítězslav Jungbauer: Milenci, 1958, modurit [2]



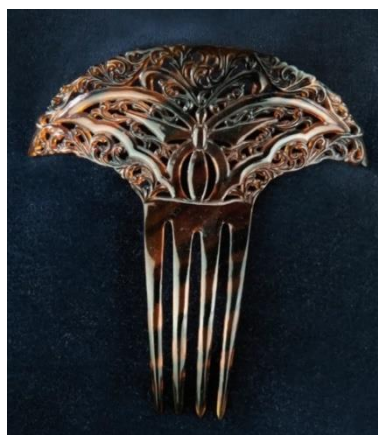
Obr. 2. Patrick Jouin, Solid 2 Chair, 2009, epoxidová pryskyřice [4]



Obr. 3. rádio z bakelitu (vlevo), rádio z močovinné pryskyřice (vpravo), obě mají „knoflíky“ z nitrocelulózy [1]



Obr 4. skafandr Neila Armstronga obsahující nylon, teflon, lycru, mylar atd. (obchodní názvy) [3]



Obr. 5. hřeben z celuloidu imitujícího želvovinu [3]

[1] SHASHOUA, Yvonne. *Conservation of Plastics: materials science, degradation and preservation*. 1. Slovenia: MKT, 2008. ISBN 978-0-7506-6495-0.

[2] *Zkáza uměleckých děl tvořených z plastů – Záchrana Milenců ze sbírek královéhradecké galerie* [online]. [cit. 2021-7-20]. Dostupné z: <https://artalk.cz/2020/10/19/tz-zkaza-umeleckych-del-tvorených-z-plastu-zachrana-milencu-ze-sbirek-kralovehradecke-galerie/>

[3] MADDEN, Odile, A. Elena CHAROLA, Kim Cullen COBB, Paula T. DEPRIEST a Robert J. KOESTLER, ed. *The Age of Plastic: Ingenuity and Responsibility: Proceedings of the 2012 MCI Symposium*. 1. Washington D.C.: Smithsonian Institution Scholarly Press, 2017. ISSN 1949-2367.

[4] *Conservation perspectives: Conservation of plastics*. 29. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2014.

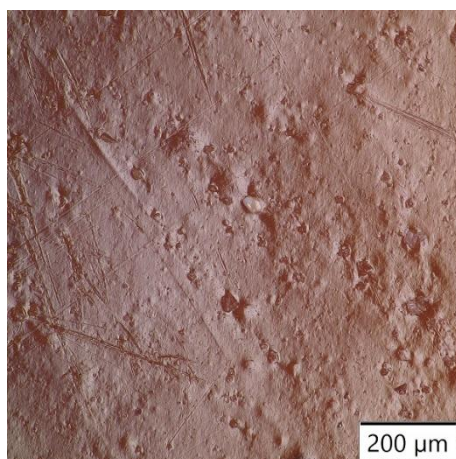
Příloha 2. Ukázka vazeb z měkčeného PVC



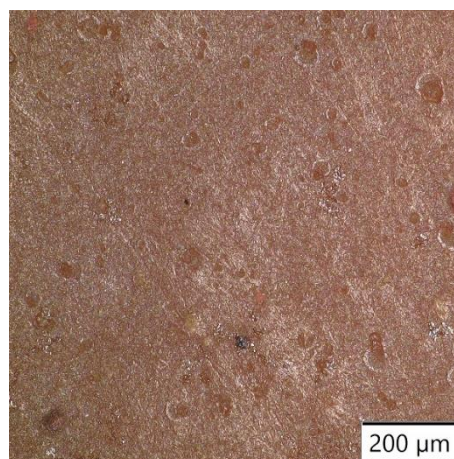
Dvě z vyfocených vazeb posloužily jako zdroj vzorků pro tribologické měření. Vlevo 1972PVC, vedle ní pak 1960PVC. Datace fólií byla brána na základě roku vydání. Výjimkou je vyobrazený diář ze 70. let. (Zde je zřejmé, že byl přinejmenším vyroben v roce předchozím k uvedenému 1972).

Příloha 3. Povrch fólie z počátku 60. let před a po ozáření UV-C (po dobu 14 dnů)

1960PVC



1960PVC3



Příloha 4. Tabulka pro stanovení doby expozice při sterilizaci UV-C zářením



Unimed Praha, s.r.o., Ve Stromkách 41, 252 42 Vestec u Prahy, IČ: 14891344, DIČ: CZ14891344
tel.: 241 930 253, fax: 241 931 798, e-mail: info@unimed.cz, www.unimed.cz



Informace k užívání bakteriocidních svítidel

Germicidní svítidla využívají ultrafialové záření – spektrum UV-C, které má silný germicidní efekt. Zdrojem tohoto elektromagnetického záření je obvykle speciální rtuťová nízkotlaká zářivka, která je konstruována tak, aby vyzařovala ve spektru C, s vlnovou délkou světla 253,7nm. Intenzita UVC záření těchto trubice ve vzdálenosti 1 m od trubice je definována výrobcem Philips např. u typu: TUV 30W - 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, TUV 15W - 48 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Pro zničení mikroorganismů působením UVC záření je důležitá dávka ozáření udávaná jako součin intenzity záření a času. Níže uvedená tabulka udává potřebné dávky ozáření pro 90% dezaktivaci (pro 99% dezaktivaci je požadovaná délka trojnásobná).

Dávka ozáření UVC $\mu\text{W}/\text{sek}/\text{cm}^2$ nutná pro 90% dezaktivaci mikroorganismů			
Mikroorganismy	Dávka	Mikroorganismy	Dávka
E. coli bakterie ve vzduchu	690	Streptococcus hemoliticus	2 160
E. coli bakterie ve vodě	5 400	Streptococcus lactus	6 150
Střevní streptokoky	4 000	Streptococcus viridans	2 000
Paratyfové bacily	3 200	Kvasnice	Dávka
Senný bacil	7 100	Pekařské droždí	3 900
Senný bacil spórový	12 000	Pivovarské kvasnice	3 300
Bakterie záškrtu	3 370	Droždí pro jemné pečivo	6 000
Bakterie břišního tyfu	2 140	Plísně	Dávka
Coli bakterie	3 000	Zelená houba (chladicí zařízení)	60 000
Micrococcus sphaeroides	10 000	Aspergillus amstelodami (maso)	66 000
Neisseria catarrhalis	4 400	Aspergillus flavus	60 000
Phytomonas tumefaciens	4 400	Aspergillus niger (pekařství)	132 000
Proteus vulgaris	2 640	Mucor mucedol (maso, tuk, chléb, sýr)	65 000
Pseudomonas aeruginosa	5 500	Mucor racemosus A	17 000
Pseudomonas fluorescens	3 500	Mucor racemosus B	17 000
S. typhimurium	8 000	Penicillium digitatum	44 000
Sarcina lutea	19 700	Penicillium expansum	13 000
Serratia marcescens	2 420	Penicillium chrysogenum (ovoce)	50 000
Bacili dysenterie	2 200	Penicillium roqueforti (sýry)	13 000
Spirillum rubrum	4 400	Scopulariopsis brevicaulis (sýry apod.)	80 000
Staphylococcus albus	1 840	Plíseň hlavičková spórová	64 000 až 100 000
Staphylococcus aureus	2 600		

Pro dosažení potřebné dávky ozáření je tedy nutné určit čas svícení pro daný typ zářivky UVC tak, aby součin obou veličin, tj. intenzity a času byl vyšší, než udávaná hodnota dávky v tabulce.

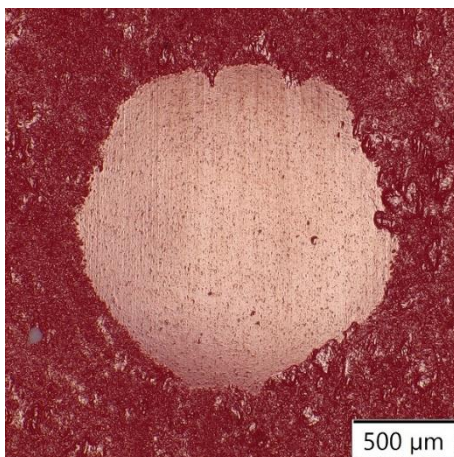
Příklad

Příklad výpočtu pro box, kde osová vzdálenost od trubice nepřesáhne 1m a je požadována dezaktivace (90%) střevních streptokoků: požadována dávka je 4 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ sec. Zářivka použitá v boxu je 30W, vyzařuje intenzitou 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, potřebný čas se určí jako podíl: $4000/100 = 40$ sec.

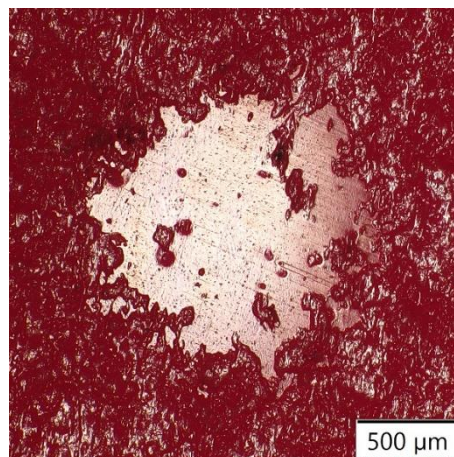
Pro požadovanou 99% dezaktivaci mikroorganismů je nutno prodloužit čas na trojnásobek.

Příloha 5. Kalotest – výbrusy u vybraných vzorků

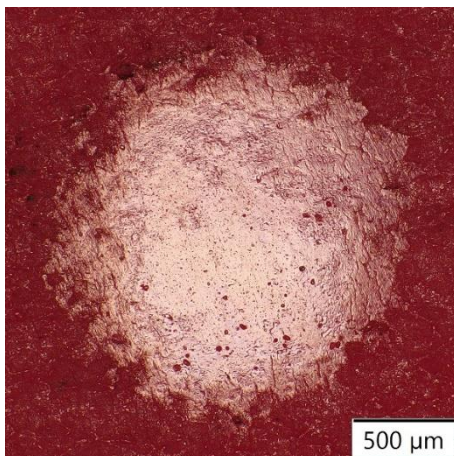
2020PVC



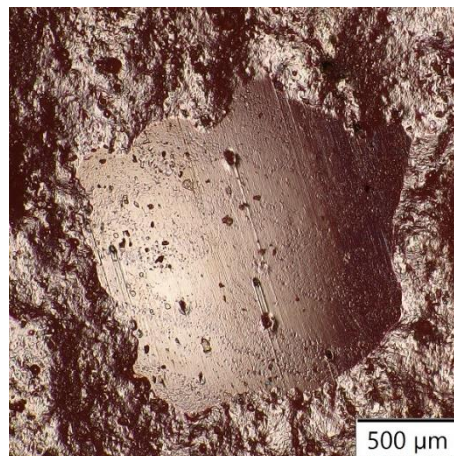
2020PVC2



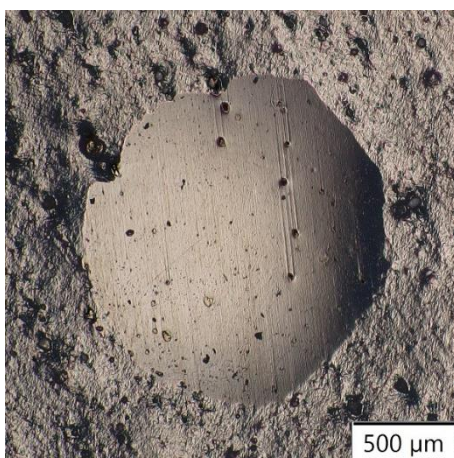
2020PVC3



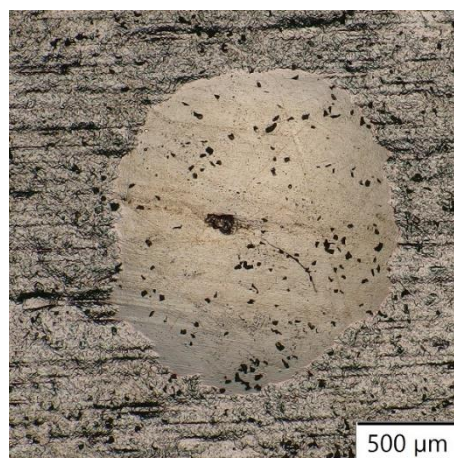
1960PVC1



1961PVC

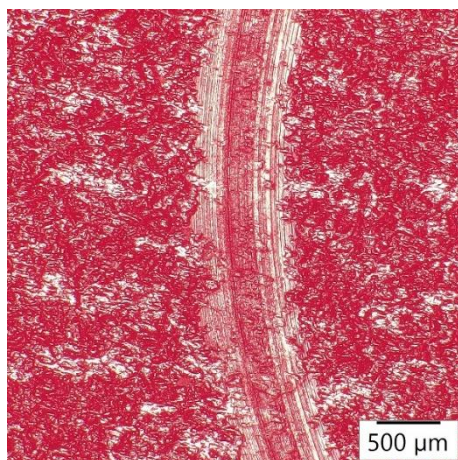


1972PVC

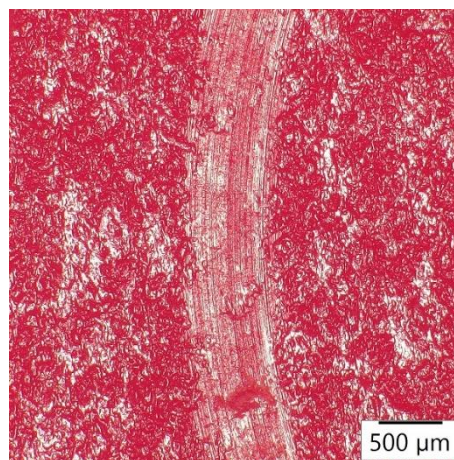


Příloha 6. Pin-on-Disk – stopy u vybraných vzorků

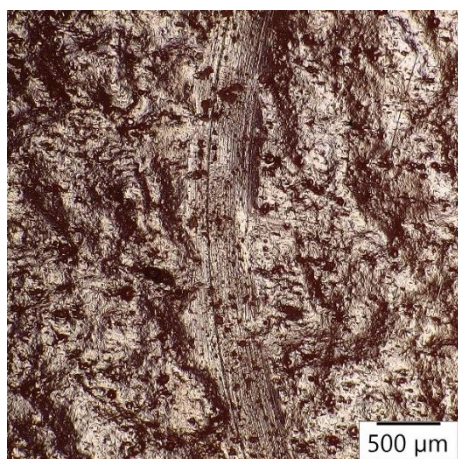
2020PVC1



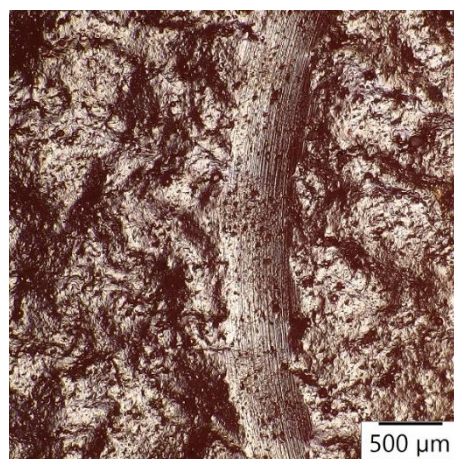
2020PVC2



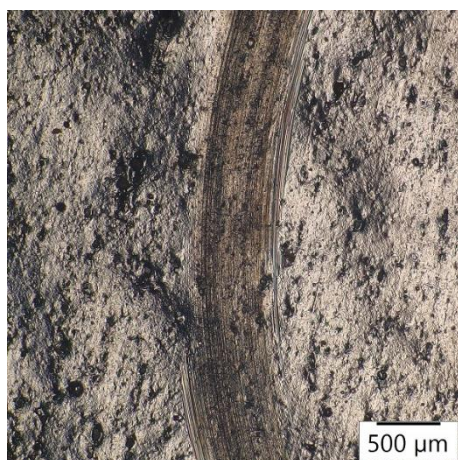
1960PVC1



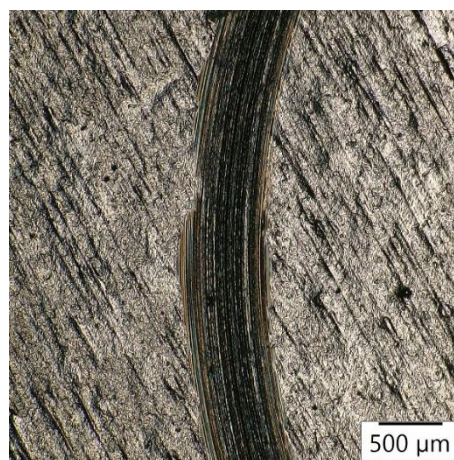
1960PVC2



1961PVC

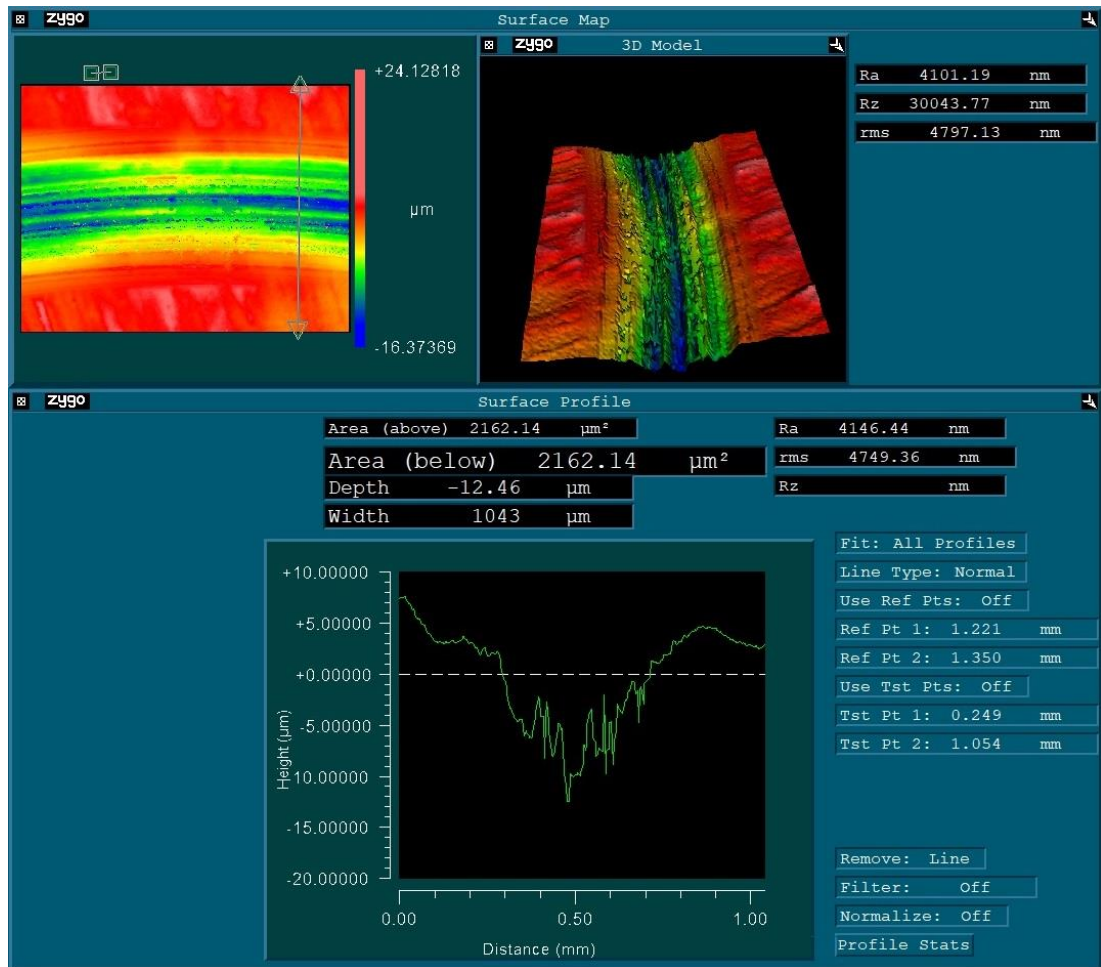


1972PVC



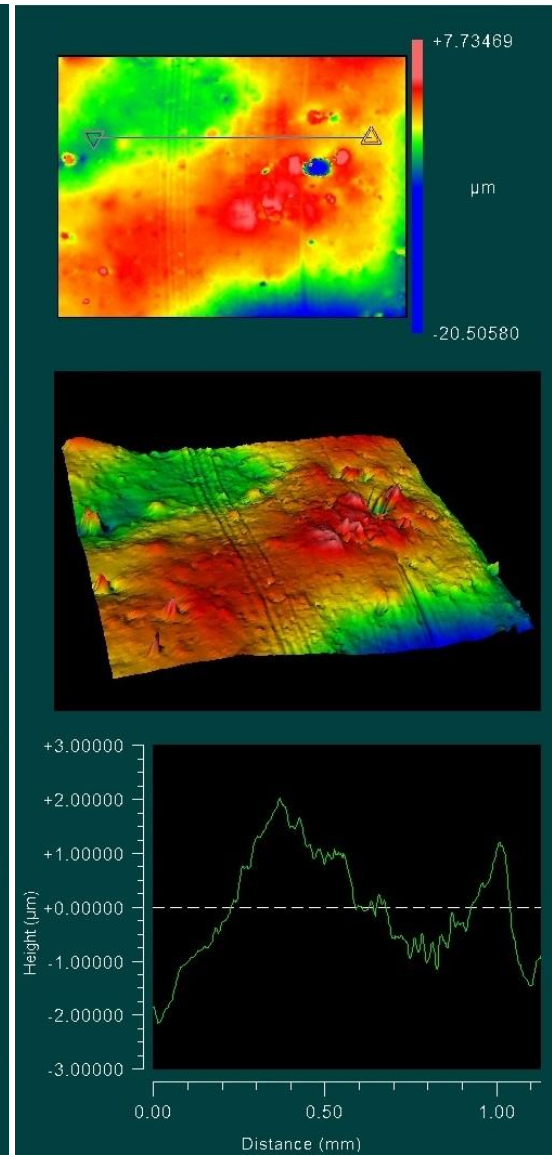
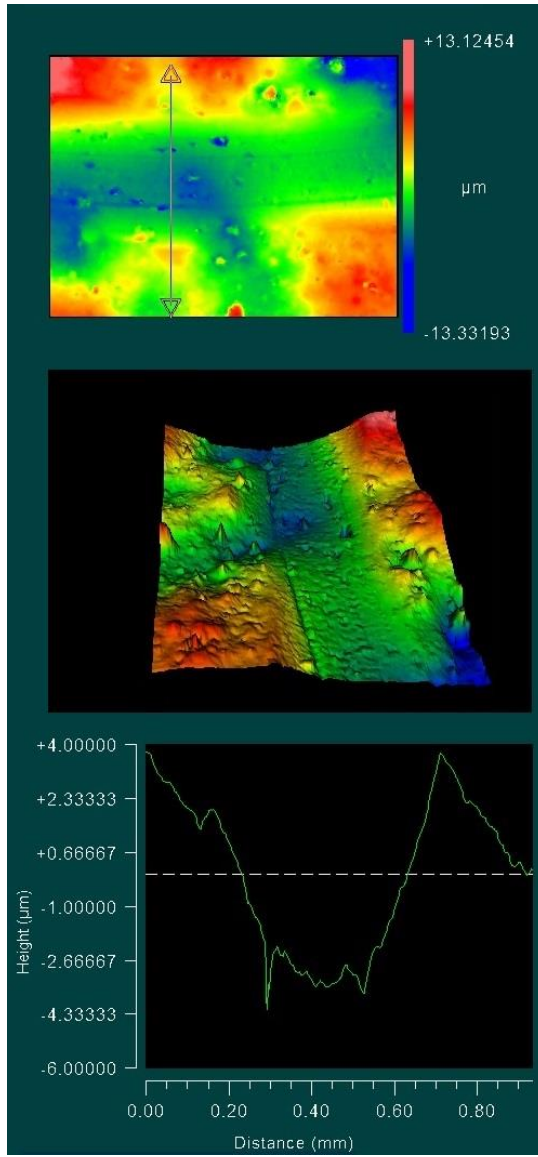
Příloha 7. Posouzení ZYGO stop v programu MetroPro 8.3.2

1972PVC

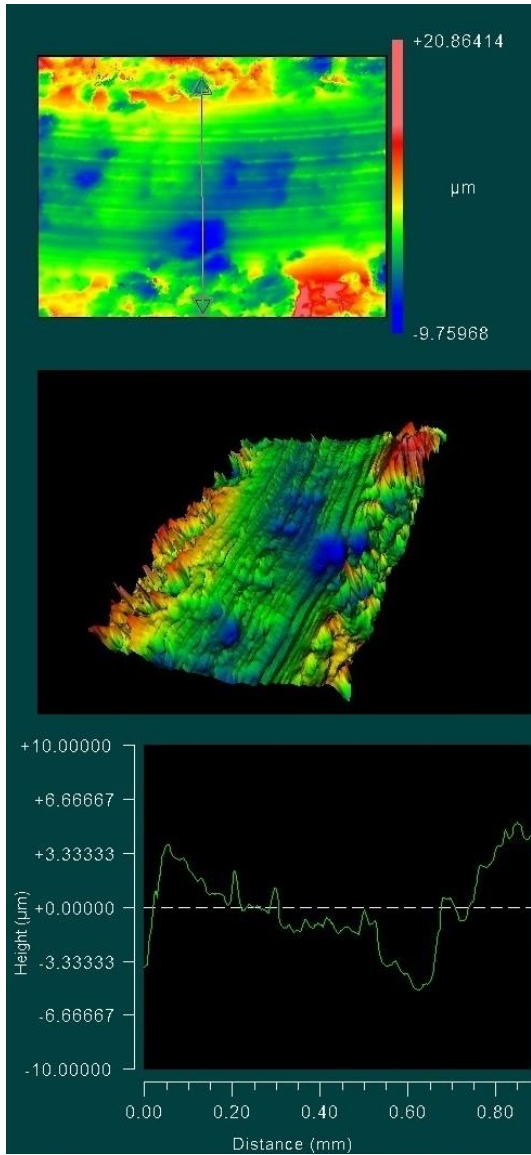


1960PVC

1961PVC



2020PVC



2020PVC3

