

2.

**POLYMERY
V KONZERVÁTORSKO-
RESTAURÁTORSKÉ PRAXI**

Použití polymerů, případně i monomerů, které se pak následně nechají zpolymerovat, v KoRe praxi:

- ❖ **lepidla** ≡ roztoky makromolekulárních sloučenin v organických rozpouštědlech
- ❖ **laky** pro povrchové ochranné nátěry nebo zpevnění pórovitých památek.
- ❖ **kompozitní materiály**, z nichž se zhotovují tmely a dotvářejí se chybějící fragmenty některých děl.
- ❖ **vodné roztoky polymerů** se používají jako lepidla, z nichž se vytvářejí tenké filmy, na kterých se sorbují nečistoty z povrchů různých materiálů.

- Polymery s různou strukturou makromolekul mají různou odolnost v čase vzhledem k působení okolního prostředí.
- Mohou zachovat prvotní vlastnosti v průběhu doby anebo mohou podléhat stárnutí.

Stárnutí polymerů se projevuje:

- ❖ **ztrátou pevnosti** (destrukce, vyloučení monomerních sloučenin)
- ❖ **ztrátou rozpustnosti** (tvorba trojrozměrné struktury, vznik příčných vazeb mezi makromolekulami)
- ❖ **ztmavnutím nebo změnou barvy** (dochází ke změně charakteru bočních skupin polymerního řetězce a/nebo vyloučení produktů reakce)

Použití polymerů v procesu KoRe:

- pouze některé polymery našly své použití
- pro každý proces nebo objekt restaurátora je možné doporučit polymer, jehož kontakt s exponátem je vhodný.
- je obtížné nalézt polymer, který by existoval společně s památkou mnohá desetiletí beze změny původních restaurátorských vlastností.

Krátce o polymerech

Vysokomolekulární sloučeniny neboli **polymery** (*polys-* mnoho, *meros* – částí) se skládají z velkého počtu opakujících se **monomerních jednotek**.

Počet jednotek pak určuje **stupeň polymerizace**.

Toto číslo může nabývat hodnot od několika desítek do statisíců.

Polymery jsou výsledkem reakcí:

polymerizace (polymery s molekulovou hmotností od 20 000 do 1 000 000)

polykondenzace (nizkomolekulární produkty (*oligomery*), tradičně se nazývají **pryskyřicemi** (*smolami*)).

Tento název se často používal v době, kdy se objevily první polymery.

V závislosti na charakteru polohy polymerních řetězců a jejich uspořádání mohou být vysokomolekulární látky ve stavu:

- amorfním, (stav skelný, vysoce elastický a viskózní).
- částečně krystalickém
- krystalickém

Vlastnosti a charakteristiky amorfního polymeru

❖ Nejmenší ohebnost (pružnost) v důsledku nejpevnějších vazeb mezi řetězci mají polymery ve skelném stavu. Při ochlazení na dostatečně nízkou teplotu ztrácí polymer pevnost, stává se křehkým a láme se bez deformace.

Teplota, při které tento děj nastává, se nazývá **teplota křehnutí $T_{kř}$** .

❖ Zahřívání polymerů vede k jejich přechodu do vysokoelastického stavu, kdy polymery při malé zátěži podléhají vratným deformacím a získávají ohebnost.

Střední teplota přechodu ze skelného stavu do stavu vysokoelastického se nazývá **teplota skelného přechodu T_s** .

❖ Při zahřívání nad tuto teplotu se mohou jednotlivé řetězce přemísťovat, polymer může téci, dochází ke vzniku tekoucího stavu.

Teplota, při které dochází k tomuto ději, se nazývá **teplotou tekutosti T_t** .

Vliv molekulové hmotnosti na stav polymeru a jeho změny

- Polymery s nízkým stupněm polymerace přecházejí při zahřívání najednou z amorfního do tekutého stavu, aniž by se staly vysokoelastickými.
- Se zvětšováním molekulové hmotnosti se zvyšuje teplota tekutosti polymerů a následně se zvětšuje i interval teplot existence vysokoelastického stavu.

Teplotní intervaly existence fyzikálních stavů polymerů jsou dány:

- povahou monomeru
- polohou monomerních jednotek v makromolekulách (tedy stavbou polymerů)

Viskozita roztoků polymerů

Relativní viskozita : $\eta_r = \eta/\eta_0$, kde η a η_0 jsou viskozity odpovídajícího roztoku polymeru o koncentraci C a čistého rozpouštědla.

Měrná viskozita : $\eta_m = (\eta - \eta_0) / \eta_0$,

Redukovaná viskozita : η_m / C a její limita je

Charakteristická viskozita : $[\eta] = \lim(\eta_m / C)$.

Relativní a měrná viskozita jsou bezrozměrné veličiny, charakteristická viskozita se uvádí nejčastěji s rozměrem v dl/g.

Mezi $[\eta]$ molekulovou hmotností je vztah (Marek, Kuno, Chuvinek), kterého lze užít pro určení molekulové hmotnosti polymeru: $[\eta] = KM_\alpha$, kde K a α jsou konstanty, charakteristické pro každou kombinaci polymer-rozpouštědlo.

Viskozita roztoků polymerů

- Polymery s lineárními nebo s rozvětvenými makrořetězci lze rozpustit v nízkomolekulárních kapalinách.
- Vznikající roztoky mají charakter vratného rovnovážného systému, který se vyznačuje vysokou viskozitou.
- Procesu rozpouštění polymeru předchází **botnání** polymeru v rozpouštědle, přičemž doba botnání roste s růstem molekulové hmotnosti polymeru.
- Podle viskozity zředěných roztoků polymerů je možno usoudit na jejich molekulovou hmotnost.
- Je pravidlem, že u průmyslových výrobků obsahujících polymery (lepidla nebo laky), se uvádí molekulová hmotnost a případně i viskozita jejich roztoků. Obvykle se uvádí relativní, měrná nebo charakteristická viskozita jejich zředěných roztoků.
Pro praktické použití polymerů obvykle stačí znát jednu z těchto charakteristik.
- Polymery s měrnou viskozitou 0,3 – 0,5 se považují za nízkoviskózní, 1,5 a vyšší vysokoviskózní.

Kritéria pro výběr polymeru - 1

- **Trvanlivost** – je nejvíce sledovaný parametr při výběru polymeru k restaurování. Životnost restaurátorského materiálu má být v ideálním případě blízká sociálně významné době existování restaurovaného objektu.
- **Adhezní vlastnosti**, zabezpečující trvanlivé spojení polymeru s materiálem exponátu.
- **Zachování pevného spojení** s materiálem památky pro podmínky dlouhodobého skladování v muzejních podmínkách nebo v podmínkách kolísání teploty a vlhkosti v otevřeném přírodním prostředí.
- **Nepřítomnost funkčních skupin polymeru**, které by mohly reagovat s materiálem exponátu a vyloučení možnosti objevení se takových skupin při impregnaci a dlouhodobém kontaktu polymeru s materiálem exponátu.
- **Rozpustnost** v málo toxických organických rozpouštědlech nebo ve vodě.
- **Možnost odstranění polymeru** z materiálu exponátu pomocí vhodných rozpouštědel. Tato vlastnost se musí zachovat v průběhu dlouhé doby. Ve většině případů se to týká tmelů a laků.

Kritéria pro výběr polymeru - 2

- **Propustnost pro páry a vzduch** - týká se např. zpevňující a ochranné vrstvy na freskách, naopak povrchově-dekorativní ochrana kovů skla nebo keramiky musí vylučovat kontakt komponent okolí s ochraňovaným povrchem.
- **Bezbarvost a průzračnost** polymerního filmu na povrchu materiálu musí zabezpečit neměnnost všech barevných tónů restaurovaného objektu.
- **Odolnost vůči působení světla** u lakových filmů a barvicích látek.
- **Stejnorodost polymerů** s ohledem na stupeň polymerizace (tj. musí mít stejnou molekulovou hmotnost). Polymery, které mohou mít velmi rozdílný stupeň polymerace, musí dostat restaurátor zpravidla v úzkém rozmezí molekulových hmotností. Usnadňuje to přípravu roztoků zadané koncentrace a viskozity.
- **Fyzikálně-mechanické vlastnosti**, zabezpečující možnost zhotovení chybějících fragmentů, slepování fragmentů, dopracování částečně narušených materiálů o potřebných pevnostních charakteristikách.

Kritéria pro výběr polymeru - 3

- **Elasticita** - při dlouhodobém zacházení, minimální změny při smršťování po odstranění rozpouštědla z polymeru nebo po ochlazení taveniny. Pro tento účel se do polymerů přidávají plastifikátory.
- **Odolnost** polymerních materiálů nebo jejich kompozic **vůči biologické degradaci**.
- **Vhodná teplota skelného přechodu** - amorfní polymery musí mít takovou teplotu skelného přechodu, aby nedocházelo k tečení polymeru za chladu.
- **Absence nežádoucích přísad** v polymeru. Např. zbytková množství emulgátorů, stabilizátorů a iniciačních přísad v průmyslových latexech mohou vést ke ztmavění polymerních filmů na površích restaurovaných objektů v důsledku světelné a termooxidační destrukce.
- použití **průmyslově vyráběných polymerních materiálů**, je výhodnější (mají konstantní vlastnosti).

Rozdělení polymerů

Syntetické polymery

Přírodní polymery

Syntetické polymery

A) Podle chemického složení se polymery rozdělují na polymery:

- **s uhlikatým řetězcem.**
- **s heterogenním řetězcem** – jejich základní řetězec obsahuje kromě atomu uhlíku atomy kyslíku, dusíku, síry, fosforu, křemíku, boru, hliníku a jiných prvků.
- **s element-organickým řetězcem** – jejich makromolekuly obsahují vedle uhlovodíkových skupin anorganické fragmenty.

B) Podle způsobu výroby polymery:

- **polymerizační**
- **polykondenzační**
- **modifikované** (získané reakcemi bočních skupin makromolekul s různými sloučeninami se.
- Jejich zvláštností je to, že se v nich vždycky zachovává určitý počet původních reakčních skupin.

Polymerizační polymery s uhlíkatým řetězcem

Uhlíkaté polymery vznikají polymerizací *monomerů*, majících mezi atomy uhlíku dvojnou nebo trojnou vazbu.

polyethylen (PE)[-CH₂-CH₂-]_n,

polypropylen (PP)

polyvinylchlorid (PVC),

kyselina polyakrylová (PAK),

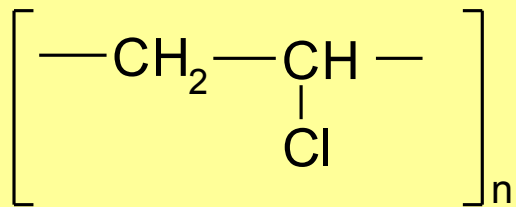
polyvinylacetát (PVAc),

polymethylakrylát (PMA),

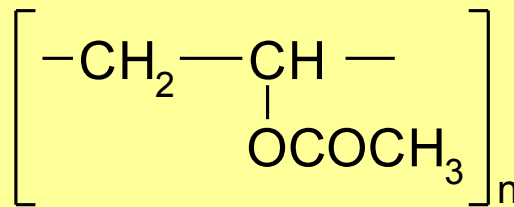
kyselina polymethakrylová (PMAK),

polymethylmethakrylát (PMMA).

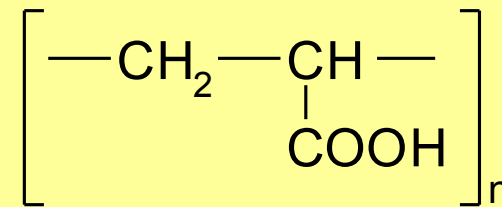
Polymerizační polymery s uhlíkatým řetězcem



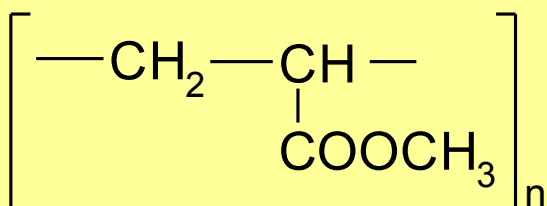
PVC



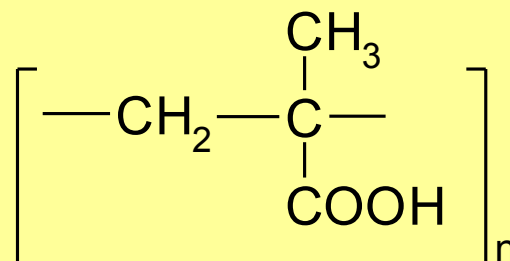
PVAc



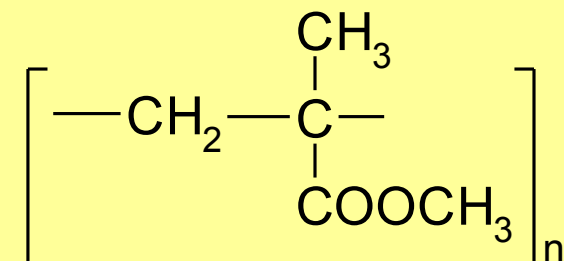
PAK



PMA



PMAK



PMMA

Heterogenní polymery

polyethylenoxid $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$, $M_r = 500\,000 - 10\,000\,000$

Molekulová hmotnost tohoto polymeru se reguluje přidavkem glykolů do reakční směsi.

polyethylenglykoly (PEG) - polymery ethylenoxidu s M_r do 40 000.

V závislosti na podmínkách polymerizace se tak získávají kapalné nebo voskovité druhy polyethylenglykolů.

Polymery ethylenoxidu se rozpouštějí ve vodě a mnohých organických rozpouštědlech, nerozpouštějí se v nasycených uhlovodících a mají povrchově aktivní vlastnosti.

Pozn.: V restaurátorství se polyethylenoxid používá pro konzervaci mokrého archeologického dřeva.

Nízká toxicita a odolnost vůči působení kyslíku dovolují uvažovat o rozšíření oblasti jeho použití (např. pro zahušťování barev a latexů).

polyurethany vznikají cestou stupňovité (migrační) polymerizace.

$$M_r = 13\ 000 \text{ do } 30\ 000.$$

- ❖ Výchozími sloučeninami pro jejich získání jsou di- nebo polyisokyanáty a dvou nebo víceatomové alkoholy.
- ❖ Jde o vysokotající pevné materiály (b. t. 150-200 °C). Rozpouštějí se ve fenolu, kresolu a silných kyselinách.
- ❖ Používají se pro přípravu lepidel na keramiku, sklo, dřeva a plastických hmot.
- ❖ Je pro ně charakteristická vysoká odolnost vůči působení atmosféry a vzdušného kyslíku.
- ❖ S lepidlem lze pracovat 1 až 3 hodiny po jeho přípravě, a proto se připravuje bezprostředně v místě použití.
- ❖ Polyurethanová lepidla se dodávají v podobě jednotlivých komponent v hermeticky uzavřeném balení zabezpečujícím možnost jeho uchování po dobu několika měsíců.
- ❖ Lepidla mohou být dodávána s rozpouštědlem nebo i bez něj .

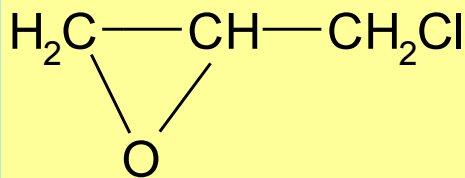
pěnový polyurethan – lehká a pevná hmota pro montáž uměleckých děl

- ❖ Pro přípravu pěnového polyurethanu jsou výchozími sloučeninami hydroxyobsahující polyethery s molekulovou hmotností 2 000 – 2 500.
- ❖ Vytváří se bezprostředně na exponátech, které je nutno nějakým způsobem skládat či montovat.
- ❖ Pěnotvorným činidlem je oxid uhličitý, který vzniká reakcí diisokyanátu s vodou.

Polykondenzační polymery

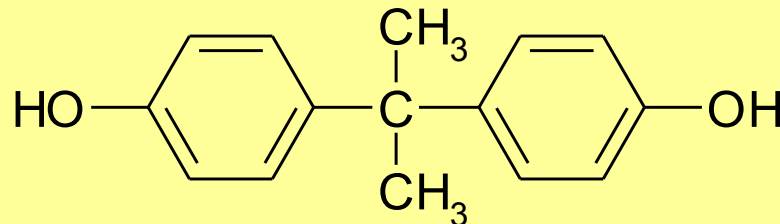
epoxidové pryskyřice patří mezi polykondenzační řetězovité polymery s heteroatomem v řetězci a relativně nevelké molekulové hmotnosti, které se tvoří při vzájemném působení látek obsahujících epoxidovou skupinu s dvou- nebo víceatomovým alkoholem.

Nejčastěji se v průmyslu vyrábějí působením epichlorhydrinu (I) a 2,2-bis(p-hydroxyfenyl)propanu (II).



I

epichlorhydrin



II

2,2-bis(p-hydroxyfenyl)propan

- Epoxidové oligomery jsou viskózní kapaliny v barvách od světle žluté do hnědé.
- Rozpouštějí se v ketonech, aromatických uhlovodících, esterech a jiných organických rozpouštědlech.
- V závislosti na způsobu jejich přípravy se jejich molekulová hmotnost mění v rozmezí od 370-600 do 1 500-3 800.

Polykondenzační polymery

- Po přidavku vytvrzovacích sloučenin dochází u epoxidových oligomerů k vytvrzení (přechod do netavitelného a nerozpustného stavu).
 - Vytvrzování není doprovázeno vyloučením vedlejších produktů, a proto se polymer minimálně smršťuje.
 - Jako vytvrzovací látky se obvykle používají di- nebo polyfunkční alifatické a aromatické aminy, nízkomolekulární polyamidy a různé jejich deriváty.
 - Přidávají se v množství 10-15 % vzhledem k hmotnosti epoxidového oligomeru.
 - K vytvrzení dochází při pokojové teplotě za 10-15 hodin.
-
- Epoxidové polymery se vyznačují vysokou adhezí a lepicími vlastnostmi.
 - Zpravidla nejsou odolné vůči působení světla a časem tmavnou.
 - V restaurátorství se epoxidové polymery používají jako lepidla a základ pro tmely.
 - Formují se z nich nejrůznější části pro dotvoření ztracených fragmentů, a tak se z nich dají odlévat kopie menších exponátů.
 - Negativní vlastností tohoto polymeru je nesnadnost, s jakou jej lze odstranit z památky v důsledku jeho pevnosti a nerozpustnosti.

Polykondenzační polymery

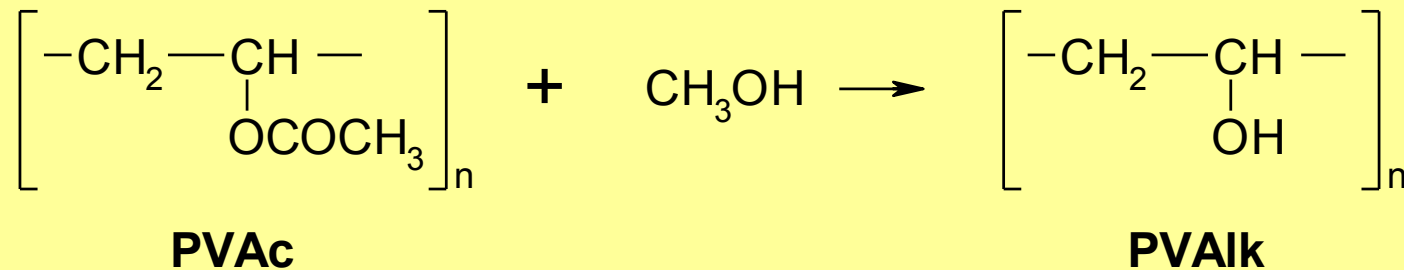
fenolaldehydové polymery - vznikají při reakci fenolů s aldehydy.

- ❖ Největšího rozšíření dosáhly fenolformaldehydové pryskyřice. První stadium polykondenzace vede k oligomerům s molekulovou hmotností 200 – 1 300.
- ❖ Oligomery se dobře rozpouštějí v mnohých organických rozpouštědlech a dají se tavit.
- ❖ Při zahřívání nebo dlouhodobém uchovávání v běžných podmínkách přecházejí do nerozpustného stavu, přičemž získávají trojrozměrnou (síťovitou) strukturu.
- ❖ V případě použití fenolformaldehydových oligomerů jako lepidla se získává nerozpustný a těžko odstranitelný lepený spoj.
- ❖ Oligomery se dobře snášejí s některými polymery různých typů.
- ❖ V restaurátorství se často používaly a používají až do současnosti lepidlové kompozice fenolaldehydových oligomerů a polyvinylacetalů, které se používají v podobě jejich roztoků v alkoholu.
- ❖ Největšího rozšíření dosáhla lepidlová kompozice polyvinylbutyral – fenolformaldehydový oligomer v poměru 1:1.

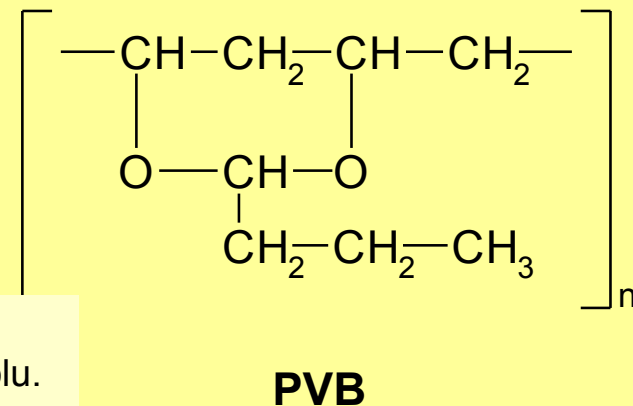
Modifikované polymery

Ze syntetických modifikovaných polymerů mají pro restaurátory největší význam polyvinylalkohol (PVAIk), polyvinylbutyral (PVB), methyloolpolyamid (MPA).

polyvinylalkohol (PVAIk) se získává alkoholýzou, hlavně pak methanolýzou, polyvinylacetátu za katalýzy kyselinou nebo zásadou.



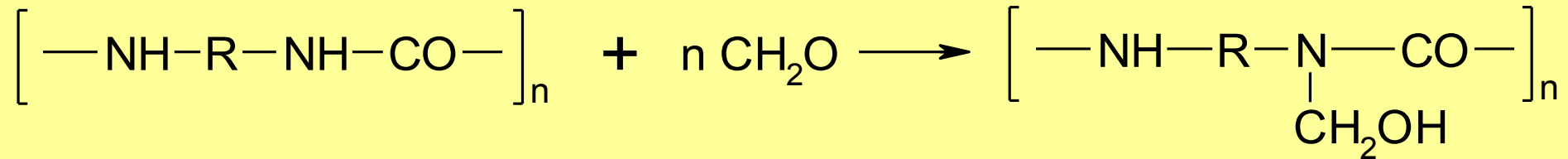
polyvinylbutyral (PVB) je acetal polyvinylalkoholu a aldehydu kyseliny máselné obecného vzorce



Polyvinylbutyral se získává hydrolýzou polyvinylacetátu a následným připojením aldehydu k tvořícímu se polyvinylalkoholu. Proto obsahuje kromě skupin butyralu také skupiny acetylovou a hydroxylovou.

Modifikované polymery

methylolpolyamid (**MPA**) se získává při působení formaldehydu na polyamid



MPA

Tento polymer získává postupně trojrozměrnou síťovou strukturu.

Přírodní polymery

Živočišné klišy (želatina, kostní, mízdrové klišy)

- získávají se z kolagenových tkání zvířat.
- nejčistší z této skupiny klišů je želatina;
- klišy získané při vyvařování kůží zvířat (mízdrové, kožní) jsou vysoce elastické.
- rybí klišy získané z kolagenu jeseterovitých ryb (*jeseterový kliš*) se hojně používají při restaurování ikon a obrazů.

Obecné vlastnosti živočišných klišů:

- rozpustné v teplé vodě a zředěných roztocích solí,
- nerozpustné v ethanolu, acetonu, esterech, nasycených a aromatických uhlovodících.
- při rozpouštění při pokojové teplotě dochází nejdříve k botnání klišu, při dalším zahřívání nastává vlastní rozpouštění.
- delší zahřívání nad 60 °C vede ke snížení viskozity roztoku a jeho lepicích vlastností.
- živočišné klišy mají vysokou molekulovou hmotnost, a proto tvoří viskózní roztoky.
- koncentrované roztoky želatiny (30-45%) již při 30°C tvoří gel (rosol). Méně koncentrované roztoky ztrácejí tekutost při nižších teplotách.
- schopnost klišů tvořit gely je pro restaurátory výhodná. Nanesení gelu na povrch zabraňuje roztékání nebo vsakování klišu, přičemž dochází k tvorbě pevných filmů. Při zpevňování malířských děl se tyto gely lehce nahřejí, čímž získávají pohyblivost a mohou pronikat do určené prohlubně.

Obecně o rostlinných lepidlech

mají svůj základ ve škrobu, klovatině, přírodních pryskyřicích (kalafuna, sandarak, mastix, jantar, šelak, kopálová a damarová), vosku.

Škrob je tradičním základem pro lepidla, která se používají při restaurování děl na papíře.

- z různých druhů škrobu (pšeničný, bramborový, rýžový, kukuřičný, atd.) se pro restaurátorské účely využívá škrob pšeničný.
- z pšeničné mouky se zhotoví 8% škrobový maz a plastifikuje se 2% glycerinu.
- pomocí tohoto lepidla (klihu) se restauruje papír – zalepování chybějících částí, přenosu dokumentů a archivních materiálů nalepování grafických děl na nový podklad.
- lepení je velmi pevné a v průběhu mnoha let nedochází k oddělování jednotlivých vrstev. V případě nutnosti se dají slepené listy lehce rozdělit namočením do vody.

Přírodní pryskyřice

- nacházejí v restaurátorství značné uplatnění
- chemické složení těchto pryskyřic nemusí být do dnešní doby zcela objasněno.
- jejich základem jsou pryskyřičné kyseliny, jejich estery a vyšší alkoholy.
- pryskyřice se hojně používaly při restaurování památek z různých materiálů, ovšem postupně jsou nahrazovány syntetickými polymerními látkami.
- pryskyřice se získávají z mléčných šťáv některých rostlin a také extrakcí kůry jehličnanů. Do těchto pryskyřic přecházejí různé organické kyseliny, jejich estery, etherické oleje a uhlovodíky.
- díky přítomnosti karboxylových skupin reagují tyto pryskyřice s alkoholy za vzniku esterů a se zásadami za vzniku solí.
- pryskyřice měknou při 55-100 °C a začínají téci při 80-190 °C.
- jejich roztoky v organických rozpouštědlech se používají jako laky.

Damara

- bezbarvá nebo slabě zbarvená pryskyřice, která obsahuje kyselinu dammarolovou a jako indiferentní látky sloučeniny odpovídající vzorcům $C_{22}H_{34}O_2$ a $C_{32}H_{52}O$, dále pak etherické oleje a vosk.
- Rozpouští se v terpentínové silici, aromatických a chlorovaných uhlovodících, v esterech a při zahřívání v rostlinných olejích.
- Damara tvoří bezbarvé nebo lehce zbarvené vrstvy, které v průběhu času postupně tmavnou.
- Damarové nátěry patří mezi nejvíce světloodolné ze všech nátěrů na bázi přírodních pryskyřic.
- Z damary se připravují laky, někdy s přídavkem vosků a polymerizovaného lněného oleje. Damarové laky se používají jako ochranný prostředek pro nátěr malířských děl. Při obsahu oleje 10-15 % vzhledem k hmotnosti pryskyřice se laky na základě damary snadno odstraňují z díla pomocí alkoholických emulzí s obsahem terpentínové silice.
- Při restauraci olejových nebo temperových obrazů se používají průmyslově vyráběné damarové laky – 30% roztok pryskyřice ve směsi pinen : ethanol = 1:1.

Kalafuna

- Tvrdá, křehká, sklovitě průzračná, ve vodě nestabilní pryskyřice světle žluté (řidčeji tmavě červené) barvy, která obsahuje 80-95% pryskyřičných kyselin obecného vzorce $C_{19}H_{29}COOH$.
- Dobře se rozpouští v diethyletheru, alkoholech, acetonu, terpentínové silici, aromatických uhlovodících, esterech; nerozpouští se ve vodě.
- Kalafuna se v malých množstvích přidává k dammarovým lakům pro zvýšení průzračnosti filmů.
- Restaurátoři používají kalafunu s přídavkem vosku, neboť tuto směs lze snadno roztopit. Roztopený kliš podobného typu našel použití při restaurování dřeva, kostí, zuhelnatělých dřevěných soch a jiných materiálů. Předměty, které byly takto restaurovány, lze uchovávat po dlouhé roky prakticky beze změny.
- Z voskokalafunové kompozice a různých plnidel se připravují tmely pro zaplňování trhlin v exponátech z nejrůznějších materiálů, zvláště pak jsou vhodné pro restaurování světlých a pórovitých předmětů. Lepivý základ proniká do pórů materiálu, v místě spojení zanechává temné pásy, které je velmi těžké a mnohdy zcela nemožné odstranit.

Přírodní pryskyřice

Rezináty – soli pryskyřičných kyselin kalafuny - se používají pro vytváření vrstev pomocí laků. Rezináty kobaltu a manganu mohou sloužit jako vysoušedla pro olejové barvy a laky.

Mastix – elastická pryskyřice, která při stárnutí žloutne a stává se křehkou. Rozpouští se v aromatických uhlovodících, alkoholech, ketonech, esterech a terpentýnu.

Mastix je už dlouho používán pro výrobu malířských laků. Jeho 30% roztok v pinenu se aplikuje na olejomalby a na obrazy malované temperami.

Kopály - málokdy se používají při restaurátorských procesech, protože po vyschnutí laku dávají nerozpustnou tmavou vrstvu.

Jantar – těžená pryskyřice jehličnatých stromů třetihor vyskytuje se v barvách od žlutočervené do hnědé, je tvořen polyestery kyseliny jantarové. Jantar se zpravidla roztaví, čímž získává rozpustnost a dá se používat v podobě laku. Vrstva získaná z jantarových laků je tvrdá, křehká a mívá tmavou barvu. Pro restaurátorské účely se jantarové laky zpravidla neužívají.

Přírodní pryskyřice

Šelak – pryskyřice živočišného původu, která je tvořena hlavně alifatickými polyoxykyselinami – je vylučován lakovými červy parazitujícími na některých druzích dřev, které převážně rostou v Indii a Thajsku.

Rozpouští se v alkoholech, ketonech, pinenu a také ve slabě alkalických vodných roztocích.

Lakové vrstvy získané z roztoku šelaku jsou podstatně více stálé a odolné vůči působení vody než vrstvy z dammary nebo mastixu.

Šelakové laky obsahují 30-45% pryskyřice.

Alkoholovým šelakovým lakem se natírá nábytek po restaurování.

Přírodní pryskyřice

	teplota měknutí (C)	teplota tání (C)
damara	55	84-86
kalafuna	52-70	110
mastix	80	110
kopály	50-80	110-190
jantar	150	300
šelak	65-75	115-120

Přírodní pryskyřice

Klovatiny – pryskyřičné látky nebo směsi látek uhlohydrátového charakteru, které mohou ve vodě botnat a tvořit viskózní roztoky nebo disperze.

Klovatiny se používají jako pojiva pro zhotovování některých barev v obrazovém a akvarelovém malířství.

Arabská guma – je vlastně vápenatá sůl kyseliny arabonové obsahující zbytky uronových kyselin.

Používá se jako pojivo barev pro miniaturní malířství.

Vosky

- Jsou tukům podobné látky rostlinného nebo živočišného původu.
- Jsou tvořeny estery vyšších mastných kyselin a vysokomolekulárních jednosytných alkoholů.
- Jde nejčastěji o estery kyseliny palmitové $C_{15}H_{31}COOH$ a alkoholů s počtem uhlíkových atomů 16-30. Vosky, kromě esterů, obsahují i volné alkoholy, mastné kyseliny, vysokomolekulární uhlovodíky a některé barvicí látky.
- V restaurátorství se nejčastěji používá **včelí vosk** získávaný ze včelích plástů. Obsahuje 72 % esterů mastných kyselin (z čehož 33 % je miracylpalmitát), 13,5 % volných kyselin a kolem 12 % uhlovodíků.
- Teplota tání včelího vosku je 62-70 °C, při teplotách 40-50 °C se stává plastickým.

Vosky

Rozpustnost vosku v organických rozpouštědlech (v g/100 ml rozpouštědla) je různá.

Ve vodě se nerozpouští.

	25 C	35 C	45 C
ethanol, 95 %	0,41	0,97	1,56
benzen	24,2	64,2	106,8
terpentýn	8,0	26,0	59,0
dichlorethan	1,67	4,97	20,3

Vosky

V minulosti byl včelí vosk používán v malířství jako pojivo barev (**enkaustika – malba voskem**).

Beze změny vnějšího vzhledu se zachovaly pigmenty v kompozicích z vosku, pryskyřic a olejů do dnešní doby.

Umělecká díla z mnohých materiálů se často pokrývají nebo impregnují taveninami nebo roztoky vosku pro ochranu před působením atmosféry.

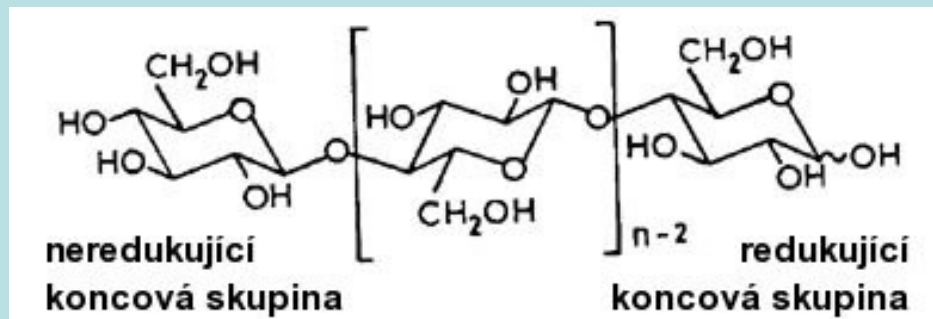
Díla se stávají hydrofobními, na druhé straně však lepkavost vosku již při relativně nízkých teplotách vede k zašpinění povrchu.

Celulóza a její deriváty

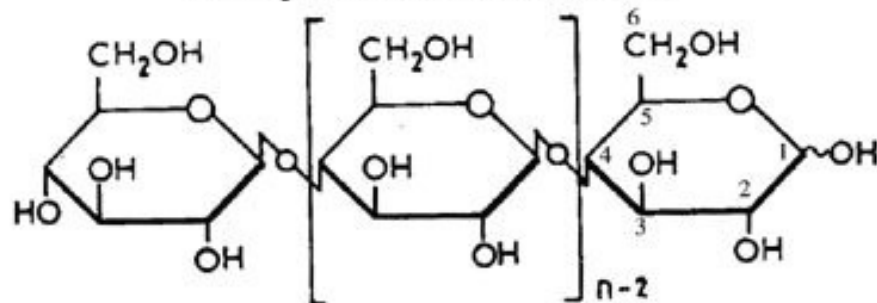
Z přírodních látek se nejčastěji modifikuje **celulóza** – polysacharid tvořený elementárními jednotkami anhydro-D-glukózy obecného vzorce $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Reaktivitu vykazují tři hydroxylové skupiny celulózy.

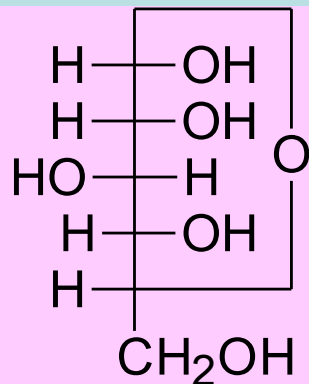
Při vzájemném působení kyselina alkoholů na celulózu se vytváří odpovídající estery a jednoduché ethery.



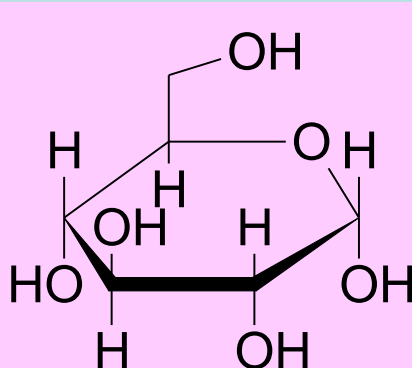
Někdy se kreslí následovně:



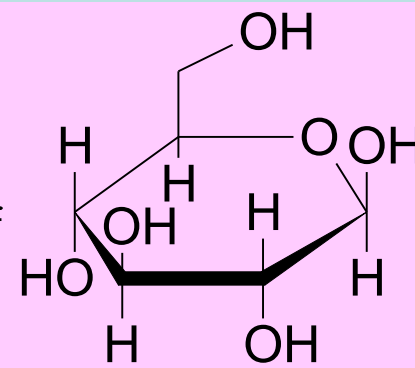
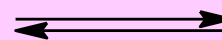
Cyklické znázornění glukózy, Hawortsova projekce α a β anomeru.



α -D-glukopyranóza

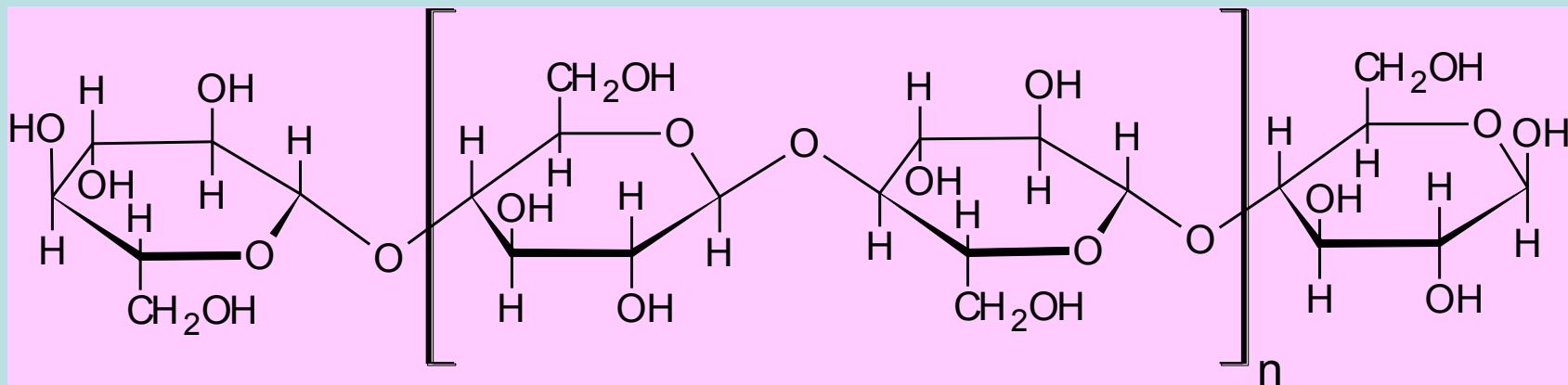


α -D-glukopyranóza



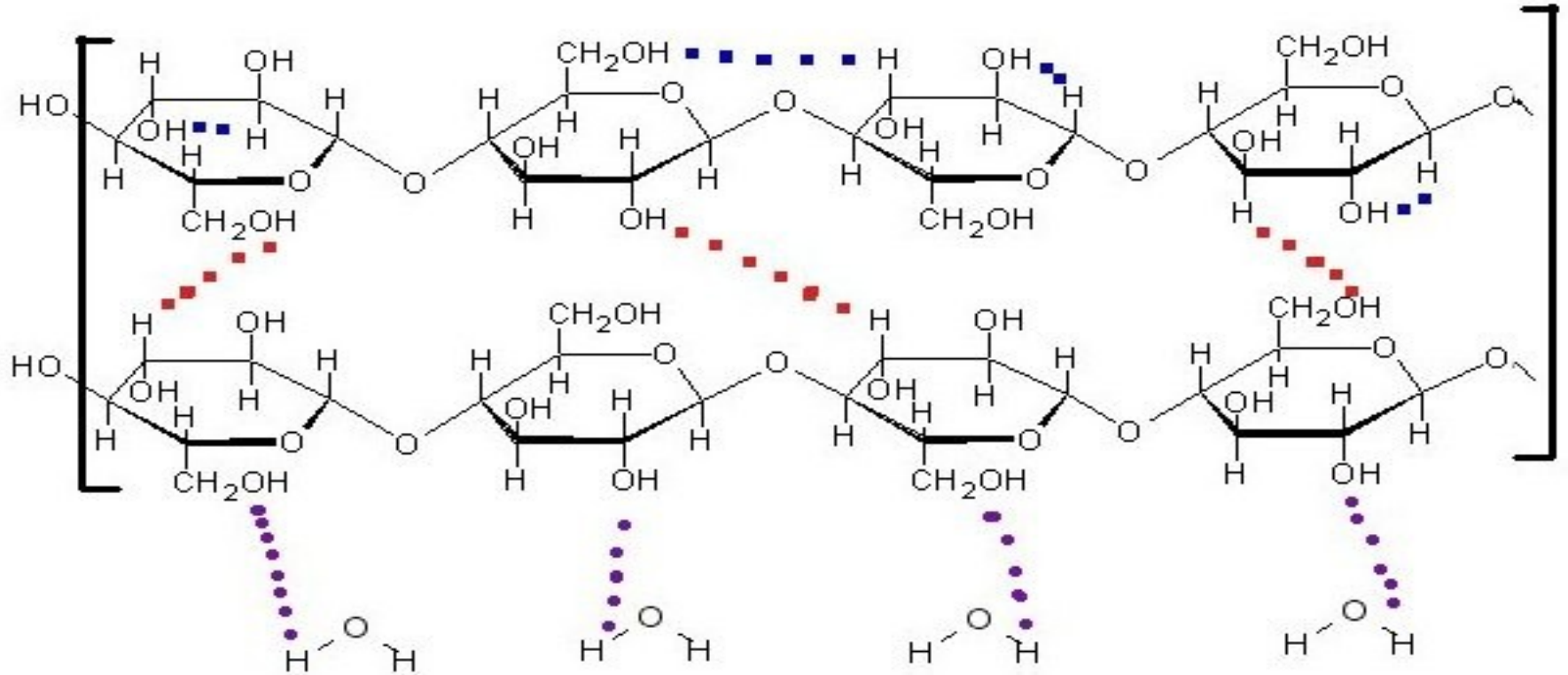
β -D-glukopyranóza

Struktura řetězce celulózy



poly-1,4- β -D-glukopyranosyl-D-glukopyranóza

Vodíkové můstky v celulóze – intramolekulární, intermolekulární, můstky s molekulami vody



Celulóza se z hlediska nadmolekulové struktury dá považovat za krystalickou látku.

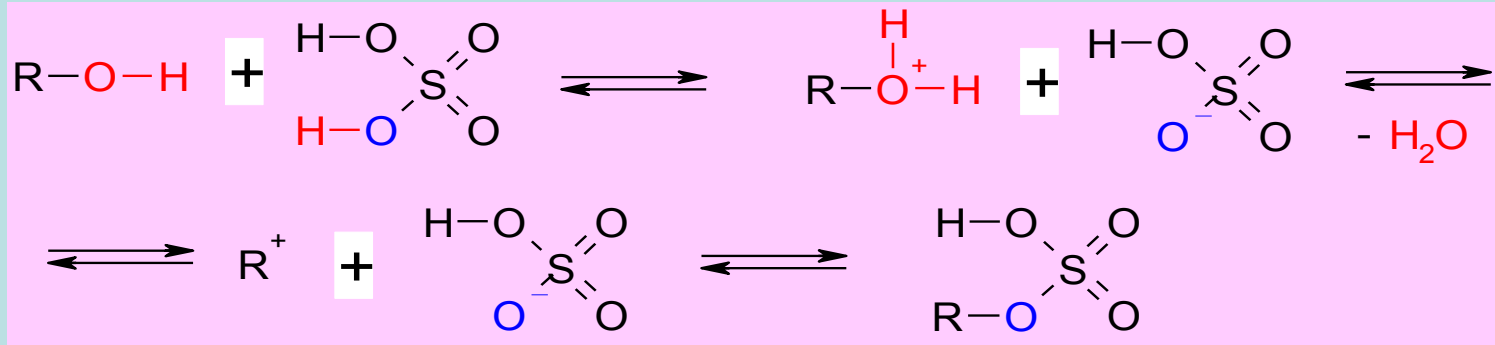
Vyznačuje se polymorfií a vyskytuje se ve čtyřech krystalových modifikacích.

V následující tabulce jsou uvedeny parametry krystalové mřížky:

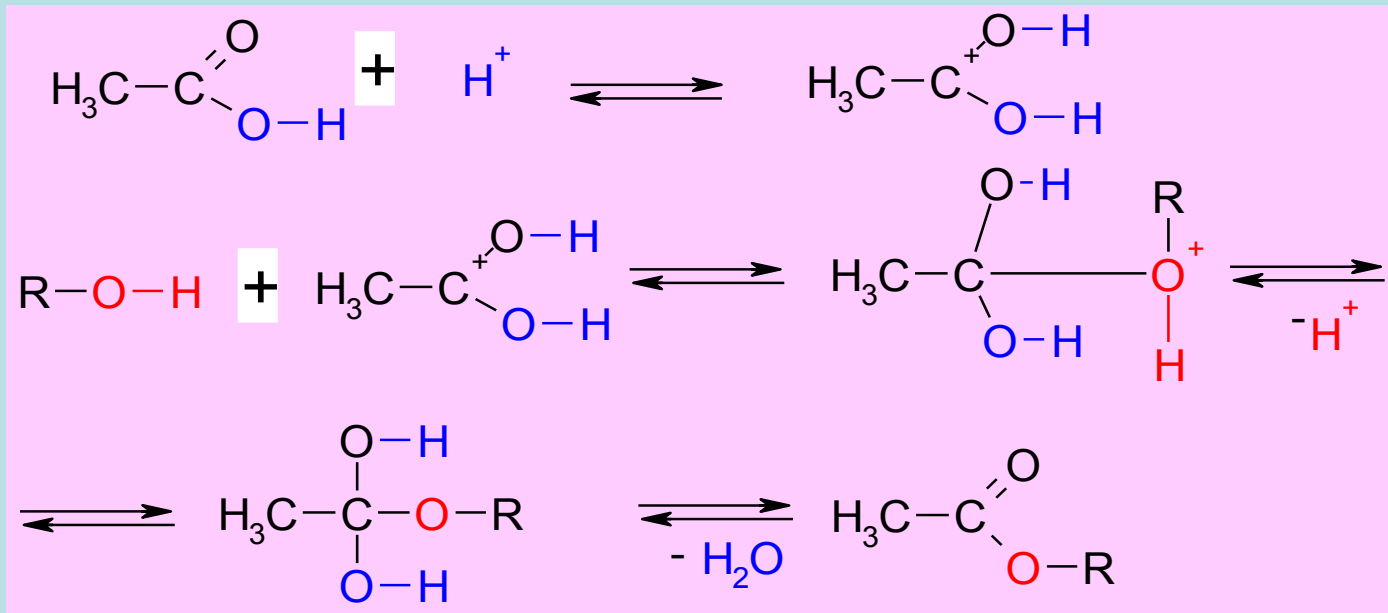
Název	Krystalografická soustava	a nm	b nm	c nm
Celulóza I	Jednoklonná	0,82	1,03	0,79
Celulóza II	Jednoklonná	0,80	1,03	0,91
Celulóza III	Jednoklonná	0,78	1,03	1,00
Celulóza IV	Jednoklonná	0,81	1,03	0,79

Parametry krystalových mřížek celulózy

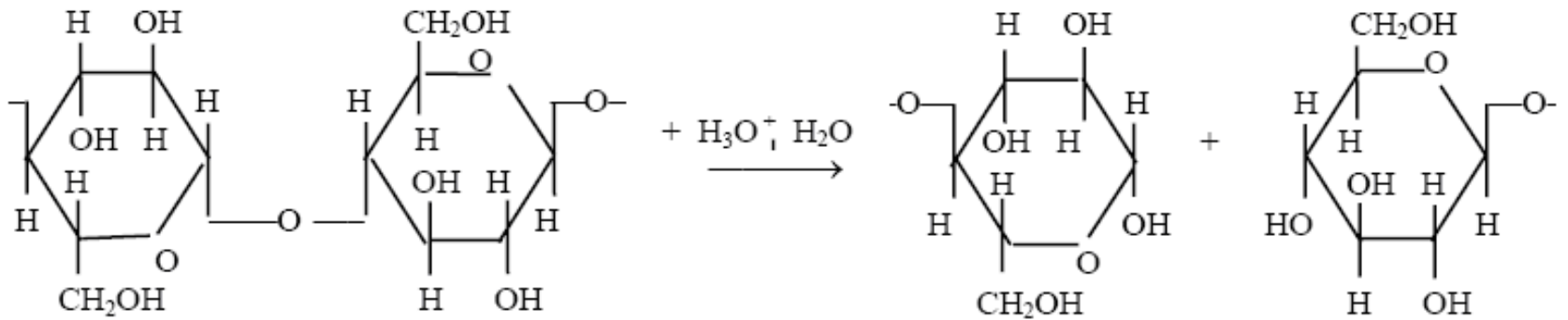
Esterifikace anorganickou kyselinou



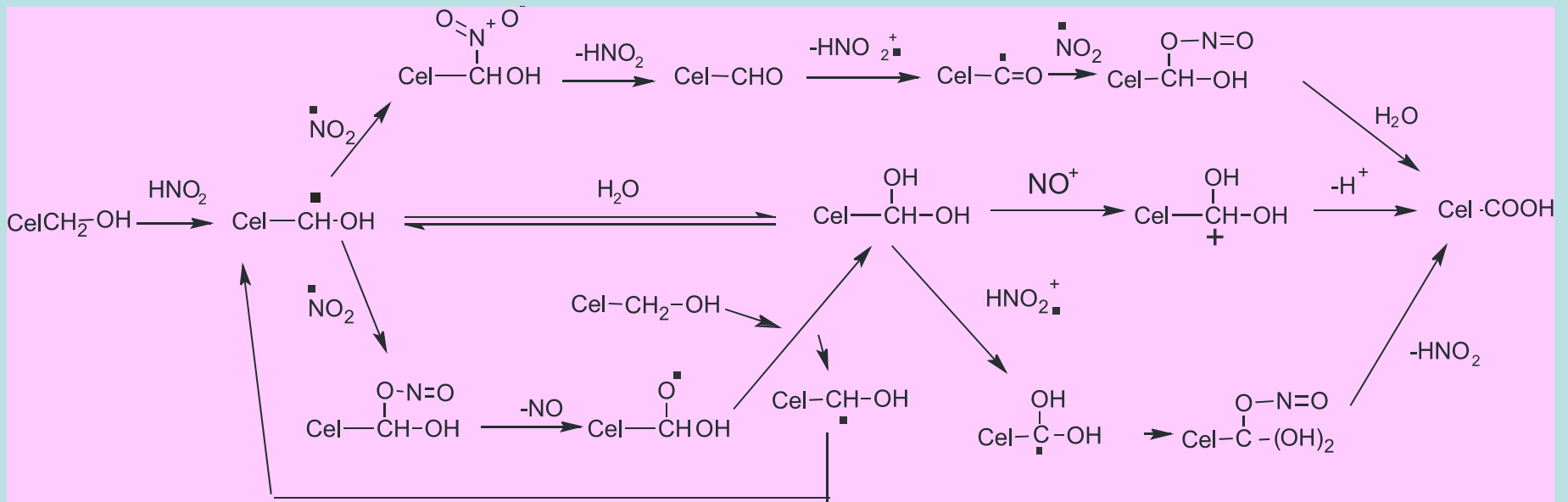
Esterifikace organickou kyselinou



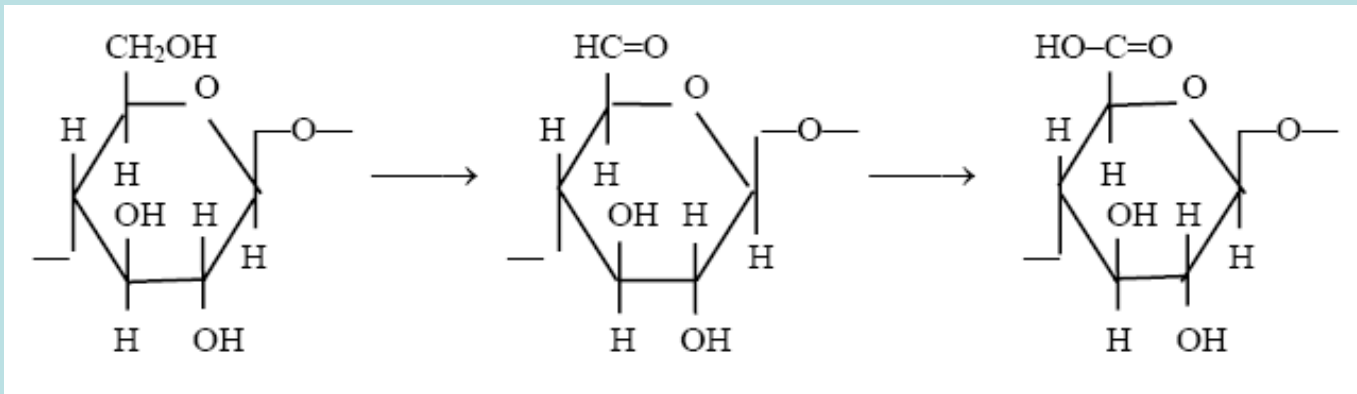
Hydrolýza



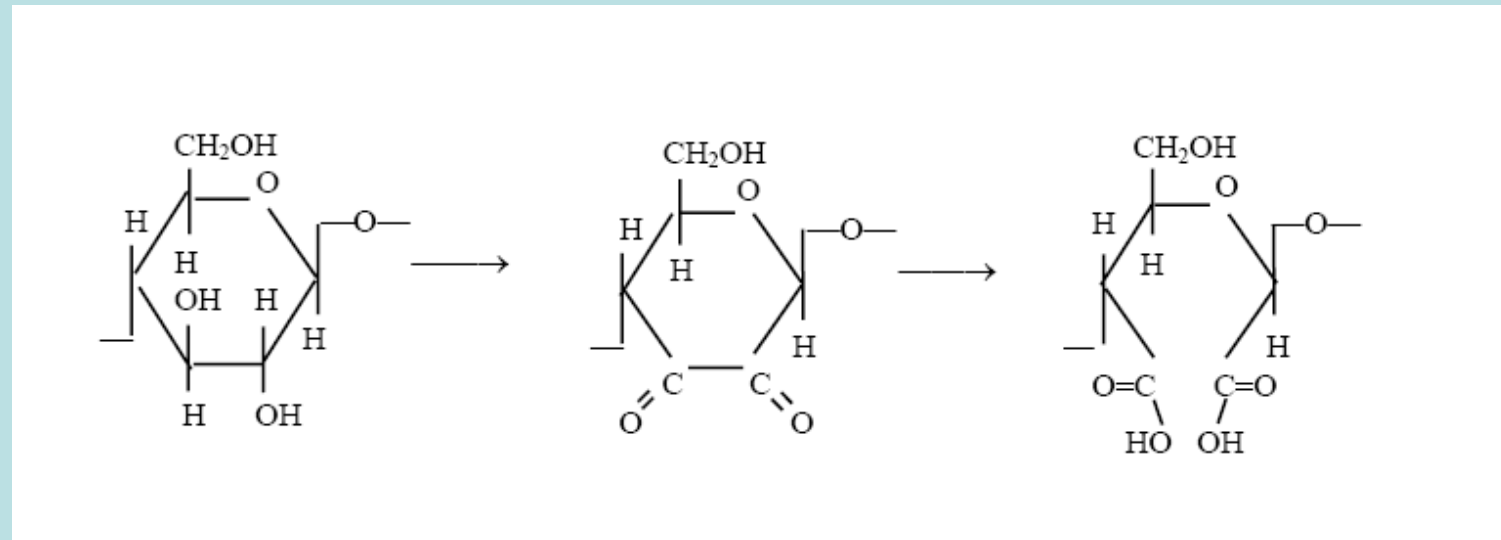
Rovnice oxidace celulózy



Oxidace celulózy - vznik kyselého typu **oxocelulózy**



Oxidace celulózy – vznik redukujícího typu **oxocelulózy**



Celulóza a její deriváty

V restaurátorství uměleckých předmětů se používají některé estery :

Nitrát celulózy, { **NC** $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ }

se vyznačuje dobrou lepivou schopností, ale je hořlavý, časem tmavne a nemá dobré fyzikálně mechanické vlastnosti. Je výbušný.

Acetát celulózy, { **AC** $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n$ }

tyto nedostatky nemá, ale jeho vrstvy jsou zase tuhé.

Methylcelulóza (MC) - $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x]_n$ se získává působením methylchloridu na alkalickou celulózu.

MC se rozpouští ve studené vodě, benzylalkoholu, ledové kyselině octové, anilinu, směsích nižších alkoholů s vodou; při zahřívání se rozpouští v glykolech, glycerinu, ethanolaminu; nerozpouští se v horké vodě.

Celulóza a její deriváty

Oxyethylcelulóza (OEC) - $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$.

Je produktem působení celulózy a ethylenoxidu, který reaguje nejen s hydroxylovými skupinami celulózy, ale i s oxyethylovými skupinami. Při této reakci vzniká kopolymer celulózy a polyethylenoxidu. OEC se dobře rozpouští ve vodě, ve směsi ethanolu s vodou (30:70, hm.), kyselině mravenčí, dimethylsulfoxidu, ethylenchlorhydrinu.

Karboxymethylcelulóza (KMC) - $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$ – jednoduchý ester celulózy a kyseliny glykolové.

KMC se získává při reakci alkalické celulózy s kyselinou monochloroctovou nebo její solí. Největší význam má sodná sůl KMC (Na-KMC), která, podobně jako KMC, je bílou nebo jen lehce dožluta zbarvenou pevnou látkou. KMC je nerozpustná ve vodě, nízkomolekulárních alkoholech a ketonech; je rozpustná v ve vodných roztocích hydroxidů. Na-KMC se rozpouští ve vodě a vodných roztocích zásad.

Celulóza a její deriváty

Řidčeji se v restaurátorství používá *methyloxypropylcelulóza* (MOPC) - $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCH_3)_x(OC_3H_6OH)_y]_n$.
Její vlastnosti jsou velmi podobné vlastnostech methylcelulózy.

Ve vodě je nerozpustná *ethylcelulóza* (EC) - $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_x]_n$, která se dá připravit působením ethylchloridu na alkalickou celulózu.

- EC je rozpustná v benzenu, acetonu, toluenu, methylenchloridu; botná a částečně se rozpouští v alkoholech, nerozpustná je a nasycených uhlovodících. P
- pomocí roztoků EC v aromatických uhlovodících o nízké koncentraci se zpevňují tekoucí texty, tj. texty, které se účinkem vody rozmývají.

Použití vodorozpustných esterů celulózy:

při restaurování papírových materiálů, látek a maleb.