

Rozpúšťadlá

1. Úvod

Z rešpektu pred umeleckým dielom z hľadiska konzervátorov a reštaurátorov vyplýva vhodné použitie rozpúšťadla. Výber tohto rozpúšťadla predchádzajú podrobné skúšky z estetického a materiálového hľadiska. Preto je potrebné si uvedomiť hlavné kritéria na ochranu jednotlivých diel a nepoužiť rozpúšťadlá, ktoré môžu dlhodobo poškodiť objekt, napr. rozpúšťadlá, ktoré sú citlivé na svetlo, teda také, ktoré majú sklon k žltnutiu alebo polymerizácii (deriváty etylénu ako dipentény, terpentín, acetylacetón a i.). Nie je vhodné ani použitie chlórovaných uhlíkov, ktoré za určitých podmienok (prítomnosť kovov a bází), môžu odštiepovať chlorovodík. Rovnako nebezpečné môžu byť aj vodné roztoky, ktoré môžu spôsobiť na objektoch vážne škody.



Obr. 1. Typy rozpúšťadiel

2. Pracovisko a ochrana konzervátora

Väčšina rozpúšťadiel používaných pri práci konzervátora je viac či menej jedovatá a mali by byť používané za bezpečných podmienok. Tomu by malo odpovedať aj pracovisko konzervátora. Malo by byť vybavené účinným odsávaním vzduchu vo forme digestora alebo lokálnymi vyústeninami, ktoré sú umiestnené na pracovných stoloch, a ktoré sú spojené ohybnými hadicami s centrálnym odsávaním. V prípade, že sa musia spracovávať väčšie plochy, s možnosťou väčšieho množstva odparovania rozpúšťadla, mala by byť miestnosť vetraná. Koža konzervátora musí byť takisto chránená, a preto konzervátor by mal byť

vybavený gumenými rukavicami. V prípade, že je nutné pracovať s jedovatými rozpúšťadlami alebo dlhodobo s vyššími koncentraciami rozpúšťadiel (najmä s metanolom, chlórovanými rozpúšťadlami), je vhodné pri konzervovaní použiť rúško alebo plynovú masku.

3. Použitie rozpúšťadiel

Rozpúšťadlá v oblasti reštaurovania závesných obrazov sú používané najmä pre čistenie povrchových nečistôt, odstraňovanie obrazových lakov, odstraňovanie premaliieb. Ďalej sú rozpúšťadlá používané k rozpúšťaniu lepidlivých látok a riedenie lepidiel. Pre odstránenie povrchových nečistôt budú zvolené také rozpúšťadlá, ktoré neprenikajú do hĺbky a k odstráneniu premaliieb sa použije silne penetrujúce rozpúšťadlo. Voľba týchto rozpúšťadiel závisí od znalosti zloženia odstraňovanej zložky.

4. Čo je to rozpúšťadlo

Rozpúšťadlo je látka so schopnosťou rozpúšťať (rovnomerne v sebe rozptýliť či dokonca disociovať častice iných látok) látky, pričom vznikajú *homogénne zmesi*¹.

Hlavnou úlohou rozpúšťadla je previesť zložku do roztoku dvoch alebo viac látok; má jednotné chemické a fyzikálne vlastnosti v celom svojom objeme. V každom roztoku existujú dve zložky: rozpúšťadlo a rozpustená látka. Rozpúšťadlom je nazývaná každá látka, ktorá je schopná rozpustiť inú látku. Najdôležitejším a najbežnejším rozpúšťadlom je voda.

5. Kategórie rozpúšťadiel

Rozpúšťadlo sa podľa charakteru delí na:

- **Pravé (aktívne) rozpúšťadlo** – priamo rozpustí určitú filmotvornú látku
- **Nepravé (latentní) rozpúšťadlo** – samotné filmotvornú látku nerozpúšťa, ale je schopné ju rozpúšťať v zmesi s pravými rozpúšťadlami
- **Riedidlo** – je určené k dodatočnému riedeniu náterových hmôt pred ich použitím

Rozpúšťadlá môžu byť jednozložkové či viaczložkové. Viaczložkové rozpúšťadlá môžu obsahovať rozpúšťadlá pravé, nepravé aj riedidla.

Delenie podľa *polarity*²:

- **Nepolárne** (benzén, hexén, dichlórmetán) – zlúčenina je symetrická (výsledný dipólový moment je nulový), dobre rozpustí nepolárne látky
- **Polárne** (voda, etanol) – zlúčenina nie je symetrická (výsledný dipólový moment nie je nulový), dobre rozpúšťa soli alebo iné polárne látky.
 - **Protické** – rozpúšťadlá sú také, ktorých molekuly obsahujú ionizovateľný atóm vodíku, teda atóm odštiepiteľný z molekuly ako protón H^+ alebo v nich prebiehajú *protolytické reakcie*³, napr.: alkoholy, kvapalnú amoniaku. Protické sú buď protogénne, teda kyslé (kyselina sírová), alebo amfiprotné, tj. Schopné taktiež viazať protón (voda); týchto rozpúšťadiel je väčšina.
 - **Aprotické** – rozpúšťadlá sú také, ktoré nemajú tendenciu odštepovať ani prijímať protón. Aprotické sú buď protofilné teda bázické, tj. schopné viazať protón (kvapalnú amoniaku), alebo inertné, tj. neschopné protón ani odštepovať, ani viazať (hexán, benzén). Používajú sa k odstraňovaniu nečistôt z roztavených kovov, napr.: acetón, dioxán, chlorid uhličitý.

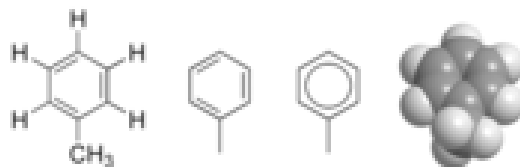
6. Prenikanie a zadržovanie rozpúšťadla

Pre schopnosť rozpúšťadla prenikat' (penetrovať) do porézneho materiálu a pre jeho zadržanie (retencia) týmto materiálom sú rozhodujúce dve fyzikálne veličiny – viskozita a povrchové napätie. Rozpúšťadlá s najlepšou schopnosťou prenikat' do poréznych materiálov sú kyselina mravčia, aminy a amidy. Silne penetrujú chlórované uhľovodíky a arómy. Ketóny a alkoholy prenikajú stredne a nasýtené uhľovodíky rovnako ako nízko molekulárne étery sa počítajú k rozpúšťadlám s najmenšou penetračnou schopnosťou.

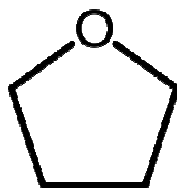
Rovnakým spôsobom ako schopnosť prenikania je možné posúdiť i zadržované množstvo a zadržovací čas určitého rozpúšťadla. Najnebezpečnejšie rozpúšťadlá pre originálne farebné vrstvy sú také, dobre prenikajú a majú silnú a dlhú retenciu.

Kategória I, „zadržovacie rozpúšťadlá“ – veľmi hlboko prenikajú a majú dlhú a silnú retenciu:

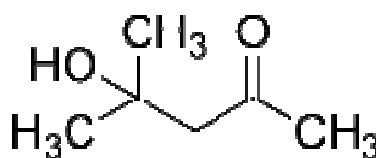
terpentín, tetrahydrofurán, glykoly, diacetónalkohol, formamid, dimetylsulfoxid, kys. mravčia, kys. octová



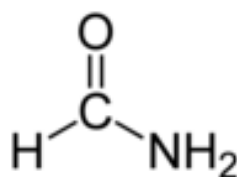
Obr. 2. Terpentín



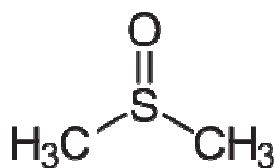
Obr. 3. Tetrahydrofurán



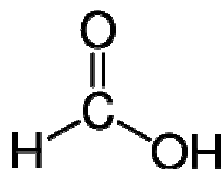
Obr. 4. Diacetónalkohol



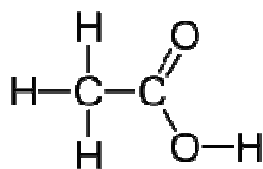
Obr. 5. Formamid



Obr. 6. 2-metylsulfoxid

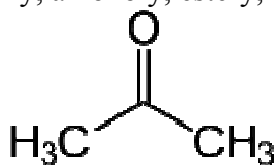


Obr. 7. Kyselina mravčia

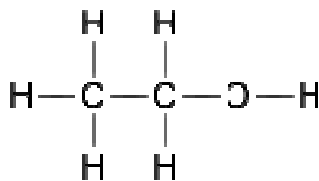


Obr. 8. Kyselina octová

Kategória II, „stredné“ rozpúšťadlá – stredne prenikajú a majú strednú retenciu:
ketóny, alkoholy, estery, voda



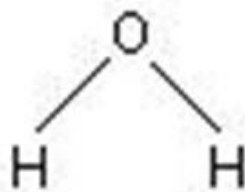
Obr. 9. 2-metylketón



Obr. 10. Etanol



Metyléster kyseliny mravej



Obr. 11. Voda

Kategória III, „mobilné“ rozpúšťadlá – veľmi hlboko prenikajú, slabá a krátka retencia
chlórované uhľovodíky, arómy

Kategória IV, „prchavé“ rozpúšťadlá – málo prenikajúce, krátka a slabá retencia:
nasýtené uhľovodíky, nízkomolekulárne étery

7. Skúška rozpustnosti

Základným problémom konzervátora-reštaurátora je vypracovanie metódy, ktorá by umožňovala systematický výber rozpúšťadla pre riešenie konkrétneho prípadu na základe prijateľne jednoduchých metód. Za vhodný výber môžeme považovať skúšku rozpustnosti, ktorá má 3 etapy a to:

- a) pomocou kapilárnej rúrky (o priemere 2mm) je nanosená kvapka rozpúšťadla na objekt
- b) na tomto mieste je po uplynutí stanovenej doby pôsobenia rozpúšťadla prevedený „test ihlou“; táto skúšobná metóda umožňuje jednak preskúšať a odhadnúť zmäknutie vrstvy objektu a tiež ako hlboko preniklo rozpúšťadlo
- c) na týchto miestach je rozpúšťacia schopnosť preskúšaná kúskami vaty na špalka; je doporučené túto vatu zachovať pre dokumentačné účely

8. Jednotlivé rozpúšťadlá

Na maľbách, ktoré sú vystavené po dlhý čas nečistej atmosfére, sa objavujú povrchové nečistoty - tuky, nikotín, prach organického i minerálneho pôvodu. K odstráneniu týchto nečistôt sa používajú aj rozpúšťadlá z bežných domácností ako šťava zo zemiakov, cibule alebo dokonca sliny. Rozpúšťaciu schopnosť ľudských slín je možno odvodiť z prítomnosti radu enzýmov – ptyalín, lipáza, fosfatáza. Obsahujú taktiež amoniak, anorganické soli ako fosforečnan horečnatý a vápenatý, uhličitany sodné a vápenaté. Použitie slín je obmedzené nebezpečným šírením mikroorganizmov; z tohto dôvodu sa používa destilovaná voda s pridaným malým množstvom neiónogenného emulgátoru. Môžeme taktiež použiť technický benzín alebo izooktán. Polaritu technického benzínu je možno ľahko zvýšiť pridaním malého množstva vody. V tomto prípade je nutné v záujmu vzniku stabilnej emulzie pridať do zmesi malé množstvo neiónogenného emulgátoru.

V prípade polychrómovaných plastík z kamene bola na odstránenie silných nánosov nečistôt použitá zmes trichlórétan a p-xylén (1:1). V inom prípade je možné použiť i destilovanú vodu s neiónogenným tenzidom. Obklad bol zahustený karboxymetylcelulózou.

Obrazové laky na bázi prírodných živíc je možné odstrániť rôznymi zmesami ako napr.: izooktán : izopropanol(1:1), toluén : izopropanol(1:1), izooktán : etanol : dietyléter(80:20:10; alebo 55:30:15) Uvedené zmesi rozpúšťadiel všeobecne nenapadajú staré lazúry (až do 18.st.). Napriek tomu je potrebné urobiť skúšku rozpustnosti, najmä na hnedých, zelených červených plochách spracovávaných objektov. V prípade silne zožltnutého laku z borovej živice, mastixu a oleja sa pri snímaní osvedčila zmes izooktán, etanol, dietyléter. V inom prípade sa pri odstránení laku osvedčila zmes toluén, izopropanol avšak po odstránení laku ostali na obraze hnedé škvrny, úplne nerozpustne v tomto rozpúšťadle. Na ich odstránenie je možné použiť zmes toluén, dimetylformamid(3:1).

K odstráneniu obrazových lakov na bázi polycyklohexanových živíc, ktoré po starnutí poskytujú laky s veľmi rozmanitou odolnosťou voči rozpúšťadlom, je možné použiť zmes izooktán, izopropanol(1:1), v ďalšom prípade zmes s výraznejšími účinkami, a to zmes izopropanolu, amoniaku a vody(50:25:25).

V prípade silne znečistených lakov kryjúcich zlátene alebo striebrenie plastík, ktoré obsahovali proteíny, použijeme zmes, ktorá je schopná tieto proteíny hydralyzovať – dichlórmetán, mravenčan etylnatý a kyselinu mravčiu(50:50:2)

Obťažne je aj odstránenie šelakových vrstiev. Šelak je možné napučať metanolovými obkladmi a napučané vrstvy je nutné odstrániť mechanicky. K odstraňovaniu je menej vhodný pyridín(jedovatý, veľmi zápacha). V prípade, že je nutné použiť bázičné roztoky, je vhodnejší silne zriedený roztok amoniaku ako organické amíny.

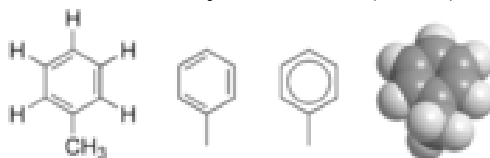
V prípade bitumenových škvŕn je to o čosi ťažšie. Ak maliar použil prírodný asfalt(bitumén) ako hnedú farbu, alebo skôr lazúrnu hned', farebná vrstva postupom času vylučuje hnedastú kvapalinu na svojom povrchu v takej miere, že obraz sa stáva nečitateľný. Je to dané tým, že látky obsiahnuté v bituménu do značnej mier inhibujú polymeráciu oleja, ktorý nikdy nevytvorí kvalitný nepriepustný film o okrem iného bitumén už pri miernom zahriatí sa mení na kvapalinu, ktorá ľahko preniká farebnou vrstvou. Pokusy o čistenie tohto obrazu bývajú neúspešné a riskantné, pretože farebná vrstva je veľmi citlivá k rozpúšťadlám.

K odstráneniu olejových malieb sú doporučené dva rôzne rozpúšťadlové systémy. Prvý z týchto systémov obsahuje amoniak, vyvoláva hydrolytické narušenie olejovej maľby: izopropanol, amoniak, voda (90:10:10 až 50:25:25)

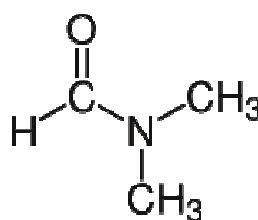
Druhá možnosť je nasadenie rozpúšťadlových systémov so silnou penetračnou schopnosťou, ktoré majú dlhšiu účinnosť:

diacetonalkohol, dimetylformamid ich príklady:

toluén, dimetylformamid (75:25)

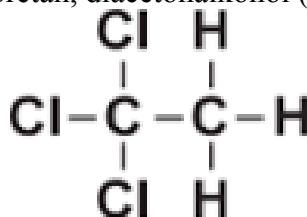


Obr. 12. Toluén

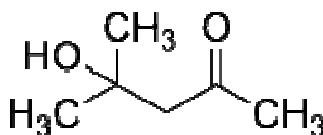


Obr. 13. 2-metylformamid

trichlóretán, diacetonalkohol (75:25)



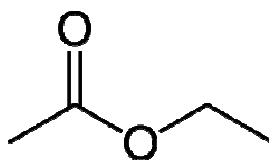
Obr. 14. 3-chlóretán



Obr. 15. 2-acetónalkohol

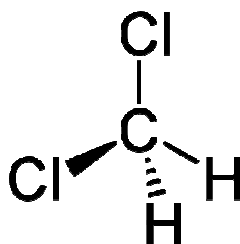
trichlóretán, dimetylformamid (50:50)

etylacetát, dimetylformamid (50:50)

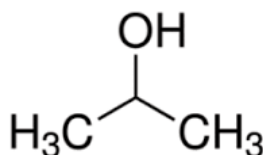


Obr. 16. Etylacetát

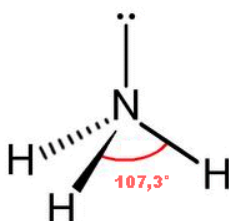
K odstráneniu malieb obsahujúcich proteín je nutné použiť rozpúšťadlo obsahujúce kyselinu: dichlórmethán, mravenčan etylnatý, kyselina mravčia (50:50:2)
izopropanol, amoniak, voda (90:10:1)



Obr. 17. 2-chlórmétán



Obr. 18. Izopropanol



Obr. 19. Amoniak

Často obsahujú maľby veľmi tvrdé vrstvy, ktoré väčšinou obsahujú kazeín. K odstráneniu týchto extrémne tvrdých vrstiev sa používa zmes trichlóretánu, dimetylformamidu a amoniaku (25% amoniak) v pomere 1:3:1.

Poznámky:

ŠELAK

Šelak je prírodná živica, ktorá sa získava z výlučkov viacerých druhov hmyzu z nadčel'ade červce (*Coccoidea*), najmä však druhu *Kerria lacca*.

Príprava:

Výlučky citrónovožltej až tmavočervenej farby na vzduchu zasychajú. Zaschnutá živica sa z konárikov figovníkov odklepáva v podobe plástov alebo trubičiek. Surový šelak sa prepiera, pretaví a zbavuje tým nečistôt. Nalieva sa na pružné plechy alebo valce. Po stvrdnutí sa šelak odlupuje v podobe šupiniek. Jeho zafarbenie udáva obsah vosku a farbiva v ňom obsiahnuté. Šelak s najväčším obsahom vosku je jasnožltý, bez obsahu vosku je tmavočervený (rubínový šelak).

Vlastnosti:

Šelak vzdoruje kyselinám, v zásadách mäkne a rozkladá sa. Rozpúšťa sa v 92% liehu.

Udržiava sa v tmavých nádobách, pretože pôsobením svetla, stráca pružnosť. Topí sa pri 80 – 120 °C.

Použitie:

Šelak sa používa na povrchovú úpravu dreva. Asi do roku 1950 sa šelak používal ako materiál na výrobu gramofónových platní. Pod číslom E904 sa používa v potravinárstve ako povrchový lak na cukríky.



Obr. 20. Typy šelaku

BITÚMEN

Bitúmen je akákoľvek tuhá či kvapalná zmes uhlíkov, ktoré boli extrahované bežnými organickými rozpúšťadlami z recentných aj starých sedimentov obsahujúcich organickú hmotu.

Pravé (či prírodné) bitúmeny sú napr. prírodné asfalty, prírodné vosky (napr. ozokerit), zemný plyn a ropa.

Tzv. druhotné bitúmeny sú podobné látky vzniknuté chemickým či fyzikálne-chemickým pochodom z prírodných bitúmenov alebo iných prírodných horľavých hornín (dechtov, fúkaných asfaltov).

Bitúmeny nie sú rozpustné vo vode, úplne alebo čiastočne rozpustné sú v benzéne, chloroforme, sírouhlíku a iných organických rozpúšťadlách, hustota 0,95-1,50 g/cm³.



Obr. 21. Kvapalný bitúmen

MASTIX

Mastix je prírodná živica z kríka druhu *Pistacia lentiscus*.

Z konárikov kríka, ktorý rastie v oblasti Stredozemného mora, vyteká živičný balzam, ktorý na vzduchu zasychá v podobe žltkastých kvapôčok.

Vlastnosti:

Pozostáva približne zo 40 % živicových kyselín, 50 % resénu a 2 % z éterických olejov.

Začína mäknúť asi pri 80 stupňoch Celzia, taví sa pri 100 stupňoch Celzia za príjemnej vône.

Rozpúšťa sa v benzéne, alkohole i v terpentínovej silici. Používa sa na prípravu pružných a priehľadných vzdorokrytov v leptárskych technikách.

Predaj:

V predaji je Mastix ako

- Mastix electa (svetložltý, vo veľkosti hrachu)
- Mastix prírodný (hnedastý)
- Mastix Bombay (veľmi tmavý)

Najväčším európskym producentom je grécky ostrov Chios. Na získanie kilogramu mastixu je potrebný výťažok asi 10 stromov. Momentálne (2004) je cena mastixu na trhu asi 85 €/kg.

Použitie:

- lepidlo v maskérstve (umelé brady, bradavice a pod.)
- záverečná fermež na olejomalby
- v temperových farbách ako súčasť emulzie
- súčasť ochranného laku na drevo v husliarstve
- v krajinách Orientu
 - žuvačka na dezinfekciu úst a zubov
 - na prípravu alkoholu zvaného *raki* alebo *mastiki* (vnútorné použitie proti žalúdočným ťažkostiam, vonkajšie proti reume alebo na ošetrovanie povrchových zranení)
- historické použitie ako *conditum paradoxum*
- lepidlo materiál na sklo a porcelán
- ako kyselinovzdorná látka pri leptoch
- fajčivo



Obr. 22. Voľnopredajný mastix a mastix vyskytujúci sa v prírode

9. Zdroje

<http://inorgchem.muni.cz/labtools/solvents.html>

<http://www.wikiskripta.eu/index.php/Home>

https://sk.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%A1_str%C3%A1nka

ZELINGER J., HEIDINGSFELD V., KOTLÍK P., ŠIMÚNKOVA É.: Chemie v práci konzervátora a restaurátora. 2.vydání, Academia, Praha 1987

Tabuľka bežných rozpúšťadiel

Rozpoušťač	Molárna hmotnosť [g.mol ⁻¹]	Hustota * [g.cm ⁻³]	Teplota tání [°C]	Teplota varu [°C]	Relatívna permitivita *
Aceton	58,081	0,789 98	-94,7	56,29	20,70 (25)
Acetonitril	41,053	0,7822	-43,835	81,65	37,5
Amoniak	17,030	-	-77,7	-33,35	25 (-78)
Anhydrid kyseliny octovej	102,091	1,0871 (15)	-73,1	140,0	-
Anilin	93,129	1,0175 (25)	-5,98	184,40	6,89
Benzaldehyd	106,125	1,0447	-26	178,9	17,8
Benzen	78,115	0,8790	5,53	80,10	2,275 (25)
Chlorbenzen	112,560	1,1063	-45,58	131,69	5,521 (25)
Chloroform	119,378	1,4799 (25)	-63,55	61,15	4,806
Cyklohexan	84,162	0,7786	6,54	80,73	2,023 (25)
Cyklohexanol	100,162	0,9684 (25)	25,15	161,10	15,0 (25)
Cyklohexanon	98,146	0,9376 (30)	-32,1	155,65	18,3
Cyklohexylamin	99,177	0,8578 (25)	-17,7	134,75	4,73
Dibutylether	130,232	0,7684	-95,2	142,2	3,083
Dichlormethan	84,933	1,3168 (25)	-95,14	39,75	8,93 (25)
Diethylamin	73,139	0,7070	-116,3	34,55	4,335
Diethylether	74,124	0,7134	-116,3	34,55	4,335
Difenylether	170,213	1,0661 (30)	26,87	258,31	2,68
Dimethylamin	45,084	0,6804 (0)	-98	7,40	-
N,N-dimethylanilin	121,182	0,9563	2,45	194	-
Dimethylsulfid	62,134	0,8482	-98,27	37,34	6,2
Dimethylsulfoxid	78,134	1,0958	18,54	189,0	46,68 (25)
1,4-dioxan	88,107	1,0336	11,80	101,32	2,209 (25)
Ethanol	46,070	0,7894	-114,1	78,29	24,55 (25)
Ethylacetát	88,107	0,9006	-83,97	77,11	6,02 (25)
Ethylamin	45,085	0,688	-80,6	16,6	-

		(15)			
Fenol	94,114	1,0545 (45)	40,90	181,84	9,78 (60)
Furan	68,076	0,9378	-85,61	31,36	2,942 (25)
Heptan	100,206	0,6838	-90,61	98,43	1,924
Hexachlorethan	236,740	2,091	184,5	186,8	-
Hexan	86,178	0,6594	-95,35	68,74	1,880 (25)
Kyselina fluorovodíková	20,006	0,987 (1)	-83,1	19,54	84 (-1)
Kyselina mravenčí	46,026	1,2265 (15)	8,27	100,56	58,5 (15)
Kyselina octová	60,053	1,0493	16,66	117,90	6,15
Kyselina trifluoroctová	114,024	1,4890	-15,25	71,78	8,55
Methanol	34,042	0,7913	-97,68	64,70	32,70 (25)
Nitrobenzen	123,112	1,2082 (15)	5,76	210,80	34,82 (25)
Nitromethan	61,041	1,1382	-28,55	101,20	35,87 (30)
Oxid siřičitý	64,063	1,434 (1)	-72,7	-10,2	14,1
Pentan	72,151	0,6262	-129,72	36,07	1,844
Piperidin	85,150	0,8659 (15)	-10,5	106,40	5,8
Pyridin	79,102	0,9832	-41,55	115,26	12,4 (21)
Sirouhlik	76,139	1,27005 (15)	-111,57	46,23	2,641
Tetrachlormethan	153,823	1,58439 (25)	-22,95	76,75	2,238
Tetrahydrofuran	72,108	0,8892	-108,5	66	7,58 (25)
Thiofenol	110,179	1,0776	-14,94	169,138	4,382 (25)
Toluen	92,142	0,867	-94,99	110,63	2,379 (25)
Tribrommethan	252,746	2,8889	8,05	149,55	4,39
Tributylfosfát	266,320	0,9760 (25)	-80	289	7,959 (30)
Triethylamin	101,193	0,7276	-114,7	89,5	2,42 (25)
Voda	18,0153	1 (4.08)	0	100	80,103
m-Xylen	106,169	0,8642	-47,87	139,10	2,374
o-Xylen	106,169	0,8802	-25,18	144,41	2,568
m-Xylen	106,169	0,8611	13,26	138,35	2,270

