



Národní knihovna České republiky

Doba plastová *v knižní vazbě*

Syntetické materiály v knihovních fondech

Petra Vávrová a kolektiv

Praha 2022

KATALOGIZACE V KNIZE - NÁRODNÍ KNIHOVNA ČR

Vávrová, Petra

Doba plastová v knižní vazbě : syntetické materiály v knihovních fondech /

Petra Vávrová a kolektiv. -- I. vydání. -- Praha : Národní knihovna České republiky, 2022. --

123 stran : ilustrace

Obsahuje bibliografii

ISBN 978-80-7050-764-3 (brožováno)

* 025.7/.9 * 025.85 * 069.444:001.891.5 * 686.122 * 620.2-021.58 * 678.5/.8 * (083.824)

- ochrana knihovních fondů
- restaurování knihovních fondů
- restaurátorský průzkum
- knižní vazby
- syntetické materiály
- plasty
- katalogy výstav

025 - Organizace knihoven a knihovních fondů [12]

Výstava s kritickým katalogem byla vytvořena v rámci dotačního programu MK ČR, konkrétně projektu NAKI II č. DG18P02OVV001 s názvem „Syntetické materiály v knihovních fondech“ (2018–2022).

Řešitelé projektu:

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

Recenzovala: Ing. Jiřina Strnadová

I. vydání

© Národní knihovna České republiky, 2022

ISBN 978-80-7050-764-3

Obsah

Úvod	7
O projektu	9
Přesah projektu – aktivity pracovní skupiny Plasty v rámci Komise konzervátorů-restaurátorů při AMG ČR	13
Historie výroby a využívání syntetických materiálů v knižní vazbě	15
Typologie knižní vazby se syntetickými prvky ve fondech Národní knihovny ČR	21
Charakteristika nitrátu celulózy použitého v knižní vazbě	23
Charakteristika polyvinylchloridu použitého v knižní vazbě	24
Charakteristika polyuretanů použitých v knižní vazbě	24
Ukázky dezénů, aplikací a náhražek přírodních materiálů	27
Metody průzkumu plastových knižních vazeb	33
Infračervená spektroskopie	35
Spektroskopie ve střední infračervené oblasti	36
Spektroskopie v blízké infračervené oblasti – systém SurveNIR	45
Ramanova spektroskopie	54
Poškození plastových vazeb a jejich degradace	65
Uložení knihovních fondů	75
Preventivní péče	76
Ochranné obaly	78
Resumé	82
Resume	83
Dokumentace restaurátorských postupů	85
Čištění knih s deskami z nitrátu celulózy	87
Doplnění ztrát v deskách z nitrátu celulózy	95
Popis restaurování nitrátu celulózy v knižní vazbě	97
Konzervační zásah na knize s deskami z měkčeného PVC	112
Prameny a použitá literatura	118
Seznam publikací vydaných v rámci projektu	120

Některé plasty stojí za záchranu

Úvod

Výstava uspořádaná Národní knihovnou ČR v Klementinu ve dnech 5. 8. – 8. 10. 2022 představuje výzkumný projekt programu aplikovaného výzkumu a vývoje Národní a kulturní identity (NAKI) s názvem „Syntetické materiály v knihovních fondech“ (DG18P02OVV001) Ministerstva kultury České republiky. Řešiteli tohoto projektu jsou Národní knihovna České republiky (NK ČR), Odbor ochrany knihovních fondů a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT), Ústav polymerů. Koordinátorem činností je Ing. Petra Vávrová, Ph.D., ředitelka Odboru ochrany knihovních fondů NK ČR a chemická technologka restaurování památek. Členy řešitelských týmů jsou Mgr. Jitka Neoralová, Ing. Vítězslav Knotek, Ph.D., Ing. Nikola Šipošová, Hanna Shari, DiS., Dana Novotná, Josef Komárek, Tomáš Imrich, pracovníci Oddělení vývoje a výzkumných laboratoří a Oddělení preventivní konzervace v Národní knihovně České republiky. Za VŠCHT z Ústavu polymerů to jsou prof. Ing. Jiří Brožek, CSc., Ing. Radka Kalousková, CSc., Ing. Lenka Malinová, Ph.D., a Ing. Anatolij Sokolohorskyj, Ph.D.

Tento projekt byl zaměřen na výzkum a vývoj metodik nedestruktivního průzkumu a identifikace jednotlivých druhů syntetických materiálů v knižní vazbě a procesů jejich degradace. Projekt byl věnován také preventivní péči, ukládání, manipulaci a zpřístupnění knihovních fondů obsahujících syntetické materiály. Vzorky syntetických materiálů byly v průběhu projektu testovány z hlediska jejich stability, mechanických vlastností, složení, mechanismů a produktů jejich degradace a vzájemné interakce s dalšími materiály v knižní vazbě. Na základě analýz vzorků syntetických materiálů z vyřazených knih byly zkoumány příčiny degradace plastů a složení degradačních produktů. Na vzorcích (z exemplářů vyřazených z fondů) byla aplikována řada analytických metod sloužících k identifikaci změn vlastností během skladování či k odhadu předpokládané doby životnosti daného obalu skladovaného za určitých podmínek. V rámci projektu byla také sledována produkce plyných polutantů ze syntetických materiálů, jejich kritická koncentrace pro destruktivní a autodestruktivní působení na samotný plast. Informace o těchto jevech jsou vzhledem k uchovávání objemných

fondů nepostradatelné pro strategické plánování podmínek uložení, ochranných obalů, kapacity vzduchotechniky nebo způsobu filtrování vzduchu. Citlivost plastů na světlo je obecně známá. Proto jsou plasty obohacovány aditivami chránícími plast před poškozením světlem. Na základě průzkumu, analýz a měření je možné identifikovat rizika uchovávání těchto materiálů, příčiny poškození a vyvinout odpovídající postupy preventivní konzervace. Znalost uchovávaného materiálu umožňuje zefektivnit péči o rozsáhlé novodobé fondy také z ekonomického hlediska.

Novodobá knižní vazba je složitý systém funkčně propojených mechanických prvků z různých materiálů. Přírodní a syntetické materiály se liší jiným mechanismem degradace, mírou citlivosti k rizikovým faktorům (plynné polutanty, záření, klimatické podmínky, chemikálie apod.). Problematika plastových knižních vazeb byla částečně řešena ve starším projektu NAKI DF13P01OVV004, kdy byl prováděn plošný průzkum výskytu plastových vazeb v novodobém fondu NK ČR. V předchozích řešených projektech bylo téma syntetických materiálů v knižní vazbě pouze dílčí, byly pojmenovány problémy a rizika uchování syntetických materiálů v knihovních fondech, ale téma nebylo možné tak detailně zpracovat. Vzhledem k odhalení mnoha specifických problémů s ukládáním, manipulací, degradačními faktory a restaurováním syntetických prvků knižní vazby vznikla intenzivní poptávka po zpracování tohoto tématu podrobněji. Z prvního průzkumu vyplynulo, že vazby s plastovými prvky nejsou ve fondu ojedinělou záležitostí. Zvláště nestabilní a rizikové PVC se v období druhé poloviny dvacátých let vyskytuje poměrně často. Pokračování v průzkumu zaměřeném na plastové prvky, zdokonalení metod identifikace druhů plastů vjemové i instrumentální, bylo nezbytné k eliminaci negativních důsledků degradace plastů v knižní vazbě. Vhodná péče a podmínky uložení jsou nezbytné nejen pro uchování plastových částí knih v dobrém fyzickém stavu, ale pro dobrý stav fondu jako celku. Knižní fondy s plastovými prvky jsou z evidenčních a technických důvodů uloženy dohromady s knihami z jiných materiálů. Důkladná analýza působení plastů a produktů jejich degradace [Albertsson, 2006] na ostatní materiály umožnila vytvořit strategii preventivní péče zabezpečující dobrý fyzický stav knihovních fondů celkově. Pro průzkum byly využívány neinvazivní nebo mikroinvazivní zobrazovací a analytické metody.

V rámci dlouhodobé spolupráce se zahraničními odborníky na konzervaci a restaurování plastů byly rozšiřovány a vyvíjeny metody čištění, konzervace, restaurování poškozených plastových prvků knižních vazeb, které jsou publikovány formou vydaných certifikovaných metodik a památkového postupu, případně jsou publikovány ve formě článků v odborných publikacích. Byly vydány certifikované metodiky: *Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu* a *Péče o plastové knižní vazby – podmínky uložení, manipulace a zpřístupnění*, památkový postup *Restaurování a konzervace syntetických vazebních prvků novodobých knihovních fondů* [Vávrová a kol., 2021, 2022].

O projektu

Projekt NAKI II měl stanovené tyto základní cíle:

- a) Specializovaný průzkum rozsáhlých knihovních fondů zaměřený na syntetické materiály, především na ty s nižší stabilitou a životností, poskytuje vhodnou platformu pro výzkum a ochranu knih s plastovými prvky, ochranu ostatních materiálů, knih i zaměstnanců. Průzkum využívá především nedestruktivní metody identifikace jednotlivých druhů syntetických materiálů v knižní vazbě a procesů jejich degradace. Téma naplňuje Specifický cíl č. 2.2 Technologie a postupy pro ochranu kulturního dědictví. Konkrétně je zaměřeno na dílčí prioritu e) výzkum a vývoj nedestruktivních a šetrných destruktivních metod diagnostiky, postupů hodnocení bezpečnosti, trvanlivosti a ekonomických aspektů aplikace moderních materiálů a technologií, včetně vývoje nástrojů pro sběr, archivaci, analýzu a prevenci poruch historických materiálů, technologií a objektů, pro památkovou péči.
- b) Restaurování a konzervace syntetických materiálů se v poslední době staly nosným tématem řady setkání odborné veřejnosti, která pořádá NK ČR spolu s Metodickým centrem konzervace (MCK) v Brně pod záštitou pracovní skupiny Plasty v rámci Komise konzervátorů-restaurátorů při Asociaci muzeí a galerií (KKR AMG). Nedostatek ověřených metod konzervace a restaurování plastů ohrožuje fyzický stav a životnost knih v původní historické formě a jejich autenticitu. Výsledky vývoje a ověření metodik a pracovních postupů konzervace a restaurování syntetických

materiálů budou využitelné nejen pro knihovní fondy, ale pro kulturní dědictví vyrobené z plastů obecně. Téma naplňuje Specifický cíl č. 2.2 Technologie a postupy pro ochranu kulturního dědictví. Konkrétně dílčí prioritu d) výzkum a vývoj nových a zhodnocení tradičních materiálů a technologií a optimalizace procesu restaurování, konzervace a opravy, údržby a prevence památek.

c) Nízká stabilita některých plastů, uvolňování zdraví škodlivých a materiály ohrožujících látek představuje významné ohrožení dochování předmětů kulturní hodnoty pro budoucí generace. Metodika preventivní péče, ukládání, manipulace a zpřístupnění knihovních fondů obsahujících syntetické materiály nastaví podmínky ochranného režimu fondů, kde objekty nejsou monomateriálové a dochází k interakci přírodních materiálů se syntetickými. Zároveň umožní v omezené míře bezpečné zpřístupnění fondů veřejnosti. Téma naplňuje Specifický cíl č. 2.2 Technologie a postupy pro ochranu kulturního dědictví. Konkrétně dílčí prioritu d) výzkum a vývoj nových a zhodnocení tradičních materiálů a technologií a optimalizace procesu restaurování, konzervace, opravy, údržby a prevence památek, e) výzkum a vývoj nedestruktivních a šetrných destruktivních metod diagnostiky, postupů hodnocení bezpečnosti, trvanlivosti a ekonomických aspektů aplikace moderních materiálů a technologií, včetně vývoje nástrojů pro sběr, archivaci, analýzu a prevenci poruch historických materiálů, technologií a objektů, pro památkovou péči.

Ve spolupráci se správci fondů byl v průběhu projektu realizován specializovaný průzkum novodobého fondu, včetně fondu 19. století v NK ČR, se zaměřením na knižní vazby obsahující syntetické materiály a předměty ze syntetických materiálů, které jsou nedílnou součástí publikace, ale nejsou organickou součástí knižní vazby. Byly využity výsledky i z předchozích průzkumů fyzického stavu novodobých fondů. V rámci průzkumu byly sledovány druhy knižních vazeb včetně plastových nebo mechanických vazeb, které obsahují plasty. Byly dokumentovány také vazby s laminovaným potahem knižních desek nebo obálek, s laminací z výroby nebo s druhotnou laminací (ochranná fólie je aplikovaná na knihu po vydání). Pracovníci průzkumu vyhodnocovali, zda se jedná o plast či jiný materiál, a pomocí systému SurveNIR prováděli také identifikaci syntetického materiálu. Cílem

specializovaného průzkumu byla identifikace a zmapování výskytu druhů syntetických materiálů ve fondu s důrazem na nestabilní plasty. Na základě průzkumu byla vytvořena strategie péče o knihovní fondy obsahující syntetické materiály, především způsob uložení, manipulace, využívání nebo izolování rizikových exemplářů. Byly provedeny nedestruktivní analýzy přirozeně degradovaných vzorků syntetických materiálů pomocí přístrojů na pracovišti NK ČR, jako zmíněný SurveNIR, UV-VIS spektrometrie, mikroskopické zkoumání. Rentgenová analýza byla užitečná ke stanovení typu krystalické struktury polymeru, případně její změně v důsledku stárnutí materiálu. Byl sledován stav použitých plastů, změny a charakteristická poškození. Pro specializovaný průzkum byla vyvinuta metodika identifikace druhu plastu pomocí vjemů (vzhled, omak, vůně), a dále byl využit systém SurveNIR s doplněnou databází plastových vzorků. Techniky péče o syntetické materiály byly ověřovány v rámci dlouhodobé spolupráce se zahraničními expertkami Theou van Oosten a Annou Lagana, v případě koženek s restaurátorkou Ségolene Girard. V zahraničí vyvinuté metody a postupy práce byly primárně určeny pro objekty výtvarného umění a umělecko-řemeslné předměty ve sbírkách muzeí. Syntetické materiály používané na knižní vazby jsou odlišného složení i technologie výroby. Také poškození, znečištění a vliv dalších materiálů tvořících knižní objekt odlišuje zkoumané syntetické materiály od prezentovaných příkladů ze zahraničí. Některé postupy bylo nezbytné upravit pro potřebu knihovních fondů. Materiály a prostředky pro konzervaci a restaurování jsou součástí produktové nabídky i místních dodavatelů a producentů, ale bylo potřeba ověřit jejich kvalitu a možnosti použití. Během ověřování konzervačních a restaurátorských postupů byla sledována bezpečnost a reverzibilita těchto postupů, a vzhledem k rozsáhlosti novodobého knihovního fondu i časová a ekonomická efektivita. Na vzorcích (z vyřazených fondů), které byly k dispozici, bylo možné aplikovat řadu analytických metod, identifikace změn vlastností během skladování či k odhadu předpokládané doby životnosti daného obalu skladovaného za určitých podmínek. Na základě výsledků analýz syntetických materiálů ve fondu NK ČR byly vyrobeny testovací vzorky stejného složení a provedení. Vzorky byly uměle stárnuty v komoře SunTest (Q-Sun), byla sledována citlivost plastů na chemické a fyzikální

působení, postup a projevy degradace v závislosti na jejich složení, obsahu aditiv a procesu výroby. Molární hmotnost analyzovaných materiálů a její distribuce byla stanovena pomocí gelové permeační chromatografie (GPC, SEC). Výkvěty změkčovadel na povrchu vzorku byly analyzovány plynovou chromatografií a případně kapalinovou chromatografií s detektorem pro detekci a identifikaci složek. Termická stabilita polymerních vzorků byla hodnocena pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Teplota skelného přechodu, teplota (interval teplot) tání a entalpie tání byly měřeny pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Pro identifikaci vzorků byla využita metoda FTIR a NMR. Rentgenová analýza byla užitečná ke stanovení typu krystalické struktury polymeru, případně její změně v důsledku stárnutí materiálu. Ve „výkvětech“ mohou být vedle organických látek (např. změkčovadel) i soli. Kovy stanovené ve výkvětech pomohly určit i systémy použité k stabilizaci polymeru, které se měnily v průběhu doby. Morfologie poškozených i nepoškozených povrchů polymerních vzorků byla sledována na optickém mikroskopu či snímacím elektronovém mikroskopu (SEM). U referenčních vzorků PVC byla měřena jejich tepelná stabilita kontinuální potenciometrickou titrací uvolněného chlorovodíku, popř. obsah chloridů přítomných v testovaném materiálu.

Test umělého povětrnostního stárnutí byl prováděn v xenonové komoře. Testovací cykly byly nastaveny podle požadavků příslušné normy, nebo tak, aby simulovaly stárnutí polymerního materiálu v daném depozitáři. Byla sledována produkce plynných polutantů, jejich kritická koncentrace pro destrukci a autodestrukční působení na samotný plast. Informace o těchto jevech jsou vzhledem k uchovávání objemných fondů nepostradatelné pro strategické plánování podmínek uložení, ochranných obalů a jejich materiálů, kapacity vzduchotechniky nebo způsobu filtrování vzduchu. Citlivost plastů na světlo je obecně známá, proto jsou plasty obohacovány aditivy chránícími plast před poškozením světlem. Bylo analyzováno, po jak dlouhé době dojde k vyčerpání těchto ochranných příměsí a jaký dopad to bude mít pro fyzický stav plastu. Světlostálost barevných plastů byla měřena pomocí přístroje mikrofadeometr na základě změření barevné změny plochy reflexní spektrometrií. Znalost odolnosti materiálu vůči světlu je důležitá pro případ prezentace knihy na výstavách či v expozicích, studovnách. Na

základě průzkumu, analýz a měření bylo možné identifikovat rizika uchovávání těchto materiálů, příčiny poškození a vyvinout odpovídající postupy preventivní konzervace. Znalost uchovávaného materiálu umožňuje zefektivnit péči o rozsáhlé novodobé fondy i z ekonomického hlediska.

Přesah projektu – aktivity pracovní skupiny Plasty v rámci Komise konzervátorů-restaurátorů při AMG ČR

V rámci aktivit projektového týmu probíhaly i aktivity pracovní skupiny Plasty v rámci Komise konzervátorů-restaurátorů při AMG ČR. Pracovní skupina Plasty sdružuje od roku 2014 odborníky z muzeí, galerií, archivů, knihoven a vysokých škol z celé republiky a její snahou je sdílení informací a spolupráce v péči o novodobé syntetické materiály ve fondech, jejichž počet stále narůstá.

Výsledkem činnosti týmu NK ČR i VŠCHT Praha jsou rovněž monografie *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů I* a *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II*, které vydalo Metodické centrum konzervace (MCK) při Technickém muzeu v Brně. Monografie prezentují současnou problematiku syntetických materiálů ve sbírkách kulturních institucí, jejich fyzický stav a vybrané metody konzervace a záchrany těchto materiálů. Shrnují činnost a aktivity pracovní skupiny Plasty při Komisi konzervátorů-restaurátorů Asociace muzeí a galerií ČR za posledních několik let. Obsahují přednesené příspěvky na čtyřech konferencích s mezinárodní účastí pořádaných na VŠCHT Praha ve spolupráci s Odborem ochrany knihovnických fondů NK ČR a MCK s názvem „Péče o moderní materiály v muzeích, galeriích, knihovnách a archivech“. Pracovníci řady institucí prezentovali svou činnost ve výzkumu, péči a zásazích na sbírkových předmětech z plastů a představeny byly aktuální informace v této oblasti a následně proběhla diskuze o akutních potřebách či tématech. V publiku byli účastníci z České republiky, ale i ze Slovenska.

Historie výroby a využívání syntetických materiálů v knižní vazbě

Již první komerčně vyráběné plasty našly svoje využití v knižní vazbě. Mezi nejstarší nalezené exempláře se syntetickými prvky patří knihy s deskami z nitrátu celulózy z fondu 19. století Národní knihovny ČR. V knižní vazbě byl nitrát celulózy využíván především jako náhrada vzácných přírodních materiálů, které zdárně imitoval (perlet, želvovina). S rozvojem polymerní chemie byly postupně v knižní vazbě využity další plasty, a to především polyvinylchlorid v měkčené i neměkčené formě a polyuretan. Právě tyto dva druhy polymerů jsou na knižních deskách a doplňcích nejčastěji se vyskytujícími materiály. V menší míře se v případě knižních vazeb knih ve fondech NK ČR lze setkat s dalšími postupně vyráběnými plasty. Jedná se např. o acetát celulózy pro imitace a laminace, polyetylen a polypropylen nejčastěji ve formě tenkých laminací. Další druhy plastů, např. polystyren a jeho kopolymery, lze najít ve formě nejrůznějších příloh. Syntetické polymery v knižní vazbě se nejčastěji používají na pokryv desek, jako potahové materiály na desky a materiály obálek, jako mechanické prvky vazby, přílohy a ozdobné prvky. Mezi syntetické potahové materiály zařazujeme také papír nebo textil se syntetickým nánosem (textilní koženky, kaširovaný papír apod.) a samotné syntetické materiály bez nosiče, tzn. celoplastové desky a obálky. Plasty jsou využívány také jako dekorativní a funkční prvky na vazbách, přílohách a dětských leporelech. V průběhu 20. století se plastické hmoty používaly v hojné míře na tzv. průmyslové vazby. Průmyslovou vazbou je nazývána vazba každé publikace vydané v celkovém nákladu vyšším než 1 000 výtisků.

Nitrát celulózy (CN) byl náhodně objeven v roce 1845 švýcarsko-německým chemikem K. F. Schönbeinem, který záhy vyvinul kontrolovaný způsob nitrace celulózy. Je vyráběn esterifikací celulózy kyselinou dusičnou za přítomnosti kyseliny sírové jako katalyzátoru. Dle počtu hydroxylových skupin nahrazených nitrátovou skupinou je možné dosáhnout různého stupně esterifikace. Pokud nahradíme všechny tři OH skupiny na každé glukopyranózové opakující se jednotce, dojde k vytvoření výbušného trinitrátu celulózy – střelné bavlny¹. Dinitrát celulózy obsahuje 11 až 13 % dusíku – používal se pro výrobu nejrůznějších výrobků, kinematografických filmů, laků a lepidel. [Brydson, 1999; Shashoua, 2008]

¹ V bývalém Československu byla zahájena výroba nitrátu celulózy pro vojenské účely v roce 1923 a od roku 1950 se vyrábí tzv. energetická nitrocelulóza v Synthesii Pardubice. Nitrát celulózy k jiným účelům v Československu vyráběn nebyl.



Obr. 1 Ukázka knižních desek z nitrátu celulózy

Nitrát celulózy se začal používat pro výrobu výbušnin (střelná bavlna) a kolodia, což je roztok CN ve směsi etanolu a éteru používaný pro výrobu mokřých fotografických desek. První komerčně využitelný termoplast na bázi nitrátu celulózy zvaný Parkesin syntetizoval v roce 1855 Alexander Parkes a získal za tento materiál roku 1865 bronzovou medaili na výstavě v Londýně. Parkesin ovšem nebyl komerčně úspěšný. V roce 1865 americký tiskař John Wesley Hyatt nahradil slonovinu nitrátem celulózy při výrobě kulečnickových koulí. O pět let později se svým bratrem podali americký patent na materiál z nitrátu celulózy a kafru (přírodní látka získávaná původně z dřeva stromu *Cinnamomum camphora* v Asii a na Floridě). Jednalo se o pevnou a ohebnou hmotu zvanou celuloid, která se stala v poslední čtvrtině 19. století úspěšným komerčním produktem. [Brydson, 1999]

Celuloid se z počátku používal na výrobu fotografických a filmových podložek, hřebenů, panenek, k napodobování drahých a vzácných přírodních materiálů a mnoha dalších předmětů každodenního použití. Příležitostně se používal na výrobu obalů alb a modlitebních knih, také jako průhledná laminace. Celuloid byl elegantní krycí materiál používaný nejčastěji pro zvláště významné příležitosti, pro které byl nezbytný příjemný vzhled a dojem. Na základě testů byl tento materiál během osmdesátých let 19. století aplikován také při výrobě knih, zejména pro dekorativní obaly. Kvůli vysokým nárokům na manipulaci, souvisejícím především s vysokou hořlavostí, zůstal celuloid v případě knižních obálek relativně vzácným materiálem. [Lorenz, 2015]

Polyvinylchlorid (PVC) byl poprvé syntetizován v roce 1835 francouzským chemikem H. V. Regnaultem a v roce 1872 německým chemikem E. Baumannem [Reif-Acherman, 2012]. Nicméně pro průmyslové využití bylo potřeba dalších 60 let výzkumu. Výroba byla spuštěna na konci třicátých let 20. století v Německu a USA a významným zpracovatelem v Československu byl v té době podnik Fatra Napajedla. V České republice vyrábí Spolana Neratovice PVC v práškové formě od roku 1975 a v granulované podobě od roku 1977 pod obchodním označením Neralit.

První knižní sériově zpracovanou vazbou do desek z **měkčené průhledné fólie PVC** byla kniha Státního zemědělského nakladatelství *Naše kuchařka*, zhotovená roku 1957 v n. p. Knihařské závody, Praha. Měkčený i neměkčený (tvrdý) typ PVC byl pokládán za vhodný materiál pro vazbu knih, protože



Obr. 2 Ukázka PVC knižních desek různého dezénu a barev



Obr. 3 Ukázka knižní desky z polyuretanu

se mohl vyrábět v nekonečném pásu a v požadované barevnosti. Pro vazbu se využíval jak měkkčený PVC (Fatrafan, Plastik, Metaliseplastik, Plastilak), tak tvrdý PVC (Vinidur, Novodur, Fatroid, Igelit H). Technologický postup při výrobě knižní vazby s použitím měkkčené průhledné fólie z PVC se v několika bodech lišil od postupu výroby plátěných a poloplátěných vazeb. Použitím fólie se zkreslily barevné tóny mírně nažloutlým filtrem PVC. Ke zpracování se nejlépe hodil plně klížený ofsetový papír 100–110 g/m², případně papír hlubotiskový stejné gramáže. Papír o vyšší gramáži se špatně zakládal na záložkách, které se pak rýsovaly na příděšti. Naopak, papírem s nižší plošnou gramáží během svařování za tepla prošlo disperzní lepidlo skrz a tvořilo na lici skvrny. K výrobě desek bylo nutno používat lepenku se zcela hladkým povrchem, protože nerovnosti by byly na hladkém povrchu viditelné.

První typy **polyuretanů (PUR)** byly objeveny a syntetizovány ve třicátých letech 20. století vědci IG Farbenindustrie AG pod vedením Otto Bayera (patent vydán v roce 1937). Do roku 1940 byla pozornost zaměřena pouze na lineární typy polyuretanů. Vzápětí byly možnosti použití rozšířeny o rozvětvené a zesíťované typy. Vytvořeny tak mohly být polyuretany ve formě vláken, filmů, elastomerů a pěn. Základem pro vznik všech polyuretanů je reakce isokyanátu s koncovými hydroxylovými skupinami polyesteru nebo polyéteru, od kterých se odvíjí dva základní typy polyuretanů. Obecně jsou esterové polyuretany méně odolné k hydrolýze (působení vlhkosti), ale odolnější vůči fotooxidaci (působení světla a kyslíku). [Sá, 2017; Oosten, 2011]

První termoplastické polyuretanové elastomery (TPU) byly uvedeny na trh v roce 1942 pod komerčními názvy Igamid U a Perlion U ve snaze nahradit přírodní kaučuk. První TPU vykazovaly zpočátku špatné mechanické vlastnosti, ale postupem času se staly vyhledávanými materiály pro svou vysokou otěruvzdornost, pevnost, elasticitu a odolnost vůči působení kyslíku. Patent pro výrobu polyuretanových pěn byl vydán v roce 1942 (K. Zaunbrecher, H. Barth), ale trvalo více než deset let, než došlo k průmyslové výrobě. [Sá, 2017]

Aplikační možnosti polyuretanů jsou velice široké. Zatímco měkké a tvrdé pěny jsou používány především v nábytkářském a automobilovém průmyslu, polyuretanové povlaky jsou využívány především v textilním průmyslu pro výrobu umělé kůže. Materiál vhodný pro výrobu umělé kůže byl na trh uveden v roce 1962 pod komerčním názvem Desmopan. [Sá, 2017]

Od poloviny 20. století se plasty využívaly také při výrobě **syntetických usní** neboli koženek. Tyto syntetické materiály mají na rozdíl od přírodních řadu výhod, například vyšší odolnost vůči nepříznivým klimatickým podmínkám, nenáročná ošetřování, vysokou míru voděodolnosti a velmi vysokou životnost. Mezi jejich nedostatky patří především menší odolnost vůči teplotě (působením vyšších teplot se stává syntetická useň tvárnou, naopak v mrazech křehne a láme se). V ČSSR byla první koženka vyrobena v roce 1951 tehdejším podnikem AZNP (dnešní Škoda a. s.). Podle konstrukce a vlastností se rozdělují syntetické usně na plastiky, koženky a poromery. Plastiky jsou plastové plošné měkčené nebo lehčené materiály vyráběné lisováním nebo válcováním z měkčeného polyvinylchloridu bez podkladu. Plastiky se zpravidla povrchově upravují dezénováním pro zlepšení vzhledových vlastností. Koženky jsou plastové plošné materiály s kompaktní polyvinylchloridovou nebo polyuretanovou vrstvou vyráběné na podkladu. Jako podklad se používají polyamidové a polyesterové úplety, bavlněné tkaniny typu ryps a molino, netkané textilie (pro zimní obuv) nebo papír (při výrobě kufrů). Poromery jsou porézní plošné polymerní materiály, které se skládají z několika vrstev a vzhledem i charakterem jsou podobné usním. K nejfrekventovanějším plastům aplikovaným v této oblasti patří především polyvinylchlorid a polyuretan.

Z historického hlediska byla prvním výrobcem plastů v Československu společnost Fatra, založená v roce 1935 koncernem Bat'a. Prvními výrobky Fatry se staly masky, ochranné oděvy, pryžové hračky a technická pryž. V roce 1940 začala společnost zpracovávat plastické hmoty především z polyvinylchloridu. Dalším podnikem, který se v polovině 20. století zabýval sériovou výrobou plastů, je společnost Technoplast Chropyně. Od roku 2008 je výroba tradičních českých koženek součástí společnosti Svitap J. H. J. spol. s r. o., která je jejím vlastníkem dodnes.

V současné době jsou produkovány výrobky s různými úpravami, jako je nehořlavost, vodivost, UV stabilita a zdravotní nezávadnost. Syntetické usně jsou vyráběny ve velké nabídce dezénů a tisků. Barevné odstíny lze tónovat podle barevnice Pantone, RAL nebo podle dodaného vzorku.

Ze současných materiálů se setkáváme ve fondu s vazebními hřebeny a spirálami, deskami z fólií i pevných plastů (například polymethylmetakrylát – plexisklo). Papírové obálky brožovaných knih jsou často laminované syntetickými fóliemi.

Typologie knižní vazby se syntetickými
prvky ve fondech Národní knihovny ČR

V roce 2019 v rámci projektu Syntetické materiály v knihovních fondech proběhl průzkum fondu Národní knihovny ČR, který byl zaměřen na zmapování typů knižních vazeb obsahujících syntetické materiály (plasty, koženky, laminační fólie) a identifikaci případných poškození daných exemplářů. V průběhu průzkumu bylo nalezeno několik typů knižních vazeb obsahujících prvky ze syntetických materiálů. Jedná se o tuhé vazby, převážně typu V9a a V8a. Tyto typy tuhých vazeb rozlišujeme podle knižních desek, podle jejich zpracování a použitého materiálu. Zhotovení knižního bloku je shodné pro všechny druhy tuhých vazeb. Normou doporučený rozsah knižní složky by neměl být větší než 32 stran. Knižní archy u natíraného papíru o plošné hmotnosti 140 g/m² je nutno vyřazovat do osmistránkových složek. Pevnost vazby lepeného knižního bloku s frézovaným hřbetem se testuje tzv. Pull-testem v tahu (0,6 kN/m) a Flex-testem v ohybu (800 ohybů/min.).

Knižní vazba typu V9 má desky z plastu ztužené neměkčenou PVC fólií nebo lepenkou. Povolena varianta je V9a, což je tuhá vazba s neztuženými deskami z plastu, pouze měkčené PVC fólie.

Dalším velmi rozšířeným typem knižní vazby je V8, konkrétně varianty V8a, V8b a V8c. Jedná se o vazby s deskami potaženými laminovaným papírem (varianta V8a), lakovaným, běžně potištěným, speciálním potahovým papírem nebo papírem se syntetickým nátěrem (varianta V8b), nebo usní, případně imitací usně (varianta V8c). Laminování je pokrytí povrchu tiskoviny plastovou fólií. Takto upravený povrch má vysokou mechanickou odolnost a stoprocentně odolává vlhkosti. Fólie, která se používá k laminování, může mít různou tloušťku a může být lesklá nebo matná. Rozlišuje se laminování za tepla a za studena. Laminování za tepla probíhá při teplotách okolo 110 °C (tato teplota je nejčastěji používána, technologie funguje zhruba od 90 do 125 °C). Laminaci za studena lze rozdělit na suchou a mokrou. Při suché laminaci se používá samolepicí fólie, která se na potištěný papír lepí tlakem pracovního válce laminátoru. Mokrá laminace je používána zejména ve větších tiskařských provozech. V tomto případě fólie není samolepicí a mezi ni a papír je ještě před tlakovým válcem nanášena vrstva disperzního lepidla. Při tomto procesu papír někdy vlhne a po laminování má tendenci se kroutit. Laminovat za studena je možné papír od gramáže 115 g/m².

U varianty V8c lze do kategorie knih se syntetickými prvky zařadit ty, které jsou opatřeny deskami potaženými imitací přírodní usně. Z hlediska terminologie se lze setkat s označením jako plastická kůže, koženka nebo syntetické usně. Těmito rozličnými pojmy se označuje totožný syntetický potahový materiál – papírový nebo plátěný podklad s nanesenou vrstvou polyuretanového (PUR) nebo polyvinylchloridového (PVC) nátěru. Počátek používání syntetických materiálů (nejdříve v čalounictví a v galanterním průmyslu) je úzce spojen se snahou najít ekonomicky přijatelný ekvivalent pro přírodní useň, proto je jeho povrch upraven tak, aby se vzhledově co nejvíc podobal povrchu pravé usně. Od této podoby jsou odvozeny také názvy plastická kůže, koženka a syntetická useň. Syntetické materiály, které jsou využívány v knihařství jako potahový materiál pro knižní desky, se často vyskytují s jiným dezénem než přírodní useň. S ohledem na danou skutečnost je použití výše uvedených pojmů pro označení tohoto syntetického potahového materiálu podnětem k další diskuzi.

Charakteristika nitrátu celulózy použitého v knižní vazbě

Na základě průzkumu fondu NK ČR patří mezi syntetické materiály v knižní vazbě také nitrát celulózy (CN) zobrazený na Obr. 4.

Nitrát celulózy je křehký, tvrdý a bezbarvý polymer. Pro barvení byly využívány pigmenty. Po přidání změkčovadla lze z CN vyrobit ohebný materiál ve formě tenkého filmu či fólie. Filmy připravené z laků na bázi CN jsou pružné. Mezi první používaná změkčovadla při výrobě patřily oleje (např. ricinový) a přírodní nízkomolekulární látky, které dodávaly materiálu flexibilitu, měkkost, snižovaly teplotu skelného přechodu a viskozitu zpracovávané hmoty. Nejčastěji používaným změkčovadlem pro CN byl kafr, přírodní látka s pronikavým zápachem. [Shashoua, 2008; Madden, 2017] Materiál, který vznikne smísením nitrátu celulózy, kafru, etanolu² a případně s pigmenty a plnivem, se nazývá celuloid. Kvůli vysokým nárokům na manipulaci, souvisejícím především s vysokou hořlavostí, zůstal celuloid relativně vzácným materiálem pro obálky knih.

² Při procesu výroby, který probíhá za tepla, se etanol odpaří.



Obr. 4 Knižní desky z nitrátu celulózy



Obr. 5 Knižní desky z polyvinylchloridu různých barev

Charakteristika polyvinylchloridu použitého v knižní vazbě

Nejčastějším syntetickým polymerním materiálem ve fondech NK ČR na knižních deskách nebo obálkách v široké škále barev (Obr. 5) je polyvinylchlorid (PVC), který patří mezi termoplasty. PVC je pevný, tvrdý polymer a vyrábí se polymerací vinylchloridu. Obecně rozlišujeme dva základní druhy PVC, s obsahem a bez obsahu změkčovadel. Neměkčený PVC obsahuje pouze stabilizátory, maziva, plniva, modifikátory apod. K PVC lze přidávat změkčovadla (obvykle estery organických kyselin) a dosáhnout tak různé úrovně tuhosti a pružnosti. Chemicky odolává neoxidujícím kyselinám a zásadám. Samotný PVC je samozhášivý odolný vůči nenasyceným uhlovodíkům a alkoholům³. V případě měkčených typů PVC je odolnost vůči chemikáliím nižší, jelikož je usnadněn jejich průnik do struktury polymeru, a navíc mohou některá rozpouštědla vyextrahovat změkčovadla. Obecně se vzrůstajícím obsahem změkčovadel a zvyšující se teplotou odolnost PVC klesá. [Ducháček, 2008; Shashoua, 2008; Štěpek, 1989] PVC se používá jako obalový materiál pro knižní desky. Lze ho nanášet jako povlak na papír nebo textil.



Obr. 6 Obal z koženky se zipem (desky plní zároveň funkci pouzdra)

Charakteristika polyuretanů použitých v knižní vazbě

Polyuretany (PUR) tvoří rozsáhlou skupinu polymerů různých vlastností. Na základě různého složení a konstituce mohou být ve formě termoplastů, reaktoplastů a elastomerů. Podle složení a konstituce lze určit odolnost jednotlivých typů polyuretanů (viz kapitola Historie výroby a využívání syntetických materiálů v knižní vazbě).

Polyuretanové koženky (Obr. 6) představovaly praktickou kombinaci vlastností jako houževnatost, chemickou odolnost, odolnost proti otěru, trvanlivost a univerzální použití. PUR povrchy zlepšovaly vzhled produktů a pro-

³ PVC velice dobře odolává také neoxidujícím kyselinám a zásadám a je špatně hořlavé, čímž je vhodným materiálem např. pro výrobu vybavení laboratoří.

dlužovaly jejich životnost díky nízké senzitivě k vlhkému prostředí. PUR jsou velmi odolné proti abrazi, mají silnou adhezi, rázovou pevnost, malou tepelnou roztažnost a jsou použitelné do 120 °C. Byly používány jako vrchní vrstva na textil – umělá kůže/koženka nebo jako potahový materiál pro knižní desky nanášený na papírový nebo textilní podklad.

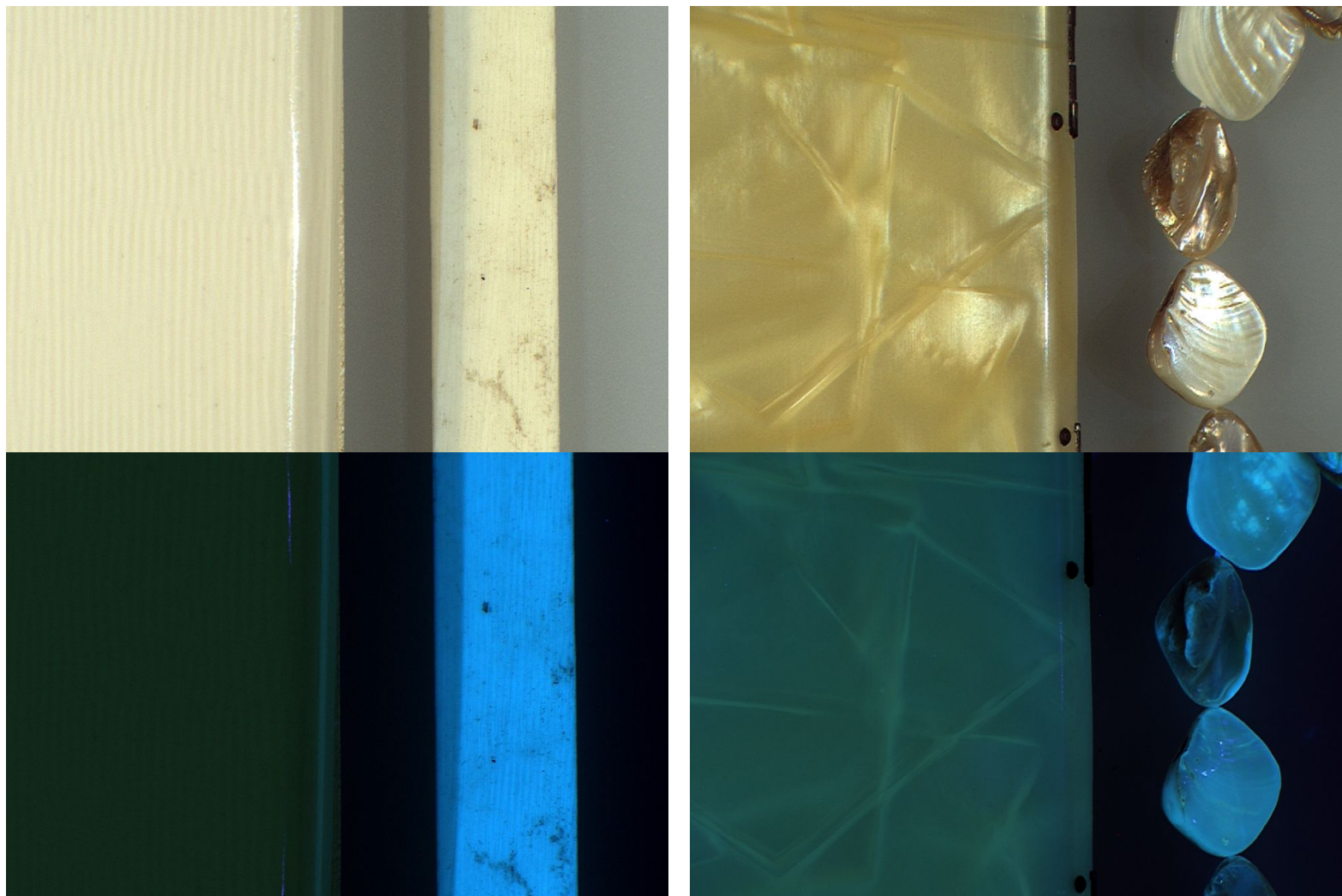
Ukázky dezénů, aplikací
a náhražek přírodních
materiálů

Plasty používané při výrobě knih jsou zpracovávány do rozmanitých vlastností týkajících se barevnosti, dezénu na povrchu, ohebnosti a tvrdosti.

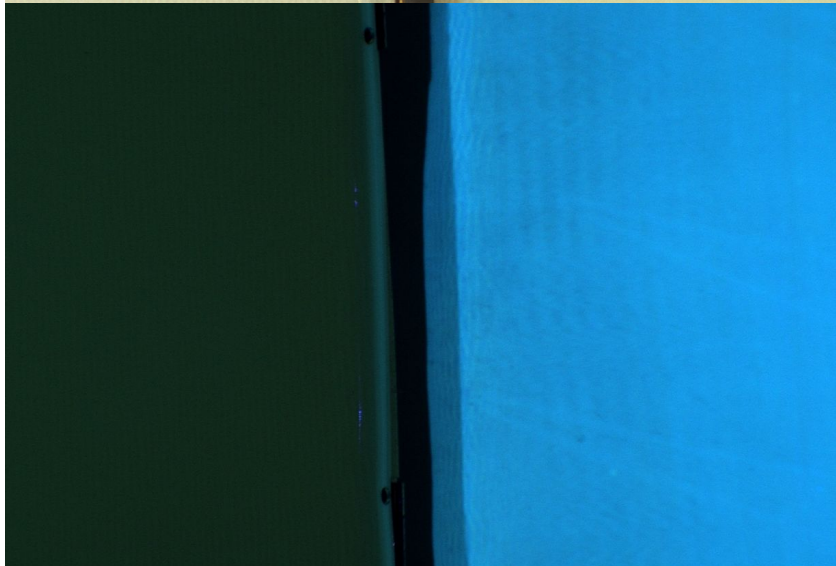
U knih z 19. století se lze často setkat s napodobeninami kosti, slonoviny, perleti, želvoviny a jiných přírodnin. Přidáváním pigmentů, barviv, aditiv při zpracování plastů a s možností tvarování a formování vznikaly vizuálně poutavé materiály, které bylo možné aplikovat na knižní vazbu.

Právě v 19. století, kdy se zároveň s plasty používaly na hodnotnější knihy i přírodniny, je leckdy obtížné rozeznat plast od přírodního materiálu. V rámci mikroskopického průzkumu jsou hledány typické znaky pro přírodniny, jako póry, vláknité či vrstevnaté struktury, dentinové kanálky či Schregerovy linie. Typická je rozdílná luminiscence v UV oblasti u syntetických a přírodních materiálů, proto je metoda pozorování v UV světle základním krokem k odlišení plastových náhražek přírodních materiálů (Obr. 7–9). Přírodní materiály září v UV světle spíše do studených až modrých odstínů, zatímco plasty mají obvykle luminiscenci do zelena či žluta. Některá plniva, a především pigmenty přidávané do plastů, mohou přirozenou luminiscenci rušit a měnit odstín také do modra. Takové materiály obvykle v UV záření intenzivně září, a pokud je podezřelý vzorek porovnán s přírodním materiálem, je jasné viditelné, že nejde o přírodninu.

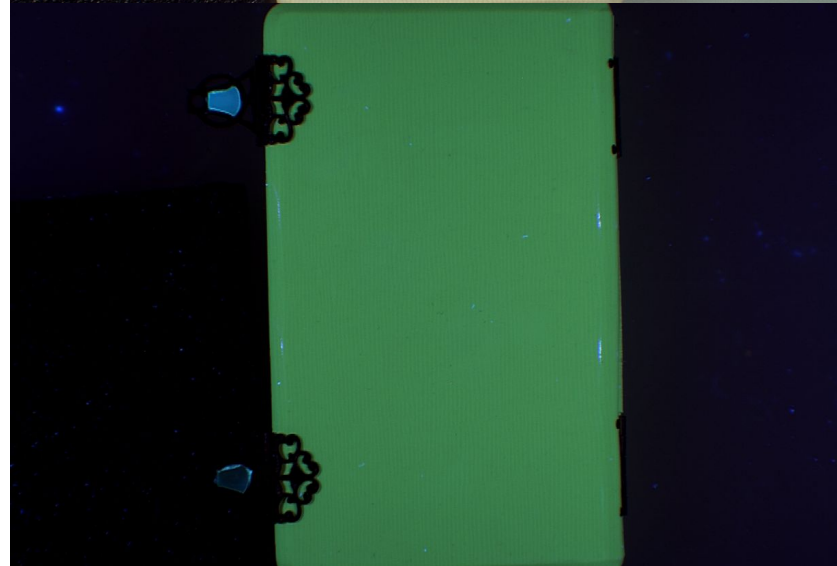
Postupně s využíváním PVC a PUR potahových materiálů jsou vedle nápodob povrchu textilií či usně uplatňovány také dekorativní dezény, které již z jiných nebo přírodních materiálů odvozené nejsou. V současné době se tak setkáváme s širokým spektrem reliéfů i barevných provedení (Obr. 10).



Obr. 7 Knižní desky z CN v porovnání s kostí (vlevo) a pravou perletí (vpravo)
(při dopadajícím osvětlení a níže v UV 365 nm)



Obr. 8 Knižní desky z CN v porovnání se slonovinou
(při dopadajícím osvětlení a UV 365 nm)



Obr. 9 Knižní desky z CN s prvky z pravé perleti
(při dopadajícím osvětlení a UV 365 nm)



Obr. 10 Ukázka dezénů nalezených v rámci průzkumu fondu v NK ČR

Metody průzkumu plastových knižních vazeb



Obr. 11 Důkaz nitrátu celulózy pomocí kapkových zkoušek

Identifikace syntetických materiálů na knižních vazbách knihovního fondu NK ČR se provádí pouze pomocí nedestruktivních analýz, a to buď pomocí neinstrumentálních metod (vizuální, hmatové a čichové hodnocení), nebo metod instrumentálních (spektroskopické metody).

Barvicí látky a různá plniva mohou měnit vzhled polymeru, proto je vjemové hodnocení jen vodítkem pro určení typu syntetického polymeru. Ve fondech můžeme najít polyvinylchlorid v široké paletě barev, nebo také jako průhledné fólie. Pokud se při průzkumu objeví kniha s deskou, která vykazuje perleťový efekt, je bílé nebo čistě černé barvy, případně imituje želvovinu, pravděpodobně se jedná o nitrát celulózy. Potahy na vazbách, které imitují usně, jsou nejčastěji z polyvinylchloridu nebo polyuretanu. Přírodní a umělou useň lze identifikovat především podle rubové strany, kdy umělá useň je na textilním nebo papírovém nosiči. Spodní vrstvu lze dobře vidět v okrajích na rozích knižních desek, případně v místech defektu.

Odér plastů může také pomoci při identifikaci. Pokud je povrch třený čistým bavlněným hadříkem, může teplo vytvořené třením zvyšovat koncentraci těkavých látek uvolňujících se z polymeru. U degradovaných plastů zahřívání není potřeba, protože těkavé látky se snadněji a ve větším množství z daného materiálu uvolňují. Vůně sladká, nebo vůně nového automobilu naznačuje přítomnost polyvinylchloridu měkčeného ftaláty. Typickým odérem pro nitrát celulózy je vůně kafru. Pro acetát celulózy je typický odér po octu. Štiplavý odér a vůně jablka je znakem pro polyuretany. [Shashoua, 2008; Plastics materials, 2020] V rozlišení typů plastů pomáhá také hmat. Voskový, jakoby mastný povrch je obecně přisuzován nepolárním typům plastů, například polyetylen (PE), polypropylen (PP), teflonu, silikonu. Pružný povrch s vratnou deformací označujeme jako kaučukovitý. Mezi plasty s kaučukovým povrchem patří právě kaučuk či syntetické gumy, pryže.

V případě CN jsou vhodnými testy i mikroinvazivní kapkové zkoušky jako difenylaminová zkouška nebo Molisch test (Obr. 11). Při jejich provedení není nutné odebrat vzorek z dané knižní vazby, stačí pouze otření hrany desky knihy o matné podložní sklíčko. V případě difenylaminové zkoušky se pomocí kapátka na sklíčko přidá činidlo, které je připraveno smísením 0,9 ml koncentrované kyseliny sírové, 1 ml destilované vody a 0,05 g difenylaminu. Přítomnost CN se projeví vznikem tmavě modrého zbarvení kapky.

U Molisch testu se po otření desek přidá na sklíčko kapka 2% (hm./obj.) roztoku I-naftolu v etanolu. Po odpaření etanolu se umístí kapka koncentrované kyseliny sírové. Následně žlutá až zelená barva indikuje přítomnost nitrátu celulózy.

Pro přesnější identifikaci polymerních materiálů bez nutnosti odběru vzorků je možné použít instrumentální metody. Různé techniky poskytují informace o tom, které polymery a jaké přísady jsou přítomny, a také o jejich fyzickém stavu, tedy míře degradace. Mezi nejrozšířenější nedestruktivní techniky v NK ČR pro identifikaci polymerů, ale také obsažených přísad, patří infračervená spektroskopie ve střední (MIR) nebo blízké (NIR) infračervené oblasti. Dále je využívána Ramanova spektroskopie a spektroskopie ve viditelném a ultrafialovém světle (UV-Vis).

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie představuje v současné době již standardní analytickou metodu pro charakterizaci a identifikaci velkého množství materiálů. Infračervené spektrum, které je stěžejním výstupem infračervené spektroskopie, představuje informaci, která je přímo spojena se složením a strukturou určitého materiálu. Infračervená spektroskopie je jednou z nejvíce používaných technik pro identifikaci a studium polymerních materiálů.

Vzhledem k velkému množství interakcí molekul s IČ zářením, se IČ oblast⁴ dělí na tři části:

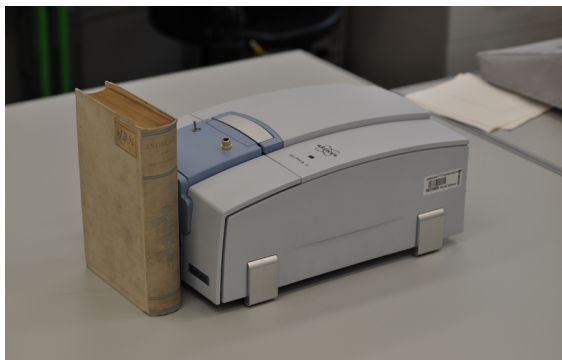
- Blízká infračervená oblast⁵ (NIR – near infrared range)
- Střední infračervená oblast⁶ (MIR – medium infrared range)
- Vzdálená infračervená oblast⁷ (FIR – far infrared range)

4 Infračervené oblasti odpovídá záření o vlnových délkách $\lambda = 0,8\text{--}1000\ \mu\text{m}$. Tento rozsah odpovídá vlnočtu $\tilde{\nu} = 12500\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$. Pro vztah vlnové délky a vlnočtu platí jednoduchý vztah $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, přičemž vlnočty je z praktických důvodů v IČ spektroskopii mnohem více užívanější pro popis spekter než vlnová délka.

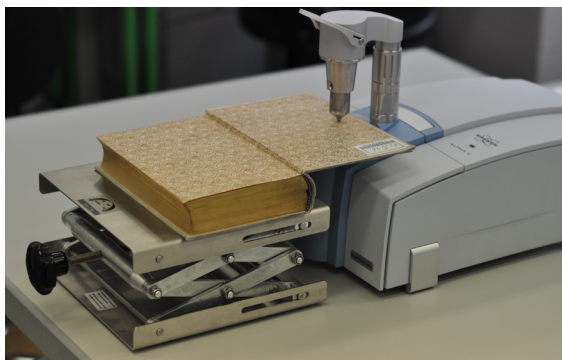
5 Oblast s vlnočty $12500\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$

6 Oblast s vlnočty $4000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$

7 Oblast s vlnočty $400\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$



Obr.12 Infračervený spektrometr Alpha II. s Fourierovou transformací (FTIR), Reflexní modul



Obr.13 Infračervený spektrometr Alpha II. s Fourierovou transformací (FTIR) s měřicí technikou ATR

FIR oblast má nejnižší energii⁸ a má význam především pro teoretickou chemii a molekulovou fyziku.

Na rozdíl od FIR vykazuje záření v NIR oblasti nejvyšší energii. Při interakci tohoto záření s molekulami dochází k excitaci do vyšších vibračních stavů. Takové přechody se označují jako overtóny. Přesto, že jsou overtóny obtížně interpretovatelné a různé se překrývají, má NIR spektroskopie velký význam především v oblasti kvantitativní analýzy pro aplikovanou chemii. Nejdůležitější oblast pro analytické aplikace představuje MIR. V této oblasti totiž probíhá většina tzv. fundamentálních vibrací, které mají široké využití v analytických aplikacích určených k charakterizaci a identifikaci zejména organických látek. Pro identifikaci a charakterizaci polymerů se MIR spektroskopie stala jednou z nejpoužívanějších technik.

Spektroskopie ve střední infračervené oblasti

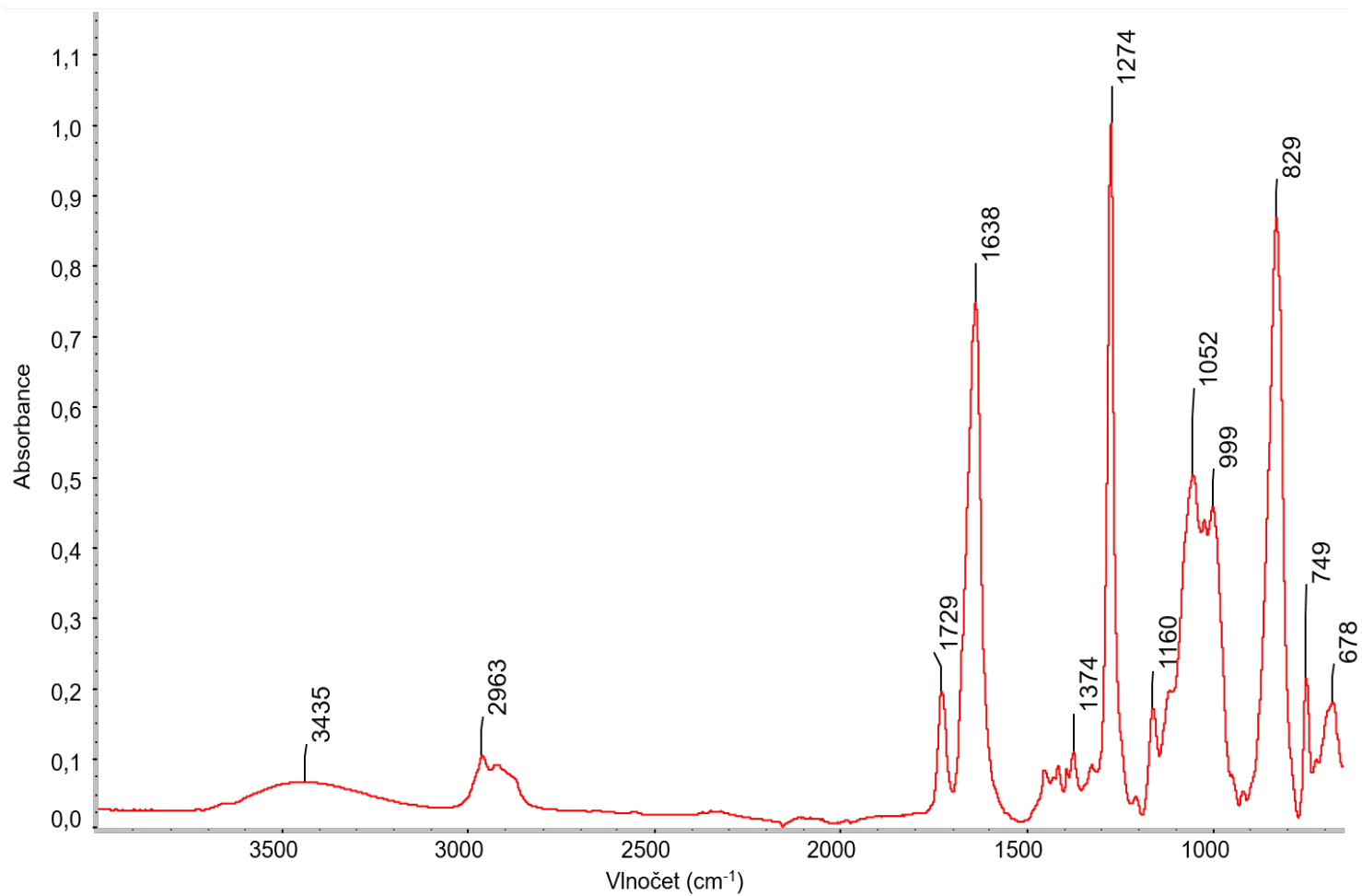
Pro měření ve střední infračervené spektroskopii je NK ČR vybavena infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací (FTIR) značky Bruker Alpha II. Jedná se o kompaktní, snadno přenositelný FTIR spektrometr vybavený několika moduly pro transmisní a reflexní módy měření. Pro měření pevných látek v transmisním módu je potřeba buď vytvořit tabletu ze směsi materiálu, který neabsorbuje IČ záření (např. vysušený bromid draselný), s jemným práškem měřeného materiálu, nebo použít tenkou fólii propustnou pro IČ záření umístěnou ve speciálním držáku. Transmisní mód tedy představuje obecně invazivní a destruktivní techniku, a proto není pro identifikaci složení knižních desek používán. Pro identifikaci knižních desek je používáno měření v reflexním módu. Pro tyto účely je spektrometr vybaven modulem pro vnější reflexi a modulem pro vnitřní reflexi v režimu zeslabeného úplného vnitřního odrazu (ATR).

Měření v režimu vnější reflexe je prováděno přiblížením knihy k měřicí štěrbině, kterou vystupuje infračervený paprsek a dopadá na studovaný povrch (Obr. 12). Velikost štěrbiny je měnitelná podle velikosti měřené

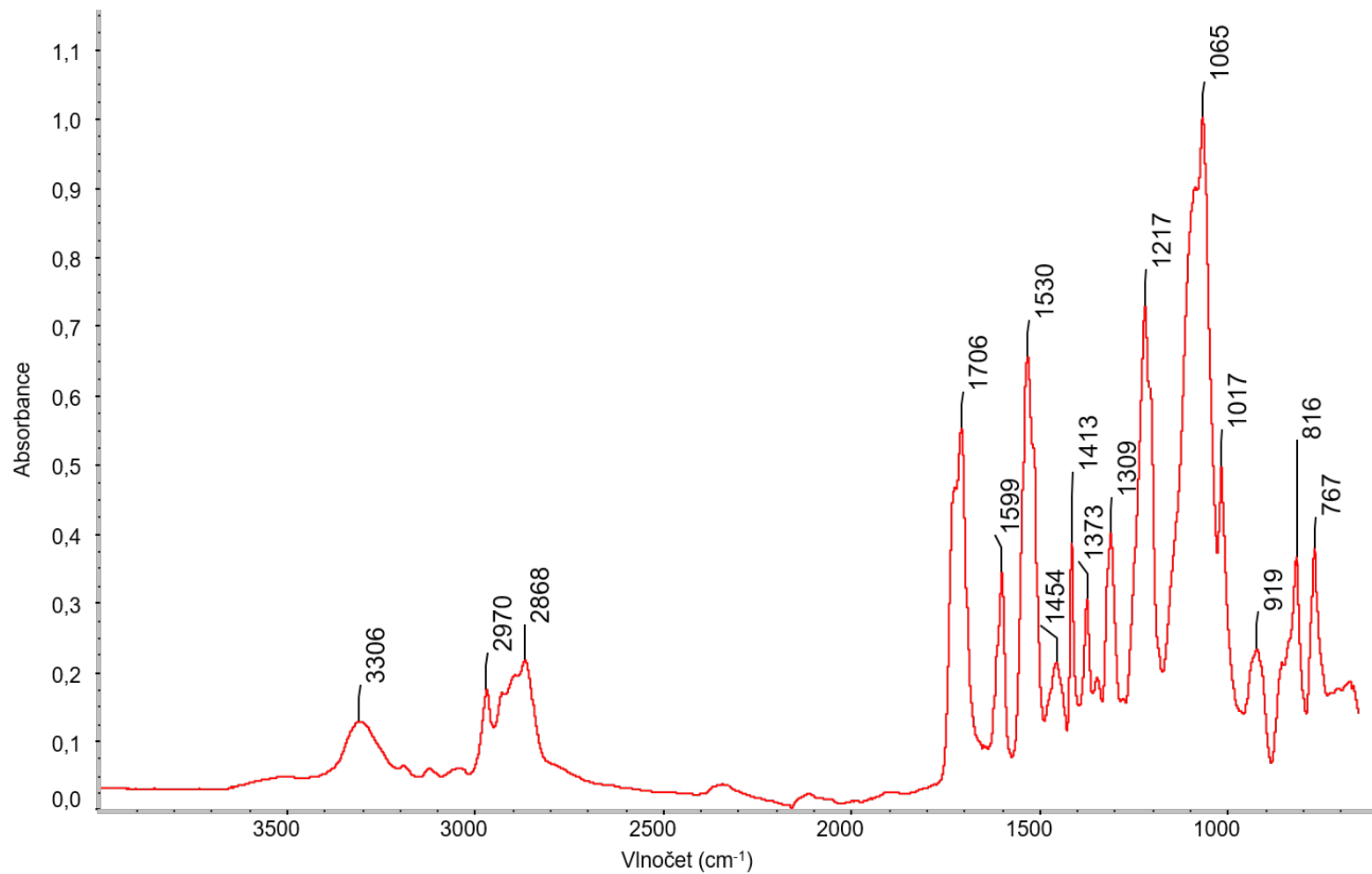
⁸ Energie postačuje jen na změny rotační energie molekuly, případně na excitaci slabých mezimolekulových interakcí.

plochy. Podle charakteristiky povrchu a materiálu může docházet k zrcadlové (spekulární) nebo difúzní reflexi. U používaného měřicího zařízení je difúzní složka signálu omezena ve prospěch zrcadlové. Proto měření reliéfních povrchů může představovat určitý problém. Dalším omezením je vznik různých fyzikálních jevů vznikajících na rozhraní materiálů po interakci s IČ zářením, které se projeví deformovanými pásy ve spektru. Ve většině případů lze tyto „nedokonalosti“ ve spektrech poměrně úspěšně korigovat nástroji pro úpravu spekter. Po úspěšném provedení korekce lze naměřené spektrum porovnat s nahranými knihovny spekter.

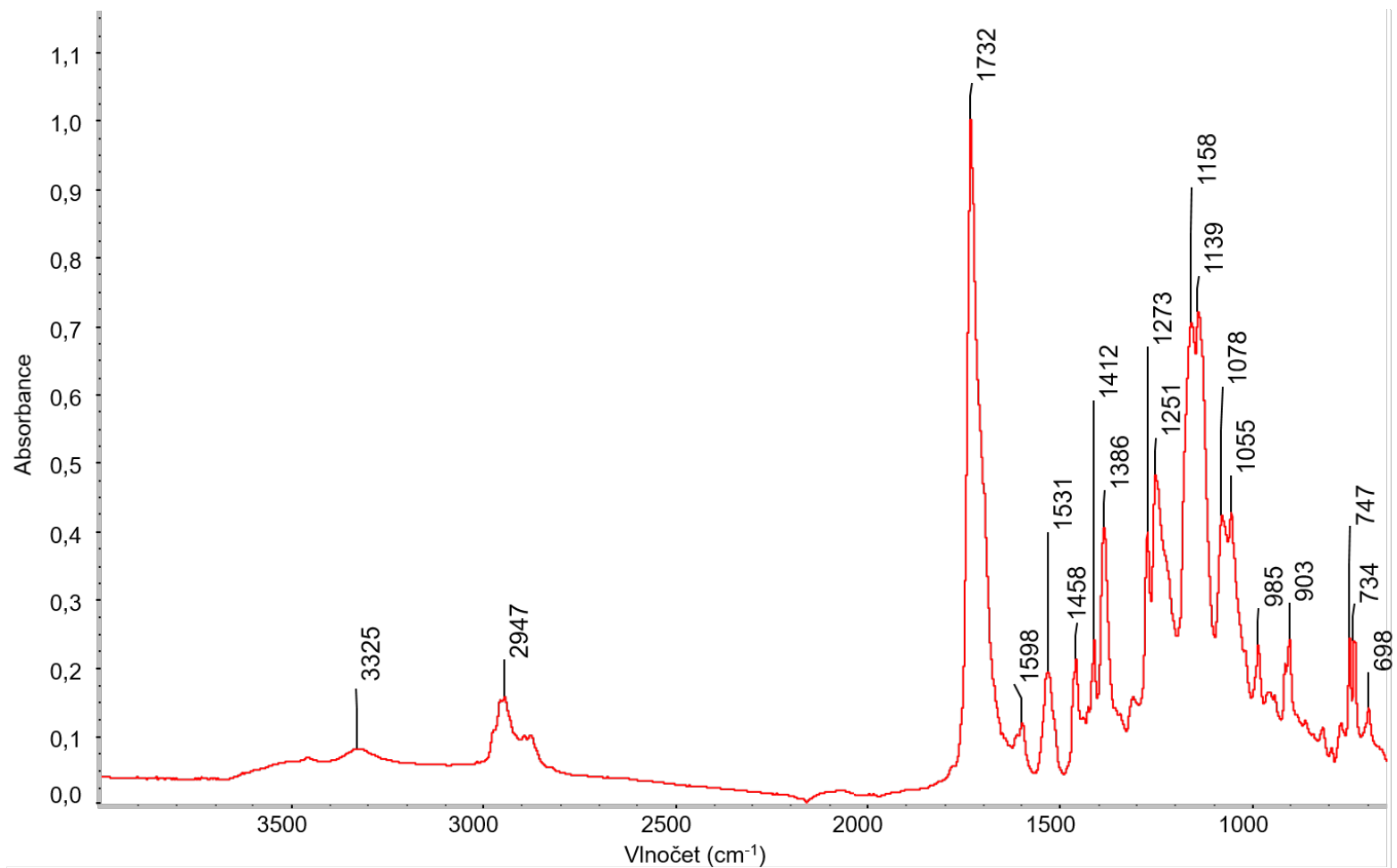
V případě vnitřní reflexe, konkrétně při měření technikou ATR je používán vhodný krystal z materiálu propustného pro IČ záření, na který je těsně přitlačen měřený materiál. Dobrý kontakt materiálu s krystalem je pro získání kvalitních spekter naprosto zásadní. Dosažení dobrého kontaktu je zajištěno přítlačným ramenem (Obr. 13). Jelikož je přítlak bodový, je u některých choulostivých vazeb vhodné tlak rozprostřít do větší plochy. Pro výrobu krystalu lze použít několik materiálů. V NK ČR je k dispozici univerzální diamantový krystal, který je velice odolný a podle povahy vzorku lze analyzovat povrch do hloubky přibližně 4 μm . K dispozici je také výměnná destička s krystalem vyrobeným z čistého germania, které díky vyššímu indexu lomu získává signál pouze z hloubky přibližně 0,5 μm . To je velmi výhodné pro identifikaci velice tenkých laminací, kdy naměřené spektrum není zatíženo pásy podkladového materiálu (v případě knih většinou celulózy). Spektra naměřená technikou ATR není nutné pro identifikaci ve většině případů nijak upravovat a je možné prohledávat knihovny spekter. Infračervená spektra plastů nejčastěji se vyskytujících v knižních vazbách jsou ukázána na Obr. 14–20.



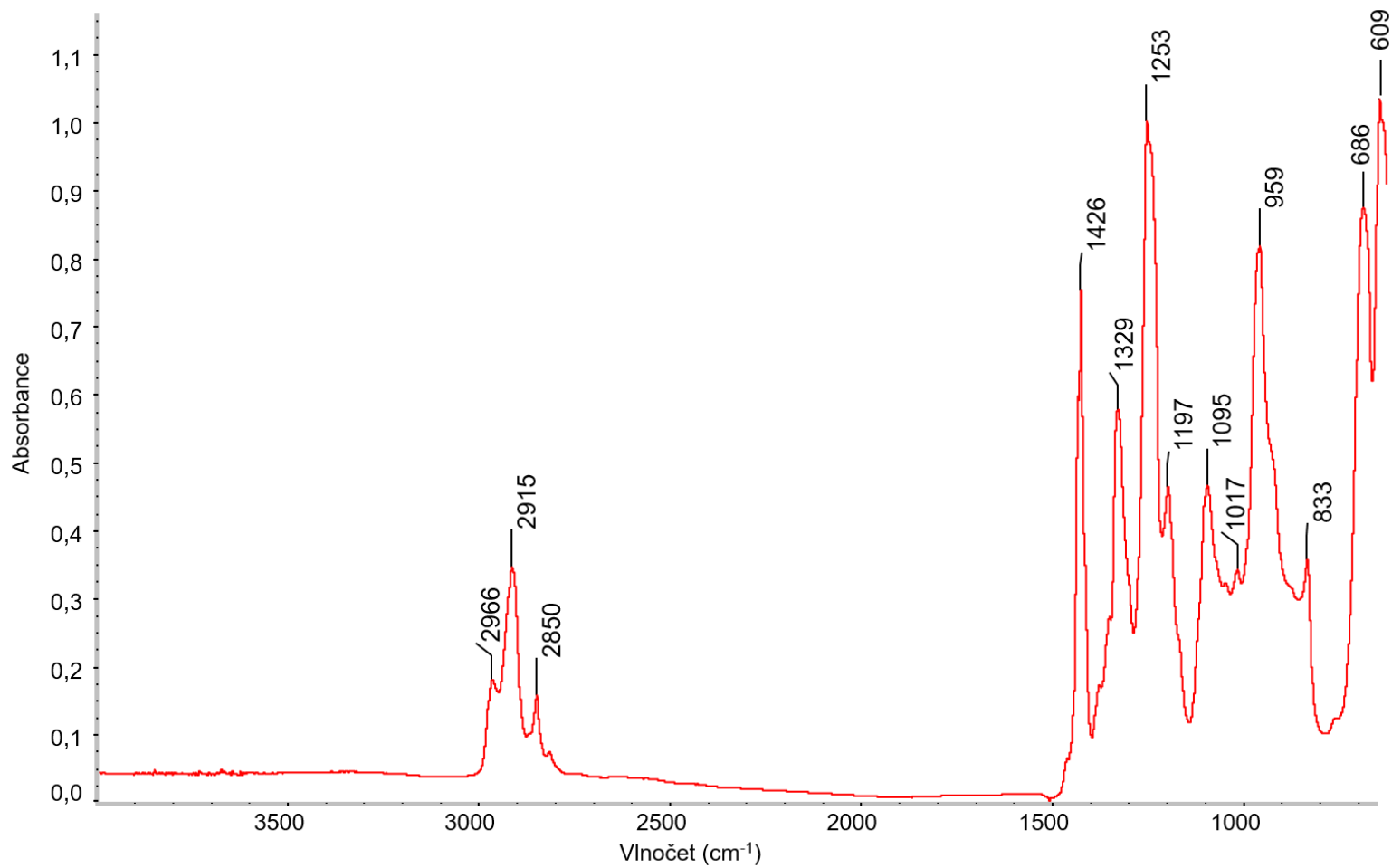
Obr. 14 ATR-FTIR spektrum nitrátu celulózy měkčeného kafrem (celuloid)



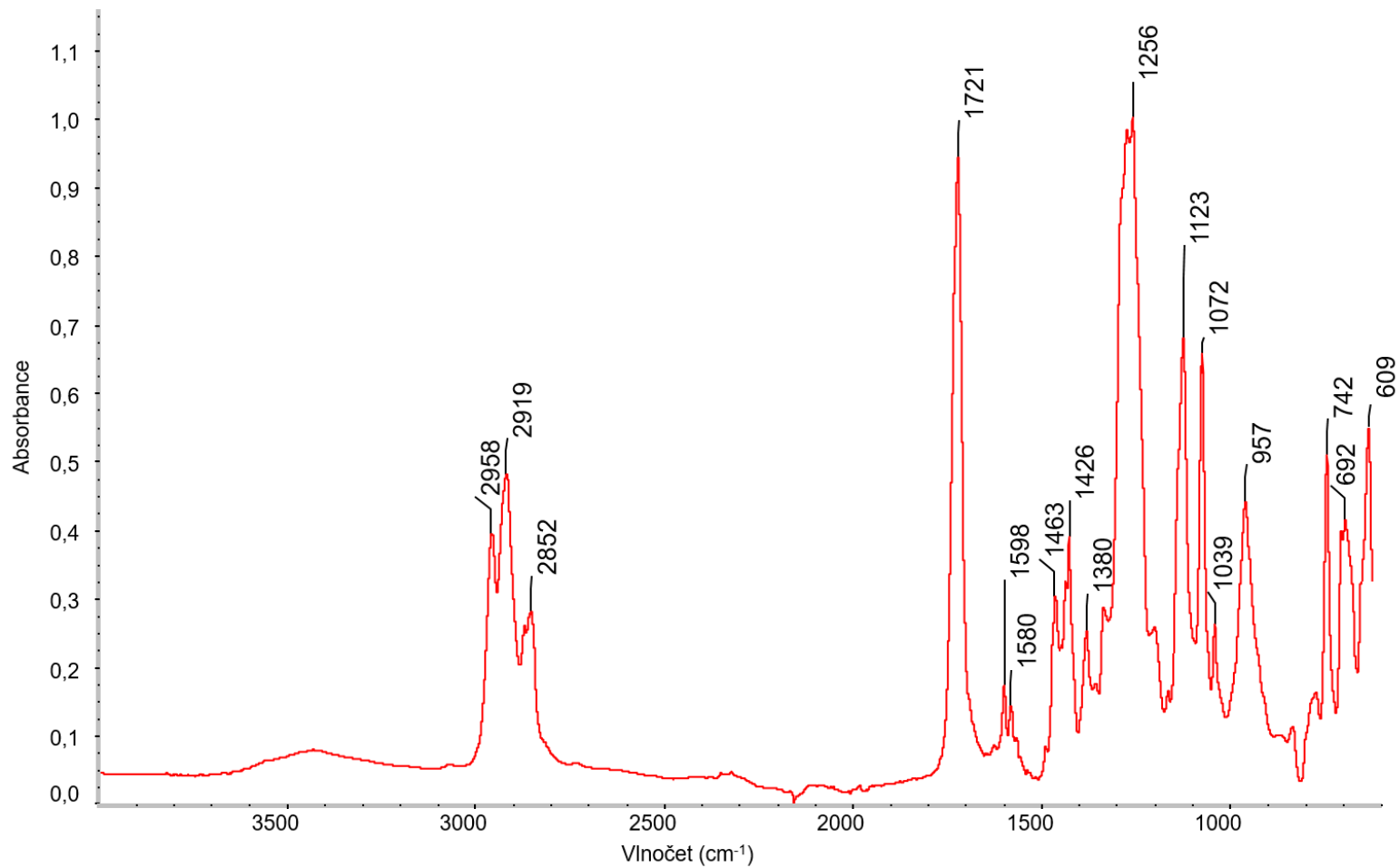
Obr. 15 ATR-FTIR spektrum polyuretanu polyéterového typu



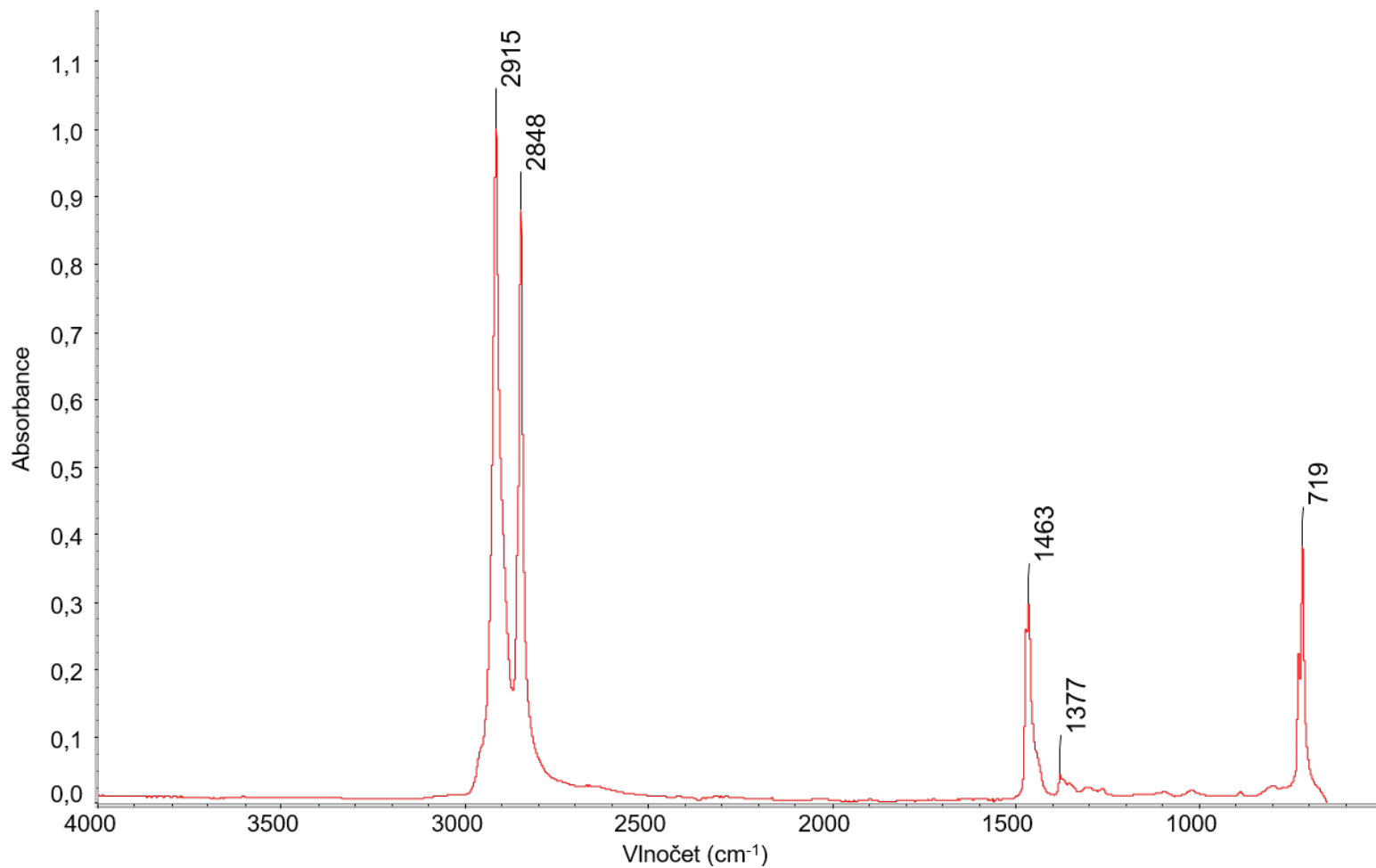
Obr. 16 ATR-FTIR spektrum polyuretanu polyesterového typu



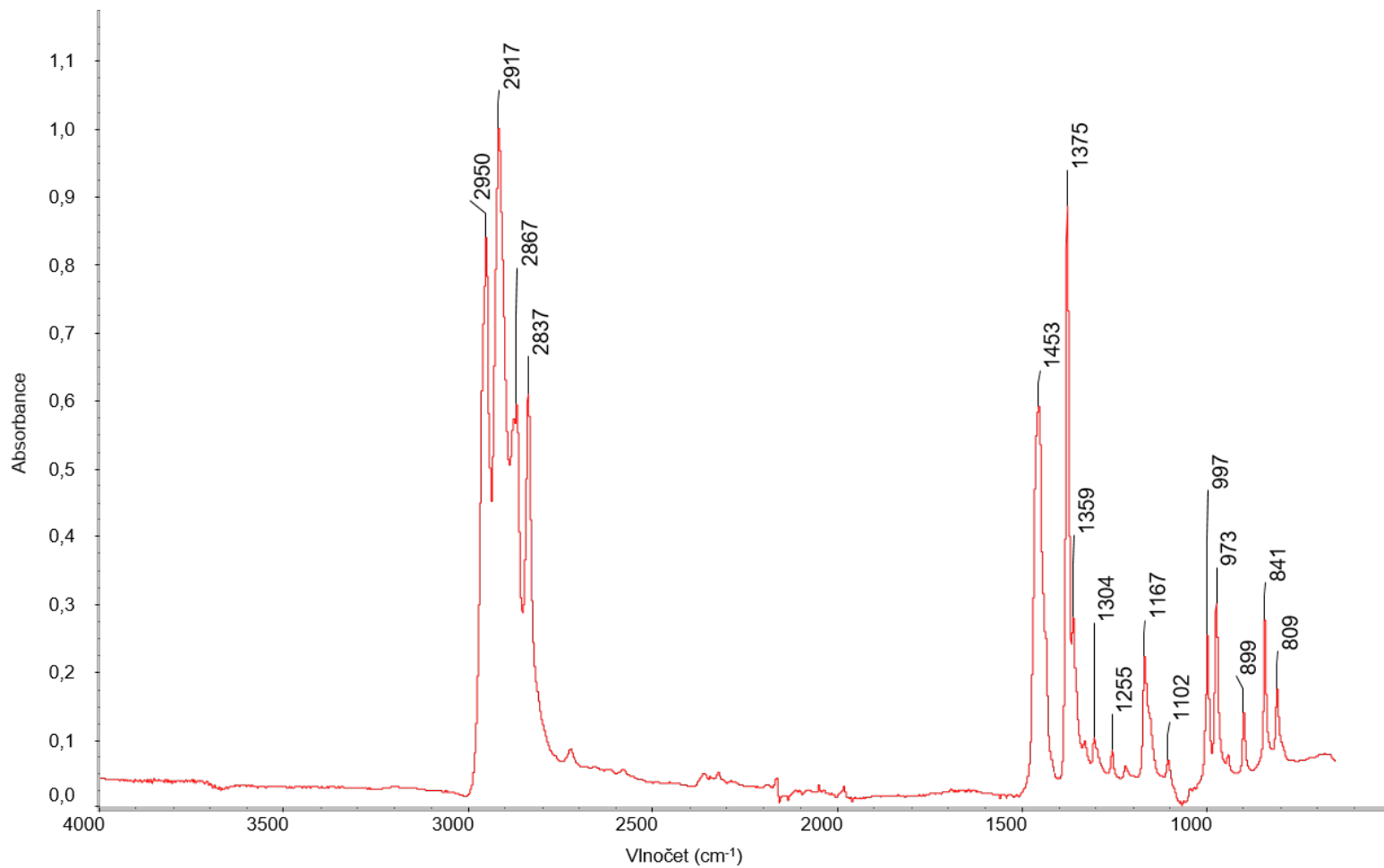
Obr. 17 ATR-FTIR spektrum polyvinylchloridu (neměkčeného)



Obr. 18 ATR-FTIR spektrum polyvinylchloridu měkčeného ftaláty



Obr. 19 ATR-FTIR spektrum polyetylenu



Obr. 20 ATR-FTIR spektrum polypropylenu

Spektroskopie v blízké infračervené oblasti – systém SurveNIR

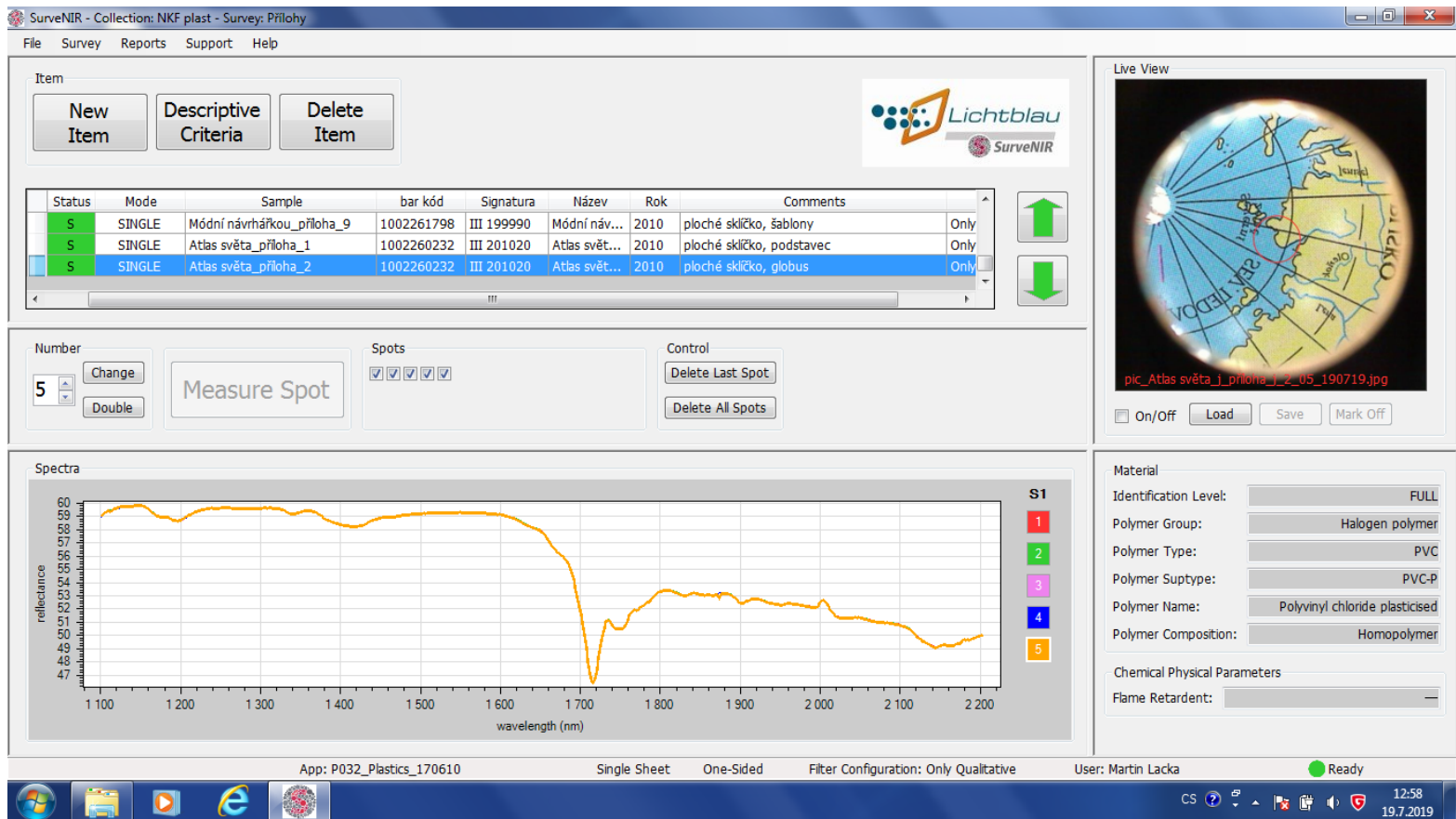
Pro identifikaci materiálů v blízké infračervené oblasti je v NK ČR využíván systém SurveNIR (Obr. 21). Systém SurveNIR byl původně vyvinut na papírové fondy. Postupně byly výrobcem vytvořeny další databáze na syntetické materiály a zařízení je nyní využíváno také na fondy, které obsahují části/přílohy, nebo knižní desky a obaly ze syntetických polymerních materiálů. Zařízení využívá spektroskopii v blízké infračervené oblasti (NIR), která představuje oblast vlnových délek světla v rozpětí 780 a 2500 nm (vlnočty 9100–4000 cm^{-1}). Materiál absorbuje NIR v různých vlnových délkách. Vzniklé spektrum se tak poté skládá z velkého počtu překrývajících se pásů. Naměřená spektra se porovnávají s knihovnami spekter známých vzorků a pomocí chemometrických metod je identifikován druh nebo skupina polymerů (Obr. 22).⁹ U papíru je hodnoceno široké spektrum vlastností (pH, složení, mechanické vlastnosti aj.). V případě syntetických polymerů systém identifikuje skupinu, typ plastu, případně zda je měkčejší nebo obsahuje retardanty hoření. Systém při identifikaci zahrne vzorek do určité skupiny (například styreny, polyolefiny) plastů, pokud není schopen plast identifikovat konkrétně. Systémem lze identifikovat 45 typů polymerů. Systém SurveNIR získává spektra pomocí odrazového měření (difuzního reflexního měření).

Měření je nedestruktivní a nezpůsobuje změny v materiálu. Během měření nejsou používány chemikálie, ani pro pracovníka nebezpečné zařízení a lze s ním tak pracovat i mimo laboratorní prostředí. Přístroj je přenosný a lze s ním tak analyzovat také dokumenty, které není možné jednoduše vyskladnit z depozitáře. Při měření plastů je nezbytné přizpůsobovat měření barevnosti a povrchovému provedení plastů.

⁹ Pro hodnocení a třídění spekter se v systému SurveNIR primárně využívá regrese chemometrická metoda „Partial Least Squares“ – PLS v případě identifikace plastů kombinovaná s metodou „Principal Component Analysis“ – PCA. V PLS jsou porovnávána celá spektra (a ne absorpce při jednotlivých vlnových délkách) s měřenými vlastnostmi, jako je např. obsah retardantů hoření, oboje získané ze stejně velké sady vzorků. Tato metoda nepracuje s hodnotami absorpance v maximech vybraných pásů, ale vyhodnocují se širší spektrální úseky či celé spektrum.



Obr. 21 Měřicí systém SurveNIR



Obr. 22 Snímek obrazovky s výsledkem analýzy systémem SurveNIR

Je obtížné změřit tmavé plasty, které příliš absorbují záření a pro detektor je zpětný signál příliš slabý. Stejný efekt mají i některé typy povrchů s plastickým dezénem, které záření rozptylují. Pokud výsledky nejsou optimální, je vzorek měřen v horizontální poloze na plochém okénku z křemičitého skla nebo bez sklíčka. Lesklé plasty odráží příliš mnoho světla a výsledný signál je silnější než kapacita detektoru. Z tohoto důvodu jsou vzorky buď oddalovány od detektoru, nebo je měření prováděno na nakloněném nastavci 45° se safírovým sklíčkem, kdy je signál zeslaben na optimální intenzitu. Na zařízení nelze identifikovat znečištěné či silně zdegradované vzorky, protože databáze přístroje obsahuje nové vzorky plastů od výrobců, bez povrchových úprav, lakování, barvení a degradace. [Vávrová et al., 2018] Zkoumané dokumenty a syntetické prvky jsou převážně již poškozené užíváním nebo přirozeně stárnuté a degradované. Povrch plastů je obvykle v konečné fázi výroby upravován, například lakováním a barvením. Polymer samotný bývá již ve výrobě plněn aditivou, které upravují užité vlastnosti materiálu. Identifikace pomocí systému SurveNIR je v tomto případě spíš návodná a měla by být doplněna dalším průzkumem. U materiálů, které nejsou zastoupeny v databázi (některé deriváty celulózy, kaučuk, většina syntetických pryskyřic aj.), může dojít k chybné identifikaci. Během plošných průzkumů fondu při identifikaci plastů smyslovými metodami mohou být výsledky zkresleny subjektivním hodnocením pozorovatele. Instrumentální postup průzkum zrychluje a zvyšuje spolehlivost identifikace.

Průzkum zaměřený na identifikaci plastových materiálů zastoupených v knihovních fondech s využitím spektroskopických metod NK ČR probíhal ve dvou největších a klíčových fondech Národní knihovny, a to v Národním konzervačním fondu (dále jen NKF) a Univerzálním knihovním fondu (dále jen UKF). Průzkum byl specificky zaměřený na knihovní jednotky obsahující prvky či přílohy ze syntetických polymerů. Vybraný fond spadl do období 20.–21. století, kde se předpokládá výskyt moderních syntetických materiálů. V několikamilionovém fondu je velmi obtížné vyhledat knihovní jednotky se syntetickými prvky. Průzkum navazoval na předchozí průzkumy, kdy byly vytipovány fondy a depozitáře, kde je výskyt syntetických prvků častější. Byly dokumentovány nejen syntetické součásti knižní vazby, ale pozornost byla věnována také přílohám knih, které nejsou



Obr. 23 Fond NKF – knihy ve tvaru autíček – karton laminovaný ftalátovým polyesterem, kolečka z ABS. Knihy jsou uloženy v průhledném plastovém lůžku z PVC a v krabici laminované polypropylenem

organickou součástí knižní vazby, ale spolu s knižní vazbou tvoří kompletní knihovní jednotku. Postup průzkumu a dokumentace vychází ze standardního průzkumu fyzického stavu knihovních fondů vedeného v Centrální znalostní bázi registru digitalizace (dále v textu Agenda). Metodika průzkumu fondů a dokumentace v elektronické databázi byla vyvinuta pro zjištění fyzického stavu rozsáhlých knihovních fondů knihoven v relativně krátkém čase, s minimálním přístrojovým vybavením tak, aby byla zjištěna základní poškození a mohly být navrženy postupy péče, konzervace a záchrany novodobých knihovních fondů. Agenda umožňuje zaznamenat podrobný přehled reálného, skutečného fyzického stavu knihovních jednotek, materiálovou skladbu knižní vazby a dále s nimi pracovat a využívat je ke zlepšení péče o knihovní fondy. Z výsledků takového podrobného průzkumu je pak možné statistické vyhodnocení typů poškození, diagnostika jejich příčin a návrhy možných řešení (opravy, konzervátorské a restaurátorské zásahy, uložení do ochranných obalů, odkyselování, reformátování). K získání klíčových informací se využívá přesně definovaná a daná terminologie pro technologické provedení knižní vazby, materiálovou skladbu (potahové materiály, typ papíru, typ záznamu), podrobný popis poškození, a to jak u jednotlivých částí knižní vazby, tak knihovní jednotky jako celku. Agenda slouží také pro záznam počtu a typu zásahů, mezi které kromě konzervace, restaurování, odkyselování patří také čištění. Pro každý zásah je vytvořena vnořená karta záznamu. Agenda umožňuje vkládat i obrazovou dokumentaci, reporty z analýz, měření apod. Formulář má vyčleněnou část pro popis příloh knihovní jednotky, kdy pro každou jednotlivou přílohu je možné vytvořit záznam. Byl tak dokumentován stav knižní vazby i syntetických materiálů. Především bylo sledováno, zda nedochází k interakci, negativnímu působení materiálů knižní vazby, převážně přírodního charakteru, na plasty a naopak.

Průzkum probíhal ve fondech NKF, kde byly dokumenty vybírány pracovníky správy fondu na základě přítomnosti syntetického materiálu, buď přímo jako plastová mechanická vazba, potahový materiál či obal/přebal, nebo ve formě přiložených předmětů (diskety, obaly na CD, hračky). Z plastů se nejčastěji vyskytoval měkčený polyvinylchlorid (PVC-P) jako koženkový potahový materiál desek nebo jako průhledné fólie a obaly a neměkčený

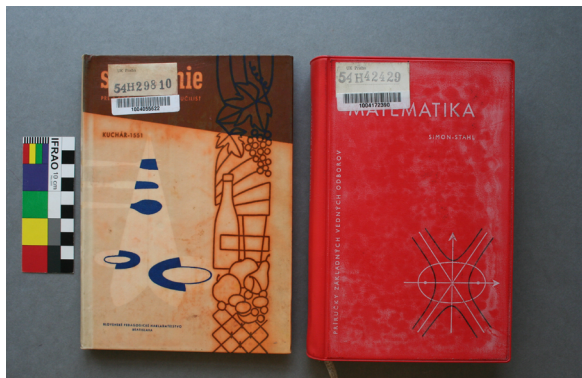
polyvinylchlorid (PVC-U) v podobě plastových mechanických vazeb (hřebeny, spirály...). Laminace byly analýzou FTIR většinou určeny jako polypropylen (PP) nebo polyester (PES), nízkohustotní polyetylen (PE-LD) byl identifikován u plastových obalů a v případě plastů s nižším zastoupením (ABS, PA, PS...) se obvykle jednalo o plastové aplikace na deskách nebo o hračky a jiné přílohy.

V UKF probíhal průzkum především na signaturové řadě 54 H. Plošně a systematicky byly prozkoumány všechny knihy od sign. 54 H 019397 do sign. 54 H 050070, jejichž součástí byl syntetický materiál. Průzkum probíhal v depozitáři, takže výběr knih mohl být proveden přímo pracovníky průzkumu. Jen za rok 2021 zde bylo prozkoumáno přes 2 904 knih. Typologicky nebyl zkoumaný vzorek knih tak variabilní jako v NKF. Většina knih měla tuhou vazbu s laminovaným celopapírovým potahem, ve výrazné menšině byly knihy s tuhou vazbou s neztuženými plastovými deskami, několik knih bylo poloplátěných s laminovaným papírem na deskách a vazby s plastovými knihařskými šrouby a plastové přebaly z průhledné fólie se vyskytovaly spíše v jednotkách.¹⁰

Ve zkoumaném úseku sign. 54 H byly knihy řazeny chronologicky dle data vydání od roku 1960 do roku 1970. Vzhledem ke stáří svazků a k faktu, že se jednalo převážně o učebnice a technickou literaturu, u kterých se předpokládá větší frekvence výpůjček a opotřebení, byla pozorována celá řada poškození. Dále jsou uvedena jen poškození související se syntetickými materiály, na jejich popis byl při průzkumu kladen velký důraz.

U laminací je velmi časté žloutnutí leckdy dost výrazné; odlepování laminace od papírového podkladu; u laminací z měkčeného PVC bylo v mnoha případech pozorováno rozpětí tiskových ploch na papírovém podkladu pod fólií (viz Obr. 24) a v několika případech došlo k migraci většinou červených nebo žlutých barviv na přilehlé exempláře; u několika svazků došlo k deformaci desek ohnutím, což mělo za následek zanesení silné vrstvy prachu na předsádky, anebo se na laminaci vytvořily póry – obvykle v místech červených tiskových ploch na podkladu.

¹⁰V roce 2021 byly prozkoumány knihy s laminovaným papírovým potahem v počtu 2 585 svazků, 243 vazeb s neztuženými plastovými deskami, 54 vazeb poloplátěných s laminovaným papírem na deskách.



Obr. 24 Nejčastější typy vazeb ve fondu UKF v řadě sign. 54 H. Tuhá vazba s laminovaným papírovým potahem – poškozena zažloutnutím PVC laminace a krvácením barviv z tiskových ploch na podkladu (vlevo) a tuhá vazba s neztuženými deskami z PVC – poškozená šedobílými výkvěty (vpravo)



Obr. 25 Knihy z fondu UKF sign. 54 K. Kniha ve tvaru berušky s plastovými tykadly – černá část z polypropylenu, červená stopka z PET (vlevo) a kniha s textilními listy z polyesterových vláken s výplní z polyuretanu v průhledném plastovém obalu z polypropylenu (vpravo)

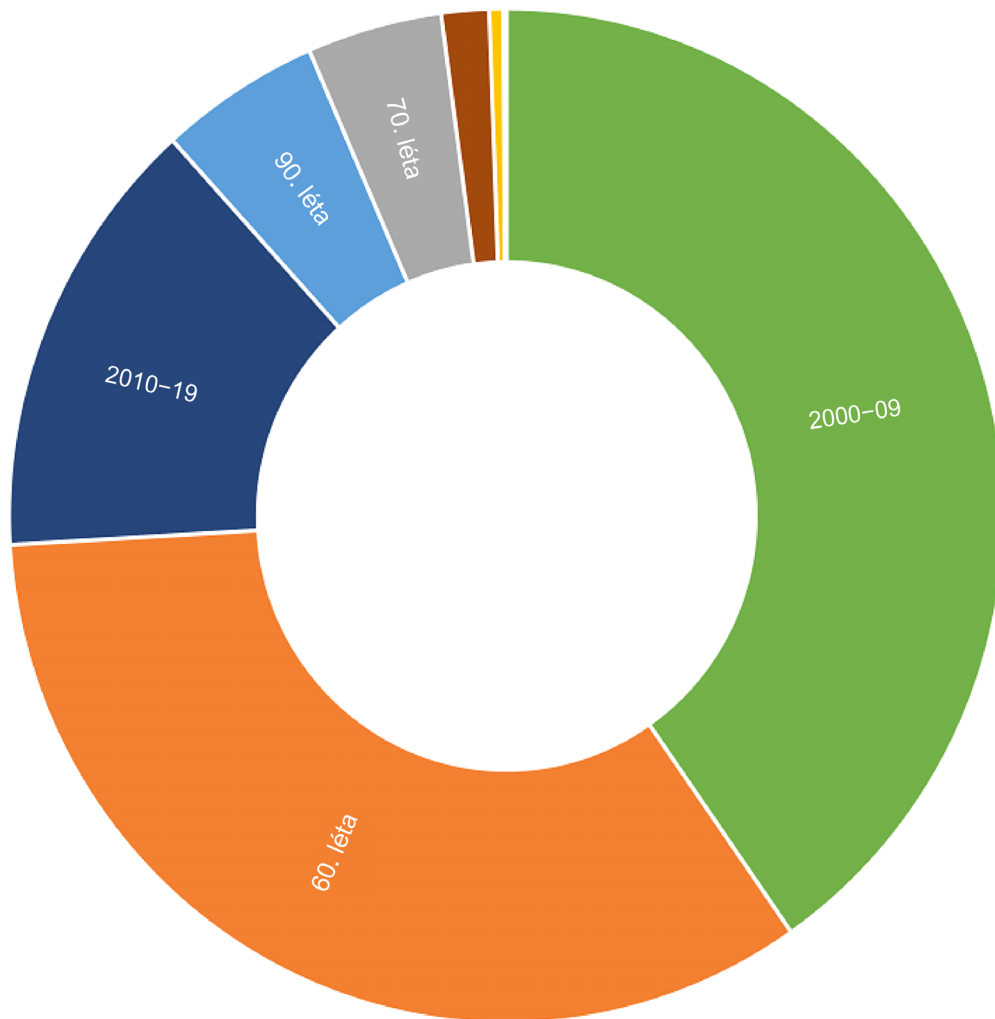
U knih s plastovými deskami dochází často k odlepování předsádek, které vede leckdy k úplnému oddělení desek od bloku; odlepování štítků s čárovými kódy; přilepování částí papírových potahů přilehlých knih na plastové desky, přičemž dochází k vytvoření šedobílých výkvětů na deskách (viz Obr. 24).

U laminovaných potahových papírů má systém SurveNIR určitá omezení. Téměř polovinu laminačních fólií určil jako neměkčené PVC, přestože při vizuálním posouzení se laminace vždy jevily jako měkčené a vykazovaly i poškození charakteristické pro přítomnost změkčovaadel. Z tohoto důvodu bylo u několika exemplářů přistoupeno k ověření výsledku analýzou FTIR, která ve všech případech určila PVC jako měkčené. Vzhledem k tenkosti laminačních fólií je pravděpodobné, že se signál odráží i z hlubších vrstev než samotného polymerního nosiče, dalším faktorem může být degradace materiálu nebo znečištění. U poloplátěných vazeb s laminovaným papírovým potahem desek byla analýzou FTIR zjištěna laminace deriváty celulózy (CA, CN...) a několik laminací celofánových. Plastové knihařské šrouby byly vždy určeny jako polyamid (PA). Vzhledem k rozdílné hloubce odezvy signálu v blízké a střední oblasti infračerveného záření je vhodné metody kombinovat. V roce 2021 bylo v UKF vytipováno navíc 131 exemplářů ze signaturové řady 54 K. Výběr provedli pracovníci průzkumu dle vizuálního posouzení – cílem bylo najít méně obvyklé syntetické materiály a ty identifikovat. Většinou se jednalo o dětské knihy s plastovými aplikacemi na deskách nebo přiloženými hračkami. Knihy byly nově zařazené do fondu a bez závažnějšího poškození, s rokem vydání převážně v letech 2010–2020.

Z plastů byly nejčastěji zastoupeny původní průhledné obaly z polypropylenu (PP), celoplastové knihy do vody buď z vysokohustotního polyetyleny (PE-HD), nebo z etylenvinylacetátu (EVAC), knihy s pěnovými listy z nízkohustotního polyetyleny (PE-LD), knihy s textilními listy a plyšové hračky z polyetylentereftalátu (PET) a gumové hračky do vody z měkčeného polyvinylchloridu (PVC-P). Ostatní plasty s nižším zastoupením (PMMA, ABS, EPDM, PA, PS...) se vyskytovaly u aplikací na deskách (ucha, petlíčky, cvočky...) a u přiložených hraček.

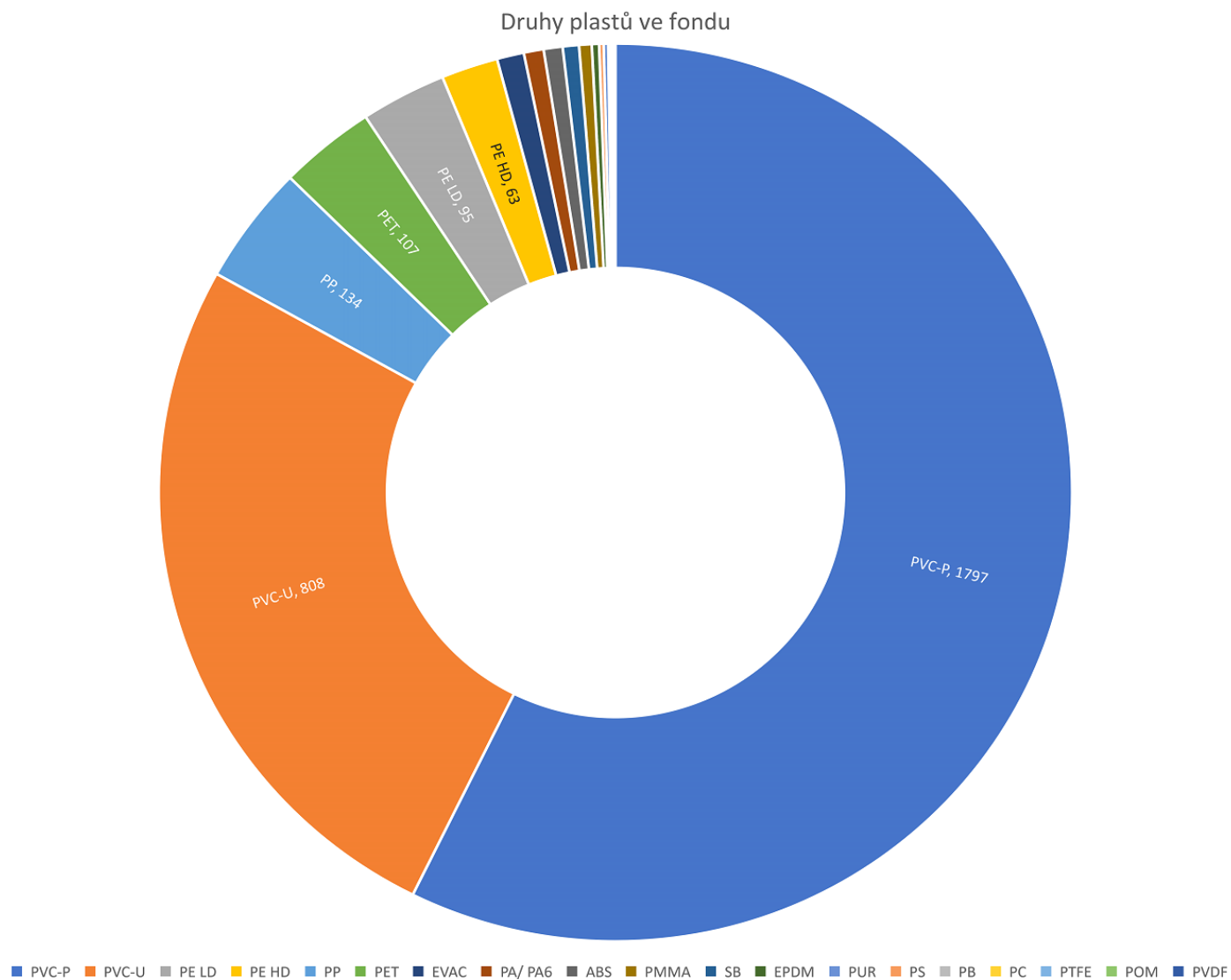
Proběhlo celkem 243 identifikací plastů, podrobný přehled je v Tab. I.

Zastoupená období



■ 50. léta ■ 60. léta ■ 70. léta ■ 80. léta ■ 90. léta ■ 2000-09 ■ 2010-19 ■ 2020-22

Obr. 26 Graf zastoupení knižní produkce v průzkumu z různých časových období

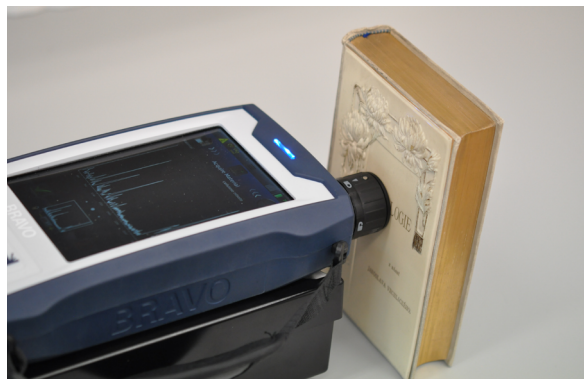


Obr. 27 Graf zastoupení jednotlivých druhů plastů ve zkoumaném vzorku

Tab. I Celkový přehled typů plastů identifikovaných v UKF u sign. 54 K

Typ plastu	SurveNIR	FTIR
polypropylen (PP)	65	I
vysokohustotní polyetylen (PE-HD)	33	
nízkohustotní polyetylen (PE-LD)	22	I
poly(etylen-co-vinylacetát) (EVAC)	29	
polyetylentereftalát (PET)	24	
měkčený polyvinylchlorid (PVC-P)	23	
polymethylmetakrylát (PMMA)	10	
etylen-propylen-dienová pryž (EPDM)	4	
termopolymer akrylonitrilbutadienstyren (ABS)	3	
polyamid (PA)	3	
polyuretan (PUR)		
neměkčený polyvinylchlorid (PVC-U)	2	
polyvinylchlorid (PVC) – bez bližšího určení	I	
polystyren (PS)	I	
kopolymer styrenu a butadienu (SB)	I	
celkový počet identifikovaných plastů	221	2

Celkově bylo v průběhu projektu prozkoumáno téměř 5 000 jednotek, z nichž některé dokumenty obsahují více typů plastů nebo mají přílohy. Samotné měření bylo tedy provedeno v několikanásobně vyšším počtu. Veškeré reporty vzniklé při identifikaci jsou vloženy do Agendy. Nejčastěji byly nacházeny plasty na dokumentech z období 2000–2009 a dokumentech z šedesátých let 20. století. Předpokládáme, že toto rozložení se brzy změní, jak bude průzkum postupovat do jiných depozitárních prostor s mladším fondem. Vzhledem k riziku negativních účinků degradačních produktů na knihovní materiály byly starší fondy v počátcích průzkumu upřednostňovány.



Obr. 28 Raman spektrometr Bruker Bravo

V typech identifikovaných plastů jednoznačně převažuje měkké PVC, a to i přes často chybnou identifikaci systémem SurveNIR. Není překvapivé také vysoké zastoupení neměkčeného PVC. PVC obecně má v knižní vazbě velký náskok před dalšími plasty. Jiné plasty, než je PVC, se začaly v průzkumu objevovat až u knih vydaných po roce 2000. V knižní produkci 21. století pak zaznamenáváme značné rozšíření zastoupení moderních plastů o skupiny polyolefinů, styreny, polyuretany, polykarbonáty aj.

Ramanova spektroskopie

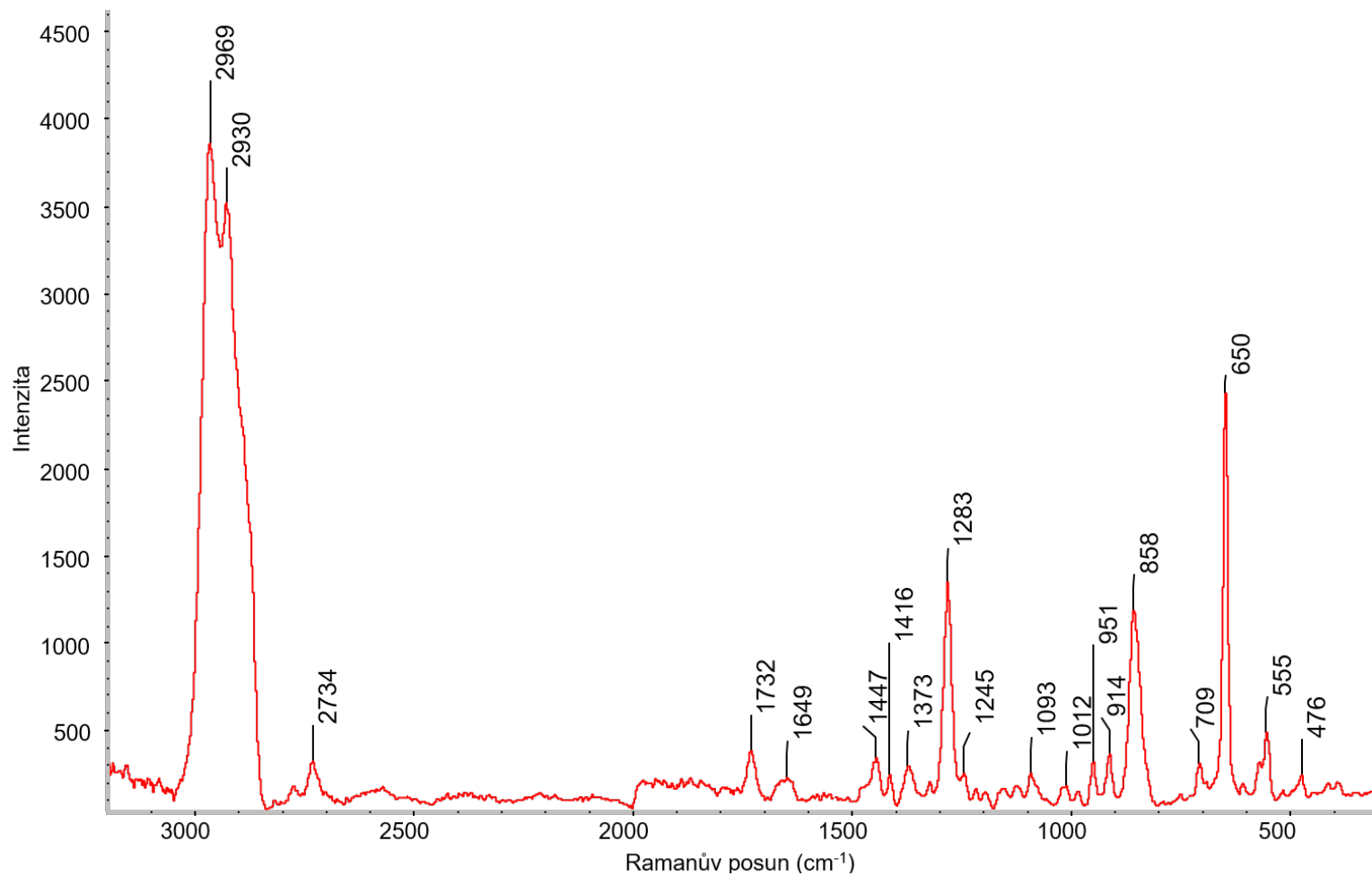
Ramanova spektra se od infračervených liší především v mechanismu vzniku, protože se jedná o spektra rozptýleného záření, a technikou nutnou pro měření, kdy se nejčastěji využívá monochromatické záření¹¹ ve viditelné nebo blízké IČ oblasti. Principem Ramanovy spektroskopie je měření Ramanova jevu¹², což je výsledek nepružné srážky aplikovaného excitačního záření s molekulou, kdy vlnová délka rozptýleného záření je odlišná od záření excitačního.

Hlavní aplikace Ramanových spektrometrů se soustředí na identifikaci léčiv, návykových látek, barev, minerálů, pigmentů a organických sloučenin. Pomocí Ramanovy spektroskopie lze identifikovat také syntetické polymery. Vzhledem k výrazné aktivitě vazeb C-C, což je základ většiny polymerních řetězců, lze pomocí Ramanovy spektroskopie studovat konfiguraci polymerů. Další výhodou Ramanovy spektrometrie je možnost získání informace z oblasti menší než $1\ \mu\text{m}$, což je dáno možností fokusace laseru.

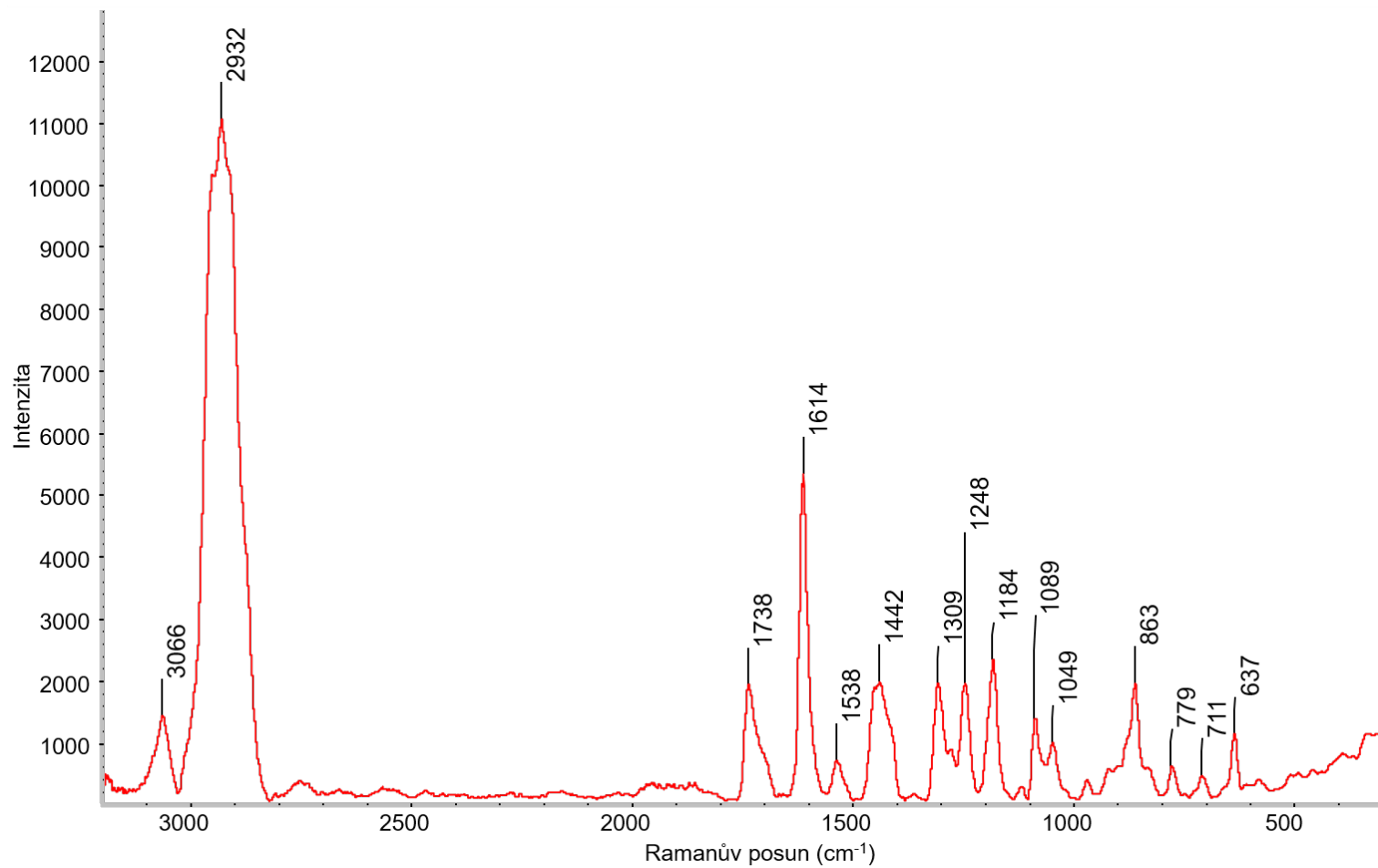
¹¹ Po ozáření vzorku monochromatickým zářením z laserového zdroje dochází v principu ke dvěma typům rozptylu záření. Prvním typem je Rayleighův rozptyl, kdy rozptýlené záření nemá změněný vlnčet. Druhým typem je Ramanův rozptyl, kdy rozptýlené záření má buď nižší vlnčet než původní (tzv. Stokesův přechod), nebo vykazuje vyšší vlnčet (tzv. anti-Stokesův přechod).

¹² Obecně je Ramanův efekt velice slabý a někdy vyžaduje intenzivní spektrum vyšší výkon laseru. Při vyšších výkonech laseru může dojít až k zuhelnatění měřeného vzorku, což činí Ramanovu spektroskopii potenciálně destruktivní technikou.

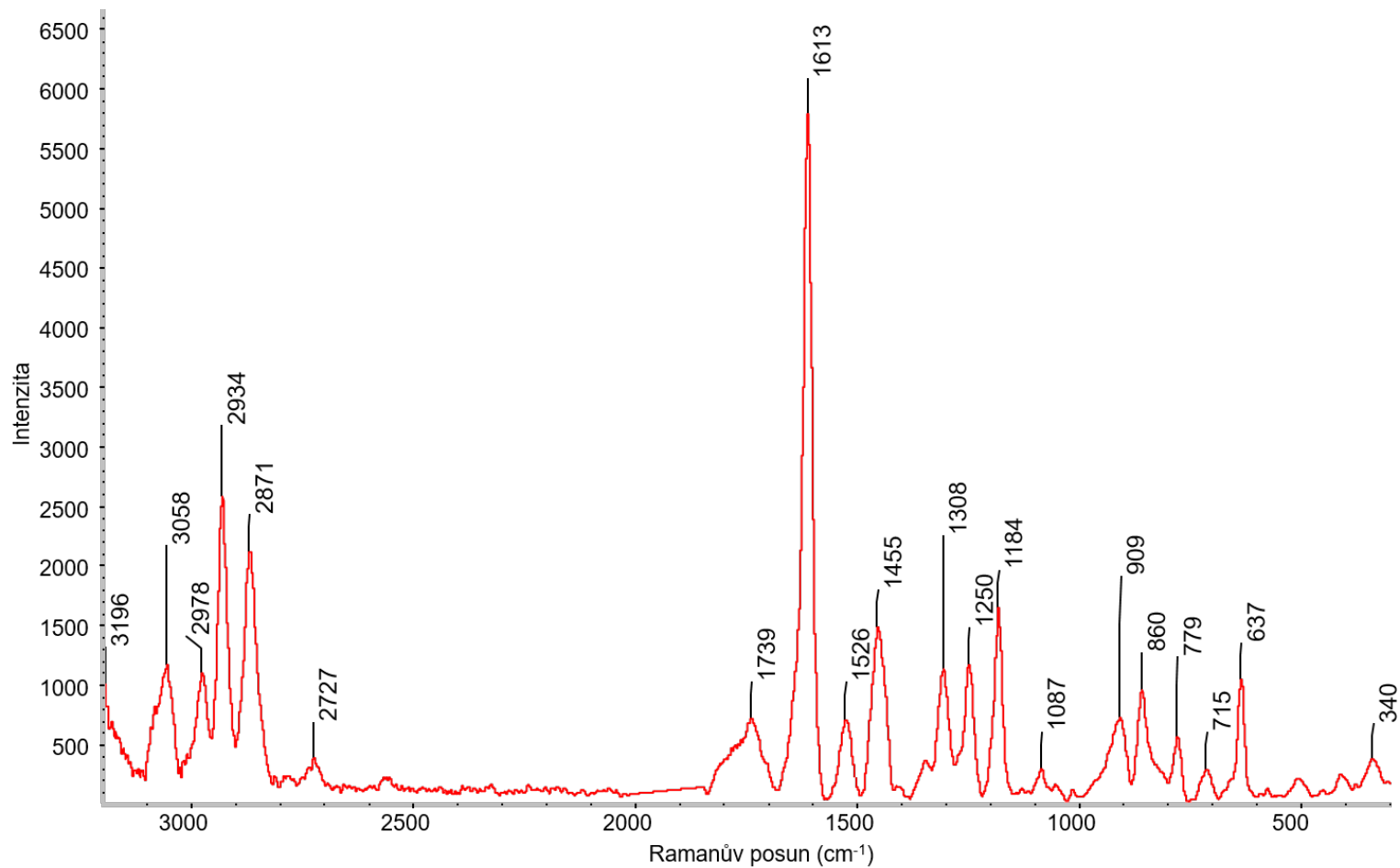
Pro snadnou identifikaci organických i anorganických materiálů disponuje Oddělení vývoje a výzkumných laboratoří NK ČR ručním disperzním Ramanovým spektrometrem Bruker Bravo (Obr. 28). Přístroj disponuje zabudovaným akumulátorem a díky malým rozměrům je snadno přenositelný a schopný pracovat dlouhou dobu bez nutnosti zdroje elektřiny. Spektrometr Bruker Bravo využívá pro naměření spektra dva lasery s vlnovou délkou 700–1100 nm. Výsledné spektrum je potom složeno ze dvou částí příslušejících danému laseru. Díky dvěma laserům poskytuje Bruker Bravo kvalitní spektra ve spektrálním rozsahu 3200–300 cm^{-1} . Další unikátní vlastností přístroje Bruker Bravo je automatické a účinné potlačení jevu fluorescence, což přispívá ke spolehlivější identifikaci měřeného materiálu. Vzhledem k malému výstupnímu výkonu použitých laserů lze říci, že analýza spektrometrem Bruker Bravo je nedestruktivní. Vzhledem k principu měření lze měřit také přes sklo, což rozšiřuje možnosti analýzy. Během několika sekund je možné identifikovat složení knižních vazeb, iluminací, korozních produktů atd. Ramanova spektra plastů nejčastěji se vyskytujících v knižních vazbách jsou ukázána na Obr. 29–35.



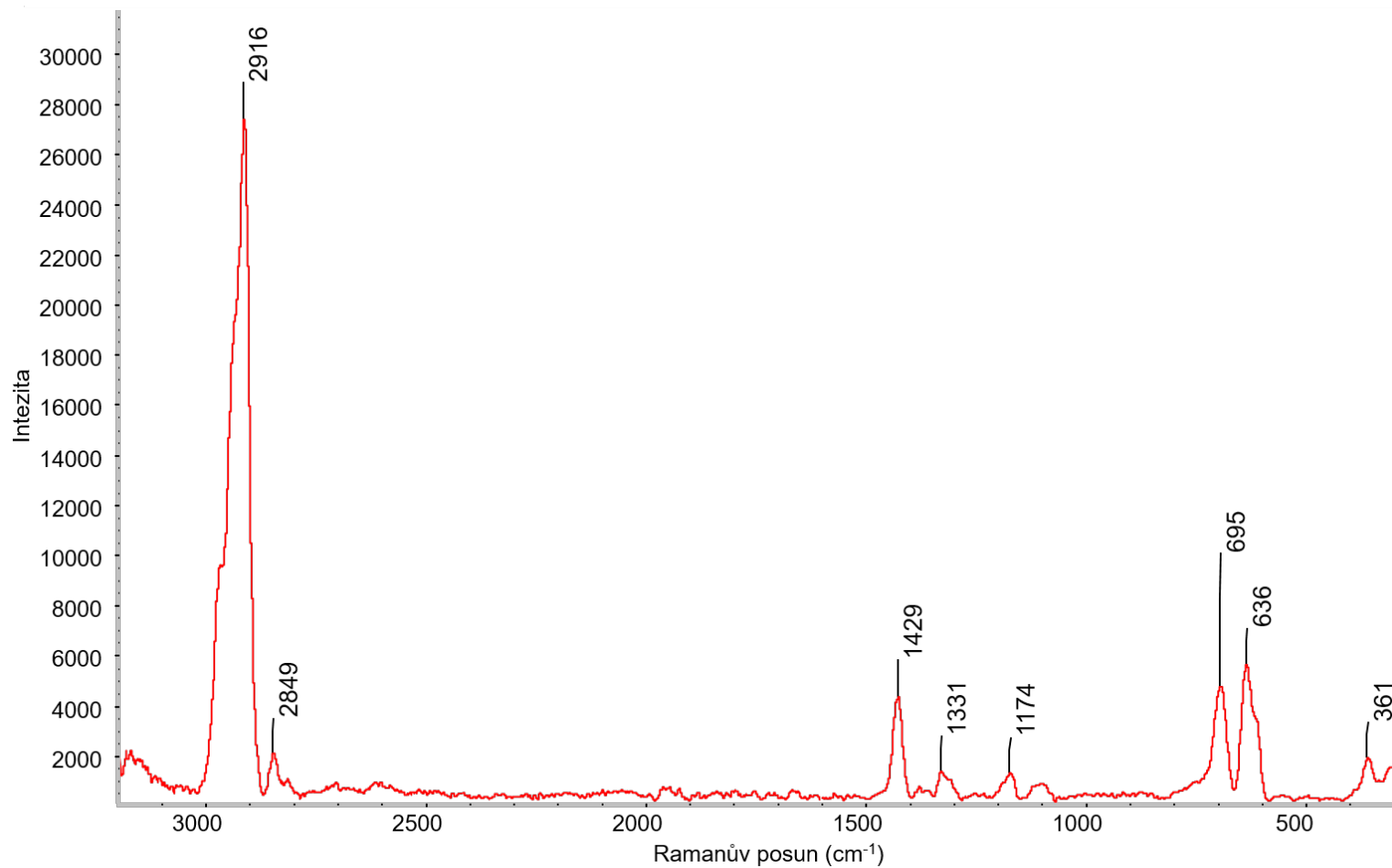
Obr. 29 Ramanovo spektrum nitrátu celulózy měkčeného kafrem (celuloid)



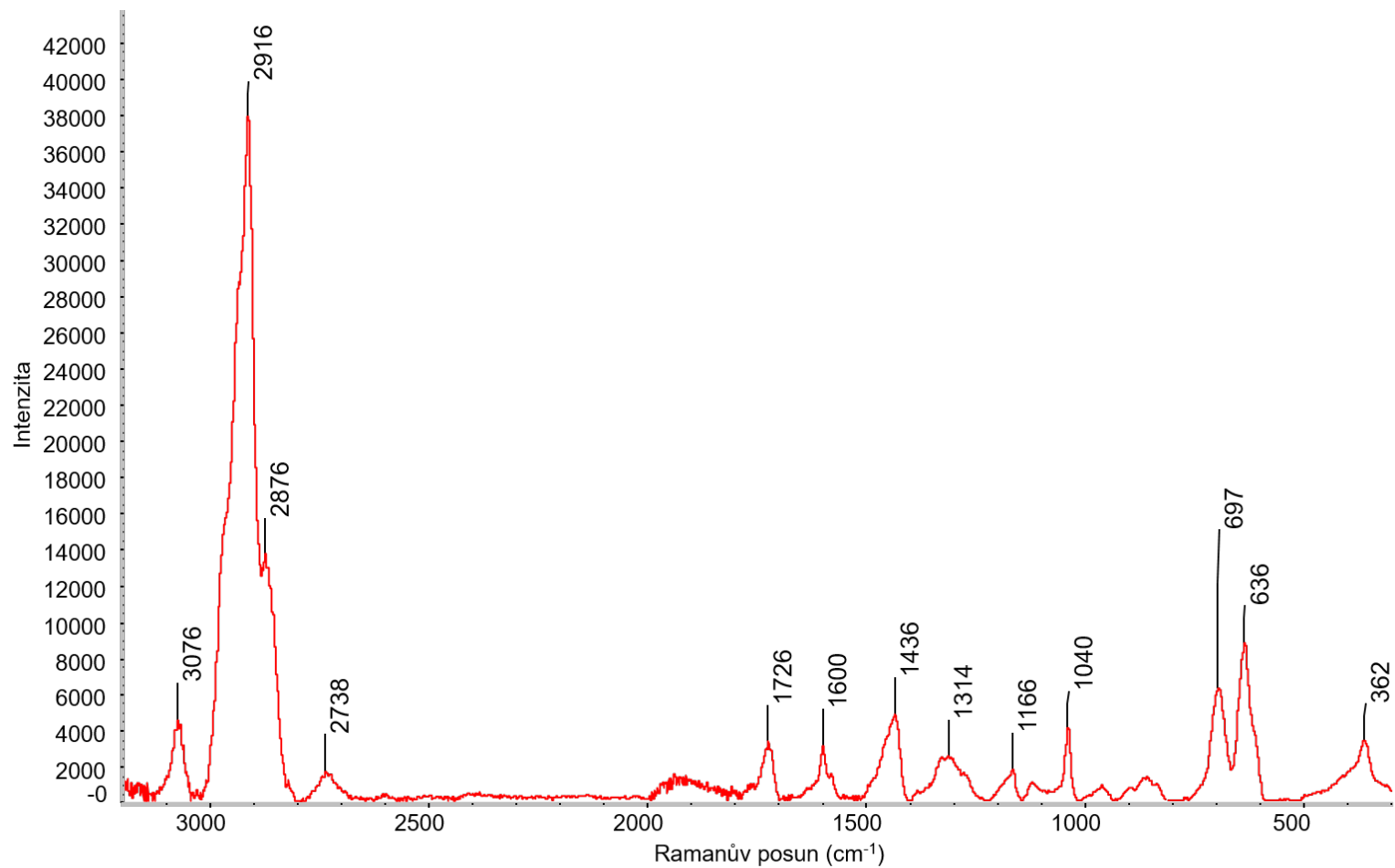
Obr. 30 Ramanovo spektrum polyuretanu polyéterového typu



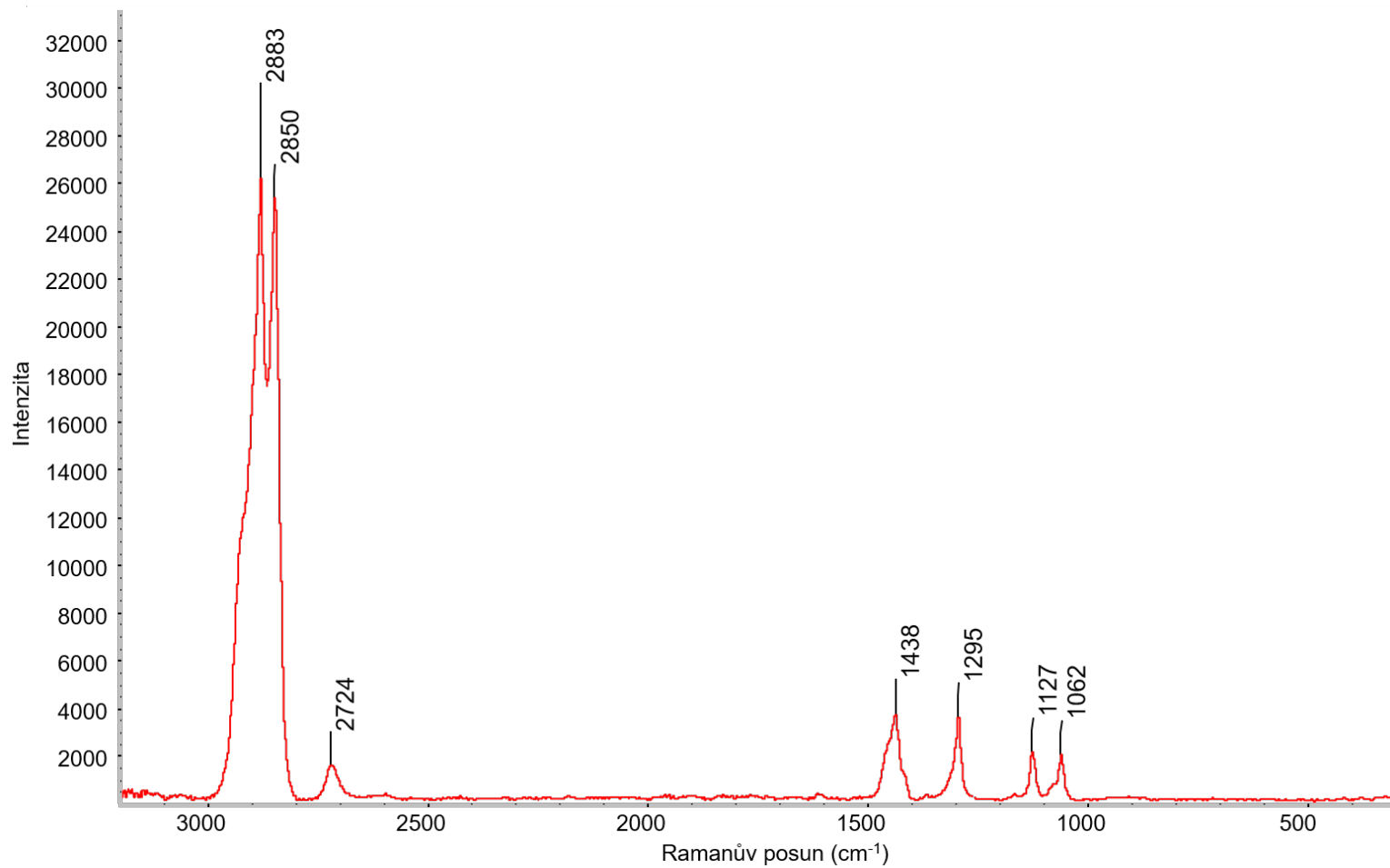
Obr. 31 Ramanovo spektrum polyuretanu polyesterového typu



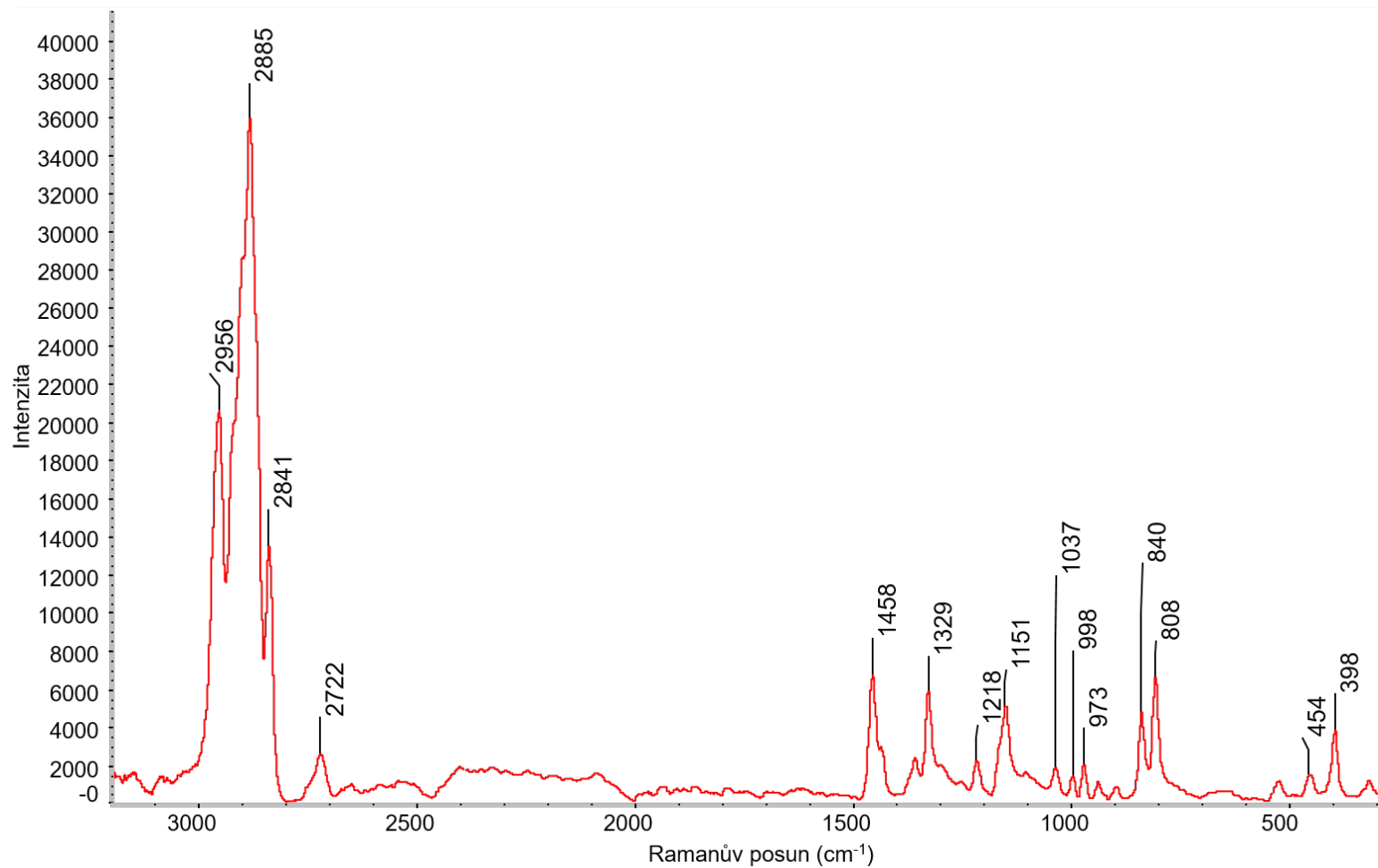
Obr. 32 Ramanovo spektrum polyvinylchloridu (neměkčeného)



Obr. 33 Ramanovo spektrum polyvinylchloridu (měkčeného ftaláty)



Obr. 34 Ramanovo spektrum polyetylenu



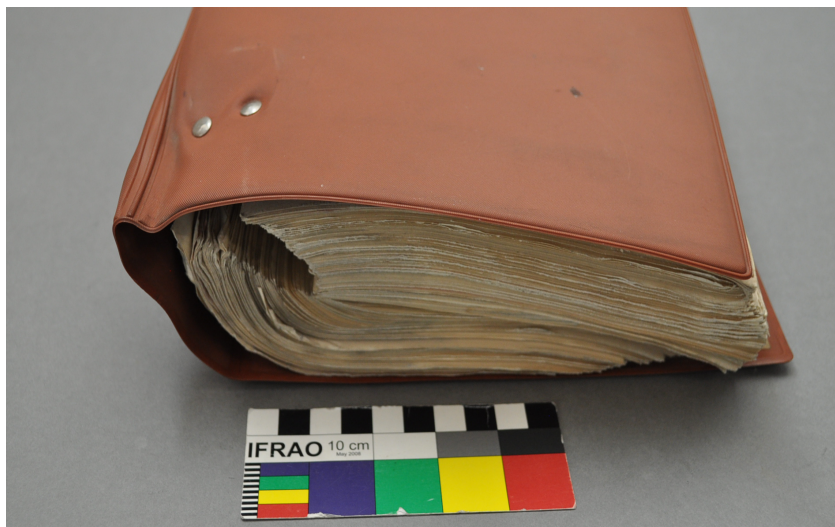
Obr. 35 Ramanovo spektrum polypropylenu

Poškození plastových vazeb a jejich degradace

Mezi nejdůležitější fyzikální a chemické degradační faktory polymerních syntetických materiálů patří UV záření, vlhkost, kyslík, ozon, mechanické napětí, působení různých chemikálií apod. Obecně se biologické napadení u syntetických polymerních materiálů vyskytuje zřídka. Napadení může být způsobeno makroorganismy (atak hmyzem nebo hlodavci) a také mikroorganismy (podporováno přítomností různých aditiv, plastifikátorů, lubrikačních přísad, stabilizátorů, barviv nebo nečistot).

Mezi nejrozšířenější druh poškození syntetických materiálů patří povrchové znečištění (převážně od prachu) a mechanické poškození povrchu (mastnota, oděr a poškrábání), způsobené nešetrnou manipulací a nevhodným skladováním před převzetím do knihovního fondu (Obr. 36). Může docházet k deformaci desek ohnutím, což může mít za následek zanesení silné vrstvy prachu na předsádky. U knih s plastovými deskami dochází k odlepování předsádek nebo k úplnému oddělení desek od bloku; odlepování štítků s čárovými kódy a zbarvení v jejich okolí; přilepování částí papírových potahů přilehlých knih na plastové desky (Obr. 37) a k vytvoření šedobílých krystalických výkvětů. Vlivem působení světla a jiných faktorů, včetně technologických chyb z výroby, dochází ke křehnutí, tmavnutí, příp. jiným defektům fólie. Dalším častým projevem poškození je zažloutnutí laminační fólie, její odlepování od potahovaného papíru nebo obálky knihy (Obr. 38), zejména u laminací z derivátů celulózy a celofánu. I ze zahraničních zdrojů jsou dalším nejčastěji zaznamenaným projevem poškození praskliny, zlomy, trhliny apod.

Degradace syntetických polymerů, jako jsou polyvinylchlorid, nitrát celulózy, acetát celulózy a polyuretan, je doprovázena uvolňováním plynných polutantů, které způsobují škody na ostatních materiálech v blízkém okolí. Pro jejich škodlivé působení na okolí musí být strategie ochrany fondů prioritně zaměřena právě na tyto syntetické materiály. Pozorovatelný začátek zhoršování fyzického stavu syntetických materiálů je většinou náhlý a obtížně předvídatelný. Může se projevit až v pokročilém stadiu degradace a změnit charakter materiálu během několika dní. Proces je nevratný a ve většině případů, jakmile již degradace probíhá, je také nezastavitelný. Předpokladem pro dlouhodobé uchování knižních fondů je maximální zpomalení tohoto procesu.



Obr. 36 Deformace desek z důvodu zborcení hřbetu knihy



Obr. 37 Přilepování částí papírového potahu přilehlé (sousední) knihy na plastové desky



Obr. 38 Odlepování laminační fólie

Fondy by proto měly být pravidelně kontrolovány, nejlépe alespoň jednou ročně, a všechny předměty vykazující známky degradace by měly být odděleny od zbytku fondu nebo alespoň izolovány vhodným obalem. Nejméně stabilními polymery s možným škodlivým vlivem na okolní předměty jsou deriváty celulózy, jako acetát a nitrát celulózy, polyvinylchlorid (zejména měkčený) a polyuretan (zejména lehčené typy – pěny).

U knižních desek z **nitrátu celulózy (CN)** se působením fyzikálních a chemických faktorů ztrácí změkčovadlo, což způsobuje smrštění a praskání. Se změkčovadlem se polymer CN stává citlivějším vůči chemické degradaci, v tomto raném stadiu degradace je CN velmi hořlavý. Povrch předmětů z nitrátu celulózy je náchylný na poškrábání (Obr. 39). Hlavním produktem degradace je vysoce reaktivní látka oxid dusičitý charakteristický svými žlutými parami a výrazným zápachem ve vyšších koncentracích. Oxid dusičitý může při reakci s vodou a kyslíkem vytvářet kyselinu dusičnou. [Shashoua, 2008] Z tohoto důvodu by CN neměl být uložený v uzavřených obalech, skříních a vitrínách s omezeným větráním. Degradace CN může být rozdělena na tři fáze: první fáze zahrnuje odpařování nebo migraci změkčovadla projevující se sladkou vůní (vůně kafru) a smršťováním objektu. Degradace pokračuje a vnitřní trhliny nebo krakely se rozvíjejí a CN žloutne (Obr. 40). V závěrečné fázi je známo, že CN se zcela rozpadá. V tomto bodě je jeho hořlavost stejná jako u papíru. Některé kovy, zejména měď, urychlují rychlost degradace [May, Jones, 2006]. CN žloutne, pokud je vystaven záření mezi 360–400 nm, ale ke žloutnutí dochází dále i při umístění ve tmě. Světlo s vyšší energií o vlnové délce menší než 360 nm je schopné narušit vazby v řetězci, čímž klesá průměrný polymerační stupeň a dochází ke snižování pevnosti CN. Vlivem degradace dochází ke zkrěhnutí objektů, což se projevuje prasklinami nebo lomy a oddělováním lepených spojů (Obr. 42). [CCI, 1994]

Knižní desky, které jsou vyrobeny z **polyvinylchloridu (PVC)**, podléhají dehydrochloraci (produkci plynného chlorovodíku) při vystavení účinkům světla a tepla. Vznikající chlorovodík, pokud není eliminován stabilizačním systémem, může způsobovat korozi kovových prvků v jeho okolí a působí autokatalyticky, čímž samotnou dehydrochloraci urychluje.



Obr. 39 Škrábance na knižní desce



Obr. 40 Barevná změna knižních desek způsobená vlivem světla



Obr. 41 Koroze kovových prvků



Obr. 42 Ztráta materiálu destičky z CN zdobící knihu



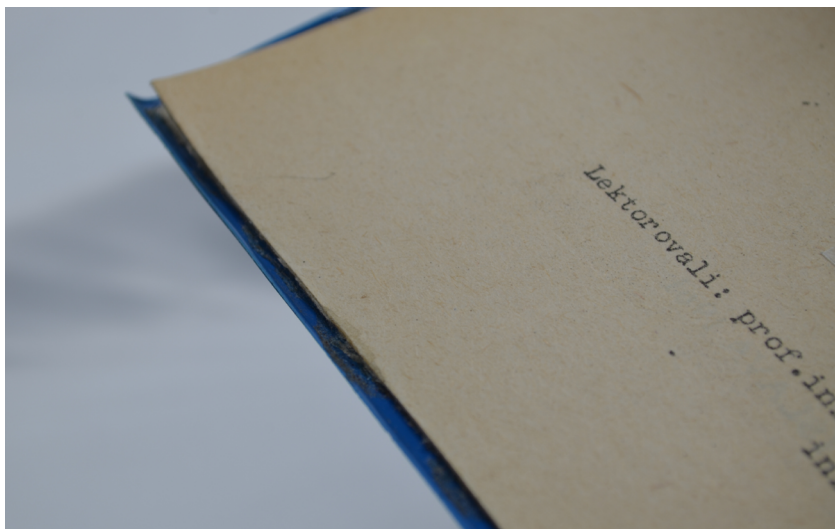
Obr. 43 Výpotky na knižních deskách



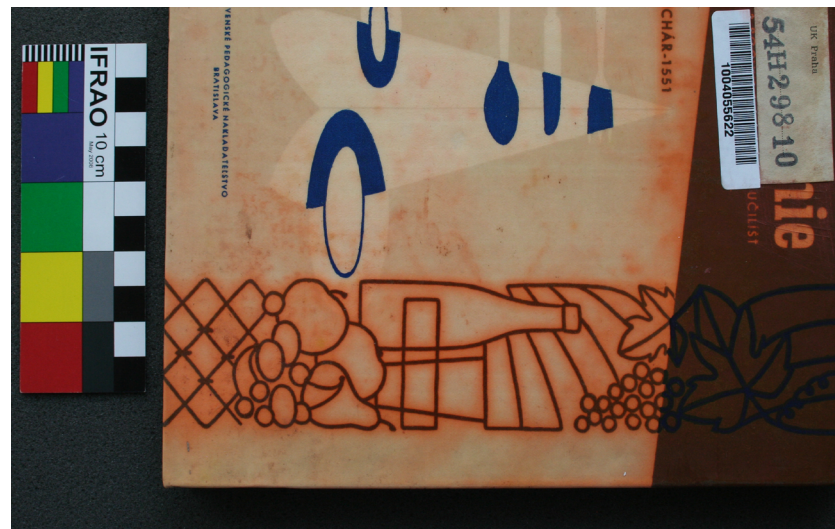
Obr. 44 Exemplář obsahující zbytky adheziva a papíru (zadní strana desky)

V agresivním kyselém nebo zásaditém prostředí může docházet k hydrolyze změkčovadel za vzniku bílých krystalů kyseliny nebo anhydridu. Degradace měkčeného PVC se obvykle projevuje nejprve migrací změkčovadla na povrch materiálu, lepkavostí doprovázenou lesklým vzhledem, změnou barvy, zbytky adheziv a papíru, vyskytujícími se bílými výkvěty/výpotky na povrchu knižních desek, nebo praskáním povrchů (Obr. 43–44). Přítomnost změkčovadel způsobuje zvýšenou přilnavost prachu a nečistot k povrchu a mastný omak materiálů. Látky, které během degradace pronikají do předsádkových listů (Obr. 45), způsobují promaštění listů nebo naměkčení lakovaných povrchů ostatních knih uložených v těsné blízkosti knih s PVC. U měkčeného PVC bylo pozorováno rozpětí tiskových ploch na papírovém podkladu a migrace většinou červených nebo žlutých barviv na přilehlé exempláře (Obr. 46–48). Důsledky degradace materiálů, které jsou vystavené měkčenému PVC, jsou výsledkem degradace dvou hlavních složek jeho složení, konkrétně polymeru a změkčovadla. Ačkoli obě složky degradují nezávisle na sobě, výsledné produkty obou složek destabilizují celek. Pokud je PVC skladováno při vysoké relativní vlhkosti může absorbovat malé množství vody. Přítomnost změkčovadla odolnost PVC materiálu k vodě, zejména při zvýšené teplotě, snižuje. [Shashoua, 2008] Maziva na bázi kyseliny stearové mohou také migrovat na povrch plastových desek, ale výkvěty neovlivňují fyzikální stav PVC. [May, Jones, 2006; Shashoua, 2008; Vávrová, 2018]

Umělá useň (Obr. 49), která je vyrobena z **polyuretanu (PUR)** nebo **polyvinylchloridu (PVC)**, bývá obvykle lehčí, ale ne tak odolná jako přírodní useň. Stárnutím se PUR useň může stávat lepkavou. Nejčastějším degradačním znakem je delaminace PUR na esterové bázi z textilní bariéry, příp. praskliny (Obr. 50). Dalšími projevy stárnutí jsou uvolňování kyseliny adipové na povrchu za vzniku krystalů (tzv. výkvěty) a také korozivní účinek, který má za následek vznik měděnky např. na zlacení s mosaznou fólií (Obr. 51). [Oosten, 2021] PUR na bázi polyesterů jsou při vysoké relativní vlhkosti ve srovnání s polyuretany na bázi polyéteru citlivější k hydrolyze. Oproti tomu polyéterové uretany jsou více náchylné k oxidaci, zejména v přítomnosti světla (fotooxidace). Oxidace se projevuje změnou barvy a ztrátou mechanických vlastností.



Obr. 45 Odlepování předsádky od knižní desky



Obr. 46 Rozpitá barviva potisku pod laminací



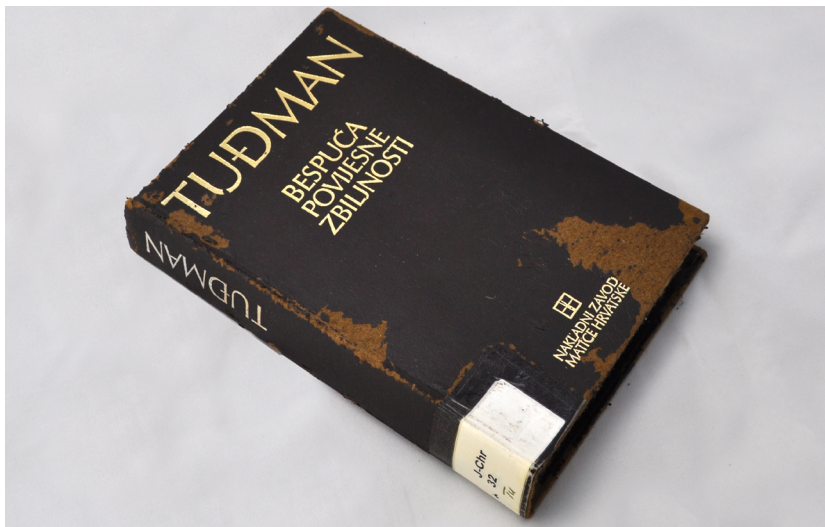
Obr. 47 Migrace červených barviv na laminaci z přilehlé (sousední) laminované knihy



Obr. 48 Žloutnutí laminace

Polyuretanové pěny degradují rychleji než filmy nebo vlákna, protože formací buněk/pórů projde vzduch, tedy i kyslík a plynné polutanty, hluboko do materiálu a vzhledem k velké ploše pěn dochází k reakci kyslíku s polymerem ve větší míře. Pokud jsou pěny potaženy nebo natřeny konsolidantem, bývají odolnější, protože mají ochrannou bariéru proti kyslíku i světlu. Degradace má za následek štěpení vazeb polymerního řetězce, za vzniku kratších řetězců, což se projevuje rozpadem pěn. [May, Jones, 2006; Williams, 2002]

V rámci preventivní péče je nezbytné aktivně tyto polymery ve fondu vyhledávat, správně je identifikovat, ošetřit a separovat dříve, než se začne plně projevovat jejich degradace a než budou ohrožovat další knihy z fondu.



Obr. 49 Poškození knižní desky potažené koženkou



Obr. 50 Lepkavý povrch a odlepení potahu na plastové desce



Obr. 51 Vznik výkvětů a měděnky na ražbě s mosaznou fólií

Uložení knihovních fondů

Preventivní péče

Preventivní konzervace je neustálý proces, který je nezbytný po celou dobu životnosti knihovních fondů. Představuje soubor opatření vedoucích k omezení rychlosti a rozsahu degradace materiálů, a to vývojem a zaváděním vhodných a ověřených postupů pro ukládání, vystavování, balení a přepravu. Degradaci plastů nelze zabránit, zvrátit nebo zastavit, ale je možné degradační procesy alespoň zpomalit. Y. Shashoua termín preventivní často nahrazuje termínem inhibiční. Inhibiční konzervace zahrnuje odstranění nebo potlačení faktorů způsobujících degradaci, včetně světla, kyslíku, kyselin a relativní vlhkosti vzduchu, nebo jakýchkoliv produktů rozpadu, které degradaci urychlují. [Shashoua, 2008]

Pro všechny syntetické materiály nacházející se v knihovních fondech platí všeobecná pravidla péče nebo podmínky vystavování. Měly by být uchovávány v temné, chladné a suché místnosti s přípustným maximem pro osvětlení 50–100 lux bez UV záření. Ať již jsou v depozitáři nebo na výstavě či v expozici, teplota by neměla přesahovat 20 °C a relativní vlhkost vzduchu RV by se měla pohybovat v rozmezí 30–50 %. Prudké výkyvy teploty a vlhkosti mohou být obzvláště nebezpečné. Dalšími podmínkami jsou větrání, izolování materiálů od sebe (např. nitrát celulózy od ostatních objektů), suché a stabilní prostředí, minimalizování koncentrace polutantů, používání UV filtrů, spolehlivé monitorování podmínek v depozitáři.

Pro acetát celulózy, nitrát celulózy, polyvinylchlorid a polyuretanovou pěnu, které jsou problematické z hlediska stability, musí být podmínky uložení řešeny individuálně. U nitrátu a acetátu celulózy¹³ je doporučenu teplotou 2–5 °C, pro polyvinylchlorid 5 °C a pro polyuretany 18±2 °C. Relativní vlhkost u všech druhů zmiňovaných polymerů by měla být v rozmezí 20–30 %.

Snížením teploty se obecně zpomaluje rychlost difúze změkčovadel z plastů, např. z PVC. Nitrátové objekty by měly být izolovány a uloženy ve větrané místnosti s ventilací s protipožární ochranou. Dobré větrání je

¹³ Dle normy ČSN ISO 11799 Informace a dokumentace – Požadavky na ukládání archivních a knihovních dokumentů se uvádějí doporučené klimatické podmínky pro dlouhodobé uložení fotografických filmů na podložce z acetátu celulózy: teplota (-10–21 °C) a RV (20–50 %).

rozhodující pro prodloužení životnosti CN, protože odstraňuje plyné oxidy dusíku z okolí objektů. Skladované objekty by měly být volně zabalené kvůli podpoře cirkulace vzduchu. V depozitáři s objekty z CN by měla proběhnout úplná výměna vzduchu během 24 hodin. Způsob uložení bez kyslíku se nedoporučuje, protože se díky zakoncentrování degradačních produktů může degradace zrychlit. [Springate, 2013; Shashoua, 2008] Pro lepší monitorování případných degradačních produktů je vhodné použít indikátory na bázi sulfonaftalenu běžné známé jako Kresolová červená a purpurová, které detekují přítomnost kyselých produktů rozkladu a mohou se použít k odhalení přítomnosti aktivně degradujícího CN. Časnou detekci degradujícího CN umožňuje sulfonaftalen, který mění barvu při kontaktu s malým množstvím oxidů dusíku a síry. [May, Jones, 2006] Při dodržení optimálních úložných podmínek je vhodné knihy s deskami z NC kontrolovat vizuálně jednou za šest měsíců. Případně je vhodné umístění indikátorů a zkontrolovat jejich stav po předepsané době.

U knihovních fondů je také důležitá minimální manipulace. Vzhledem k riziku negativního účinku lidského potu a nečistot na syntetické materiály je nezbytné při manipulaci vždy používat rukavice z inertního materiálu, např. nitril, vinyl nebo latex (bavlněné rukavice by mohly zanechat vlákna kvůli možnému zdegradovanému lepidlovému povrchu).

Pro zabránění kontaktu syntetických materiálů v knižních vazbách s potenciálně nebezpečnými vlivy (kovy, prach, změkčovadla aj.) je vhodné uložit knihy a jejich přílohy do vhodných obalů, kde jsou knihy nebo přílohy chráněny před vnějšími vlivy a jejich degradace může být zpomalena. Vhodné materiály a konstrukce obalů jsou voleny podle typu knižní vazby, její velikosti a váhy.

Nízká stabilita některých plastů, uvolňování zdraví škodlivých látek, které mají zároveň negativní účinek na přilehlé materiály, představuje významné ohrožení dochování předmětů kulturní hodnoty pro budoucí generace. Metody preventivní péče, ukládání, manipulace a zpřístupnění knihovních fondů obsahujících syntetické materiály mají za cíl nastavení podmínek ochranného režimu fondů ve společném depozitáři, kde objekty nejsou monomateriálové a dochází k interakci přírodních materiálů se syntetickými.

Ochranné obaly



Obr. 52 Fólie jako druhotný přebal

V knihovnách jsou často knihy opatřeny přebaly chránícími vnější části knihy před znečištěním a mechanickým opotřebením. Přebaly mohou být z papíru či plastu. V praxi Národní knihovny ČR (NK ČR) jsou přebaly, které nebyly vyrobeny s knihou, označovány jako druhotné přebaly. Pokud je na ochrannou vrstvu desek či obálek použit materiál s adhezivní vrstvou (například samolepicí fólie), kniha je takto zalaminována. Tento typ ochrany je nazýván sekundární laminací.

Nejčastějším materiálem pro výrobu druhotných přebalů jsou vedle papíru fólie z různých druhů syntetických polymerů. Z důvodu negativních účinků některých plastů na materiály knižní vazby a rizika vzniku nevhodného mikroklimatu mezi fólií a deskou jsou tyto přebaly z knih odstraňovány a nahrazovány jinou formou ochrany, nejčastěji deskami, obálkami, krabicemi z papíru nebo lepenky splňujícími přísné normy pro archivaci knihovních fondů. Svařované nasouvací obaly (Obr. 52) z polyethylenu či polypropylenu jsou používány pro knihy ve studovnách ve volném výběru. Nebyly detekovány defekty způsobené interakcí s laminačními fóliemi (primární laminace z výroby) nebo laky. Obecně nelze PE a PP doporučit jako obalový materiál pro knihy se syntetickými prvky. Tyto obaly mohou absorbovat uvolňovaná aditiva z plastů, a tím urychlovat jejich migraci z materiálu knižních desek. Založení fólie u nesvařovaných obalů také vytváří kapsy s uzavřeným mikroklimatem. Téměř 20 % analyzovaných přebalů bylo vyrobeno z měkčeného PVC. Měkčené PVC je nestabilní materiál s rizikem uvolňování změkčovadel, kyselých plyných látek či aditiv, které reagují s lepidly lepicích pásek, které přichycují fólii ke knize a mohou reagovat s ostatními plasty. Proto by PVC obaly neměly být vůbec používány pro přebaly. Také kancelářské lepicí pásky by neměly být používány na spojení ochranné fólie.

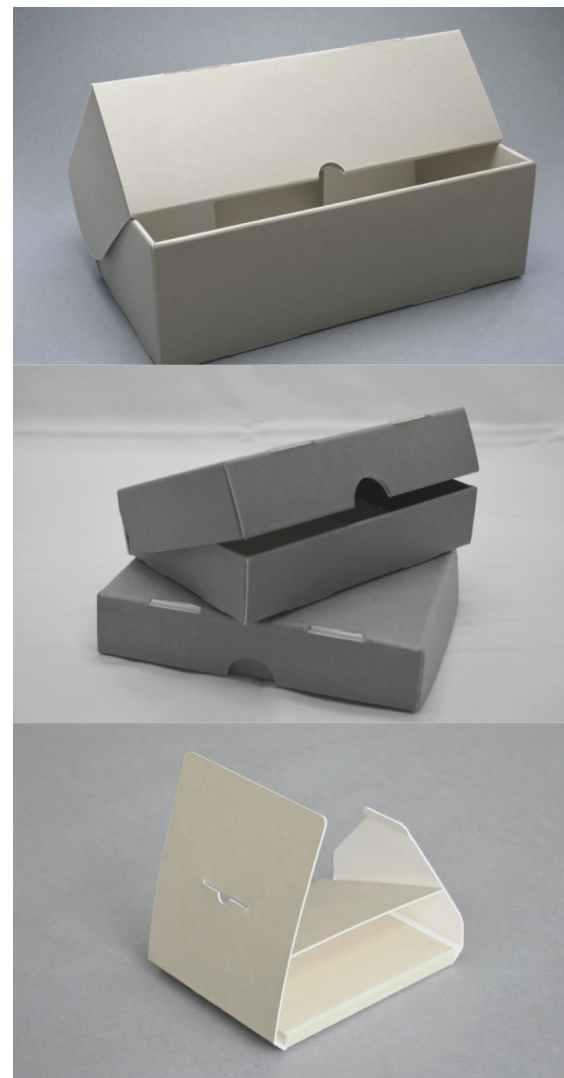
Knihovní fondy a jejich přílohy, které vykazují degradační změny a mohou poškozovat i jiné materiály, je vhodné izolovat nebo separovat vhodným obalem, který v ideálním případě omezí degradaci. Pro absorpci uvolňovaných plyných polutantů jsou používány různé absorbenty jako aktivní uhlí (např. pro nitrát celulózy), dostupné jako textil, papír či rouno, minerální sorbenty, které ale často výrazně snižují vlhkost a mohou tak

představovat určité riziko (nejčastěji zeolity, např. pro acetát celulózy). Knihy z CN a neměkčeného PVC by neměly být uzavřeny v obalu, ale být v prodyšném obalu, kde nebude docházet ke kumulaci plyných polutantů. Měkčené PVC se uzavírá do nenasákavého inertního materiálu, jako jsou polyesterové obaly, aby nedošlo ke ztrátě změkčovadla. Ztráta změkčovadla představuje pro měkčené PVC větší nebezpečí než dehydrochlorace.

Pro výrobu ochranných obalů na knihy s prvky z nitrátu celulózy byly jako vhodné materiály vybrány karton s alkalickou rezervou (Obr. 53) (např. typ Boxboard, Klug) nebo běžná šedá lepenka z recyklovaného papíru, což bylo ověřeno testy na základě modifikované normy ČSN ISO 177 a Oddyho testu¹⁴. Alkalické lepenky a kartony lépe zachytávají uvolněné oxidy dusíku z CN, a tím chrání ostatní knihy před účinky agresivních kyselých polutantů. Pro včasnou detekci uvolňování nežádoucích látek se používají prostředky na základě pH indikátorů.

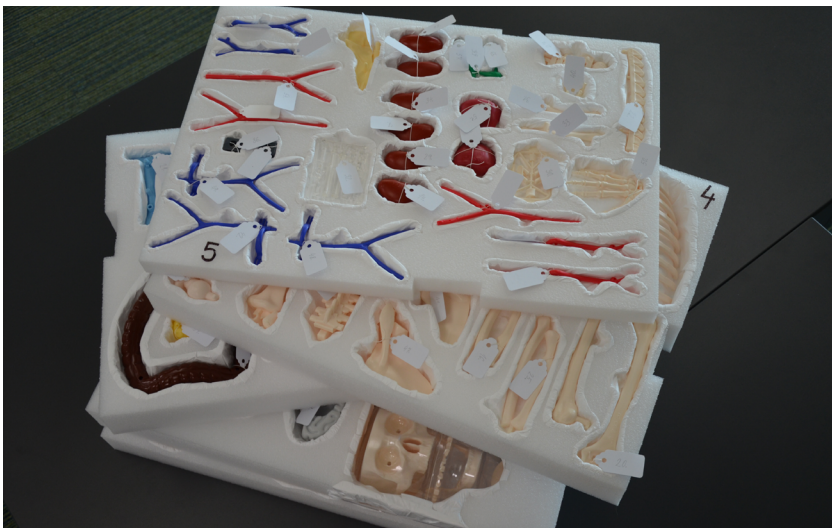
Mezi syntetické materiály (Obr. 54–57) běžně používané v NK ČR patří fólie z polyethylentereftalátu – Melinex, která je vhodná pro prokládání degradovaných plastů a izolace od ostatních materiálů, také jako ochrana před prachem, odřením a kontaminací. S ohledem na ochranu povrchu syntetických materiálů, kdy u měkčených plastů dochází snadno k otisku struktury a u CN či CA k poškrábání povrchu, je nutno kombinovat materiál vytvářející ochrannou vrstvu před nárazy (pěnové materiály, syntetická rouna) s materiálem, který je hladký bez struktury, jako např. netkaná polyetylenová textilie – Tyvek. Využívá se i v kombinaci s polyesterovou výplní (tzv. rouno) pro polstrování. Pro snadné vyřezávání lůžek, výstelky krabic a stojánek, pro balení, skladování a přepravu je vhodná polyetylenová pěna – Plastazote. Dále polymethylmetakrylát, který je přijatelný pro stojánky ve vitrínách, a polypropylen, který je užíván pro podložky, přepravky a stojánky. Krabice a obaly se vedle materiálů z alkalických lepenek a kartonu vyrábějí také z tzv. Coroplastu (Kartonplast), kopolymeru

¹⁴ Ověřování stability a interakce CN a obalových materiálů spočívala ve dvou hlavních testech, a to upraveném zátěžovém testu na PVC podle normy ČSN ISO 177 a Oddyho testu ke zjištění agresivity vytěkaných látek. Ze vzorku po těchto testech byly měřeny výsledky (a porovnávány s počátečními) změny váhy, barevnosti, pH, infračervených spekter metodou FTIR, dále změny obsahu dusíků a změkčovadel.



Obr. 53 Obaly z alkalické lepenky Boxboard pro uložení knihovních fondů

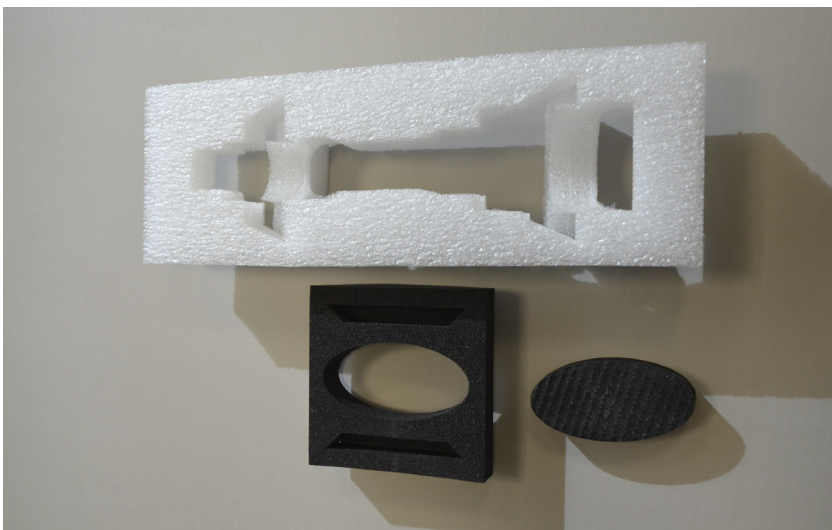
z polypropylenu a polyetyleny. Dalšími materiály jsou polyesterová fólie se silikonovou vrstvou (pro předměty s lepidelným povrchem) a také textilie z mikrovlny (směs polyesteru a polyamidu, jako hadřík na čištění).



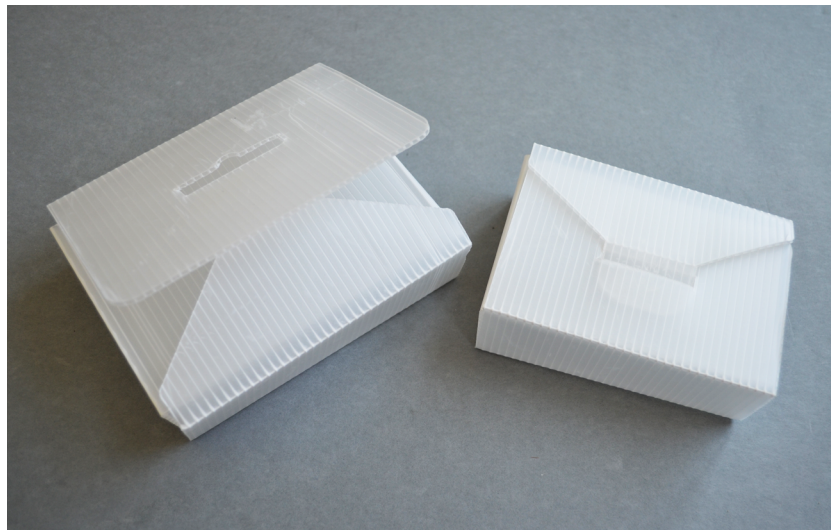
Obr. 54 Desky z LDPE pěny s výstelkou Tyvek pro uložení 3D příloh knih



Obr. 55 Uložení přílohy do krabice z alkalické vlnité lepenky Klug



Obr. 56 Vyřezaná lůžka z pěny Plastazote/LDPE pěny



Obr. 57 Coroplast – obal z dutinkového plastu

Resumé

Plasty do knižní vazby pronikly již v 19. století a do současnosti se jejich využití v polygrafii a konkrétně v knižní vazbě zcela rozšířilo. Umožnila to obrovská variabilita plastů v provedení, mechanických i vizuálních vlastnostech a v neposlední řadě také dostupnost. V současnosti se knihovny musí vyrovnávat s degradací starších exemplářů, které představují riziko pro plasty, ale také pro další materiály naopak ohrožené degradačními produkty plastů. Množství moderní knižní produkce a plošné rozšíření plastů v knižní vazbě staví před současnou i budoucí generaci konzervátorů-restaurátorů velkou výzvu, aby bylo možné ochránit fyzické knihy před poškozením až destrukcí včetně všech autentických prvků, tedy i těch z plastů. V rámci projektu NAKI II byly vyvinuty a ověřeny metody nedestruktivního nebo mikrodestruktivního průzkumu a identifikace jednotlivých druhů plastů v knižní vazbě a zdokumentovány rozdílné procesy degradačních projevů plastů. Byly vytvořeny metodiky a pracovní postupy konzervace a restaurování syntetických materiálů v novodobém knihovním fondu i preventivní péče, ukládání, manipulace a zpřístupnění knihovních fondů obsahujících syntetické materiály. Částečně se podařilo zmapovat potřeby jednotlivých typů plastů pro účely dlouhodobého uchování, preventivní péče i techniky restaurátorských zásahů, ale vzniklo také mnoho nových otázek. Tímto projektem tedy Národní knihovna ČR téma péče o plasty v knižní vazbě neopouští a odborná pracoviště budou dále pokračovat v průzkumu fondů, vývoji konzervátorských i restaurátorských zásahů a preventivní péče. Restaurování a konzervace syntetických materiálů se v poslední době stalo nosným tématem řady setkání odborné veřejnosti, která pořádá NK ČR spolu s MCK v Brně nebo VŠCHT v Praze, pod záštitou pracovní skupiny Plasty v rámci Komise konzervátorů-restaurátorů při Asociaci muzeí a galerií. Výsledky vývoje a ověření metodik a pracovních postupů konzervace a restaurování syntetických materiálů budou využitelné nejen pro knihovní fondy, ale pro kulturní dědictví vyrobené z plastů obecně.

Resume

Plastics were used in bookbinding as early as the 19th century, and to this day their use in polygraphy and specifically in bookbinding has expanded. This was made possible by the huge variability of plastics in design, mechanical and visual properties and, last but not least, availability. At present, libraries have to deal with the degradation of older specimens, which pose a risk to plastics, but also to other materials endangered by plastic degradation products. The amount of modern book production and the widespread distribution of plastics in bookbinding poses a great challenge to the current and future generations of conservators-restorers in order to protect physical books from damage and destruction, including all authentic elements, including those made of plastics. Within the NAKI II project, methods of non-destructive or microdestructive research and identification of individual types of plastics in bookbinding were developed and verified, and different processes of degradation of plastics were documented. Methodologies and working procedures for the conservation and restoration of synthetic materials in the modern library collection as well as preventive care, storage, handling and access of library collections containing synthetic materials were created. The needs of individual types of plastics for the purposes of long-term preservation, preventive care and restoration techniques were partially mapped, but many new questions also arose. With this project, the National Library of the Czech Republic is not abandoning the topic of care for plastics in bookbinding, and specialist workplaces will continue to work on the continuation of fund research, the development of conservation and restoration interventions and preventive care. Restoration and conservation of synthetic materials has recently become the main topic of a number of meetings of the professional public, organized by the National Library of the Czech Republic together with Methodical center of conservation in Brno or University of Chemical Technology in Prague, under the auspices of the Plastics Working Group within the Commission of Conservators-Restorers at the Association of Museums and Galleries. The results of the development and verification of methodologies and working procedures for the conservation and restoration of synthetic materials will be usable not only for library collections, but also for cultural heritage made of plastics in general.

Dokumentace
restaurátorských
postupů

Čištění knih s deskami z nitrátu celulózy

Popis předmětů

Konzervační zásah byl proveden na dvou knihovních exemplářích pocházejících z Národního konzervačního fondu 19. století. Oba exempláře jsou opatřeny deskami z nitrátu celulózy (CN), tudíž se jedná o vazbu typu V9.

Identifikace exemplářů:

Bibliografické údaje o knize	Signatura	Rozměry
Paradies der Christlichen Seele : ein vollständiges Gebetbuch für katholische Christen Prag ; Wien : A. J. Cellerin & Sohn, [1882?]	36 F 001792	95 x 70 mm
Tehilath El: Modlitby israelitů Praha: Jakob B. Brandeis, 1899	21 L 000342	145 x 100 mm

Analýzy

Stanovení hodnoty pH papíru knižního bloku bylo provedeno pH metrem WTW Inolab pH 7110 pomocí dotykové elektrody. Byly naměřeny následující hodnoty: 36 F 001792: **5,2**; 21 L 000342: **4,29**.

Materiál pokryvu desek byl určen analýzou FTIR a mikrochemickým testem – pozitivní difenylaminová zkouška a Molischova zkouška.



Obr. 1 Čištění ozdobných prvků roztokem dle Judith H. Hofenk de Graaff



Obr. 2 Čištění ozdobných prvků roztokem dle Judith H. Hofenk de Graaff

Popis poškození

Exemplář se signaturou **36 F 001792** je silně znečištěn od prachu, nejvíc prachových nečistot se nachází na reliéfu kříže na přední desce. Samotný knižní blok nevykazuje jiná poškození než znečištění prachem v oblasti ořízky. Knižní desky jsou opatřeny sponami z mosazi, na kterých jsou usazeny prachové depozity.

Exemplář se signaturou **21 L 000342** je taktéž silně zaprášen, na přední desce je patrný tmavý plastický otisk prstu. Nejvíc prachu se nachází v záhybech ozdobného reliéfu na přední desce a kolem mosazného kování. Knižní blok obsahuje drobná mechanická poškození: trhliny a menší ztráty. Kovové spony s perleťovou výplní jsou taktéž znečištěny od prachu. Kovová kartuš, která se nachází na přední desce exempláře, je povrchově znečištěna, ozdobná výplň z perleti, která by zřejmě měla být umístěná do středu kartuše, chybí. V různých místech zejména na zadní desce se nachází drobné škrábance.

Restaurátorský postup

Knihy byly očištěny od povrchového prachu mechanicky otryskem stlačeným vzduchem a pomocí měkkého štětce. Dále pomocí vatového tamponu a vatové tyčinky byl na povrch knižních desek aplikován roztok dle Judith H. Hofenk de Graaff, který byl vybrán na základě předchozího testování v rámci tohoto projektu. Pro odstranění zbytků roztoku z povrchu knižních desek byly desky dodatečně očištěny destilovanou vodou a otřeny speciálním laboratorním ubrouskem od značky Kimtech™.

Reliéfní a ozdobné prvky na deskách byly očištěny roztokem dle Judith H. Hofenk de Graaff aplikovaným pomocí pinzety, na kterou byl namotán malý kousek vaty. Pro kontrolu preciznosti čištění a dočišťování obtížně přístupných míst byla použita restaurátorská stolní lampa s dioptrickou lupou.

Drobná mechanická poškození (drobné ztráty, trhliny) uvnitř knižních bloků byla opravena japonským papírem nižší gramáže, který byl nalepen pomocí TYLOSE MH 6000.

Fotodokumentace



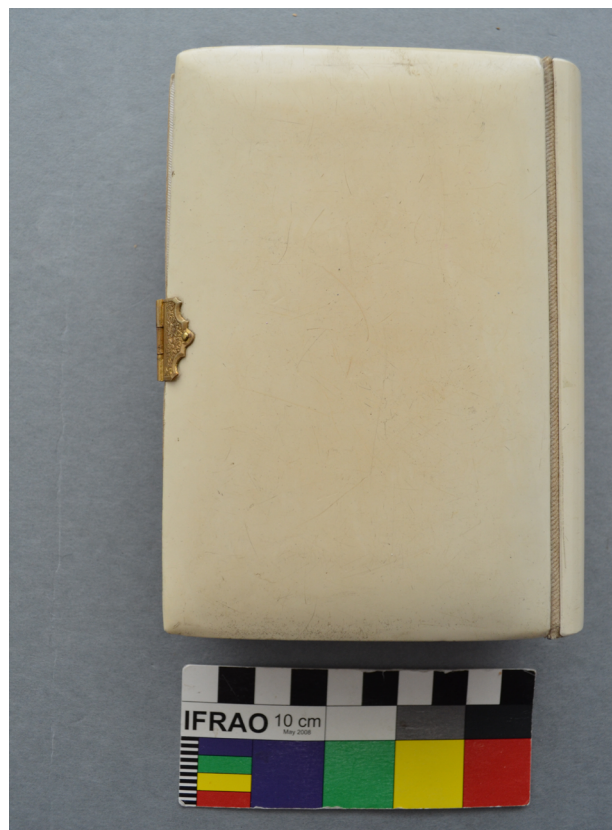
Obr. 3 Čištění ozdobných prvků roztokem dle Judith H. Hofenk de Graaff pomocí stolní lampy s lupou



Obr. 4 Exemplář 36 F 001792 před zásahem (přední deska)



Obr. 5 Exemplář 36 F 001792 po zásahu (přední deska)



Obr. 6 Exemplář 21 L 00342 před zásahem (vlevo – přední deska; vpravo – zadní deska)



Obr. 7 Exemplář 21 L 00342 po zásahu (přední deska)



Obr. 8 Exemplář 21 L 00342 po zásahu (zadní deska)



Obr. 9 Exemplář 21 L 00342 před zásahem (detail na přední desce)



Obr. 10 Exemplář 21 L 00342 po zásahu (detail na přední desce)

Doplnění ztrát v deskách z nitrátu celulózy

Maria královna nebeská

název	Maria královna nebeská
autor/nakladatel/zadavatel	A. J. Cellerin
datace	1893
druh/forma archiválie	modlitební knížka, tisk
počet stran	315
listy–materiál	strojní papír
jazyk	čeština
zadavatel	Národní knihovna České republiky
odpovědný restaurátor	Petr Němec
začátek a konec restaurování	2021

Typologický popis

Vazba: Pokryv hřbetu a desek z nitrocelulózy černé barvy. Přední i zadní strana s reliéfem. V drážce viditelné plátno. Mosazná dírková spona. Lepenkové desky.

Knižní blok: Předsádka s viditelným plátěným proužkem. Složky o čtyřech dvoulistech šitých drátem. Vpisky na dvoulistech lepených k předsádkovým listům.

Popis poškození

Praskliny u hřbetní části pokryvu v místě ohybu (u hlavy a paty). Ztráty pokryvu v rozích a v pravém dolním rohu hřbetní části. Znečištění desek a knižního bloku (zejména) prachem. Koroze drátů spojujících jednotlivé složky.



Obr. 11 Vazba před restaurováním

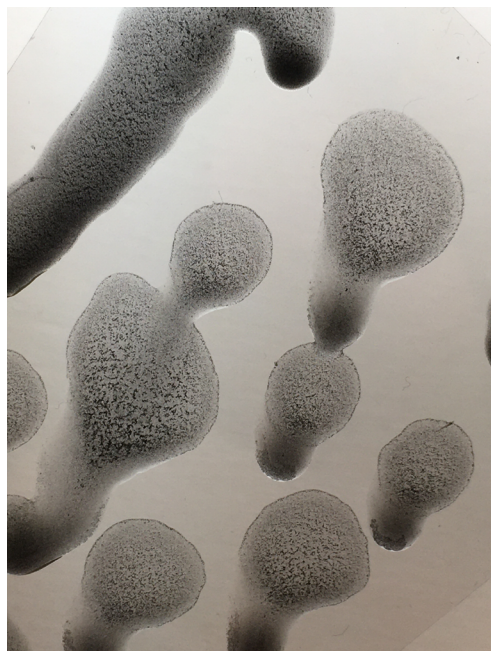
Popis restaurování nitrátu celulózy v knižní vazbě

Mechanické čištění bylo provedeno japonskými štětci a otryskem povrchu pomocí muzejního vysavače. Nicméně v místě reliéfu zůstalo stále výrazné znečištění. V tomto případě byly lokálně použity vatové tyčinky navlhčené v destilované vodě. Při výzkumu dalších polymerních materiálů, konkrétně polyvinylchloridových (PVC) fólií, bylo prokázáno (zejména mechanické) ovlivnění povrchu po očištění vatou. Tato metoda byla zredukována na minimum, aby nedošlo k případnému výraznějšímu poškrábání povrchu. V těchto místech pak došlo ke zmatnění, které však nebylo trvalého rázu. Lokálně zůstalo znečištění i nadále patrné.



Obr. 12 Reliéf před (vlevo) a po očištění (vpravo)

Nejpevnějšího spojení původního materiálu s epoxidovou pryskyřicí bylo dosaženo pomocí dolévání. Samotná příprava směsi probíhala dle návodu, kdy je pryskyřice míchána s tvrdidlem v poměru 3 : 1. V tomto případě v poměru 3 g složky A ku 1 g složky B. K obarvení posloužila černá akvarelová barva Umnton. Množství kolem 0,75 až 1 g barvy bylo předem zředěno v co nejmenším potřebném množství destilované vody tak, aby po promíchání nezůstaly hrudky. Objem barvy v pryskyřici byl opakovaně zkoušen. Zejména u tmavých odstínů jsou při řidším probarvení patrné pigmenty (Obr. 13). Nicméně i při použití menšího množství (než uvádím) je obarvení pryskyřice pro lidské oko více méně konzistentní, má-li podklad (př. hřbetník, desky atd.). Obarvením směsi dochází ihned k mírnému navýšení viskozity.

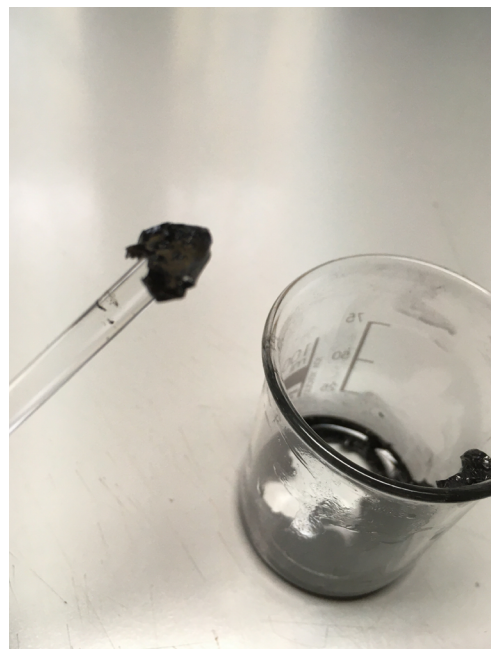


Obr. 13 Zkoušky rozdílných objemů barvy ve směsi



Obr. 14 Hotová směs k dolévání

Při samotném dolévání hrozí zatečení a vpití do přilehlých materiálů. Rovněž zprvu řídká směs není pro přímé doplňování nejvhodnější. Z těchto důvodů byla hledána ideální doba, kdy je pryskyřice dostatečně tuhá, ale stále vhodná ke zpracování. V prvním případě se nechala odstát přes noc ve skleněné nádobě uzavřené parafilmem. Zde však došlo k výraznému ztuhnutí. Byl zde pokus natrhat z dané hmoty (Obr. 15) tvarově odpovídající záplaty a ty přitlačit na potřebná místa. V tomto případě již nehrozilo žádné vpití do okolních materiálů. Nicméně na lepence a jiných plochách o větší drsnosti nechtěly tyto kousky držet. Je otázkou, nakolik by byl spoj po vytvrzení silný u záplat, které by byly přiloženy přímo na povrch z nitrocelulózy, kde docházelo k lepšímu přilnutí. Nakonec se jako relativně vhodné ukázalo nechat směs volně tuhnout po dobu devíti hodin, a poté ji hned aplikovat. I zde ovšem dochází, byť už ne tak výrazně, ke stékání hmoty v případě silnějších vrstev.



Obr. 15 Směs trhaná na pokusné záplaty

Můžou se tak i nadále vlivem gravitace tvořit při odtékání/zatékání propadliny. To je potřeba brát na zřetel při hledání ideální polohy/natočení knihy během tuhnutí a vytvrzování směsi. Naopak v případě delší doby tuhnutí, před samotnou aplikací, by již s největší pravděpodobností byla práce se směsí náročnější a blížíci se prvně popsanému.

Před samotnou aplikací směsi byla odstávající místa (hřbetník) zafixována pomocí krepových pásek, aby se minimalizoval prostor pro zatékání pryskyřice. Větší ztráta v dolním pravém rohu hřbetu byla podložena Melinexem (Obr. 18), aby nedošlo ke kontaktu hmoty s hřbetníkem. Původní snaha o jakési ohraničení záplaty pomocí ohnutí Melinexu se neosvědčila, protože v záhybu docházelo ke kumulování hmoty na úkor zbytku dolité plochy. Na rohy a praskliny u hlavy a paty hřbetu pak byla pryskyřice aplikována přímo. Nanášení se provádělo plastovou špachtlí užívanou např. na



Obr. 16 Záplata přiložená na místo ztrát

míchání sádry. Na tu se nabral menší objem hmoty a postupným stékáním a přikládáním byly vyplňovány jednotlivé ztráty. Hmota se při tom dlouze táhne, což lze využít při přesném doplňování prasklin. V případě potřeby se špachtlí dané místo doupravilo a zároveň sloužila k setření přebytku pryskyřice.

Po třech dnech tuhnutí byla záplata z jedné strany seříznuta žiletkovou pilkou. Během toho došlo k samovolnému odlepení Melinexu. Vrchní část byla následně zastřížena nůžkami, které se ukázaly jako vhodnější. Samotný spoj je jinak dostatečně pevný, aby nedošlo při opatrné manipulaci k odtržení záplaty jak při snímání Melinexu a řezání, tak i během následného broušení. K samotnému broušení bylo použito několik smirkových papírů od hrubších (P400) až po ty z nejemnějších (P5000). Během toho byla záplata podložena kartonem (doplňný materiál je ohebný). Po broušení zůstalo doplněné

místo matnější než původní materiál, a to i přes následné leštění. Pokud by to estetické důvody vyžadovaly, lze uvažovat o dodatečném přetření záplaty (pomocí štětce) novou tenkou vrstvou čiré pryskyřice.

Větší přesahy je vhodné spíše seříznout ostrým skalpelem namísto broušení. V případě estetických korekcí nebo u poškození, která vyžadují postupné doplňování, lze celý proces dolévání opakovat dle potřeby. V některých případech to může být vhodnější řešení než se snažit provést opravu najednou.



Obr. 17 Melinexem podložená dolitá ztráta



Obr. 18 Dolévání praskliny u hlavy hřbetu

Fotodokumentace

Veškerá fotodokumentace je pořízena digitálním fotoaparátem Nikon D5100 s objektivem AF-P DX NIKKOR 18–55 mm f/3,5–5,6G.



Obr. 19 Rohy před (vlevo) a po (vpravo) restaurování



Obr. 20 Prasklá hrana hřbetní části pokryvu (u paty) před (vlevo) a po restaurování (vpravo)



Obr. 21 Ztráta v pravém dolním rohu hřbetu před (vlevo) a po restaurování (vpravo)

Anthologie z básní Jaroslava Vrchlického

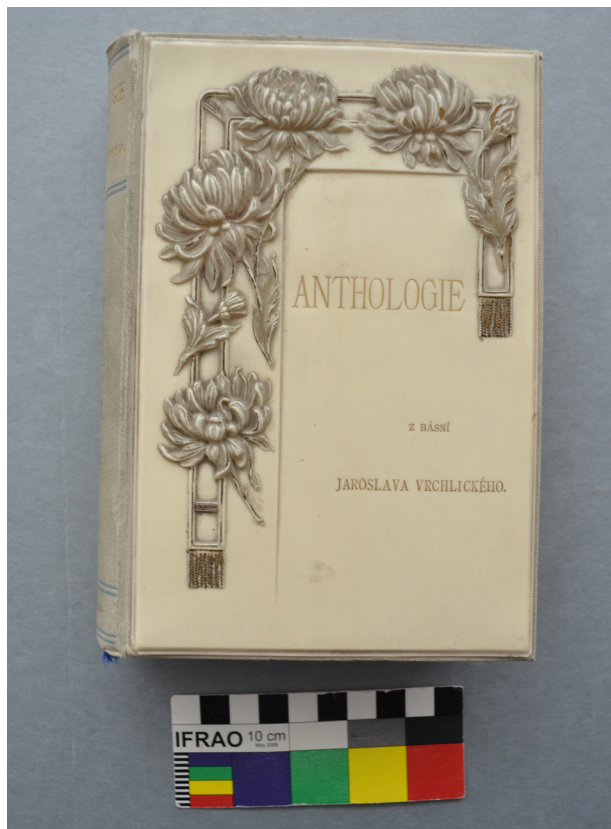
název	Anthologie z básní Jaroslava Vrchlického
autor/nakladatel/zadavatel	Vrchlický, Jaroslav
datace	1894
druh/forma archiválie	knižní vazba, tisk
počet stran	639
listy–materiál	strojní papír
jazyk	čeština
zadavatel	Národní knihovna České republiky
odpovědný restaurátor	Hanna Sharai
začátek a konec restaurování	2021

Typologie

Předmětem konzervačního zásahu je knihovní jednotka z Národního konzervačního fondu 19. století (NKF). Exemplář je opatřen deskami z nitrátu celulózy (CN), tudíž se jedná o vazbu, kterou bychom mohli zařadit do typu V9.

Popis poškození

Exemplář je pokryt silnou vrstvou prachových depositů, nejvíc prachových částic se usadilo zejména v prohloubeninách dutého rostlinného reliéfu, který zdobí přední desku. V pravé horní části reliéfu došlo ke ztrátě části plastu, v důsledku čehož v reliéfu vzniklo několik menších průlomů a otvorů.



Obr. 22 Exemplář 67 B 000046 před zásahem

Popis restaurování nitrátu celulózy v knižní vazbě

Kniha byla očištěna od prachu mechanicky otryskem stlačeným vzduchem a následně pomocí měkkého štětce. Dále pomocí vatového tamponu a vatové tyčinky byl na povrch knižních desek aplikován roztok dle Judith H. Hofenk de Graaff, který byl vybrán na základě předchozích testů. Pro odstranění reziduí roztoku dle Judith H. Hofenk de Graaff z povrchu knižních desek byly desky dodatečně očištěny destilovanou vodou a otřeny speciálním laboratorním ubrouskem od značky Kimtech™.

Reliéfní a ozdobné prvky, které se nachází na deskách, byly očištěny roztokem dle Judith H. de Graaff pomocí chirurgické pinzety, na kterou byl namotán malý kousek vaty. Pro kontrolu čištění obtížně přístupných míst byla použita restaurátorská stolní lampy s dioptrickou lupou.



Obr. 23 Čištění ozdobných prvků roztokem dle Judith H. Hofenk de Graaff

Drobná mechanická poškození uvnitř knižních bloků byla opravena pomocí japonského papíru nižší gramáže nalepeného TYLOSE MH 6000. Následně byly opraveny průlomové reliéfy na přední desce. Deska s reliéfem byla opatrně oddělena od povrchu přední desky exempláře, průlomové reliéfy byly z rubové strany podloženy na míru vytvarovanými záplatami ze zabarvené do požadovaného odstínu epoxidové pryskyřice HXTAL NYL-I, které byly následně zafixovány pomocí japonského papíru nižší gramáže nalepeného TYLOSE MH 6000. Dále byly pomocí stejného japonského papíru zajištěny také praskliny v reliéfu. Pro ochranu dutého reliéfu před možným mechanickým poškozením v budoucnosti byly do prohloubených částí reliéfu vyloženy výplně z japonského papíru zhotovené technikou papírmaš. Výplně s otiskem vzoru reliéfu byly bodově přilepeny na desku z CN, která byla následně nalepena na původní místo. Nalepená deska byla do uschnutí zafixovaná na místě pomocí chladicích sáčků.

Fotodokumentace

Veškerá fotodokumentace je pořízena digitálním fotoaparátem Nikon D5100 s objektivem AF-P DX NIKKOR 18–55 mm f/3,5–5,6G ve formátu JPEG.



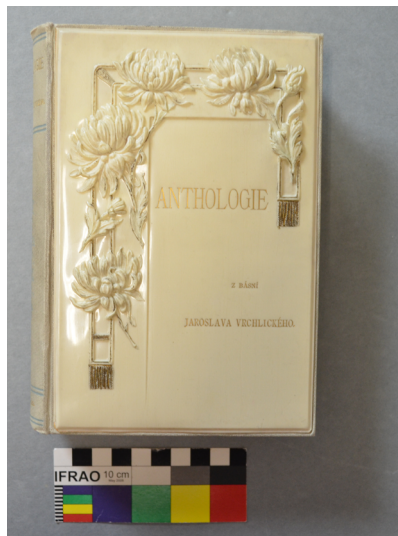
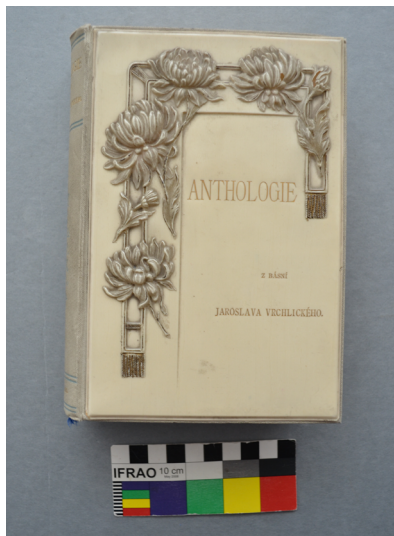
Obr. 24 Exemplář 67 B 000046 po doplnění ztrát v reliéfu (detail na přední desce)



Obr. 25 Výplň dutých částí reliéfů na ex. 67 B 000046 po zaschnutí



Obr. 26 Výplň dutých částí na ex. 67 B 000046 zafixovaná do reliéfu



Obr. 27 Exemplář 67 B 000046 před čištěním (vlevo) a po čištění (vpravo)



Obr. 28 Exemplář 67 B 000046 před čištěním (detail na přední desce)



Obr. 29 Exemplář 67 B 000046 po čištění (detail na přední desce)

Doporučené podmínky uložení

Exempláře by měly být uloženy do ochranných krabic z alkalického kartonu, případně šedé lepenky. Doporučené hodnoty teploty a vlhkosti pro uložení knih s nitrocelulózovými deskami jsou RV 30–40 %, s ohledem na papír a jiné organické materiály, a teplota 2–5 °C. Pokud je to možné, knihy z CN by se měly izolovat od kovů. Dlouhodobě by měly být uchovávány ve tmě. V případě vystouplých dutých reliéfů, je vhodné vytvořit v ochranné krabici lůžko z inertního materiálu pro zamezení zvýšeného tlaku na duté části.

Konzervační zásah na knize s deskami z měkčeného PVC

Popis předmětu

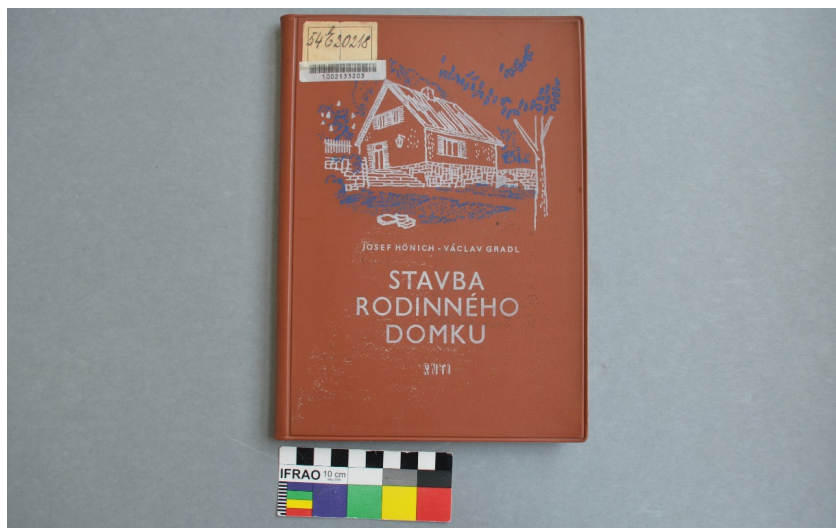
Vybraná knihovní jednotka se signaturou 54 E 20218 pochází z Univerzálního knihovního fondu (UKF) a datuje se k roku 1959. Jedná se o typ vazby V9a (varianta vazby V9 s deskami z měkčeného plastu). Rozměry exempláře jsou 175 x 245 mm. Knižní blok je šitý nití. Předsádka je tvořena dvoulistem ze silnějšího papíru. Samotný knižní blok tvoří složky z dřevitého papíru.

Analýzy

Stanovení hodnoty pH papíru knižního bloku bylo provedeno pH metrem WTW Inolab pH 7110 pomocí dotykové elektrody. Změřené pH papíru knižního bloku má hodnotu 5,4.

Popis poškození

Povrch knižních desek je pokryt vrstvou usazených prachových depozitů. Nejvíce znečištěné jsou zejména rohy a hrany desek. V levé dolní čtvrtině zadní desky se nacházejí černé skvrny neznámého původu, pravděpodobně se jedná o rezidua lepidla po identifikačním štítku, na kterém ulpěly prachové částice. V pravé dolní polovině přední desky se nacházejí drobné bílé skvrnky, vzniklé pravděpodobně v důsledku dlouhodobého kontaktu s potiskem na jiném exempláři. Kromě znečištění vykazují knižní desky další mechanické nebo chemické poškození.



Obr. 30 Přední deska v původním stavu

Restaurátorský postup

Knižní desky byly nejdříve očištěny od prachových nečistot mechanickou cestou pomocí stlačeného vzduchu a jemného štětce. Ulpělé prachové částice byly dočištěny 1% roztokem přípravku dle Judith H. Hofenk de Graaff, vybraným na základě testů provedených v rámci daného projektu. Roztok dle Judith H. Hofenk de Graaff byl aplikován pomocí bavlněného tamponku. Pro odstranění zbytku nečistot společně se zbytky čisticího prostředku byly desky dočištěny pomocí destilované vody a následně vysušeny speciální laboratorní utěrkou od značky Kimtech™.

Fotodokumentace

Veškerá fotodokumentace je pořízena digitálním fotoaparátem Nikon D5100 s objektivem AF-P DX NIKKOR 18–55 mm f/3,5–5,6G ve formátu JPEG.



Obr. 31 Zadní deska v původním stavu



Obr. 32 Mechanické čištění pomocí měkkého štětce



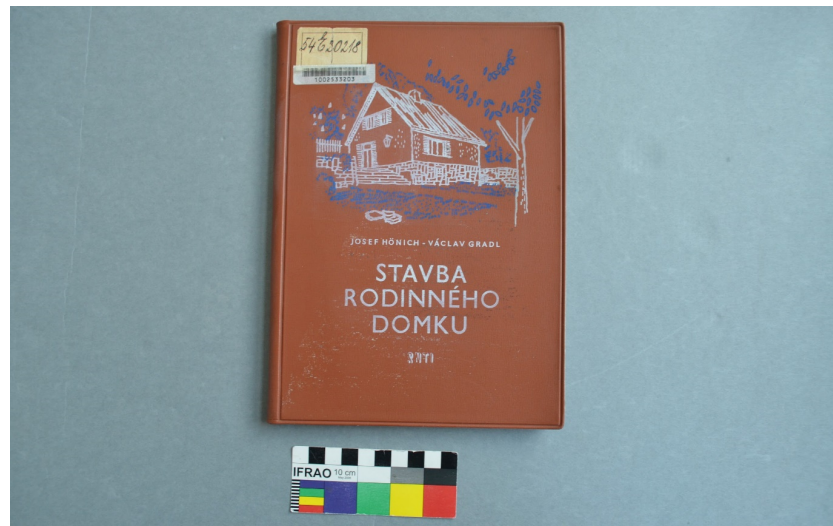
Obr. 33 Čištění tamponkem namočeným do roztoku dle Judith H. Hofenk de Graaff



Obr. 34 Dočištění destilovanou vodou



Obr. 36 Sušení ubrouskem Kimtech™



Obr. 37 Přední deska po čištění



Obr. 38 Zadní deska po čištění

Doporučené podmínky uložení

Knihy z měkčeného PVC by měly být uloženy separovaně od jiných knih, aby nedocházelo k interakci uvolňovaného změkčovadla s povrchy materiálů v kontaktu. Lze použít polyesterové přebaly (Melinex), které zabrání ztrátě změkčovadla i izolují PVC od ostatních materiálů. Relativní vlhkost v depozitáři by měla být $50 \% \pm 5 \%$ a teplota vzduchu $18\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzhledem k uvolňovaným plynným polutantům z PVC je doporučeno uložení v depozitáři s řízenou cirkulací vzduchu i filtrací vzduchu. PVC není více citlivé na světlo než papír knižního bloku, tedy podmínky vystavení se řídí citlivějším papírem, intenzita do 50 lx, vystavit ne déle než 8 týdnů.

Prameny a použitá literatura

ALBERTSSON, A. Ch., GRÖNING, M., HAKKARAINEN, M., 2006. Emission of Volatiles from Polymers – A New Approach for Understanding Polymer Degradation. *Journal of Polymers and the Environment*. 14(1), s. 9–13. ISSN 1566-2543.

BRYDSON, J. A., 1999. *Plastics materials*. 7th edition. Oxford: Iliffe Books, s. 3–5, 616–627. ISBN 0-7506-4132-0.

Canadian Conservation Institute, 1994. Display and Storage of Museum Objects Containing Cellulose Nitrate [online], *CCI Notes*, 15/3, [cit. 2021-06-8]. ISSN 0714-6221. Dostupné z: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/display-storage-objects-cellulose-nitrate.html>.

DUCHÁČEK, V., 2008. Vybrané polymery – vlastnosti a stárnutí. In: *Moderní materiály ve sbírkách – odborný seminář*. 1. vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, s. 14–26.

LORENZ, S., LORENZ, M., 2015. Turning Paper into Plastic: Celluloid Book Covers. *Journal of Paper Conservation*. 16(2), 60–66. ISSN 1868-0860.

MADDEN, O. et al., 2017. The Age of Plastic: Ingenuity and Responsibility (Proceedings of the 2012 MCI Symposium). *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*. 7, 1–15. ISSN 1949-2367.

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

OOSTEN, T. van, 2021. Three days workshop – *Conservation of Plastics*, presentations.

Plastics materials [online], 2020.Arts University Bournemouth [cit. 2021-07-15]. Dostupné z: <https://www.modip.ac.uk/projects/curators-guide/plastics-materials>.

REIF-ACHERMAN, S., 2012. The contributions of Henri Victor Regnault in the context of organic chemistry of the first half of the nineteenth century. *Química Nova*. 35(2), 438–443. ISSN 1678-7064.

SÁ, S. C. D. F. de, 2017. *What does the future hold for polyurethane fashion and design?* Disertační práce. Univeridade Nova de Lisboa. [online] <https://run.unl.pt/handle/10362/23553>.

SHASHOUA, Y., 2008. *Conservation of plastics: materials science, degradation and preservation*. 1st ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann. 286 s. ISBN 978-0-7506-6495-0.

SPRINGATE, M. E., 1997. Cellulose Nitrate Plastic (Celluloid) in Archaeological Assemblages: Identification and Care. *Northeast Historical Archaeology*. 26(1), 63–72. ISSN 00480738.

ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A., 1989. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: SNTL/ALFA. 203 s. ISBN 978-80-7080-367-7.

VÁVROVÁ, P. a kol., 2018. *Opravy plastových vazeb novodobých knihovních fondů – konzervace novodobých knižních vazeb s plastovými prvky, čištění knižních vazeb vyrobených z PVC, preventivní konzervace* [online]. 2018, 26 s. [cit. 2021-08-09]. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/386298?ln=cs>.

WILLIAMS, R. S., 2002. *Care of Plastics: Malignant plastics* [online]. 24(1) [cit. 2021-07-20]. Dostupné z: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn24/wn24-1/wn24-102.html>.

Seznam publikací vydaných v rámci projektu

VÁVROVÁ, Petra et al. *Metodika průzkumu plastových knižních vazeb v novodobém knihovním fondu* [online]. 2021 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://invenio.nusl.cz/record/454986?ln=cs>.

VÁVROVÁ, Petra et al. *Certifikovaná metodika: Péče o plastové knižní vazby – podmínky uložení, manipulace a zpřístupnění* [online]. 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://invenio.nusl.cz/record/456557?ln=cs>.

VÁVROVÁ, Petra et al. *Restaurování a konzervace syntetických vazebních prvků novodobých knihovních fondů: památkový postup* [online]. 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://invenio.nusl.cz/record/456556?ln=cs>.

ŠIPOŠOVÁ, Nikola, KNOTEK, Vítězslav, NEORALOVÁ, Jitka, VÁVROVÁ, Petra. Čištění plastů knižní desky z nitrátu celulózy. *Fórum pro restaurátory-konzervátory*. 2021, XI(1), 97–102. ISSN (Online) 2571-4384, ISSN (Print) 1805-0050.

VÁVROVÁ, Petra, NEORALOVÁ, Jitka, SOUČKOVÁ, Magda, KNOTEK, Vítězslav, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, NOVOTNÁ, Dana. Using of system SurveNIR for identification of plastics in library collection. *Bibliosphere* [online]. 2021, (1), 54–62 [cit. 2022-06-06]. ISSN 2712-7931. Dostupné z: doi:10.20913/1815-3186-2021-1-54-62.

NEORALOVÁ, Jitka, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, VÁVROVÁ, Petra, KOMÁREK, Josef, NOVOTNÁ (roz. Hřebecká), Dana. Průzkum fyzického stavu knih s PVC obálkou. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 12–15. ISBN 978-80-87896-95-2.

VÁVROVÁ, Petra, NEORALOVÁ, Jitka, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, NOVOTNÁ (roz. Hřebecká), Dana, SOUČKOVÁ, Magda, KOMÁREK, Josef. Identifikace plastů v knihovních fondech NK ČR systémem SurveNIR.

In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 16–23. ISBN 978-80-87896-95-2.

NEORALOVÁ, Jitka, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, KNOTEK, Vítězslav, VÁVROVÁ, Petra, NOVOTNÁ (roz. Hřebecká), Dana, KOMÁREK, Josef. Identifikace PVC na obálkách knih. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 24–26. ISBN 978-80-87896-95-2.

KALOUSKOVÁ, Radka, BROŽEK, Jiří. Příspěvek k hodnocení rozsahu poškození PVC desek knižních vazeb. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 27–32. ISBN 978-80-87896-95-2.

NEORALOVÁ, Jitka, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, VÁVROVÁ, Petra, KOMÁREK, Josef, NOVOTNÁ (roz. Hřebecká), Dana, SHARAI, Hanna. Poškození knih s PVC obálkou. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 33–35. ISBN 978-80-87896-95-2.

NEORALOVÁ, Jitka, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, VÁVROVÁ, Petra, NOVOTNÁ (roz. Hřebecká), Dana, SHARAI, Hanna. Péče o knihy s PVC obálkou – čištění a lepení. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 50–52. ISBN 978-80-87896-95-2.

NEORALOVÁ, Jitka, ŠIPOŠOVÁ, Nikola, VÁVROVÁ, Petra, NOVOTNÁ (roz. Hřebecká), Dana, SHARAI, Hanna. Preventivní péče a uložení knih s PVC obálkou. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 61–62. ISBN 978-80-87896-95-2.

LACKA, Martin, NEORALOVÁ, Jitka, KNOTEK, Vítězslav, VÁVROVÁ, Petra, ŠIPOŠOVÁ, Nikola. Materiály pro dlouhodobé uložení knih s deskami z nitrátu celulózy. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* / Petra Vávrová (eds.). Vydání první. Brno: Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně, [2021]. s. 63–69. ISBN 978-80-87896-95-2.

HŘEBECKÁ, Dana, NEORALOVÁ, Jitka, VÁVROVÁ, Petra. Průzkum novodobých fondů, zpracování knih při hromadné metodě odkyselování. In: *Remeslo a kniha*. Vydání první. Martin, Slovensko: Slovenská národná knižnica, [2020]. s. 46–51. ISBN 978-80-8149-134-4, ISSN 978-80-8149-133-7.

KALOUSKOVÁ, Radka, BENEŠOVÁ, Václava, MALINOVÁ, Lenka, BROŽEK, Jiří. Termické vlastnosti stárnutého měkčeného polyvinylchloridu. In: *41. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář*. Vydání první. Pardubice: Univerzita Pardubice, [2019]. s. 133–136. ISBN 978-80-7560-213-8.

Petra Vávrová a kolektiv

Doba plastová v knižní vazbě

Syntetické materiály v knihovních fondech

Redakční zpracování: redakce Oddělení nakladatelství a výstavnictví NK ČR

Návrh obálky, grafická úprava a sazba: Hanna Sharai

Fotografie: Jiří Brožek, Radka Kalousková, Vítězslav Knotek, Lenka Malinová, Jitka Neoralová,
Dana Novotná, Hanna Sharai, Anatolij Sokolohorskyj, Nikola Šipošová, Petra Vávrová

Vydala Národní knihovna České republiky

Praha 2022

Tisk: Tiskárna Brázda