



Výstup z riešenia projektu aplikovaného výskumu APVV-20-0410 PoArt MODEL

Názov projektu: Ochrana a konzervovanie novodobých objektov kultúrneho dedičstva s obsahom plastov PoArt.

Kategória výstupu: Aplikované výsledky – 3.1 Model.

Autori: Simona Klemková, Petra Urbanová, Katarína Kučíková, Michal Oravec, Katarína Vizárová

Popis modelu: Nástroj/model, ako postupovať pri skrínigových hodnoteniach stavu zbierok kultúrneho dedičstva s obsahom plastov. Pozostáva z dvoch po sebe logicky nadväzujúcich činností:

1. Identifikácia druhu plastu;
2. Objektívne zhodnotenie stupňa degradácie.

Predpokladaný prínos modelu: Správna identifikácia druhu materiálu a objektívne popísanie priebehu degradácie (fyzického stavu) prispeje k správne nastaveniu preventívnej ochrany. Toto prinesie zníženie nákladov na akútne konzervačné a reštaurátorské zásahy a elimináciu straty (zániku) zbierkových predmetov v pamäťových a fondových inštitúciách.

1

IDENTIFIKÁCIA DRUHU PLASTU

Úvod

Pri identifikácii druhu plastov v umeleckých dielach uprednostňujeme nedeštruktívne spektrálne metódy analýzy:

- . FTIR spektrometria;
- . Ramanova spektrometria;
- . alebo NIR spektrometria.



Vybrané spektrálne analytické metódy poskytujú rýchle a vo väčšine prípadov spoľahlivé výsledky identifikácie materiálov. Pri týchto metódach **nie je potrebné z diela odoberať vzorku** ani ho **špeciálne pripravovať na analýzu**. Pri správnom výbere techniky merania (konfigurácia spektrometra) a vhodne nastavených podmienkach **je analýza realizovateľná bez rizika poškodenia diela**.



Pre úspešnú identifikáciu je taktiež potrebné mať okrem samotného zariadenia k dispozícii aj **digitálne knižnice so spektrami** rôznych druhov plastov. Takéto knižnice sú komerčne dostupné a zväčša sa predávajú už ako súčasť softvéru k danému zariadeniu. V prípade, že takéto knižnice nevlastníte, je taktiež možné ich vytvoriť, a to vlastnými meraniami spektier komerčne zakúpených rôznych druhov plastov s presne definovaným zložením, ktoré je deklarované výrobcom.



Každá z uvedených spektrálnych metód má svoje obmedzenia, preto je – ak máte k dispozícii FTIR, Ramanov aj NIR spektrometer – ideálne vykonať merania pomocou všetkých troch spektrálnych analytických metód, **najmenej však dvoch**, a **výsledky identifikácie medzi sebou porovnať**.



Vždy uprednostnite kúpu prenosných zariadení, ktorých použitie minimalizuje potrebu prenášania diela, a tým aj riziko jeho poškodenia v dôsledku nesprávnej manipulácie. Tieto prístroje umožňujú v prípade potreby aj prácu priamo v teréne.

FTIR spektrometria

Pri **jednorozmerných (plochých)** umeleckých dielach alebo plochých častiach diel, ktoré **nie sú krehké ani citlivé na mechanické poškodenie** v dôsledku tlaku hrotu pri prítlaču diela na meraciu plochu kryštálu, uprednostňujeme **techniku ATR**. Tá zvyčajne poskytuje spoľahlivejšie výsledky v porovnaní s technikou ER.

ATR-FTIR



V prípade **viacrozmerných** či **veľkoformátových** umeleckých diel, ako aj objektov vyhotovených z **materiálov náchylných na mechanické poškodenie**, preferujeme použitie **ER techniky**, ktorá nevyžaduje žiadny alebo len minimálny kontakt s meracou hlavou (**ConservatIR**) prístroja.

ER-FTIR



Ramanova spektrometria

Pri práci s umeleckými dielami je ideálne mať k dispozícii prenosný Ramanov spektrometer **s ručnou pištoľovou sondou**, prepojenou s prístrojom dlhým optickým káblom. Takéto zariadenie umožňuje analyzovať **jednorozmerné, viacrozmerné, veľkoplošné, ale aj krehké objekty**, keďže počas merania dochádza len k minimálnemu kontaktu ručnej sondy s povrchom diela.





Pri meraní Ramanových spektier je obzvlášť dôležité správne nastaviť parametre merania, pretože pri materiáloch s nízkou tepelnou vodivosťou (napr. PUR peny, PP, PE, PVC či guma) alebo tmavým sfarbením môže vysoký výkon lasera či dlhý čas expozície spôsobiť lokálne prehrievanie, ktoré vedie k tepelnej degradácii a v extrémnych prípadoch až k začatiu horenia materiálu.

Meranie vždy začínajte pri najnižšom možnom výkone. Najprv priložte ručnú sondu na objekt, potom ju odtiahnite a skontrolujte, či neprišlo k poškodeniu (napríklad ku zmene farby alebo deformácii povrchu na objekte). Ak materiál ihneď po priložení sondy začne dymiť, sondu okamžite odtiahnite a s meraním ďalej nepokračujte.

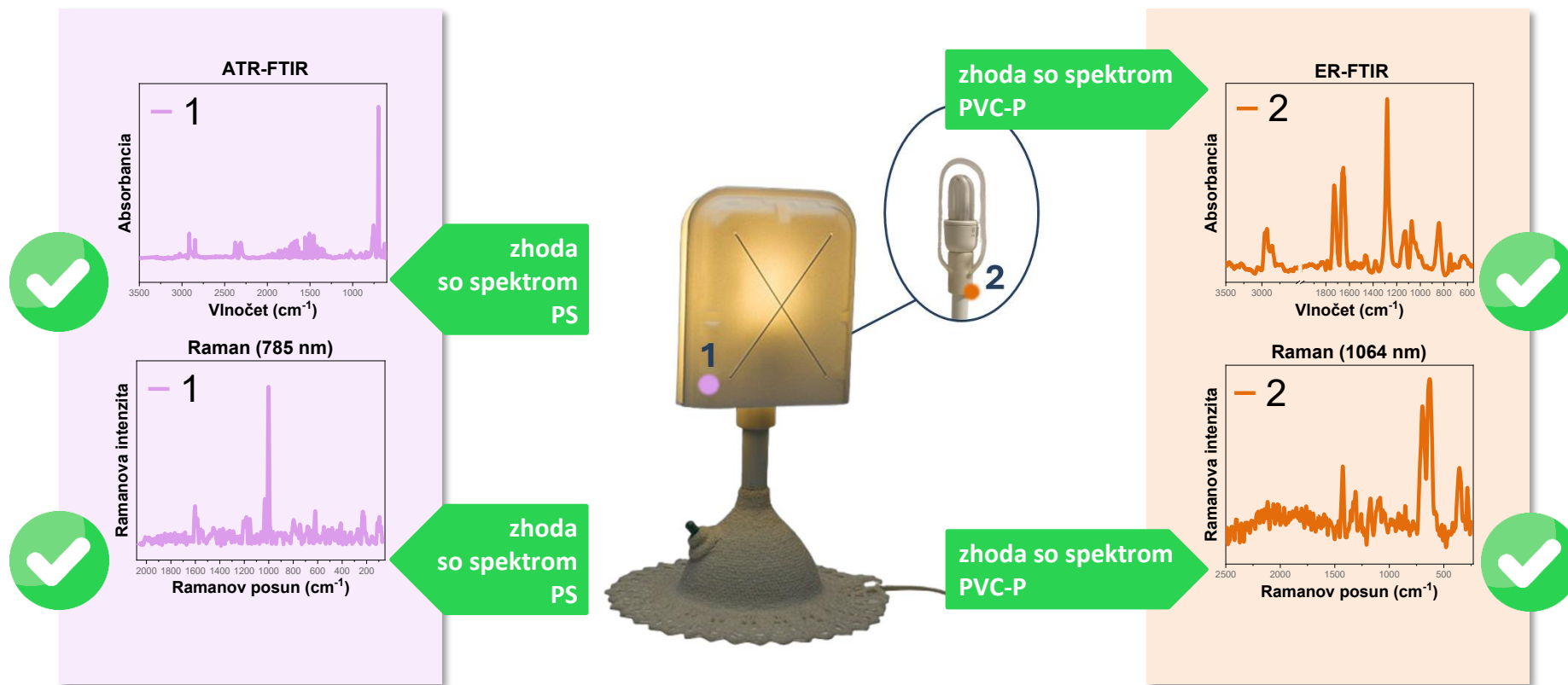
V prípade, že pri najnižšom výkone nedosahujeme kvalitné spektrum, ktoré by poskytlo dobrú zhodu s knižnicou, môžeme výkon alebo čas expozície postupne zvyšovať a zároveň testovať odolnosť objektu rovnakým spôsobom ako na začiatku. Ak však už pri nízkom výkone získame kvalitné spektrum, ďalšie zvyšovanie výkonu či času expozície nie je potrebné.

NIR spektrometria

Pri analýze umeleckých diel uprednostňujeme prenosný NIR spektrometer **so sondou**, prepojenou s prístrojom dlhým optickým káblom. Takéto zariadenie umožňuje analyzovať **jednorozmerné, viacrozmerné, veľkoplošné, ale aj krehké objekty**, keďže počas merania dochádza len k minimálnemu kontaktu sondy s povrchom diela.



Príklad z praxe



NOČNÁ LAMPA Z KOLEKCIE DIZAJN OD SPORÁKA (2002)

Sylvia Jokelová

Objekt bol analyzovaný pomocou FTIR a Ramanovej spektrometrie. Na tienidle (miesto merania 1) bola použitá ATR-FTIR spektrometria, keďže ho bolo možné oddeliť od zvyšku objektu bez narušenia jeho integrity. Na analýzu časti žiarovky (miesto merania 2) bola po demontovaní tienidla použitá ER-FTIR spektrometria, keďže vzhľadom na viacrozmernosť danej časti nebolo možné použiť ATR techniku. Ramanova spektrometria bola vďaka ručnej sonde bez problémov aplikovateľná na oboch miestach merania. Ako materiál v mieste merania 1 bol identifikovaný (a oboma metódami potvrdený) polystyrén (PS), zatiaľ čo v mieste merania 2 išlo o mäččený polyvinylchlorid (PVC-P). Identifikácia prebehla porovnaním nameraných spektier s databázou referenčných spektier.

Optimálne podmienky merania a úprava nameraných spektier

Spektrálna analytická metóda	FTIR spektrometria		Ramanova spektrometria	NIR spektrometria
Technika merania	ATR	ER		
Optimálne podmienky merania	Resolution: 4 cm ⁻¹ Number of scans: 32 Gain: autogain Range: 550-4500 cm ⁻¹		Najčastejšie používaná excitačná vlnová dĺžka lasera je 785 nm – vyznačuje sa nízkou fluorescenciou, relatívne vysokou intenzitou Ramanovho signálu a je vhodná na identifikáciu väčšiny materiálov. Pri materiáloch, ktoré vykazujú vysokú mieru fluorescencie (napr. farbivá), môže byť potrebné použiť laser s excitačnou vlnovou dĺžkou 1064 nm. Optimálne podmienky merania sa líšia v závislosti od typu materiálu, meranie je však vždy potrebné začať pri najnižšom možnom výkone lasera.	Box-car width: 2 Scans to average: 5-10 Integration time: 100-200 ms
Úprava spektier	Vo väčšine prípadov nie je potrebná žiadna dodatočná úprava spektier.	Pred ďalšou analýzou je potrebné spektrá upraviť pomocou Kramers–Kronigovej transformácie (matematická operácia integrovaná v softvéri) a následne aplikovať korekciu základnej línie – buď manuálne, alebo automaticky.	Väčšina spektier si vyžaduje iba manuálnu alebo automatickú korekciu základnej línie.	Vo väčšine prípadov nie je potrebná žiadna dodatočná úprava spektier.

2

OBJEKTÍVNE ZHODNOTENIE STUPŇA DEGRADÁCIE

Úvod

Objektívne sledovanie stavu plastových objektov je možné pomocou nedeštruktívnych techník FTIR spektroskopie skrz sledovanie degradačných indexov. FTIR spektroskopia dokáže zaznamenávať chemické zmeny sprevádzajúce degradáciu materiálov, ktoré sa prejavujú zmenami pásov (vznik, zánik, zmena intenzity) prislúchajúcim jednotlivým funkčným skupinám. Zmeny v priebehu degradácie materiálu môžu byť kvantifikované skrz stanovenie degradačných indexov, indikujúcich mieru a priebeh degradácie materiálu. Samotný **degradačný index je definovaný ako pomer výšok/plôch sledovaného pásu a vybraného referenčného pásu** (ako referenčný pás sa zvyčajne vyberie pás, ktorý sa v priebehu degradácie nemení).

KARBONYLOVÝ INDEX

Oxidácia materiálu sa dá sledovať skrz vývin pásu prislúchajúceho karbonylovým skupinám v oblasti 1780 – 1710 cm^{-1} .

Tento pás je možné následne využiť na stanovenie karbonylového indexu (CI), ktorý je jeden z najbežnejšie používaných indexov degradácie aplikovateľných pre viacero typov plastov .

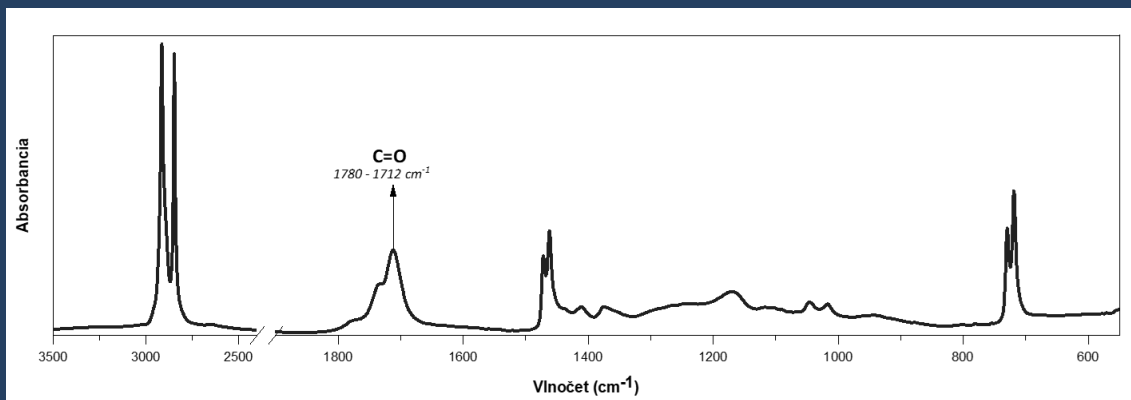
CI môže byť v kontexte tejto problematiky aplikovaný na sledovanie oxidácie **polyetylénu, polystyrénu a polypropylénu**.

$$CI = \frac{I_{C=O}}{I_{ref}}$$

$I_{C=O}$ výška sledovaného karbonylového pásu

I_{ref} výška vybraného referenčného pásu

*výška pásov I môže byť nahradená plochou pod pásom A



Návrh postupu



Vizuálne hodnotenie – zaznamenanie viditeľných degradačných prejavov.



Inštrumentálna analýza pomocou FTIR spektroskopie (výber vhodnej metódy podľa kapitoly).

V prípade analýzy za účelom sledovania stavu a nie len identifikácie materiálu odporúčame upraviť podmienky merania – väčší počet skenov zabezpečí vyššiu kvalitu spektra (menšia úroveň šumu), čo výrazne uľahčí identifikáciu a meranie sledovaných pásov.



Detailná spektrálna analýza – **stanovenie degradačných indexov** (dôraz na karbonylový index).



Porovnanie degradačného indexu reálneho predmetu s experimentálne získanými hodnotami.

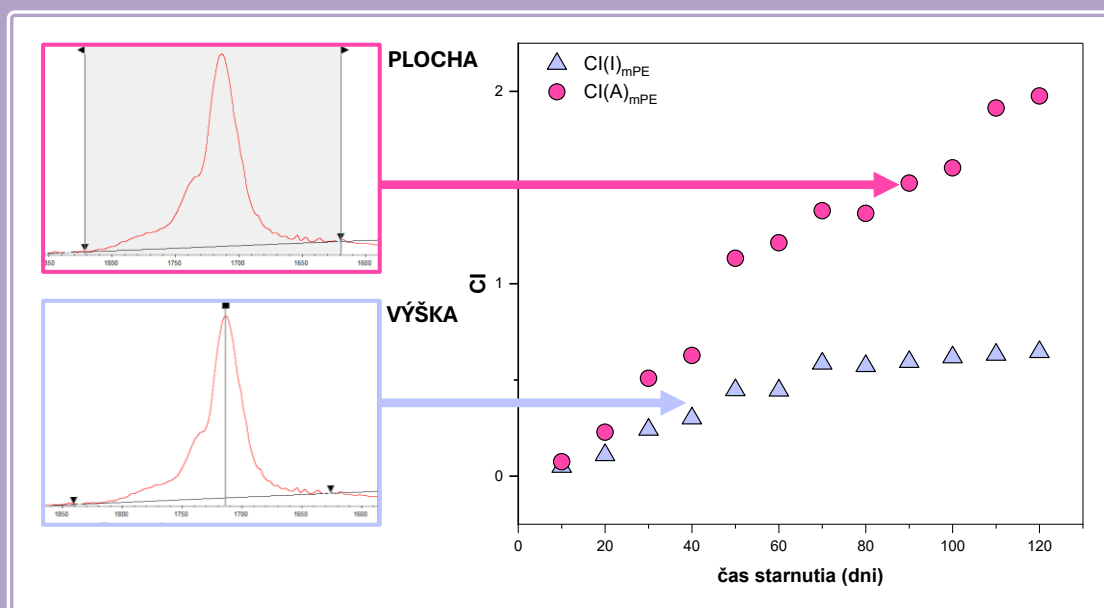


Zhodnotenie stavu na základe získaných údajov.



POUŽIŤ NA VÝPOČET INDEXU VÝŠKU ALEBO PLOCHU PÁSU?

V prípade, že sledovaný karbonylový pás je samostatne stojaci a neprekrýva sa s inými pásmi, odporúčame sledovať plochu pásu - lepšie odráža vznik rôznych karbonylových skupín v procese oxidácie materiálu. V prípade, že sa karbonylový pás čiastočne prekrýva s iným absorpčným pásom a môže dochádzať k skresleniu výsledkov merania plochy, odporúčame použiť výšku pásu. Pri samotnom stanovení výšky aj plochy pásu je dôležité dbať na správne a jednotné nastavenie základnej línie a hraníc merania, od ktorých sa odvíja stanovenie hodnôt.



Príklad z praxe

Výsledky laboratórneho experimentu, v ktorom sa zameriame na sledovanie vývoja karbonylového indexu modelových vzoriek rôznych typov plastov v podmienkach urýchleného tepelného starnutia (simulovanie podmienok v depozitároch), poslúžia ako „kalibračný rad“ pri hodnotení stavu prirodzene starnutých objektov. Výsledky analýzy prirodzene starnutých objektov môžu byť porovnané s výsledkami modelového experimentu a zasadené do zostaveného „kalibračného radu“, čo poslúži na odhadnutie miery degradácie objektu. Konkrétne stanovenie je ilustrované na príklade objektov z polyetylénu a polypropylénu.

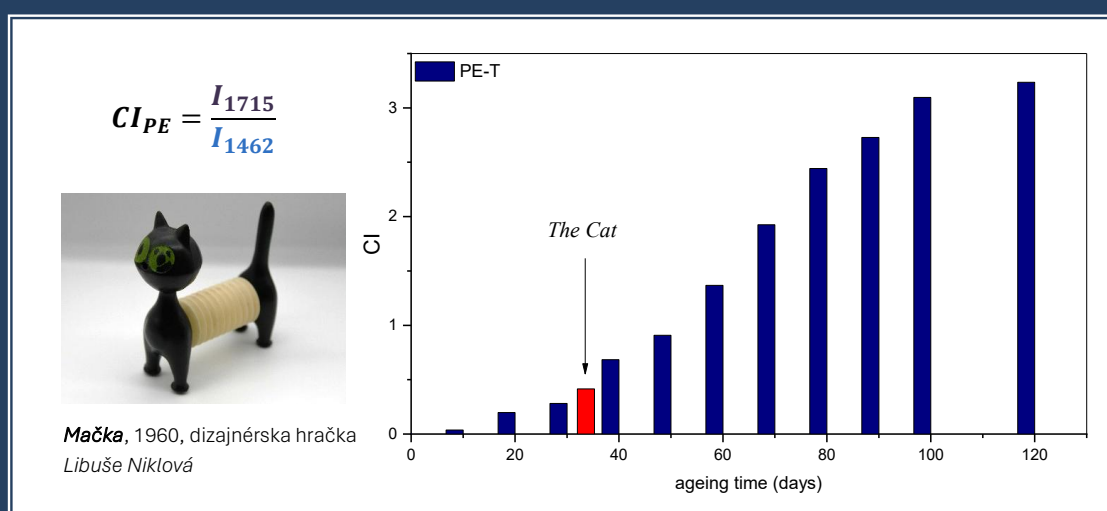
POLYETYLÉN

Na modelových vzorkách polyetylénu pozorujeme výrazný nárast karbonylového indexu indikujúci značnú mieru oxidácie materiálu – **tmavšie vzorky podliehajú výraznejšej oxidácii.**

Oxidácia materiálu je detekovateľná pomocou **ATR-FTIR** aj **ER-FTIR** spektroskopie

- karbonylový pás pri **1715 cm⁻¹**.

Výpočet **karbonylového indexu** umožňuje odhadnúť mieru oxidácie reálnych objektov na základe porovnania s výsledkami modelového experimentu.



Absencia karbonylového pásu v spektre (prípadne iných pásov zvolených na sledovanie degradácie) nemusí automaticky znamenať bezchybný stav materiálu.

Vizuálne zmeny (najmä **žltnutie** u bielych objektov) môžu v niektorých prípadoch predchádzať chemickým zmenám detekovateľných infračervenou spektroskopiou. Vizuálne hodnotenie, **sledovanie farebných zmien a zmien mechanických vlastností** musí byť preto súčasťou hodnotenia stavu objektov.

POLYPROPYLÉN

V prípade PP, vieme okrem **CI** použiť aj **index dvojnej väzby (DbI, „double bond index“)**, ktorý indikuje tvorbu dvojných väzieb medzi atómami uhlíka v polymérom reťazci, vznik takzvaných polyénových sekvencií, takisto súvisiacich s oxidáciou materiálu.

- karbonylový pás pri 1735 cm⁻¹;
- pás pre dvojnú C=C väzbu pri 1655 cm⁻¹.

Výpočet **karbonylového indexu** a **indexu dvojnej väzby** umožňuje odhadnúť mieru oxidácie reálnych objektov na základe porovnania s výsledkami modelové experimentu.

Ak je to možné, odporúčame, najmä v prípade farebných objektov, využiť na analýzu **ATR-FTIR**.

