

FORUM / 2019 / ROČ. IX / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2019 / Vol. IX / No. 2
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
Akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. Akad. sochař Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda,
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open access since 2019 available for free
on <https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/>
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2019
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

 TECHNICKÉ
MUZEUM
V BRNĚ

 METODICKÉ
CENTRUM
KONZERVACE

SMĚSI NA BÁZI FOSILNÍCH VOSKŮ PRO RESTAUROVÁNÍ VOSKOVÝCH PEČETÍ

Lenka Bílková¹ • Benjamin Bartl¹ • Štěpán Urbánek¹
Libuše Holakovská¹ • Monika Krejčí Slavíková² • Martin Zapletal³

1 Národní archiv, Oddělení péče o fyzický stav archiválií

2 VŠCHT v Praze, Laboratoř termické analýzy

3 VŠCHT v Praze, Ústav organické technologie

Ing. Lenka Bílková, Ph.D. je absolventkou studijního programu Chemie a technologie materiálů na Fakultě chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Od roku 2018 se věnuje přírodovědnému výzkumu v oblasti konzervace a restaurování v rámci Oddělení péče o fyzický stav archiválií Národního archivu v Praze. (lenka.bilkova@nacr.cz)

Směsi používané pro restaurování pečeti na bázi včelího vosku je možné podle složení rozdělit do dvou základních skupin. První skupinu tvoří směsi, které se svým složením přibližují původnímu složení pečeti a jejich základem je proto včelí vosk. Nicméně vzhledem k tomu, že se jedná o materiál náchylný k deformacím, inkrustaci nečistot a vzniku výkvětů, bývají jeho vlastnosti upravovány přidávkou dalších látek. Mezi tyto látky patří například damarová pryskyřice nebo karnaubský vosk. Alternativu představují směsi na bázi vosků fosilních. Popsáno bylo použití směsí mikrokrytalického vosku a parafínu v různých poměrech. Záměrem této práce bylo objektivně porovnat vlastnosti směsí mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80 a parafínu (teplota tání 52–54 °C) s vlastnostmi nového a historického včelího vosku, a posoudit tak výhody a omezení jejich použití pro restaurování historických voskových pečeti. Chemické složení použitých materiálů bylo ověřeno a upřesněno pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Připravené směsi byly dále charakterizovány z hlediska termických vlastností (diferenční skenovací kalorimetrie, teplota skápnutí), mechanických vlastností (pevnosti v ohybu a tvrdosti Shore D), stability na světle a odolnosti povrchu proti inkrustaci nečistot a vzniku výkvětů. Zpracovatelské vlastnosti směsí byly posouzeny praktickými restaurátory Národního archivu, kteří se specializují na voskové pečeti. Šlo především o subjektivní hodnocení plasticity, tedy možnosti hnětení v prstech, zkoušky nanášení taveniny na povrch modelu poškozené pečeti pomocí elektricky vyhřívaných nástrojů a možnost mechanické úpravy povrchu po ztuhnutí taveniny pomocí skalpelu. Z provedeného srovnání vyplývá, že směsi mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80 a vybraného parafínu jsou z technologického hlediska přijatelnou alternativou k použití tradičních směsí na bázi včelího vosku. Zpracovatelské vlastnosti obou skupin materiálů se zásadně neliší, nutně je však počítat s vyšší teplotou tání směsí bohatších na mikrokrytalický vosk a s obtížností zpracování směsí s vysokým obsahem parafínu v plastickém stavu. Určitou komplikací může být také usazování pigmentu v taveninách těchto směsí. K jejich přednostem naopak patří standardizace složení, možnost úpravy řady mechanických vlastností v poměrně širokých mezích, vyloučení vzniku výkvětů, světlostálost a nižší sklon k povrchovému znečištění. Předpokládat lze i jejich vyšší chemickou stabilitu. Tyto materiály sice nejsou z historického hlediska autentické, na druhou stranu jsou však se včelím voskem kompatibilní. Doplněné části je možné snadno odlišit pozorováním jejich fluorescence při vystavení ultrafialovému záření, případně na základě analýzy jejich chemického složení.

Klíčová slova: restaurování voskových pečeti; směsi na bázi včelího vosku; směsi na bázi fosilních vosků; plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

MIXTURES OF FOSSIL WAXES FOR CONSERVATION OF HISTORICAL WAX SEALS

Wax mixtures used for the conservation of beeswax-based seals can be divided into two main groups. The chemical composition of the first group intentionally resembles that of the original sealing waxes, using beeswax as a base material. However, since pure beeswax is prone to deformation, sinking of dirt into the surface and forming of the efflorescence, its properties are usually modified by the addition of specific admixtures. Among the most common are dammar resin and carnauba wax. As an alternative, the mixtures of fossil waxes are sometimes recommended as well. They are usually prepared by combining microcrystalline and paraffin waxes in various proportions. The aim of this study was to compare rigorously the relevant properties of the mixtures of microcrystalline wax Cosmoloid H80 and paraffin (melting temperature 52–54 °C) with that of recent and historical beeswax, and to evaluate its advantages and drawbacks, regarding their possible use for the conservation of historical wax seals.

The chemical composition of used materials was verified and specified more closely by the gas chromatography-mass spectrometry method. The prepared mixtures were further characterized from the point of view of thermal properties (differential scanning calorimetry, drop point), mechanical properties (bending strength, hardness Shore D), colour stability, resistance to soiling and the formation of the efflorescence. Their working properties were evaluated by practical conservators of the National Archives in Prague, who are specialized in the conservation of seals. The tests comprised the subjective evaluation of the malleability, the working properties of the melted material when applied using heated tools and the ease of the mechanical finishing of the surface.

It follows from the comparison that the mixtures of microcrystalline wax Cosmoloid H80 and selected paraffin represent an acceptable alternative for the traditional beeswax-based mixtures. The working properties of the both groups of material do not differ fundamentally. However, it should be taken into an account that the mixtures with high proportion of Cosmoloid H80 showed higher melting temperature and the mixtures with high proportion of paraffin cannot be easily processed by kneading. Another complication can arise from the tendency of added pigment to sediment in the melts of these materials. On the other hand, their use brings along important advantages, like material standardization, the possibility of controlled adjusting the number of properties in a relatively wide range, elimination of the efflorescence problem, colour stability and somewhat better resistance of the surface to soiling. Superior chemical stability can be also anticipated.

Although these materials are not historically authentic, they are chemically compatible with beeswax. Material used for the conservation can be easily distinguished by its fluorescence when irradiated by the UV light, or possibly by the analysis of its chemical composition.

Key words: restoration of wax seals; beeswax-based blends; fossil wax-based blends; gas chromatography with weight detection

Velké množství středověkých a raně novověkých pečeti se do dnešní doby dochovalo ve fragmentovaném stavu. Mechanická poškození různých druhů bezprostředně souvisejí se zvýšením tvrdosti a křehkosti, kterému tyto materiály v průběhu přirozeného stárnutí podléhají [Bartl et al., 2019]. Zatímco v minulosti byla dávana přednost rekonstruování poškozených pečeti do původního tvaru a velikosti [Kukánová – Šejharová, 2002], v dnešní době bývá často jejich neúplnost pokládána za esteticky přijatelnou a zásah se omezuje na zajištění celistvosti dochované části. Voskové směsi, určené původně pro modelování objemných doplňků, proto dnes plní spíše úlohu tmelů. Jejich složení je možné rozdělit do dvou základních skupin.

První skupinu tvoří směsi, které se svým složením přibližují původnímu složení pečeti, a jejich základem je proto přirozeně včelí vosk, ať už bělený nebo nebělený. Vzhledem k tomu, že se jedná o materiál náchylný k deformacím, inkrustaci nečistot a vzniku výkvětů, bývají jeho vlastnosti upravovány přidáváním dalších látek. Nejčastěji se jedná o pryskyřice, v dnešní době obvykle damarovou pryskyřici. Přidávané množství obvykle nepřesahuje 20 % [Czajka, 2011; Janssens, 2010; Strebel, 2010]. Některé recepty zmiňují také přidávek malého množství benátského terpentýnu nebo lněného oleje [Kukánová – Šejharová, 2002; Janssens, 2010]. Kromě toho jsou používány i směsi včelího vosku s parafíny v různých poměrech (20–70 % parafínu) [Albrecht-Kunszeri, 2003; Spaabæk, 2012]. Rozšířeno je i používání směsi včelího vosku s voskem karnaubským (přidávek až 10 %), případně modifikované vorvaňovinou nebo lněným olejem [Kukánová a Šejharová, 2002; Janssens, 2010]. Barevné přizpůsobení směsi bývá prováděno míšením přírodních odstínů včelího vosku, dlouhodobým zahříváním, případně přidáváním vhodných pigmentů. Jako preventivní opatření proti vzniku výkvětů je možné povrch doplněné části upravit nátěrem 2% roztoku propolisu v ethanolu. Alternativu představují směsi na bázi vosků fosilních. Při restaurování voskových předmětů se obvykle používají směsi mikrokrytalického vosku a parafínu, přičemž obsah parafínu ve směsi může dosahovat až 70 % [Speranza, 2017].

Mikrokrytalické vosky jsou směsi nasycených uhlovodíků, které kromě lineárních obsahují také větvené řetězce a cyklické struktury. Z chemického hlediska jsou samy o sobě pokládány za stabilní materiály, přestože i ony mohou za extrémních podmínek podléhat oxidačním reakcím [Wolfmeier et al., 2000]. Vyznačují se značnou retencí rozpouštědel a obsah reziduálního oleje je jedním z ukazatelů stupně jejich rafinace [Freund et al., 1983].

Mezi mimořádně stálé organické sloučeniny patří i parafíny. Jedná se především o směsi vyšších lineárních nasycených uhlovodíků, obsah větvených a cyklických struktur je mnohem nižší. Oproti mikrokrytalickým voskům se obecně vyznačují větší tvrdostí, křehkostí, průsvitností a hladkostí. Mívají nižší teplotu tání, bývají méně lepkavé a obsahují menší množství zbytkového oleje. Vhodnou kombinací obou materiálů je možné do značné míry upravit vlastnosti připravené směsi [Freund et al., 1983, Wolfmeier et al., 2000]. Zabarvení směsi je možné upravit přidáváním pigmentů ve hmotě, případně povrchovou retuš pomocí olejových barev [Speranza, 2017].

Záměrem této práce bylo objektivně porovnat vlastnosti směsi vybraného mikrokrytalického vosku a parafínu s vlastnostmi nového a historického včelího vosku, a posoudit tak výhody a omezení jejich použití pro restaurování historických voskových pečeti.

EXPERIMENT

Materiály

Mikrokrytalický vosk Cosmoloid H80 (62800, Kremer Pigmente) byl vybrán z mnoha dostupných produktů především s ohledem na dlouhodobé zkušenosti restaurátorů. Jako jedna ze složek různých směsí určených pro povrchovou úpravu sbírkových předmětů je používán již od roku 1956 [Plenderleith – Werner, 1956], aniž by byly zaznamenány jakékoli negativní zkušenosti, které by byly relevantní z hlediska jeho zamýšleného použití pro restaurování pečeti. V současné době zřejmě neexistuje spolehlivější způsob ověření dlouhodobé stability tohoto typu materiálu, než právě přihlídnutí k této kolektivní zkušenosti.

Ve zmíněných směsích pro povrchovou úpravu jsou sice používány tvrdé parafíny s vysokou teplotou tání, vzhledem k vlastnostem pečetních vosků však byla dána přednost parafínu s nižší teplotou tání (52–54 °C, 62400, Kremer Pigmente).

Srovnávacími materiály byly nový včelí vosk pro potravinářské účely (Výzkumný ústav včelařský v Dole, Libčice nad Vltavou), včelí vosk s přidávkem 10 % damarové pryskyřice (60000, Kremer Pigmente), jako zástupce běžně používaných směsí pro restaurátorské účely, a konečně hydrogenovaný včelí vosk (Ústav organické technologie VŠCHT v Praze). Hydrogenovaný včelí vosk, podobně jako nejstarší pečetní vosky, neobsahuje nenasycené uhlovodíky, a jeho mechanické vlastnosti tak poskytují představu o vlastnostech historického včelího vosku [Bartl et al., 2019].

Barevné přizpůsobení bylo v případě potřeby provedeno přidáváním pigmentů (0,3 % umbra pálená, 40710 a 0,8 % italský okr zlatý světlý, 40220, Kremer Pigmente).

Chemické složení

Chemické složení a čistota použitých materiálů byly ověřeny a upřesněny pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS). Včelí vosk byl před měřením derivatizován pomocí činidla BSTFA + 1 % TMCS (*N,O*- bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid, trimethylchlorsilan, Sigma-Aldrich). Separace složek byla provedena na plynovém chromatografu Shimadzu GC-2010 vybaveném kapilární kolonou Supelco SLB-5ms (délka 15 m; průměr 0,25 mm, film 0,25 μm, Sigma-Aldrich). Jejich detekce byla provedena pomocí hmotnostního spektrometru QP-2010 (Shimadzu). Teplota byla nejprve po dobu 3 minut udržována na 100 °C, poté rychlostí 10 °C·min⁻¹ zvýšena na 350 °C, a na této hodnotě udržována až do konce měření. Tlak byl nejprve udržován po dobu 20 minut na hodnotě 25 kPa, potom rychlostí 2 kPa·min⁻¹ zvyšován až na 85 kPa. Jako nosný plyn bylo použito helium. Hmotnostní spektra byla zaznamenána v EI režimu při 70 eV. Bylo využito jak možnosti měření v TIC módu, který monitoruje všechny ionty, tak v SIM módu (vybrány ionty *m/z* = 43, 57, 97, 103, 117). Skenovací frekvence byla 4 s⁻¹.

Termické vlastnosti

Termické vlastnosti byly měřeny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie na přístroji DSC131 (Setaram). Množství přibližně 7 mg vzorků bylo měřeno v hliníkových pánvičkách v atmosféře argonu. Ohřevové křivky byly zaznamenány v intervalu 0–100 °C, rychlost ohřevu byla 2 °C·min⁻¹. U všech vzorků byly vyhodnocovány křivky odpovídající druhému ohřevu, aby byl eliminován vliv jejich odlišné teplotní historie. Kalibrace teploty byla provedena pomocí nonadekanu, triiakontanu, rtuti, india, cínu a síranu stříbrného.

V případě směsí mikrokrytalického vosku a parafínu byla stanovena též teplota skápnutí, veličina, která bývá u materiálů typu vosků, které nemají ostrý bod tání, ztotožňována s teplotou tání. Postup měření respektoval doporučení normy ASTM D127-87(1999).

Mechanické vlastnosti

U všech směsí a referenčních materiálů byla měřena pevnost v ohybu, přičemž podmínky měření vycházely z normy ISO 178:2001. Výjimkou byly rozměry zkušebních těles, které byly z praktických důvodů upraveny na rozměry 10 x 10 x 80 mm. Měření bylo provedeno po měsíci od přípravy vzorků, a to pomocí zkušebního přístroje Instron 3365 vybaveného nástavcem pro trojbodový ohyb (vzdálenost podpěr 60 mm, rychlost protažení 1 mm·min⁻¹). Vzorky byly kondicionovány a měřeny při teplotě 18 °C, která odpovídá běžnému mikroklimatu v depozitářích archivů.

Vzorky byly dále porovnány z hlediska tvrdosti. Měření bylo provedeno v souladu s normou ISO 868:2003 pomocí durometru Shore D. Hodnoty tvrdosti byly zaznamenány po 15 vteřinách od přiložení paty přístroje k povrchu vzorků.

Optické vlastnosti

Stabilita zabarvení byla vyhodnocena na základě měření změn parametrů *L**, *a**, *b** prostoru CIELAB po expozici 2, 4 a 6,7 Mlx-h (světelný zdroj Philips TL-D 18W/950, intenzita osvětlení 13,6 klx). Vzorky byly připraveny nanese-

ním vrstvy o tloušťce 600 µm na mikroskopické krycí skličko, měření bylo provedeno pomocí přístroje Konica-Minolta CM 2600d (iluminant D65, pozorovatel 10°, průměr měřené plochy 3 mm, spekulární složka odraženého světla vyloučena). Skupina referenčních materiálů byla v tomto případě rozšířena o dva tmavě zbarvené přírodní včelí vosky a dva fragmenty historických pečecních vosků ze 12. a 14. století.

Výkvěty

V průběhu zkoušení byl sledován také sklon připravených směsí a referenčních materiálů ke vzniku výkvětů. Vzorky byly odlity na hodinová skla, a po ztuhnutí byla vždy polovina povrchu otláčena prsty. Tímto způsobem byl vytvořen autentický typ defektů, které následně působily jako nukleační centra krystalizace složek výkvětů [Bartl et al., 2015]. Vzorky byly uloženy při 15 °C a vizuálně kontrolovány.

Odolnost proti znečištění

Pro vyhodnocení odolnosti povrchu proti inkrustaci nečistot byly na jednu polovinu mikroskopických podložních sklíček nanášeny tenké vrstvy zkoumaných materiálů a na druhou vrstva „kalibračního materiálu“ (Cosmoloid H80). Do obou vrstev současně byl následně pomocí měkkého štětce zatírán jemný pigment (lampová čern, 18 729, Schmincke), a to až do chvíle, kdy vrstva „kalibračního materiálu“ dosáhla určeného stupně znečištění. Stupeň znečištění byl vyhodnocen vizuálně.

Praktické zkoušky

Zpracovatelské vlastnosti směsí a možnost jejich případného odstranění z původního povrchu byly posouzeny praktickými restaurátory Národního archivu, kteří se specializují na voskové pečeti. Šlo o subjektivní hodnocení plasticity, tedy možnosti hnětení v prstech, zkoušky nanášení taveniny na povrch modelu poškozené pečeti pomocí elektricky vyhřívaných nástrojů a možnost mechanické úpravy povrchu po ztuhnutí taveniny pomocí skalpelu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Chemické složení materiálů

Z hlediska využití v restaurátorské praxi je významné, že výsledky GC-MS analýz potvrdily vysoký stupeň čistoty jak v případě mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80, tak parafínu (Obr. 1).

Cosmoloid H80 se vyznačuje velmi širokou distribucí molárních hmotností obsažených uhlovodíků se dvěma nevýraznými maximy. Významněji jsou zastoupeny uhlovodíky od délky řetězce odpovídající 21 atomům uhlíku. Obsah nižších alkanů je zanedbatelný. Cosmoloid H80 podle očekávání obsahuje také větvené a cyklické uhlovodíky. V případě parafínu je distribuce délek alkanů symetrická a mnohem užší. Zastoupeny jsou převážně *n*-alkany s délkou řetězce 20–33 atomů uhlíku, maximum odpovídá *n*-hexakosanu. Obsah větvených uhlovodíků je zanedbatelný.

Včelí vosk (VÚVč v Dole), použitý jako srovnávací materiál, je rovněž možné pokládat za čistý a reprezentativní materiál. Identifikovány byly piky odpovídající nasyceným a nenasyceným uhlovodíkům, volným kyselinám a alkoholům, v oblasti delších retenčních časů potom voskovým esterům.

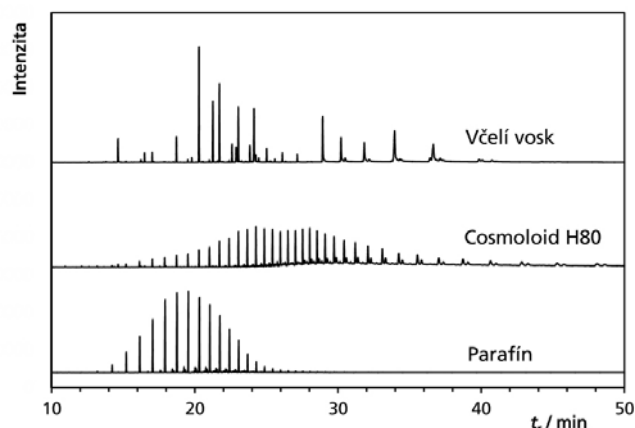
Termické vlastnosti

Ohřevové křivky porovnávaných materiálů odrážejí rozdíly v jejich chemickém složení (Obr. 2). U mikrokrytalického vosku dochází k přechodu mezi pevnou fází a taveninou v širokém intervalu teplot 25–90 °C. Jedním z důsledků tohoto průběhu je vysoká plasticita mikrokrytalického vosku již při mírně zvýšených teplotách. Na druhou stranu teplota skápnutí dosahuje 84 °C (Obr. 3), což je hodnota téměř o 20 °C vyšší než u včelího vosku, a při praktické práci s taveninou je třeba tuto skutečnost vzít v úvahu.

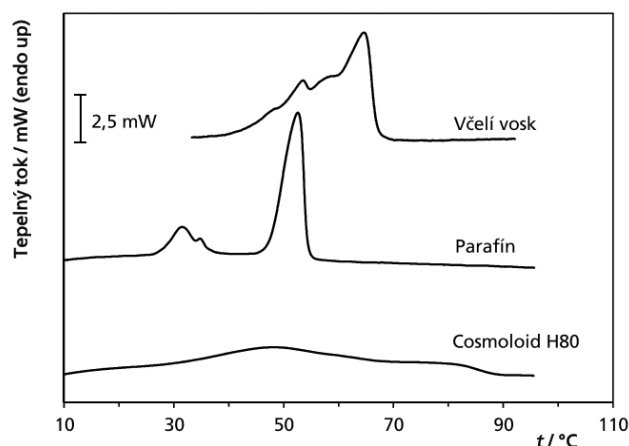
Úzké distribuci délek řetězců u parafínu odpovídá relativně dobře definovaný pik tání při 52 °C. Podobná hodnota byla získána i měřením teploty skápnutí (54 °C). Nižší piky při teplotě cca 31–35 °C souvisejí s typickým polymorfním přechodem v pevné fázi.

Průběh tání včelího vosku je jakýmsi kompromisem mezi oběma zmíněnými krajními polohami. Vlastnosti směsi mikrokrytalického vosku

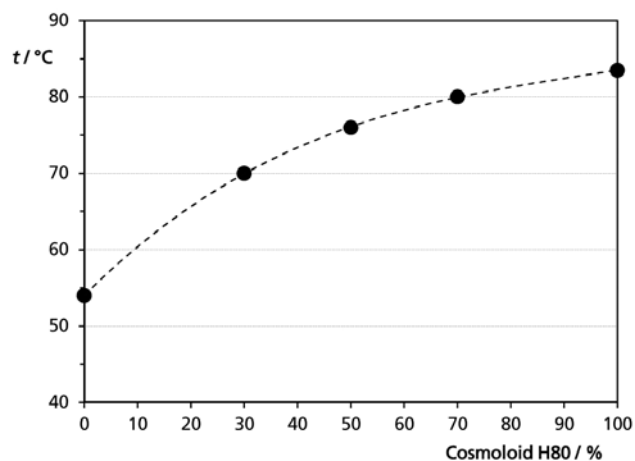
a parafínu je proto možné do jisté míry jeho vlastnostem přizpůsobit, alespoň co se týká teploty skápnutí (61–66 °C [Council of Europe et al., 2010]). Vzhledem k nelineárnímu průběhu závislosti teploty skápnutí na složení směsi se vlastnostem včelího vosku v tomto ohledu blíží až směsi s obsahem 75–80 % parafínu (Obr. 3).



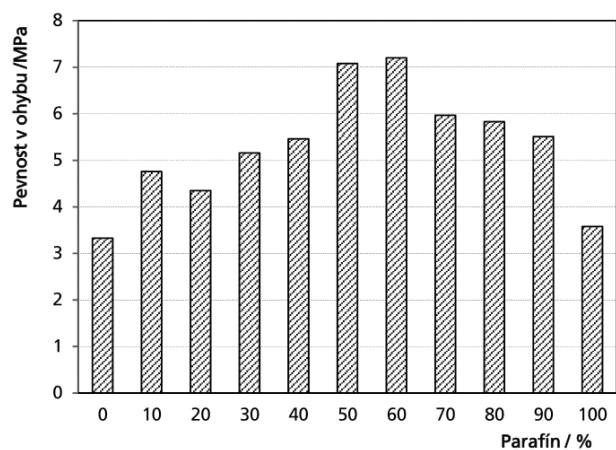
Obr. 1. TIC chromatogramy trimethylsilylovaného včelího vosku (VÚVč v Dole), mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80 a parafínu / TIC chromatogramy of trimethylsilylated beeswax (VÚVč in Dol), microcrystalline wax Cosmoloid H80 and paraffin (drop point 54 °C)



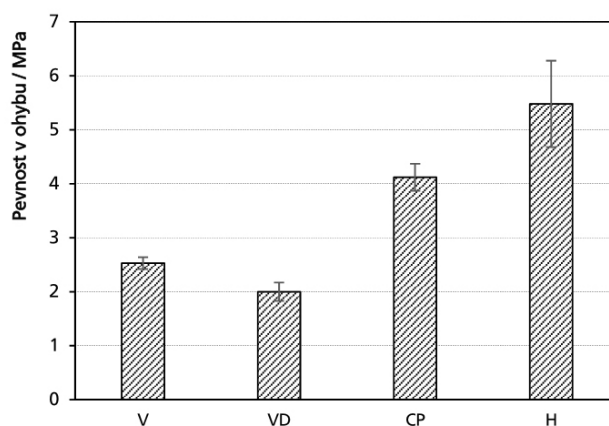
Obr. 2. Kolorimetrické ohřevové křivky vzorků nového včelího vosku (VÚVč v Dole), parafínu a mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80. Normalizováno na hmotnost vzorku 7 mg / DSC heating curves of beeswax (VÚVč in Dol), paraffin and microcrystalline wax Cosmoloid H80. Normalized to sample mass 7 mg



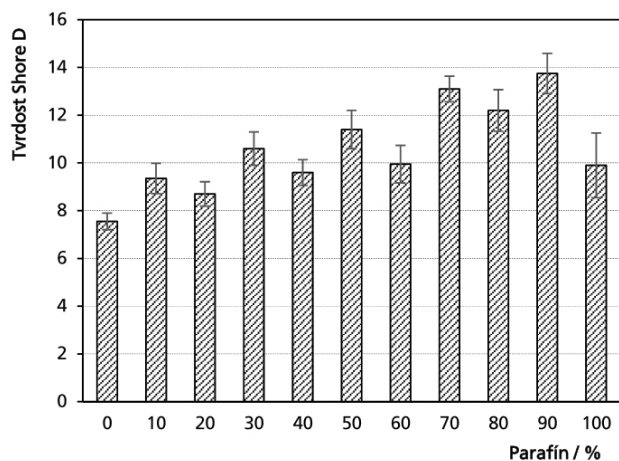
Obr. 3. Závislost teploty skápnutí na složení směsi Cosmoloid H80/parafín / Dependence of the drop point on the composition of mixtures Cosmoloid H80/paraffin



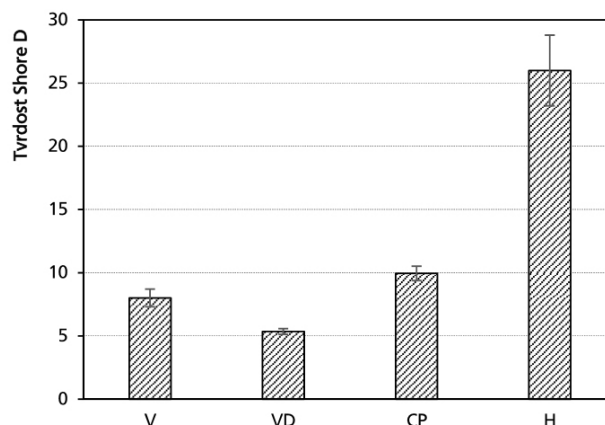
Obr. 4. Závinnost pevnosti v ohybu na složení směsi Cosmoloid H80/parafin / Dependence of the bending strength on the composition of mixture Cosmoloid H80/paraffin



Obr. 5. Srovnání pevnosti v ohybu nového včelího vosku (V), hydrogenovaného včelího vosku (H, model historického vosku), směsi včelího vosku s damarovou pryskyřicí 9:1 (VD) a směsi mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80 s parafinem 9:1 (CP) Comparison of the bending strength of recent beeswax (V), hydrogenated beeswax (H, model of the historical beeswax), mixture of beeswax and dammar resin 9:1 (VD) and mixture of microcrystalline wax Cosmoloid H80 and paraffin 9:1 (CP)



Obr. 6. Závinnost tvrdosti Shore D na složení směsi Cosmoloid H80/parafin / Dependence of the hardness Shore D on the composition of mixture Cosmoloid H80/paraffin



Obr. 7. Srovnání tvrdosti Shore D nového včelího vosku (V), hydrogenovaného včelího vosku (H, model historického vosku), směsi včelího vosku s damarovou pryskyřicí 9:1 (VD) a směsi mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80 s parafinem 9:1 (CP) Comparison of the hardness Shore D of recent beeswax (V), hydrogenated beeswax (H, model of the historical beeswax), mixture of beeswax and dammar resin 9:1 (VD) and mixture of microcrystalline wax Cosmoloid H80 and paraffin 9:1 (CP)

Mechanické vlastnosti

Pevnost v ohybu směsí mikrokrytalického vosku a parafínu je podle očekávání funkcí složení. Závinnost prochází typickým maximem, které svědčí o přítomnosti dvoufázové struktury (Obr. 4) [Freund et al., 1986]. Při porovnání s pevností v ohybu nového včelího vosku a hydrogenovaného včelího vosku (model historického vosku) je patrné, že pevnost směsi může dokonce přesáhnout pevnost historického pečatního vosku (Obr. 5). Je pozoruhodné, že přestože jako důvod přidavku damarové pryskyřice bývá uváděno zvýšení pevnosti a tvrdosti materiálu [Kukánová – Šejharová, 2002], podobný účinek nebyl zaznamenán (Obr. 5). Pravděpodobně k němu dochází až v průběhu dlouhodobého přirozeného stárnutí a vymyká se tedy poněkud kontrole restaurátora.

Pevnost v ohybu má význam především při modelování objemnějších doplňků pečeti. Nepříměřená pevnost materiálu doplňku může ovšem významně komplikovat jeho případné mechanické odstranění bez poškození původního povrchu, pokud bude v budoucnu nutné. Podobný trend byl pozorován i při měření tvrdosti Shore D. Rovněž tuto vlastnost je možné volbou vhodného poměru složek upravit v rozmezí hodnot typických pro nový a historický včelí vosk (Obr. 6, 7). A také v tomto případě se oproti očekávání neprojevuje očekávaný efekt přidavku damarové pryskyřice. Praktický význam tvrdosti spočívá především v tom, že bezprostředně souvisí s odolností povrchu vůči oděru, případně inkrustaci nečistot.

Optické vlastnosti

Rozdíly mezi vzorky byly postřehnutelné pouhým okem již při osvětlení 2 Mlx h, a po prodloužení expozice se dále zvětšovaly. Zatímco směs fosilních vosků s pigmenty zůstala prakticky beze změny, u včelího vosku byl patrný sklon ke zvýšení světlosti (posun v kladném smyslu souřadnice L^*) a úbytku žlutého zabarvení (posun v záporném smyslu souřadnice b^*). Toto „vybělení“ se týkalo i historických pečatních vosků a bylo tím výraznější, čím byl výchozí materiál tmavší (Obr. 8).

Z praktického hlediska je možné světlostlost směsi mikrokrytalického vosku s parafinem a pigmenty považovat spíše za výhodu, protože poskytuje restaurátorovi větší kontrolu nad vlastnostmi materiálu. Dlouhodobé vystavování listin s pečeti světelnému záření nepřichází v úvahu, a tím odpadá riziko zhoršení barevné shody mezi doplňkem a originálem v průběhu stárnutí. Přidavek pigmentů s sebou ovšem přináší i nevýhody. Pigmenty mají sklon k usazování v taveninách vosků, což omezuje dobu jejich zpracovatelnosti. Kromě toho jejich obsah vede k určitému snížení průsvitnosti materiálu. Z tohoto hlediska je vhodné, aby množství přidaného pigmentu nepřekročilo přibližně 1–1,5 %.

Výkvěty

Veškeré materiály s obsahem včelího vosku se během 4 měsíců od přípravě vzorků pokryly více či méně patrnou vrstvou bělavých výkvětů. Výkvěty se tvořily přednostně v místech vytvořených defektů povrchu (otlačení). Přídavek 10 % damarové pryskyřice vedl k významnému omezení problému, nepředstavuje však zcela spolehlivé řešení. Tím je až uzavření povrchu souvislou vrstvou vhodného laku.

Naproti tomu směsi fosilního vosku tomuto jevu nepodléhají, což je možné považovat za jednu z jejich podstatných předností.

Odolnost proti znečištění

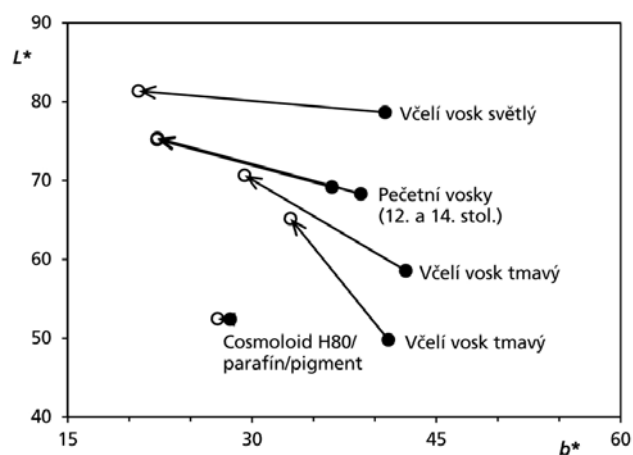
Odolnost proti inkrustaci nečistot do jisté míry souvisí s tvrdostí materiálu a u stárnutých pečecních vosků je tedy podstatně vyšší, než u nového včelího vosku. Přídavek damarové pryskyřice má spíše negativní efekt, zvyšuje totiž lepivost směsi. Cosmoloïd H80 je tvrdý mikrokrystalický vosk a jeho povrch je poněkud odolnější vůči znečištění. Tuto vlastnost je možné dále podpořit přidavkem parafínu (Obr. 9).

Praktické zkoušky

Voskové směsi mohou být při restaurování obecně aplikovány v plastickém stavu nebo ve formě taveniny. Praktické zkoušky prokázaly, že možnost zpracování směsi fosilních vosků hnětením klesá s rostoucím obsahem parafínu. Ten totiž brání vzájemnému spojení vrstev, které při hnětení vznikají. Práce s taveninou se zásadně neliší od práce se včelím voskem. Směsi s vysokým obsahem mikrokrystalického vosku mají poněkud vyšší teplotu tání, která vyžaduje obezřetnější a rychlejší práci.

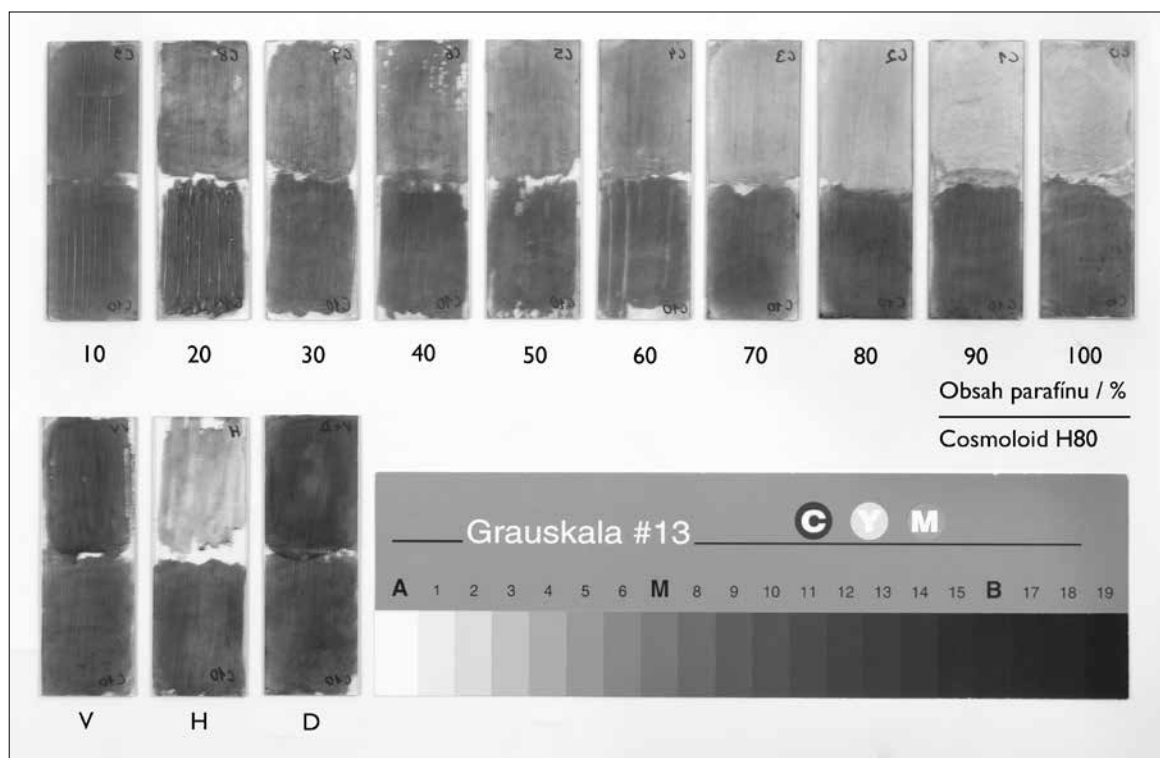
Mechanické opracování povrchu do konečné podoby je u zkoušených směsi fosilních vosků snazší, než u směsi na bázi včelího vosku. Důvodem je větší tvrdost a nižší lepivost, která omezuje vznik shluků hoblinek pod pracovním nástrojem.

Mezi základní restaurátorské zásady patří zajištění možnosti odstranění doplněných částí. V případě všech porovnávaných směsi je z tohoto hlediska situace obdobná; v úvahu přichází pouze mechanické odstranění materiálu. To je však zejména v případě křehkých pečecí obtížně proveditelné bez poškození původního povrchu. Nabízí se usnadnění



Obr. 8. Změny parametrů L^* a b^* vzorků včelího vosku a směsi fosilních vosků (obsah parafínu 10 %) po osvětlení 6,7 Mlx-h. ● = vzorek před expozicí, ○ = vzorek po expozici / Difference of parameters L^* and b^* of the samples of beeswax and the mixture of fossil waxes (paraffin content 10 %) after the luminous exposure 6.7 Mlx-h

této práce separací doplňku od historického vosku pomocí vrstvy vhodného materiálu, například Aquazolu 500 (poly(2-ethyl-2-oxazolin) [Urbánek et al., 2013]. Tento syntetický polymer, používaný pro lepení voskových pečecí, bývá aplikován jako 20% ethanolový roztok, nicméně po vyschnutí je možná jeho opětovná aktivace pomocí tampónů navlhčených vodou. Mikrokrystalický vosk při ozáření ultrafialovým světlem modře fluoreskuje, díky čemuž je odlišení doplňku a kontrola úplnosti odstranění všech jeho částí jednoduchou záležitostí, bez ohledu na míru jejich barevné shody v běžném osvětlení (Obr. 10). Míra fluorescence parafínů závisí na stupni jejich rafinace [Wolfmeier et al., 2000].



Obr. 9. Odolnost směsi Cosmoloïd H80/parafín v různých poměrech vůči povrchovému znečištění. Srovnávací materiály: V = včelí vosk nový, H = včelí vosk hydrogenovaný (model historického vosku), D = včelí vosk s přidavkem 10 % damarové pryskyřice / Resistance to the surface soiling of the mixtures of Cosmoloïd H80 and paraffin in different proportions. Reference materials: V = recent beeswax, H = hydrogenated beeswax (model of historical beeswax), D = mixture of beeswax and dammar resin (10 %)



Obr. 10. Model poškozené pečeti doplněné pigmentovanou směsí mikrokrystalického vosku Cosmoloid H80 a parafínu v poměru 9 : 1 v běžném osvětlení (vlevo) a pod UV lampou (vpravo) / The model of damaged real filled in with the pigmented mixture of Cosmoloid H80 and paraffin in a ratio of 9 : 1 in daylight (left) and under UV light (right)

ZÁVĚR

Z provedeného srovnání vyplývá, že směsi mikrokrystalického vosku Cosmoloid H80 a vybraného parafínu jsou z technologického hlediska přijatelnou alternativou k použití tradičních směsí na bázi včelího vosku. Zpracovatelské vlastnosti obou skupin materiálů se zásadně neliší, nutně je však počítat s vyšší teplotou tání směsí bohatších na mikrokrystalický vosk a s obtížností zpracování směsí s vysokým obsahem parafínu v plastickém stavu. Určitou komplikací může být také usazování pigmentu v taveninách těchto směsí, což ovšem platí o voskové směsi s obsahem pigmentů obecně. K jejich přednostem naopak patří standardizace složení, možnost úpravy řady mechanických vlastností v poměrně širokých mezích změnou poměru mikrokrystalický vosk/parafín, vyloučení vzniku výkvětů, vyšší světlostálost a nižší sklon k povrchovému znečištění. Předpokládat lze i dostatečnou chemickou stabilitu.

Tyto materiály sice nejsou z historického hlediska autentické, na druhou stranu jsou však se včelím voskem kompatibilní. Doplněné části je možné snadno odlišit pozorováním jejich fluorescence při vystavení ultrafialovému záření, případně na základě analýzy jejich chemického složení. V budoucnu bude vhodné toto srovnání doplnit o zkoušky objemové roztažnosti, možnosti upravení lesku povrchu a blíže se věnovat možnosti separace doplňků od původního materiálu.

PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla v rámci projektu NAKI II (DG16P02R040), podpořeného prostředky Ministerstva kultury ČR.

LITERATURA

- ALBRECHT-KUNSZERI, Magyar G.: Országos Levéltár, Budapest, osobní sdělení, 17. 10. 2003.
- ATELIER STREBEL, AG.: *Preservation and Conservation of Karolingian and Ottonian Charters at the Episcopal Archives of the Diocese of Choir, Switzerland*. [cit. 13. 7. 2010]. Dostupné z: https://atelierstrebel.ch/_tmc_daten/File/Oxford_2007_Chart_and_Seal.pdf
- BARTL, B. – KOBERA, L. – DRÁBKOVÁ, K. – ĎUROVI, M., BRUS J.: 'Wax bloom' on beeswax cultural heritage objects: Exploring the causes of the phenomenon. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2015, 53(7), s. 509–513.
- BARTL B. – ZAPLETAL M. – URBÁNEK Š. – KREJČÍ-SLAVÍKOVÁ, M. – TREJBAL J. – HRDLIČKA, Z.: Why Do Historical Beeswax Seals

Become Brittle Over Time? *Studies in Conservation*. 2019, 64(3), 138–145.

- COUNCIL OF EUROPE, EUROPEAN PHARMACOPOEIA COMMISSION, EUROPEAN DIRECTORATE FOR THE QUALITY OF MEDICINES & HEALTHCARE.: *European pharmacopoeia*, Strasbourg: Council Of Europe, European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare, 7. vydání, 2010, s. 1455.
- CZAJKA, A.: Archiwum Glowne Akt Dawnych, Warszawa, osobní sdělení, 24. 10. 2011.
- FREUND, M. – CSIKOS R. – KESZTHELYI, S. – MÓZES, GY.: *Paraffin Products. Properties, technologies, applications*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Science, 1983.
- JANSSENS, M.: Stadtarchiv Neuss, osobní sdělení, 4. 10. 2010.
- KUKÁNOVÁ, Z. – ŠEJHAROVÁ, J.: Metody konzervování a restaurování pečeti. In: Ďurovič, M. *Konzervování a restaurování archiválií a knih*. Praha, Litomyšl: Ladislav Horáček – Paseka, 2002, s. 277–316.
- PLENDERLEITH, H. J. – WERNER, A. E.: *The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair and restoration*. London: Oxford University Press, 1956.
- SPAABÆK L. R.: The conservation and reconstruction of wax seals. In: DRISCOLL, M.J. *Care and conservation of manuscripts*. Copenhagen: Museum Tusulanum Press, 2011, s. 17–23.
- SPERANZA L., GABBRIELLINI, CH., CORDUA, M. G., NEPI, CH., ROSSI, F.: *Il giardino rifiorito. Il restaro delle cere botaniche del Museo di Storia Naturale di Firenze*. Firenze: Museo dell'Opificio delle Pietre Dure, 2017.
- URBÁNEK Š. – BARTL, B. – ĎUROVIČ, M.: Použití poly(2-ethyl-2-oxazolínu) pro lepení voskových pečeti. In: Kotlíková, O. *Sborník příspěvků z odborného semináře Konzervace a restaurování voskových předmětů*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, Národní technické muzeum, 2013, s. 22–30.
- WOLFMEIER, U. – SCHMIDT, H. – HEINRICHS, F. L. – MICHALCZYK, G. – PAYER, W. – DIETSCHKE, W. – BOEHLKE, K. – HOHNER, G. – WILDGRUBER, J.: *Waxes*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000. doi 10.1002/14356007.a28_103.

Citované normy

- ASTM D127-87(1999). *Standard Test Method for Drop Melting Point of Petroleum Wax Including Petrolatum*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
- ISO 178:2001. *Plastics -- Determination of flexural properties*. International Organization for Standardization, 2001.
- ISO 868:2003. *Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*. International Organization for Standardization, 2003.