FORUM / 2019 / ROČ. IX / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2019 / Vol. IX / No. 1
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 acces since 2019 available for feee
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
ISBN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

STUDIUM HOUSLAŘSKÝCH OLEJOVÝCH LAKŮ NA BÁZI LNĚNÉHO OLEJE, KALAFUNY A MASTIXU

Markéta Mikuličáková[1] • Jaromír Tulka[2] • Jiří Příhoda[2] Richard Ševčík[2] • Jiří Macků[3]

1 Národní památkový ústav
2 Ústav chemie, PřF Masarykovy univerzity v Brně
3 Houslařská dílna Pavla Celého, Zlín

Markéta Mikuličáková je absolventkou oboru Chemie konzervování restaurování na Přírodovědecké fakultě a oboru Teorie a provozovací praxe staré hudby na Filozofické fakultě Masarykovy univerzity v Brně. V současnosti působí jako památkář-specialista na restaurování v Národním památkovém ústavu a v multidisciplinárním výzkumného týmu ARTECA zabývajícím se novými fyzikálně-chemickými metodami ve výzkumu a ochraně kulturního dědictví. (m.mikulicakova@gmail.com)

Podle současných výsledků materiálových analýz, prováděných na hudebních smyčcových nástrojích 16.–18. století (Amatiho, Stradivariho, Guarneri), byly nejrozšířenějšími laky směsi vysychavých olejů a pryskyřic, především lněného oleje a kalafuny. Konfrontací těchto výsledků s dostupnými původními historickými recepturami byly odvozeny vlastní receptury a připraveny laky v různém poměru hlavních složek – lněného oleje, kalafuny a mastixu. Předmětem práce bylo porovnání fyzikálně-mechanických vlastností připravených laků a studium jejich chemických změn během klimatických zkoušek. Cílem práce bylo vyhodnocení vhodnosti navržených receptur vícemastných laků pro současnou houslařskou praxi jako náhrada laků jednomastných.
Klíčová slova: olejové laky, houslařství, materiálová analýza

STUDY OF VIOLIN OIL VARNISHES BASED ON LINSEED OIL, COLOPHONY AND MASTIC According to the current results of modern material analyses performed on 16th–18th century string instruments (Amati, Stradivari, Guarneri), the most widespread varnishes was mixtures of drying oils (linseed oil) and Pinaceae resin. On the basis of these results and in confrontation with the original ancient recipes, varnishes with different ratios of the main natural materials (linseed oil, colophony, mastic) were prepared. The main aim of this work was to compare physical-mechanical properties of these varnishes and study the modifications that may occur in this kind of varnishes after exposing them to climatic factors of degradation. The goal was to evaluate the suitability of the proposed recipe for current violin practice.
Key words: oil varnishes, violinmaking, material analysis

Laky a povrchové úpravy smyčcových hudebních nástrojů jsou předmětem diskuzí a výzkumů už od konce 19. století. Zájem o téma výrazně sílil především v souvislosti s laky smyčcových nástrojů Antonia Stradivariho. Podle současných studií [Echard, 2007; Echard, 2008; Echarda, 2010; Bertrand., 2011; Malagodi, 2013; Caruso, 2014; Invernizzi, 2017; Spinela, 2017] byly v průběhu 16.–18. století pro lakování smyčcových nástrojů nejčastěji používány kombinace vysychavých olejů, zejména lněného a tungového, a kalafunové pryskyřice (*Pinaceae*). O používání těchto laků svědčí také receptury ze středověkých rukopisů (rukopis Johan La Beque, *Boloňský rukopis*, rukopis Mraciana a Paduan, Voltopato či rukopis Sira Theodora de Mayerne).

Použití lněného oleje plyne z jeho schopnosti na vzduchu tvořit při procesu vysychání pevný film, který má dobré optické a mechanické vlastnosti. Z chemického hlediska je lněný olej směs triglyceridů – glycerol esterifikovaný nasycenými mastnými kyselinami (kyselina palmitová, kyselina stearová aj.), a nenasycených mastných kyselin s 18 uhlíky v řetězci a dvojnými vazbami (kyselina linolová, kyselina linolenová, kyselina olejová aj.) [Mills, c1994]. Vlastnost vysychání je dána chemickou reakcí na dvojných vazbách nenasycených kyselin [Vereshchagin – Novitskaya, 1965]. A to za podmínek, že je splněna podmínka minima funkčních míst, tj. podle Drinberga tzv. „poměrná funkčnost", která má hodnotu min. 4. I když vysychání a tuhnutí lněného oleje bylo předmětem mnoha studií [Lazzari – Chiantore, 1999; Mallégol, 1999; Mallégol, 2000a; Mallégol, 2000b; Mallégol, 2001], stále této problematice není plně porozuměno. Obecně se však předpokládá, že se jedná o autooxidaci s následnou polymerací [Martens, 1968; Hopia, 2017]. Proces polymerace lněného oleje může být ale ovlivněn způsobem přípravy olejového polotovaru, především tepelnou úpravou, a přídavkem aditiv [Masschelein-Kleiner, 1985]. Jednou z možných přísad je tungový olej, vyznačující se rychlým zasycháním díky konjugovaným vazbám kyseliny elaeostearové [Vaníček, 1958]. Tato možnost ale v rámci této studie nebyla využita. Také je třeba přihlížet k velkému rozptylu koncentrace základních složek použitých surovin vlivem ročních klimatických podmínek. Parker (1965) uvádí, že např. jodové číslo charakterizující počet násobných vazeb v řetězci nenasycených mastných kyselin může dosahovat i extrémní hodnoty, lišící se od obvyklého intervalu 170 až 190 [Parker, 1965]. To konkretizoval Goldberg, který uvádí, že obsah kyseliny linolové jako základní složky lněného oleje se může vyskytovat v rozsahu od 8,3 do 30 % [Martens, 1968].

Pryskyřice jsou do laků přidávány pro své výborné optické vlastnosti a zvyšování přilnavosti [Scalarone, 2002]. Z chemického hlediska jsou základem pryskyřic terpeny, složené z izoprenových jednotek. Kalafuna jako jedna z možných variant obsahuje čtyři izoprenové jednotky, jejichž skelet o 20 atomech uhlíku může obsahovat různé funkční

skupiny, které tvoří různé diterpeny, odlišné ve svém stupni nenasycenosti a v počtu kyslíkových atomů. Diterpeny obsažené v kalafuně mohou být klasifikovány do dvou skupin: labdany a abietany. Abietany mají konjugované dvojné vazby a snadno podléhají oxidačním reakcím [Mills, c1994]. Mastix byl do laků přidáván za účelem zvýšení barevné sytosti a lesku. Dle Vladimíra Pilaře se jedná o vysoce kvalitní pryskyřici, která se výborně hodí pro výrobu laků, neboť má schopnost homogenně vázat všechny v laku rozpuštěné pryskyřice [Pilař, 1990]. Navíc má významnou schopnost zvyšovat přilnavost laku k podkladu [Vaníček, 1958].

Laky vznikají při procesu vaření hlavních surovin. Vliv vaření na lněný olej byl již popsán v literatuře [Carlyle, 2004, Bonaduce, 2012]. V oleji vystaveném teplotě 150–300 °C dochází k formování radikálů na nenasycených řetězcích, následuje cis- a tranizomerace na dvojných vazbách. Reakcí kyslíku s radikálem se tvoří hydrogenperoxidy. Radikály napadají také stabilní triglyceridy. Při oxidaci triglyceridů vznikají ketony, alkoholy a epoxidy [Byrdwell – Neff, 1999]. Tyto produkty mohou vznikat také při štěpení hydrogenperoxidů. Při radikálové polymeraci triglyceridů se tvoří především vazba uhlík-uhlík a etherová vazba mezi řetězci mastných kyselin. Vliv procesu vaření na kyseliny diterpenoidních pryskyřic byl taktéž zkoumán [Parkin, 1969; Artaki, 1992]. Kyseliny podléhají postupně izomeraci, dehydrataci, oxidaci, polymeraci a dekarboxylaci. Po několika hodinách vaření dochází k izomeraci abietových sloučenin vedoucí k zániku levopimarové kyseliny a dominanci abietové kyseliny [Loeblich – Lawrence, 1996; Portugal, 1996]. Kyseliny dehydratují na dehydroabietové sloučeniny [Takeda, 1968]. Termooxidační reakce vedou ke vzniku mnoha oxidačních produktů, převážně alkoholů a ketonů [Izzo, 2013].

I když je stárnutí lněného oleje a kalafuny známé, existují pravděpodobně pouze tři studie popisující stárnutí směsi lněný olej-kalafuna [Lattuati-Derieux a kol., 2014]. Nejnovější studie Lattuati-Derieux (2014) poskytuje výsledky, které uvádějí, že kalafuna a olej se chovají jinak ve směsi než při oddělené degradaci, přičemž modifikace molekulárního složení obou komponent je ovlivňována jejich vzájemnou přítomností. Jedna ze složek pravděpodobně působí jako fotoabsorpční agent, který může minimalizovat fotoiniciační mechanismy zahajující rozvoj dalších reakcí a mechanismů. Konjugované dvojné vazby diterpenoidních pryskyřic reagují s kyselinami oleje až při určitém množství přídavku kalafuny. Tyto kyseliny vznikají z nenasycených mastných kyselin ve lněném oleji. Obdobně množství omega-3 nenasycených kyselin by mohlo být spojeno se střední reaktivitou a tím i s příslušným podílem lněného oleje a kalafuny v binárním systému. Z toho vyplývá předpoklad, že množství reakčních mechanismů závisí na poměru mísení surovin.

METODIKA EXPERIMENTŮ

Formulace zkoumaných receptur laků

Receptury zkoumaných laků byly vytvořeny na základě studia středověkých lakařských receptur a rukopisů [Bonanni, 1994; Merrifield, 1999; Mayerne 2001; Tirat, 2015], současných výsledků materiálových analýz historických nástrojů [Echard, 2007; Bertrand, 2011; Malagodi, 2013; Caruso, 2014; Invernizzi, 2017; Spinela, 2017]. Opírají se také o studie, které pojednávají o vlivu poměru mísení jednotlivých složek a o vlivu přípravy laků na jejich fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti [Lattuati-Derieux, 2014; Tirat, 2016; Spinella, 2017]. Byly připraveny tři vzorky laků v různém poměru mísení hlavních složek (lněný olej a kalafuna) a tři vzorky laků v různém poměru mísení hlavních složek (lněný olej a kalafuna) s přídavkem mastixu. Poměr 1 : 1 představuje používaný lak jednomastný, určený především do interiérového prostředí; poměr 1 : 2 až 1 : 3 byl použit pro dvoumastný a trojmastný lak, vyznačující se lepší kvalitou filmu s určením i do exteriérového prostředí.

Suroviny: lněný olej (Kremer Pigmente), kalafuna (Proxim), mastix (Kremer Pigmente). Poměr mísení základních surovin a jejich označení jsou uvedeny v Tabulce 1.

Kalafuna (počet hmotnostních dílů)	Lněný olej (počet hmotnostních dílů)	Mastix	Označení vzorku laku
1	1	-	**1 : 1***
1	2	-	**1 : 2**
1	3	-	**1 : 3**
1	1	5 % hmotnosti kalafuny	**1 : 1 M***
1	2	5 % hmotnosti kalafuny	**1 : 2 M**
1	3	5 % hmotnosti kalafuny	**1 : 3 M**

**Laky 1 : 1 a 1 : 1M byly kvůli vysoké hustotě pro lepší manipulaci ředěny terpentýnem, který tvoří 10 % objemu laku.*

Tab. 1 Zkoumané vzorky laků – poměr mísení surovin a označení vzorků laků / Examined varnish samples – ratio of the material mixing and marking of the varnish samples

STANOVENÍ ČÍSLA KYSELOSTI

Číslo kyselosti bylo stanoveno u surovin: lněný olej, kalafuna a mastix dle normy ČSN EN ISO 2114, u vzorků laků byla použita metoda stanovení vysolováním podle Alberta.

Vaření laků a příprava modelových vzorků

Lněný olej byl zahříván na teplotu 200 °C, do něj byla následně přidána v potřebném množství předpřipravená kalafuna (tavena po dobu sedmi dnů při teplotě 100 °C) a směs se udržovala při teplotě dalších 30 minut. Přídavek mastixu v navážce 5 % hmotnosti kalafuny u třech ze vzorků byl proveden při ochlazení směsi na 100 °C. Laky byly naneseny na dřevěné destičky (vyrobeny dle požadavků norem - ČSN ISO 11845 a ČSN EN ISO 1514 o velikosti 5 × 5 cm ze smrkového dřeva v radiálním řezu, vlhkost 9 %), simulující povrch skutečného nástroje se všemi vrstvami povrchových úprav. Na jemně vybroušené dřevo se nanesl plnič pórů – křída rozmíchaná s vodou – a po zaschnutí a vsáknutí se přebytek směsi setřel a byla nanesena první vrstva laku (tak byl vytvořen základ). Po vyzrání, asi po 12 hodinách, byly štětcem nanášeny další vrstvy laku. Celkově byly naneseny tři vrstvy vždy po dokonalém vyschnutí předešlé vrstvy.

Zkoušení vlivů prostředí – klimatické testování

Teplé vlhko konstantní (TVK): režim byl nastaven dle norem ČSN EN 60068-2-78, ČSN 03 8131 a ČSN ISO 11845: 30 ± 2 °C a 93 ± 3 % relativní vlhkost vzduchu v klimatické komoře ECPEC SH-241 (Schoeller Instruments), doba trvání 21 dnů. Po 4, 10 a 21 dnech proběhlo měření vzorků. Na závěr byly vzorky vystaveny extrémním podmínkám dle ČSN EN ISO 3248 při 125 ± 2 °C po 24 hodin.

Denní světlo procházející okenním sklem (QS): expoziční cyklus dle norem ČSN EN 600-68-5 a ČSN ISO 16474-3, v klimatické komoře Q – Sun Xenon Test chamber model Xe-1-B (Q-LAB) s Windows filtrem, doba expozice: 24 h sucho, intenzita záření: 0,76 $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$ při 420 nm, teplota černého panelu 50 ± 3 °C bez regulace relativní vlhkosti vzduchu. Po 96 a 192 hodinách byly vzorky měřeny a pozorovány.

UV expozice (UV): vzorky ve vzdálenosti 10 cm od lampy (UV lampa, 300 nm, 18 W, 220–240 V, 50 Hz), doba expozice 24, 168 a 336 hodin při teplotě 40 °C.

Metodika fyzikálně-mechanických zkoušek

Zasychání laků do stavu bez otisku provedeno dle ČSN EN ISO 3678, tvrdost testována setem testovacích tužek Elcometer (GAMIN) dle ČSN EN ISO 15184 a přilnavost mřížkovou zkouškou dle ČSN EN ISO 2409 za použití sady CC2000 TQC Sheen.

Laky před zasycháním (fresh)						
	1 : 1 fresh	1 : 2 fresh	1 : 3 fresh	1 : 1M fresh	1 : 2M fresh	1 : 3M fresh
Zaschlé laky						
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 1 M	1 : 2 M	1 : 3 M
Doba stárnutí	***Klimatické testování – Teplé vlhko konstantní (TVK)***					
4 dny	1 : 1 TVK4	1 : 2 TVK4	1 : 3 TVK4	1 : 1 M TVK4	1 : 2 M TVK4	1 : 3 M TVK4
10 dnů	1 : 1 TVK10	1 : 2 TVK10	1 : 3 TVK10	1 : 1 M TVK10	1 : 2 M TVK10	1 : 3 M TVK10
21 dnů	1 : 1 TVK21	1 : 2 TVK21	1 : 3 TVK21	1 : 1 M TVK21	1 : 2 M TVK21	1 : 3 M TVK21
	Testování v extrémních podmínkách					
	1 : 1 EXT	1 : 2 EXT	1 : 3 EXT	1 : 1 M EXT	1 : 2 M EXT	1 : 3 M EXT
Doba stárnutí	***Denní světlo procházející okenním sklem (QS)***					
96 hodin	1 : 1 QS96	1 : 2 QS96	1 : 3 QS96	1 : 1 M QS96	1 : 2 M QS96	1 : 3 M QS96
192 hodin	1 : 1 QS192	1 : 2 QS192	1 : 3 QS192	1 : 1 M QS192	1 : 2 M QS192	1 : 3 M QS192
Doba stárnutí	***Expozice v UV světle (UV)***					
24 hodin	1 : 1 UV24	1 : 2 UV24	1 : 3 UV24	1 : 1 M UV24	1 : 2 M UV24	1 : 3 M UV24
168 hodin	1 : 1 UV168	1 : 2 UV168	1 : 3 UV168	1 : 1 M UV168	1 : 2 M UV168	1 : 3 M UV168
336 hodin	1 : 1 UV336	1 : 2 UV336	1 : 3 UV336	1 : 1 M UV336	1 : 2 M UV336	1 : 3 M UV336

Tab. 2 Měření FTIR – ATR během procesu stárnutí a značení vzorků / Measurement of FTIR – ATR during the ageing process and marking of the samples

Pozorování chemických změn

Chemické změny byly pozorovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací se zeslabeným totálním odrazem ATR-FTIR. Vzorky byly měřeny v tekutém stavu, po zaschnutí, v průběhu stárnutí a po jeho ukončení na jednopaprskovém FTIR spektrometru Bruker Tensor 27 s pomocí ATR nástavce s diamantovým krystalem. Měření bylo provedeno v rozsahu 4000–400 cm^{-1} s rozlišením 2 cm^{-1}, při počtu 64 skenů. Výsledná spektra byla zpracována a vyhodnocena pomocí programu OPUS 7.2. Podrobný popis měření a značení vzorků udává Tabulka 2.

VÝSLEDKY

Stanovení čísla kyselosti

Stanovené hodnoty čísla kyselosti jsou uvedené v Tabulce 3.

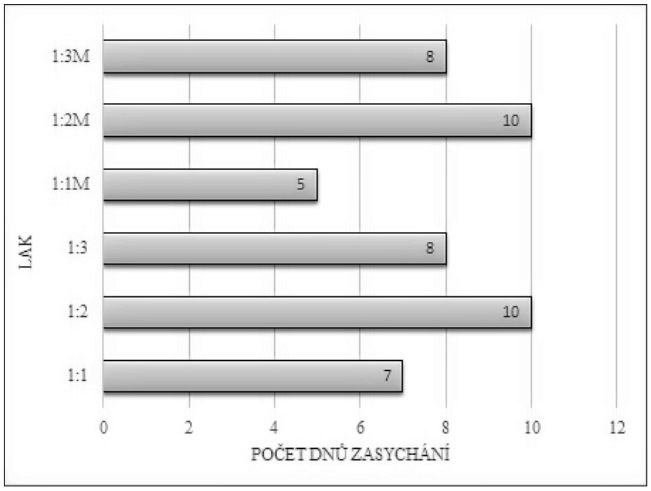
SUROVINA/LAK	POMĚR SLOŽEK	ČÍSLO KYSELOSTI (mg KOH/ g vzorku)
SUROVINY		
Olej lněný (Kremer Pigmente)	-	1,1
Kalafuna (Proxim)	-	181,9
Mastix (Kremer Pigmente)	-	137,5
LAKY		
Jednomastný	1 : 1	62,7
Dvoumastný	1 : 2	31,9
Trojmastný	1 : 3	19,5
Jednomastný + mastix	1 : 1 M	61
Dvoumastný + mastix	1 : 2 M	38,5
Trojmastný + mastix	1 : 3 M	18,1

Tab. 3 Číslo kyselosti použitých surovin a připravených laků / Acidity number of the used materials and the prepared varnishes

Laky s přídavkem mastixu vykazují podobné hodnoty čísla kyselosti jako laky bez mastixu. Přídavek mastixu tedy nemá zásadní vliv na změnu čísla kyselosti laků.

Zasychání laků

Rychlost zasychání laků do stavu bez otisku (definované normou ČSN EN 3678) byla sledována v řádech dnů (Obrázek 1). Z Obrázku 1 vyplývá, že nejrychleji zasychá lak 1 : 1 s přídavkem mastixu ředěný terpentýnem, nejpomaleji potom laky s poměrem mísení kalafuna : olej lněný 1 : 2.



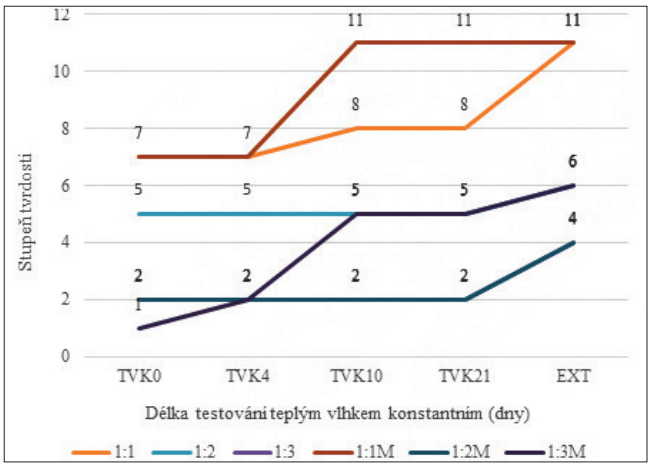
Obr. 1. Zasychání laků (Drying of varnishes) / Drying of varnishes

Tvrdost

Změny tvrdosti laků v průběhu různých typů klimatického testování udávají Obrázek 2–4.

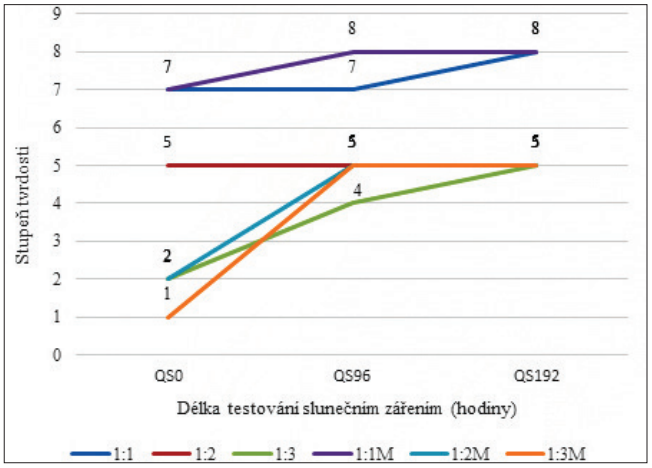
Stupeň tvrdosti	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
Tužka značení	Měkčí než 6B	6B	2B	3B	4B	5B	6B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	Tvrdší než 6H

Tab. 4 Stupně tvrdosti (legenda ke grafům) / Hardness grades (explanatory notes for the graphs)



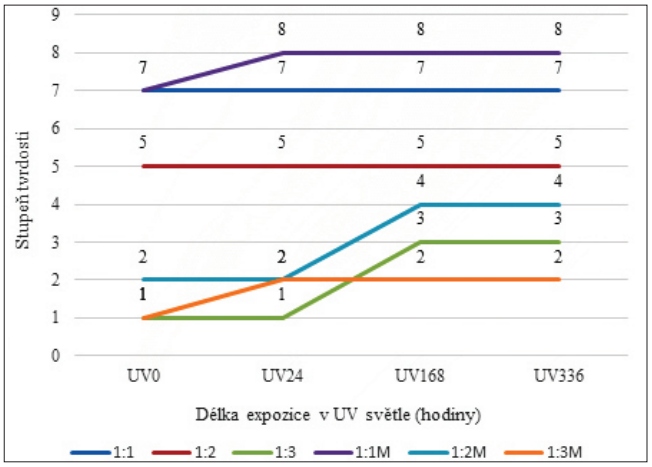
Obr. 2. Změny tvrdosti laků během teplotně vlhkostního testování
Changes in film hardness during temperature humidity testing

Tvrdost laků během teplotně vlhkostního stárnutí roste. U laků bez přídavku mastixu k tomu dochází až po vystavení extrémním teplotním podmínkám (dle ČSN EN ISO 3248). Laky s přídavkem mastixu vykazují během celého testování nižší tvrdost v porovnání s laky bez mastixu.



Obr. 3. Změny tvrdosti laků během teplotního testování simulovaným slunečním zářením / Changes in film hardness during sun irradiation testing

Při stárnutí pomocí simulace denního světla došlo po expozici 96 hodin ke změně tvrdosti všech laků a to k jejich vyšší hodnotě, avšak při další expozici se tvrdost už nezvyšovala. Nejmenší změny zaznamenaly laky 1 : 1 a 1 : 1 M. Největší změny tvrdosti se pak projevily u laků 1 : 3, 1 : 2 M a 1 : 3 M.



Obr. 4. Změny tvrdosti laků v průběhu testování UV zářením / Changes in film hardness during UV testing

Expozice vzorků v UV světle způsobuje nejmenší změny tvrdosti laků. Laky 1 : 2, 1 : 2 M a 1 : 1 dokonce zůstávají beze změny. U vzorků 1 : 1 M a 1 : 3 M se projevuje posun zvýšení tvrdosti jen o jeden stupeň, největší změnu ukazuje lak 1 : 3.

Přilnavost

Přilnavost laků v průběhu klimatického testování lze po provedení mřížkové zkoušky hodnotit jako velmi dobrou a stabilní. Laky se zhoršenou přilnavostí jsou laky 1 : 1 a 1 : 1 M. Stupeň přilnavosti jednotlivých vzorků laků během klimatického testování prezentuje Tabulka 5.

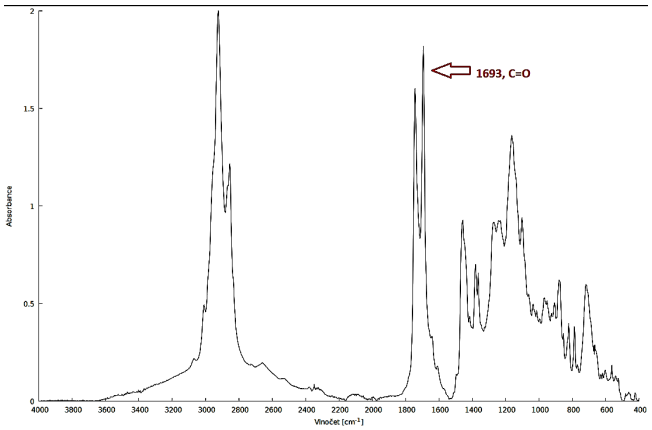
LAK	Počáteční stav	TVK4	TVK10	TVK21	QS96	QS192	UV24	UV168	UV336	EXT
1 : 1	1–2	2	2	2	1	2	2	2	1	1
1 : 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 : 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 : 1 M	2	1	1	1	1	1	1	1	0	0
1 : 2 M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 : 3 M	0	0	0	0	0	0	0– 1	0 –1	0–1	0–1

Tab. 5 Stupeň přilnavosti laků během klimatického testování
Degree of varnishes adhesion during climatic testing

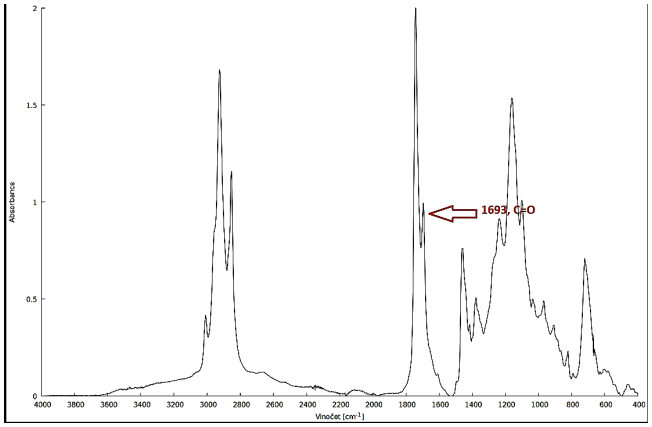
Chemické změny

Porovnání IR spekter laků před zaschnutím

Při porovnání IR spekter jednotlivých laků před zaschnutím lze pozorovat rozdíl pouze v intenzitě absorpčního signálu při 1693 cm^{-1}, odpovídající vazbám C=O abietové kyseliny. Intenzita tohoto signálu se zvyšuje s rostoucím podílem kalafuny v laku a svědčí tak o poměru kalafuny a lněného oleje v laku (Obrázek 5 a 6).



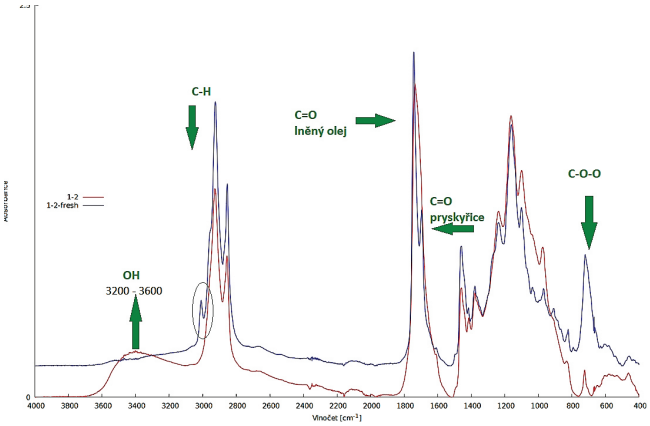
Obr. 5. IR spektra laku 1 : 1, vysoká intenzita vibrací vazeb C=O v oblasti 1693 cm^{-1}, při vysokém poměru kalafuny v laku
IR spectrum of varnish 1 : 1, high bond strength of C=O in area 1693 cm^{-1}, high ratio of colophony in varnish



Obr. 6. IR spektra laku 1 : 3, nízká intenzita vibrací vazeb C=O v oblasti 1693 cm^{-1}, při nízkém poměru kalafuny v laku / IR spectrum of varnish 1 : 3, low bond strength C=O in the area 1693 cm^{-1}, low ratio of colophony in varnish

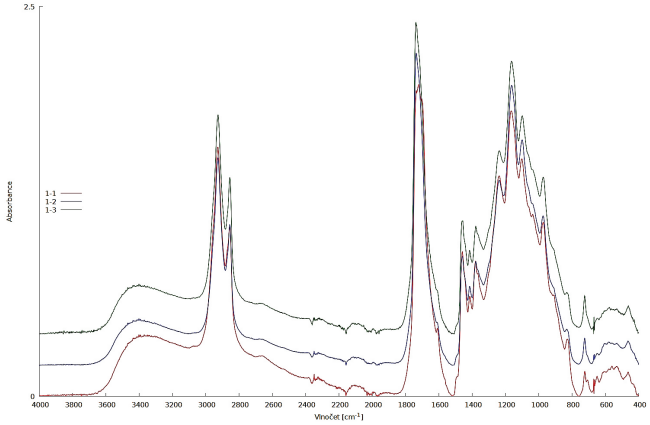
Porovnání IR spekter laků v procesu zasychání

Při porovnání IR spekter laků v tekutém stavu a vzorků vytvrzených laků jsou pozorovatelné děje typické pro zasychání lněného oleje [Mallégol, 1999] a pro oxidaci abietové kyseliny v kalafuně [Beltran, 2014]. Změny IR spekter při vytvrzování laků demonstruje Obrázek 7.

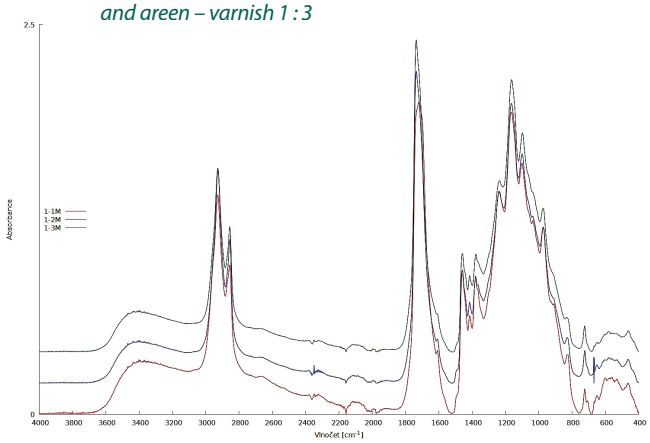


Obr. 7. Změny IR spekter při zasychání laku na bázi lněného oleje a kalafunové pryskyřice (vzorek 1 : 2): modrá – lak v tekutém stavu, červená – zaschlý lak / Changes of IR spectra during curing colophony/linseed oil varnish (1 : 2) – blue fresh varnish in liquid state, red – cured varnish

Při porovnání IR spekter po vytvrzení laků nejsou pozorovatelné žádné zásadní rozdíly u laků s různým poměrem mísení nebo u laků s přídavkem mastixu. Spektra laků po vytvrzení a před počátkem degradačních procesů zobrazují Obrázek 8 a 9.



Obr. 8. IR spektra - Laky 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 po vytvrzení, před započetím degradačních procesů. Červená – lak 1 : 1, modrá – lak 1 : 2, zelená – lak 1 : 3 / Varnishes 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 after curing, before degradation processes. Red – varnish 1 : 1, blue – varnish 1 : 2 and areen – varnish 1 : 3

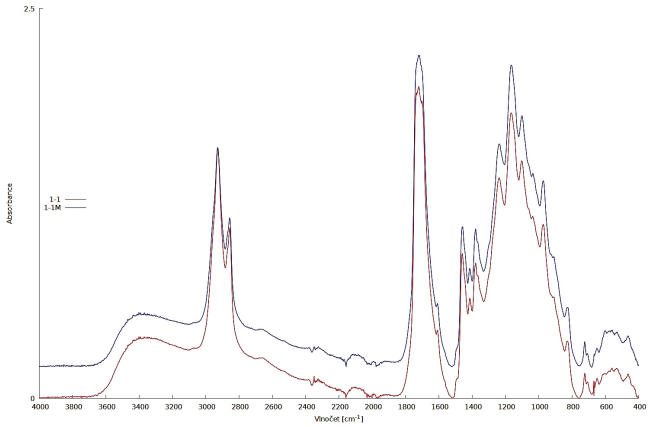


Obr. 9. IR spektra - Laky 1 : 1M, 1 : 2M, 1 : 3M po vytvrzení, před započetím degradačních procesů. Červená – lak 1 : 1M, modrá – lak 1 : 2M, zelená – lak 1 : 3M / Varnishes 1 : 1M, 1 : 2M, 1 : 3M after curing, before degradation processes. Red – varnish 1 : 1M, blue – varnish 1 : 2M and green – varnish 1 : 3M

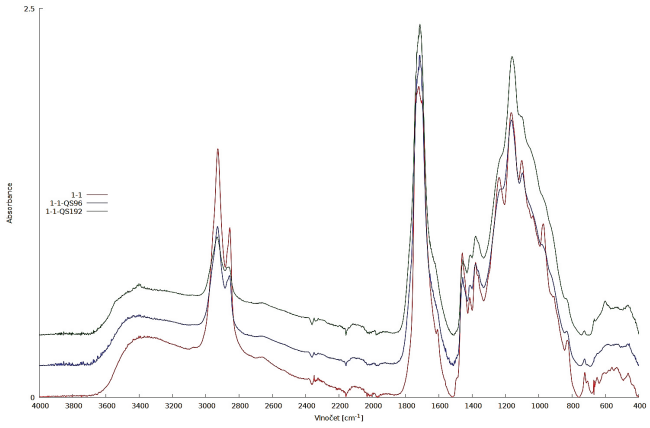
Porovnání IR spekter laků v průběhu klimatického testování

Ve všech naměřených IR spektrech se objevují pouze malé změny. V průběhu testování teplým vlhkem konstantním žádný ze vzorků laků nepodléhal výrazným změnám v porovnání se spektry před klimatickým testováním.

Změny IR spekter testovaných laků po UV expozici a expozici slunečnímu záření vykazují velmi podobné změny. Dochází ke snižování intenzity absorpčního signálu při 969 cm^{-1} úměrně během stárnutí UV světlem, což koresponduje s chemickými změnami vazeb C=C. Rychleji se tyto vazby mění při stárnutí slunečním zářením, kde je nelze už po expozici 96 hodin v IR spektru identifikovat. Předpokládaným dějem je adice peroxoradikálů na konjugované dvojné vazby – to pak vysvětluje jejich úbytek a formování peroxidů (Obrázek 10 a 11). Laky s přídavkem mastixu nevykazují oproti lakům bez mastixu v průběhu stárnutí žádné rozdíly v IR spektru.



Obr. 10. IR spektra laku 1 : 1 v průběhu testování UV světlem. Červená – 1 : 1 UV0, modrá – 1 : 1 UV24, zelená - 1 : 1 UV 168, hnědá – 1 : 1 UV336 / IR spectra of varnish 1 : 1 during UV testing: red – 1 : 1 UV0, blue – 1 : 1 UV24, green 1 : 1 UV168, brown – 1 : 1 UV336)



Obr. 11. IR spektra laku 1 : 1 v průběhu testování slunečním zářením. Červená 1 : 1 QS0, modrá - 1 : 1 QS96, zelená – QS192 / IR spectra of varnish 1 : 1 during sunlight testing: red – 1 : 1 QS0, blue – 1 : 1 QS96, green 1 : 1 QS192

VYHODNOCENÍ A DISKUZE

Chemická charakteristika surovin

Stanovením čísla kyselosti byla zjištěna mnohonásobně vyšší kyselost kalafuny a mastixu v porovnání s kyselostí lněného oleje. Proto také čísla kyselosti jednotlivých laků rostou s rostoucím poměrem kalafuny v laku. Přídavek mastixu dle výsledků nemá vliv na změnu čísla kyselosti laků. Laky s poměrem míseni 1 : 1 a 1 : 1 M vykazují nejvyšší číslo kyselosti.

Zasychání laků

Ze získaných výsledků nelze vysledovat výraznou závislost zasychání na poměru surovin při zhotovení laků. Bylo pozorováno, že přídavek terpentýnu v lacích 1 : 1 a 1 : 1 M výrazně urychluje zasychání laku. Naopak přídavek mastixu nijak výrazně dobu zasychání laků neovlivňuje.

Tvrdost

Jako nejtvrdší se jeví laky s poměrem mísení olej a kalafuna 1 : 1, bez ohledu na přídavek mastixu. Evidentní je také růst tvrdosti s klesajícím podílem lněného oleje. Ze závislosti tvrdosti jednotlivých laků na čase pro jednotlivé typy stárnutí lze vyhodnotit, že obecně největším změnám v tvrdosti podléhají laky 1 : 3, 1 : 2 M a 1 : 3 M. Laky 1 : 1 a 1 : 1 M byly vyhodnoceny jako nejtvrdší už před procesem stárnutí, přičemž v průběhu klimatického testování dochází pouze k malému zvyšování tvrdosti. Za laky konstantní – tzn. laky, které během žádného procesu stárnutí nemění svou tvrdost, lze považovat laky 1 : 2. Jejich tvrdost je hodnocena jako střední.

Zhodnotit, která tvrdost laků je nejvhodnější pro houslařskou praxi, není zcela jednoduché. I přes mnohé studie o tvrdosti laku [Sönmez, 2011] chybí definice ideální tvrdosti. Lze však shrnout, že laky 1 : 2 se střední hodnotou tvrdosti jsou jako jediné stabilní s neměnící se hodnotou tvrdosti během klimatického testování, a proto jsou vyhodnoceny z hlediska tvrdosti jako nejvhodnější.

Přilnavost

Obecně lze přilnavost laků hodnotit jako velmi dobrou (stupeň 0 až 2 z 5 stupňů) a stabilní během klimatického testování. Laky se zhoršenou přilnavostí jsou laky 1 : 1 a 1 : 1 M. Hodnota přilnavosti u laku 1 : 1 M se během klimatického testování mírně zlepšuje. Po delší expozici v UV světle (336 hodin) se hodnota přilnavosti dostává dokonce na klasifikační rovinu 0. Vliv na počáteční špatnou přilnavost má tak pravděpodobně přídavek terpentýnu, který se však jako těkavá látka během postupného vytvrzování z filmů laků odpařuje, a proto se zvyšuje přilnavost laku k podkladu.

Infračervená spektroskopie

Důležitým poznatkem při pozorování infračervených spekter tekutých laků je, že intenzita absorpčního signálu 1693 cm^{-1}, patřící C=O vazbám abietové kyseliny obsažené v kalafuně, roste s rostoucím podílem kalafuny v laku. Na základě porovnání intenzity absorpčního signálu 1693 cm^{-1} a 1725 cm^{-1} patřící C=O vazbám lněného oleje, lze např. využít pro posouzení poměru mísení složek u neznámého vzorku laku. Dle vysoké intenzity C–H skupin v oblasti 2920 cm^{-1} lze v lacích rozpoznat přídavek terpentýnu.

Infračervená spektra zaschlých laků různého poměru mísení před procesem stárnutí neprojevují žádný pozorovatelný rozdíl. Stejná spektra vykazují také laky s přídavkem mastixu. Infračervenou spektroskopií tedy není možné u zaschlých laků identifikovat poměr mísení jednotlivých surovin.

Při sledování IR spekter všech vzorků laků v průběhu klimatického testování jsou pozorovatelné jen minimální změny. Z naměřených IR spekter nelze usoudit, který lak podléhá snáze degradačním procesům, stejně jako nelze posoudit vliv mastixu na kvalitu laku.

Ze získaných výsledků lze hodnotit odolnost laků vůči klimatickému testování jako velmi dobrou bez bližšího klasifikování a porovnání závislosti odolnosti na obsahu hlavních složek laků. V tomto případě lze spektrální studium uzavřít s výsledkem, že největší změny v chemismu laků způsobuje sluneční záření a je proto považováno, v souladu s obecným pojetím termooxidačního stárnutí filmotvorných materiálů, za nejvíce škodlivý faktor klimatického testování.

Je evidentní, že pro tento typ výzkumu, získání výsledků s větší spolehlivostí a zjištění skutečných principů degradačních procesů u laků různého poměru vysychavého oleje a pryskyřice, by bylo vhodné použít mnohonásobně delší expozice a provést dlouhodobější a komplexnější pozorování vzorků. Dle literatury [Beltrand, 2016] se například abietová kyselina dostává do své nejvíce oxidované formy až po 15 měsících expozice slunečním zářením. Existuje ještě celá řada otevřených otázek, a proto se považuje za užitečné navrhnout další projekty v oblasti studia fyzikálně chemických a mechanických vlastností a fotochemického, resp. termochemického chování samotných surovin a zhotovených laků, které by mohly lépe osvětlit procesy stárnutí surovin a zhotovených laků.

ZÁVĚR

Cílem experimentu bylo vyhodnotit vhodnost navržených receptur vícemastných laků typu lněný olej-kalafuna-mastix pro současnou houslařskou praxi. Připravené vzorky byly studovány z hlediska změn fyzikálně-mechanických vlastností a z hlediska chemických změn v průběhu klimatického testování.

Z hlediska změn fyzikálně-mechanických vlastností v průběhu klimatického testování lze laky hodnotit jako velmi dobré. Nejlepší fyzikálně-mechanické vlastnosti vykazují dvoumastné laky v poměru mísení kalafuna:olej 1 : 2, bez ohledu na přídavek mastixu. Laky lze hodnotit jako odolné s dobrou přilnavostí a tvrdostí, IR spektrální analýza nevykazuje zásadní změny během klimatického testování, nedochází tedy k výrazné degradaci laků; největší změny způsobuje sluneční záření.

Vzhledem k získaným výsledům se považuje za vhodné ve studiu tvorby lakových filmů a studiu vlastností zhotovených laků pokračovat, s důrazem na testování v delším časovém horizontu, neboť podstatné změny fyzikálněchemických, mechanických a klimatických charakteristik lze předpokládat až při dlouhodobější expozici.

I přesto však lze na základě doposud získaných výsledků vyslovit doporučení, že jako nejlepší se pro houslařskou praxi zatím jeví dvoumastné laky v poměru mísení hlavních složek kalafuna : lněný olej 1 : 2.

LITERATURA

- ARTAKI, Iris. Thermal degradation of rosin during high temperature solder reflow. *Thermochimica Acta*, 1992, roč. 198, č. 1, s. 7–20.
- BERTRAND, Loïc. Identification of the finishing technique of an early eighteenth century musical instrument using FTIR spectromicroscopy. *Bioanalytical Chemistry,* 2011, roč. 399, č. 9, s. 3025-3032.
- BONADUCE, Ilaria. New Insight into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Quantitative Analytical Study. *PLoS ONE*, 2012, roč. 11, č. 7, s. 1–14.
- BONANNI, Fillipo: *Trattato sopra la vernice detta communente cinese*. Cremona: 1720.
- BYRDWELL, William, Craig – William NEFF. Non-volatile products of triolein produced at frying temperatures characterized using liquid chromatography with online mass spectroscopis detection. *Journal of Chromatography,* 1999, roč. 852, č. 2, s. 417–432.
- CARLYLE, Leslie. Effect of traditional processing methods of linseed oil on the composition of triaglycerols. *Journal of separation science,* 2004, roč. 27, č. 3, s. 181–199.
- CARUSO, Francesco. Micro-analytical identification of the components of varnishes from South Italian historical musical instruments by PLM, ESEM-EDX, microFTIR, GC-MS and Py-GC-MS. *Microchemical Journal,* 2014, roč. 116, s. 31–40.
- ECHARD, Jean-Philippe. Gas chromatography/mass spektrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin. *Analytica Chimica Acta,* 2007, roč. 584, č. 1, s. 172–180.
- ECHARD, Jean-Philippe. Review on the characterisation of ancient musical instruments varnishes and implementation of an analyticalstrategy. *Journal of Cultural Heritage,* 2008, roč. 9, č. 4, s. 420–429.
- ECHARD, Jean-Philippe. The nature of the extraordinary finish of Stradivari ´s instruments. *Angewandte Chemie,* 2010, roč. 49, č. 1, s. 197–201.
- HOPIA, Anu. Application of high-performance size-exclusion chromatography t ostudy the autooxiddation of unsaturated triacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists´Society,* 2017, roč. 70, č. 8, s. 779.
- INVERNIZZI, Claudia. Non-invasive identification of organic materials in historical stringed instruments by reflection infrared spectroscopy: a methodological approach. *Analytical And Bioanalytical Chemistry,* 2017, roč. 409, č. 13, s. 3281–3288.

- INVERNIZZI, Claudia. A non-invasive stratigraphic study by reflection FT-IR spectroscopy an UV-induced fluorescence techniques: The case of historici violins. *Microchemical JOurnal,* 2018, roč. 138, s. 273–281.
- IZZO, FRANCESCA Caterina. The study of pitch via gas chromatography-mass spektrometry and Fourier-transformed infrared spektrometry: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *Journal of Archeological Science,* 2013, roč. 2013, č. 40, s. 595–600.
- JARUŠEK, Jaroslav. *Technologie nátěrových hmot.* Pardubice: VŠCHT, 1987.
- LAZZARI, Massimo, Oscar CHIANTRONE. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability,* 1999, roč. 65, s. 303–313.
- LATTUATI-DERIEUX, Agnés. New insight into molecular evolution of oil/colophony varnishes: towards pyrolysis-gas chromatography/mass spektrometry-based quantitation. *Preservation science,* 2014, roč. 11, s. 54-63.
- LOEBLICH, V. M., Ray. W. LAWRENCE. Inhibition of resin acid isomerization. *Industrial and Engeneering science,* 1996, roč. 51, č. 11, s. 2577–2582.
- MALAGODI, Marco. A multi-technique chemical characterisation of a Stradivari decorated violin top plate. *Applied Physics A: Material Science and Processing,* 2013, roč. 112, č. 2, s. 225–234.
- MALLÉGOL, Jacky. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. I. Spectroscopis analysis of curing drying oils. *JAOCS,* 1999, roč. 76, č. 8, s. 967–976.
- MALLÉGOL, Jacky. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. *JAOCS,* 2000a, roč. 77, č. 3, s. 249.
- MALLÉGOL, Jacky. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo and thermooxidation of cured linseed oil. *JAOCS,* 2000b, roč. 77, č. 3, s. 257.
- MALLÉGOL, Jacky. Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints 4. Influence of film thickness on the photooxidation. *Polymer Degradation and Stability,* 2001, roč. 72, s. 191-197.
- MARTENS, Charles, R. *Technology of paints, varnishes and lacquers.* New Yourk: Reinhold Book, 1968.
- MASSCHELEIN-KLEINER, Liliane. *Ancient binding media, varnishes and adhesives.* Rome: ICCROM, 1985.
- MAYERNE, Theodore Turquet. *Lost secret of Flemish painting including the first komplete English translation of the De Mayerne Manuscript, Sloane 2052.* Hillsville: 2001.
- MERRIFIELD, Mary. *Medieval and Renaissance treaties on the art of painting: originál texts with English translation.* New Yourk: Dover Publications, 1999.
- MILLS, John, Raymond WHITE. *The organic chemismy of museum objects.* London: Routledge, c1994.
- PARKER, D. H. Principles of Surface Coating Technology. *Interscience,* 1965.
- PARKIN, B. A. Thermal Dimerization of Rosin. *Product RaD,* 1969, roč. 8, Č. 3, s. 304–306.
- PILAŘ, Jan. *Houslové laky,* 1990.
- PORTUGAL, Ines. Isomerization of resin acids during pine oleoresin distillation. *Chemical Engineering Science,* 1996, roč. 51, s. 2577–2582.
- SCALARONE, Dominique. Ageing behaviour and pyrolytic chracterisation of diterpenic resin used as art materials: colophony and Venice turpentine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 2002, roč. 64, s. 345–361.
- SÖNMEZ, Abdullah. Effects of Thermal Ageing on the Film Hardness of Some Wood Varnishes. *BioResources,* 2011, roč. 6, č. 4, s. 4594–4605.
- SPINELLA, Alberto. A step forward in disclosing the secret of stradivari´s varnish by NMR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* 2017, roč. 55, č. 23, s. 3949–3954.
- TAKEDA, Hiroshi. Effect of Temperature on Various Rosin and Pine Gum. *IaEC Product researsch and Development,* 1968, roč. 7, č. 3, s. 186–189.
- TITAT, Sophia. Historical linseed oil/colophony varnishes formulations. Study of thein molecular composition with micro-chemical chromatographic techniques. *Microchemical Journal,* 2016, roč. 126, s. 200–213.
- TIRAT, Sophia. Wooden Musical Instruments: Reconstruction historici recipes of linseed oil/colophony varnishes: Influence of preparation process on application properties. *Journal of Cultural Heritage,* 2015.
- VANÍČEK, Otakar. *Technologie nátěrových hmot a nátěrů.* Praha: SNTL, 1958.
- VERESHCHAGIN, A. G., G. V. NOVITSKAYA. The triglyceride composition of linseed oil. *Journal of Amarican Oil Chemistry Society,* 1965, roč. 42, č. 11, s. 970–974.

TECHNICKÉ NORMY

ČSN EN ISO 2114 Stanovení čísla kyselosti nátěrových hmot
ČSN EN ISO 11845 Koroze kovů a slitin – Všeobecné zásady pro korozní zkoušky
ČSN EN ISO 15184 Nátěrové hmoty – Stanovení tvrdosti nátěru zkouška tužkami
ČSN 038131 Korozní zkouška v kondenzační komoře
ČSN ISO 11845 Koroze kovů a slitin – Všeobecné zásady pro korozní zkoušky
ČSN EN ISO 3248 Nátěrové hmoty – Stanovení účinku tepla
ČSN EN 600-68-5 Zkoušení vlivu prostředí – Simulované sluneční záření na úrovni zemského povrchu a návod pro zkoušky slunečním zářením
ČSN ISO 16474-3 Nátěrové hmoty – Metody vystavení laboratorním zdrojům světla – Část 3: Fluorescenční UV lampy
ČSN EN ISO 3678 Nátěrové hmoty – Zkouška zasychání do stavu bez otisku
ČSN EN ISO 15184 Nátěrové hmoty – Stanovení tvrdosti nátěru zkouška tužkami
ČSN EN ISO 2409 Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška
ČSN EN 3678 Nátěrové hmoty – Zkouška zasychání do stavu bez otisku
ČSN EN ISO 3248 Nátěrové hmoty – Stanovení účinku tepla