

Výzkumný záměr
Výzkum a vývoj nových postupů v ochraně a konzervaci vzácných písemných památek

Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály

Zpráva za rok 2007

Magda Součková

Konzervace novodobých kolagenních materiálů po umělém zestárnutí -dokončení

Experimentální část

Materiál a metody

Kolagenní materiály

TČU I – tříslučiněná vazební useň z Otrokovic

TČU II – tříslučiněná vazební useň , dodavatel Dytec

TČU III – tříslučiněná vazební useň, Rumunsko, ICPI

P – pergamen z Otrokovic

BVU – bílá vazební useň, dodavatel Dytec

Ve všech případech se jedná o teletiny.

Materiály byly před konzervací uměle zestárnuty: Pro činěné usně (tříslučiněné a hlinitočiněné) to bylo 120 °C/1 den + (40 °C, 70%RH/1 den a 40 °C, 20% RH/1 den) třikrát.

Toto stárnutí proběhlo u TČU I, TČU II a BVU dvakrát za sebou, u TČU III pouze jednou.

U pergamenu byla pro stárnutí teplem použita nižší teplota 90 °C/1den, střídání vlhkostí bylo shodné jako při stárnutí usní.

Konzervační přípravky zařazené do testování

Maroquin balsam na kůži

Maroquin vaseline na kůži

Korex 1809

Korex 1909

Korex 2009

Korex BS 11

Korex BT

Korex TU

MI – komerční preparát

ČI – komerční preparát

Rumunský přípravek

Kontrolní přípravky, které již dříve prošly testováním:

BM – tukovací směs podle Britského muzea

VUK – tukovací směs modifikace Výzkumný ústav kožedělný

Tukovací směs na bílé vazební usně a pergameny – Toma

Bezprostředně po provedené konzervaci byla měřena změna plošného obsahu a tloušťky vzorků, změna barevnosti a teploty smrštění. Výsledky jsou zaznamenány ve zprávě za rok 2006.

Stárnutí nakonzervovaných vzorků

Přirozené

Nakonzervované vzorky byly uloženy na denním světle na dobu čtyři měsíce. Poté byla měřena změna plošného obsahu a tloušťky, barevnosti, teploty smrštění, pevnosti v tahu a tažnosti a obsah tuku v jednotlivých nakonzervovaných vzorcích.

Umělé stárnutí

Materiál zbylý po provedených analýzách byl podroben umělému stárnutí teplotou 40 °C po dobu 3 měsíce. Zvolit vhodné podmínky pro stárnutí nakonzervovaných kolagenních materiálů je obtížné. Vysoká teplota napomáhá stárnutí a zvláště oxidaci, ale užívaná teplota 120 °C je nepřiměřená pro testování kůží ošetřených konzervačními činidly (Cachine 1996). Knuutinen (2005) pro stárnutí užila kombinaci účinku světla (12,000 luxů, denní světlo D₆₅) po dobu jednoho měsíce a suchého tepla 35 °C po tři měsíce. Stabilita emulzí v kosmetickém průmyslu se testuje tepelnou zátěží, tj. uchováváním v obchodním obalu při 35°C po dobu 6 měsíců (Fořtová – osobní sdělení). Na základě pozorování tání užitých konzervačních látek ve vyhřívacím stolku FP82 (Mettler, rychlost zahřívání 1 °C/min) byla pro umělé stárnutí nakonzervovaných materiálů zvolena teplota 40 °C. Stárnutí proběhlo v sušárně Venticell 222.

Po stárnutí byla změněna změna barevnosti a teplota smrštění.

Sledované vlastnosti

Změna plošného obsahu

Změna tloušťky

Měření změny barevnosti materiálu

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

Metodika viz zpráva za rok 2006.

Změna fyzikálně-mechanických vlastností - pevnosti v tahu a tažnosti

Měření proběhlo na univerzálním zkušebním stroji UTS podle ISO 3376 po klimatizaci 24 hodin při 23 °C a 50% relativní vlhkosti.

Stanovení látek extrahovatelných v dichlormetanu

Zkouška byla provedena v AZL Otrokovice podle ČSN EN ISO 4048.

Výsledky a diskuse

Změna plošného obsahu po 1 měsíci po nakonzervování, skladováno v laboratorním prostředí

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1- 3.

Vzorek	Činidlo	
L1	Maroquin balsam	0.21
L2	Maroquin vaselina	-0.42
L3	Maroquin balsam a vaselina	0.00
L4	Korex BS 11	0.21
L5	MI	-0.21
L6	ČI	-0.21
L7	Otrokovice pro BVU a P	0.00
P	nekonzervováno	od 0.00 do 0.43

Tab.1 - Změna plošného obsahu pergamenů po 1 měsíci po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	
L1	Maroquin balsam	-0.22
L2	Maroquin vaselina	-0.22
L3	Maroquin balsam a vaselina	0.00
L4	Korex 1909	-0.43
L5	Korex BS 11	0.22
L6	MI	0.22
L7	ČI	-0.21
L8	Otrokovice pro BVU a P	-0.86
L9	Korex 1909 a BS 11	-0.43
P	nekonzervováno	od -0.43 do 0.44

Tab.2 - Změna plošného obsahu bílých vazebních usní po 1 měsíci po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	TČU I	TČU II	TČU III
L1	Maroquin balsam	-0.30	0.43	-0.24
L2	Maroquin vaselina	0.23	0.00	-0.72
L3	Maroquin balsam a vaselina	0.00	0.44	-0.47
L4	Korex 1809	0.00	-0.44	0.24
L5	Korex 1909	0.22	-0.44	-0.24
L6	Korex 2009	-0.22	0.00	0.00
L7	Korex BT	0.00	-0.44	0.00
L8	Korex TU	0.43	-0.43	0.00
L9	MI	0.00	-0.22	-0.01
L10	ČI	0.44	0.88	0.00
L11	Britská směs	0.22	0.22	0.00
L12	Směs VUK	0.22	0.22	-0.24
L13	Rumunská směs	-0.66		0.24
L14	Korex 1809 a 2009	-0.22		0.00
P	nekonzervováno	od -0.65 do 0.45	od -1.3 do 1.76	od -0.94 do 0

Tab.3– Změna plošného obsahu tříslučiněných usní po 1 měsíci po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Pergamen

U některých nakonzervovaných vzorků (Maroquin vaselina, ČI,MI), došlo ke smrštění, které ale není významné.

Bílá vazební useň

U většiny nakonzervovaných vzorků kromě kombinace Maroquin balsam a vaselina, Korexu BS 11 a MI došlo ke smrštění, které opět není významné, nejvyšší smrštění způsobila směs Otrokovice (L8) -0,86%.

Tříslučiněné usně

Všechny změny povrchu nakonzervovaných vzorků jsou srovnatelné se změnami, které byly zjištěné u nenakonzervovaných vzorků.

Změna tloušťky

Změna tloušťky nakonzervovaných materiálů je znázorněna v tabulkách 4-6.

Vzorek	Konzervační činidlo	Změna tloušťky %
L1	Maroquin balsam	0.0
L2	Maroquin vaselina	0,0
L3	Maroquin balsam a vaselina	3.2
L4	Korex BS 11	0,0
L5	MI	0.0
L6	ČI	0,0
L7	Otrokovice pro BVU a P	0.0
P	nekonzervováno	-5,9

Tab.4 - Změna tloušťky pergamenu po 4 měsíci po konzervaci
(v % původní tloušťky)

Vzorek	Konzervační činidlo	Změna tloušťky %
L1	Maroquin balsam	1.4
L2	Maroquin vaselina	9.0
L3	Maroquin balsam a vaselina	8.4
L4	Korex 1909	2.3
L5	Korex BS 11	2.5
L6	MI	4.3
L7	ČI	0.0
L8	Otrokovice pro BVU a P	3.3
L9	Korex 1909 a BS 11	1.1
P	nekonzervováno	3.5

Tab. 5 – Změna tloušťky bílé vazební usně po 4 měsících po konzervaci
(v % původní tloušťky)

U pergamenu (tab.4) došlo ke zvýšení tloušťky u kombinace Maroquin vaseliny a balsamu. Stejně tak u bílé vazební usně (tab.5) byl největší vzrůst tloušťky pozorován u Maroquin vaseliny a její kombinaci s balsamem. U vzorků bílé vazební usně bylo ale pozorováno zvýšení tloušťky ve všech případech kromě ČI, dokonce i u nekonzervovaného vzorku. Zkouška neprokázala jednoznačný vliv konzervačních činidel na tloušťku tříslučiněných usní. Nenekonzervované kontrolní vzorky všech tří typů testovaných tříslučiněných usní zvětšily svoji tloušťku, tčů I dokonce o 9,5%, což je druhý největší nárůst tloušťky konzervovaných tříslučiněných usní. Nejvíce se zvýšila tloušťka tčů I po nakonzervování Korexem 2009 (14,3%). U ostatních dvou tčů II a III nebyla zjištěna výrazná změna tloušťky po ošetření tímto činidlem. Větší nárůst tloušťky byl u tčů zjištěn po konzervaci Maroquin balsamem, samostatně i v kombinaci a vaselinou, menší po konzervaci Korexem 1809 a 1909.

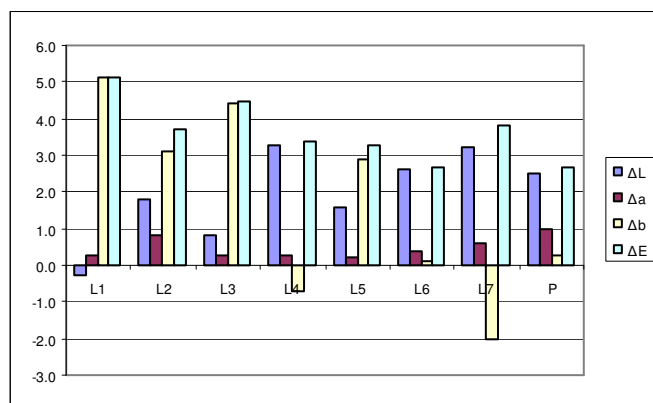
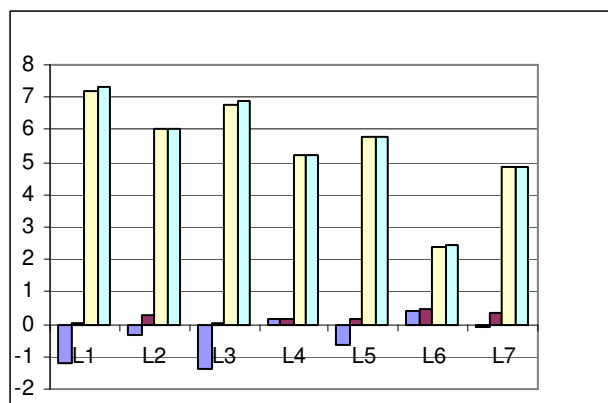
Vzorek	Konzervační činidlo	Změna tloušťky		
		%		
		TČU I	TČU II	TČU III
L1	Maroquin balsam	7.0	2,8	2,8
L2	Maroquin vaselina	2,7	0,9	0,9
L3	Maroquin balsam a vaselina	5,8	-1,0	5,9
L4	Korex 1809	4,3	0,0	4,0
L5	Korex 1909	4,8	3,1	0,9
L6	Korex 2009	14,3	0,0	0,9
L7	Korex BT	2,6	2,0	-0,9
L8	Korex TU	2,6	0,0	2,7
L9	MI	0,0	0,9	0,9
L10	ČI	2,6	1,7	0
L11	Britská směs	0,0	2,0	0,9
L12	Směs VUK	0,0	0,0	-3,6
L13	Rumunská směs	-1,2		-0,9
L14	Korex 1809 a 2009	3,5		-1,7
P	nekonzervováno	9,5	1,7	1,7

Tab. 6– Změna tloušťky tříslučiněných vazebních usní po 4 měsících po konzervaci (v % původní tloušťky)

Měření změny barevnosti materiálu

U všech nakonzervovaných vzorků byla po stárnutí zaznamenána změna barevnosti ($\Delta E > 1$).

Pergamen (Graf 1 a 2)

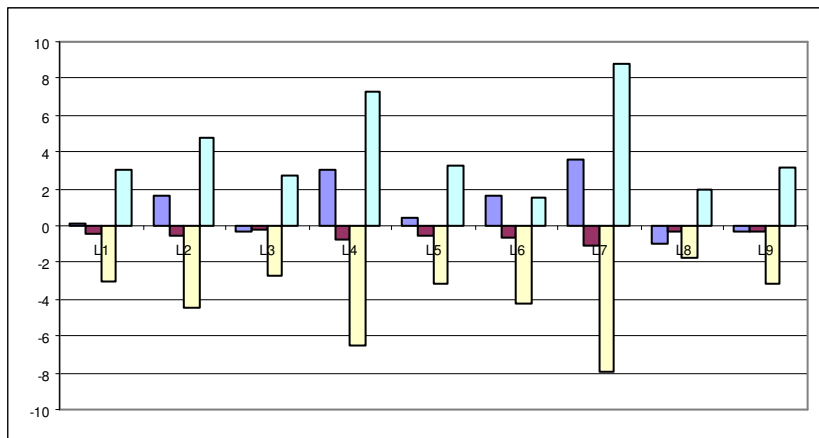


Graf 1 a 2 – Změna barevnosti pergamentu po stárnutí po konzervaci
přirozené stárnutí stárnutí 40 °C

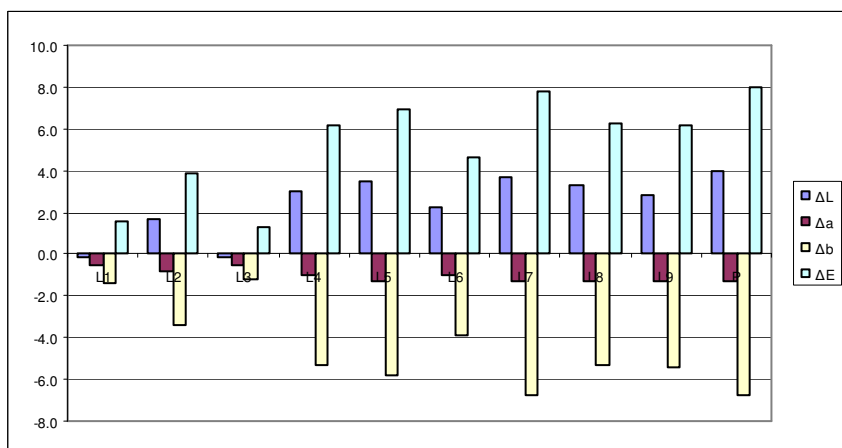
Mírná změna zbarvení ($\Delta E < 5$) byla způsobena konzervací pergamentu činidlem ČI a činidlem z Otrokovic, ostatní konzervační přípravky způsobily výraznější změnu zbarvení (až $\Delta E = 7,31$ u Maroquin balsamu). Barevná změna byla způsobena skoro ze 100% zežloutnutím. Po stárnutí teplem 40 °C se celková změna barevnosti snížila a zároveň se u vzorků konzervovaných Korexem BS 11, ČI a směsí Otrokovice snížil podíl zežloutnutí na celkové změně barevnosti a zvýšilo se zesvětlení pergamentu. To je možno pozorovat u

nenakonzervovaného vzorku (P), kde hlavní podíl změny barevnosti činí zesvětlení pergamentu.

Bílá vazební useň (graf 3 a 4)



Graf 3 – Změna barevnosti bílé vazební usně po přirozeném stárnutí po konzervaci

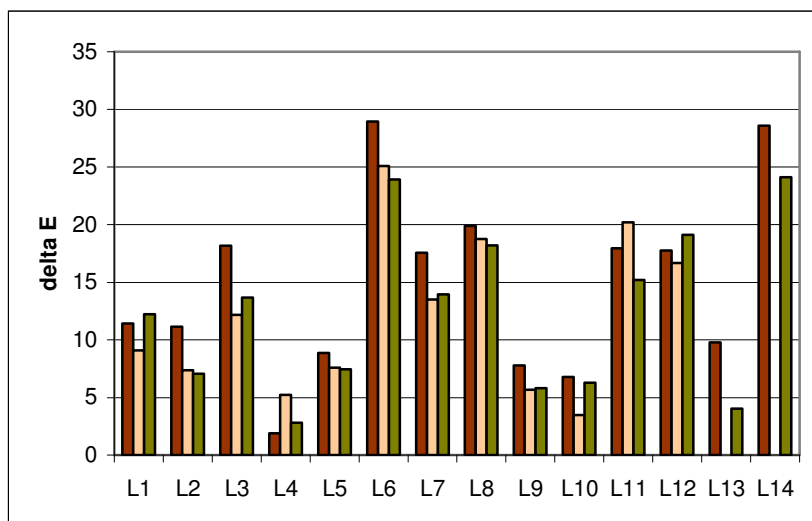


Graf 4 – Změna barevnosti bílé vazební usně po stárnutí 40 °C po konzervaci

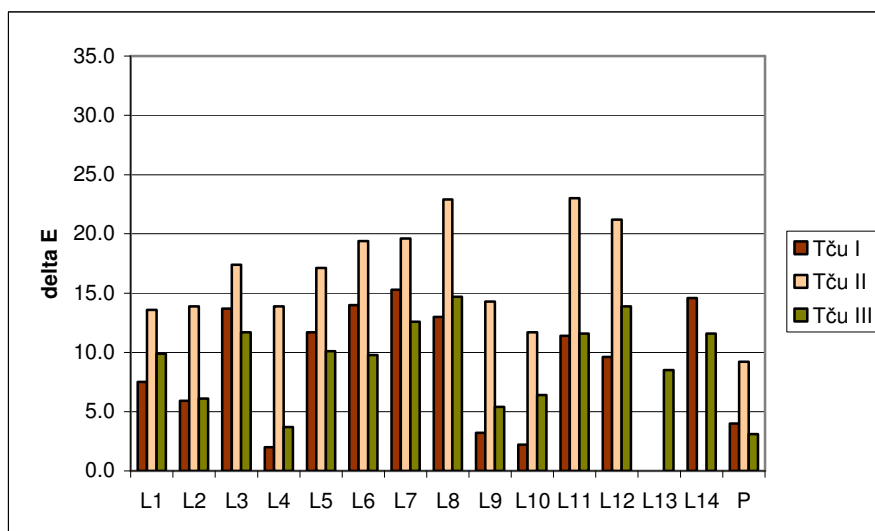
Po přirozeném stárnutí po konzervaci bílých vazebních usní došlo k největší změně barevnosti (ΔE větší než 6) u konzervačních činidel Korex 1909 a Otrokovice (graf 3). Po stárnutí teplem 40 °C (graf 4) byla nejnižší změna barevnosti zjištěna u Maroquin balsamu a jeho kombinaci s vaselinou. Změna barevnosti ostatních nakonzervovaných vzorků se pohybuje v rozmezí $\Delta E = 4$ až 8, nepřesahuje však změnu barevnosti nenakonzervovaného vzorku (P).

Třísločiněné vazební usně

Při sledování změn barevnosti třísločiněných usní bylo zjištěno, že tato změna je významně ovlivněna typem barviva, proto v případě barvených usní je pro hodnocení účinku konzervace na vlastnosti usní pouze pomocným faktorem. Z tohoto důvodu byla pro hodnocení konzervace třísločiněných usní z hlediska změny barvy sledována pouze tčů II, která není dobarvená a jejíž zbarvení je ovlivněno pouze užitými tříslovinami. U této kůže



Graf 5 - Změna barevnosti tříslučiněných vazebních usní po přirozeném stárnutí po konzervaci

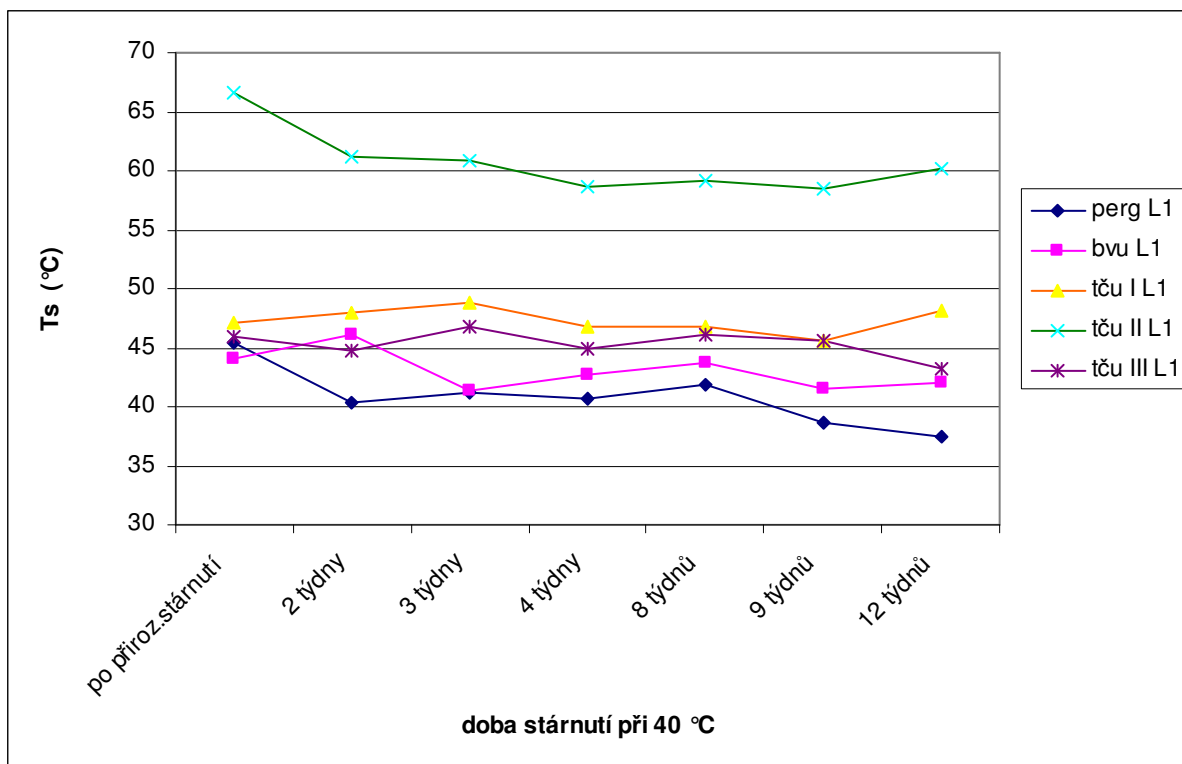


Graf 6 - Změna barevnosti tříslučiněných vazebních usní po stárnutí 40 °C po konzervaci

byla po přirozeném stárnutí po konzervaci (graf 5) pozorována nejvyšší změna barevnosti u Korexu 2009 ($\Delta E = 25,1$), Britské směsi ($\Delta E = 20,2$) a Korexu TU ($\Delta E = 18,8$). Naopak nejnižší změnu barevnosti způsobila konzervace Korexem 1809, MI a ČI. Po ošetření teplem 40 °C všechny nakonzervované vzorky prokazovaly vyšší barevnou změnu než vzorek neošetřený (P). Nejvyšší změna barevnosti (vyšší než $\Delta E 20$) byla zjištěna u Korexu TU, Britské směsi a směsi VUK. Nízká změna barevnosti byla opět zjištěna u MI, ČI, Korexu 1809 a činidlech Maroquin.

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

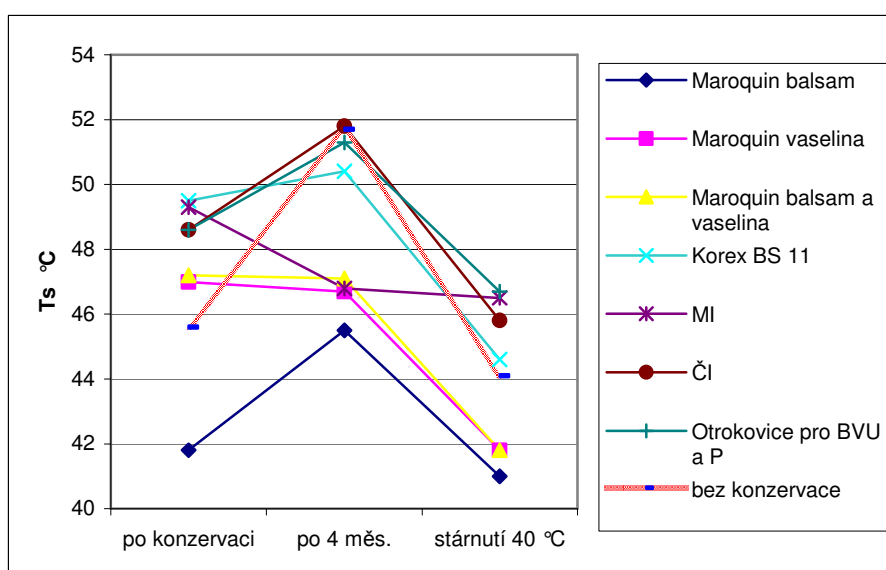
Teplota smrštění u nakonzervovaných vzorků byla změřena po konzervaci, po 4 měsících stárnutí v laboratorních podmínkách („přirozené stárnutí“) a po stárnutí při 40 °C. Během působení 40 °C byla u zástupců jednotlivých materiálů sledována hodnota teploty smrštění a podle toho byla i zvolena délka tepelného stárnutí (graf 7).



Graf 7 – Změna teploty smrštění kolagenních materiálů během stárnutí 40 °C

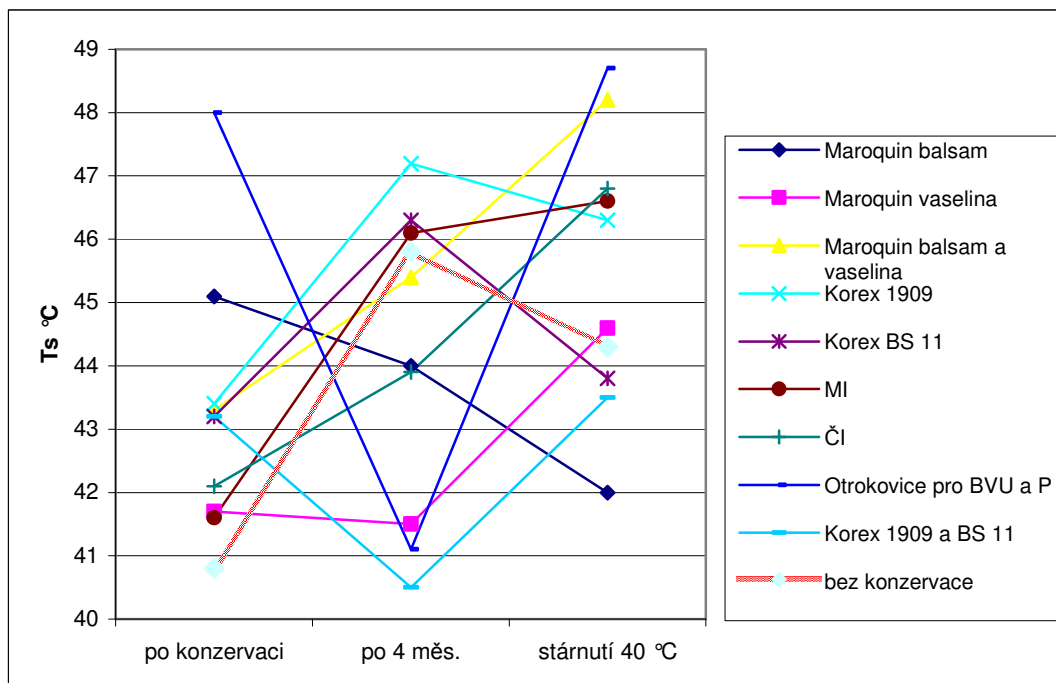
Uvedeným typem stárnutí byl nejvíce ovlivněn pergamen, u kterého došlo ke snížení teploty smrštění o 8 °C, přitom k největšímu poklesu došlo už během prvních 14 dnů stárnutí. Podobně tču II vykazovala pokles teploty smrštění po 14 dnech stárnutí o 5 °C a celkový pokles činil 6,5 °C. U bílé vazební usně a u tču III se teploty smrštění snížila celkem o 2 °C a u tču I k poklesu teploty smrštění nedošlo vůbec.

V grafech 8 – 12 jsou zobrazeny hodnoty teplot smrštění jednotlivých nakonzervovaných vzorků po obou typech stárnutí. Ve všech těchto grafech jsou neošetřené vzorky



Graf 8 – Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků vazební pergameny označeny silnou červenou linkou. Z grafu 8 vyplývá, že teploty smrštění v porovnání s nekonzervovaným

pergamenem poklesla u vzorků ošetřených Maroquin balsamem, vaselinou i jejich kombinací. Teploty smrštění ostatních pergamenů jsou vyšší a nijak výrazně se od sebe neliší. Nejvyšší pokles teploty smrštění nakonzervovaných vzorků po obou stárnutích byl zjištěn u Maroquin vaselina, její kombinaci a balsamem a u Korexu BS 11.



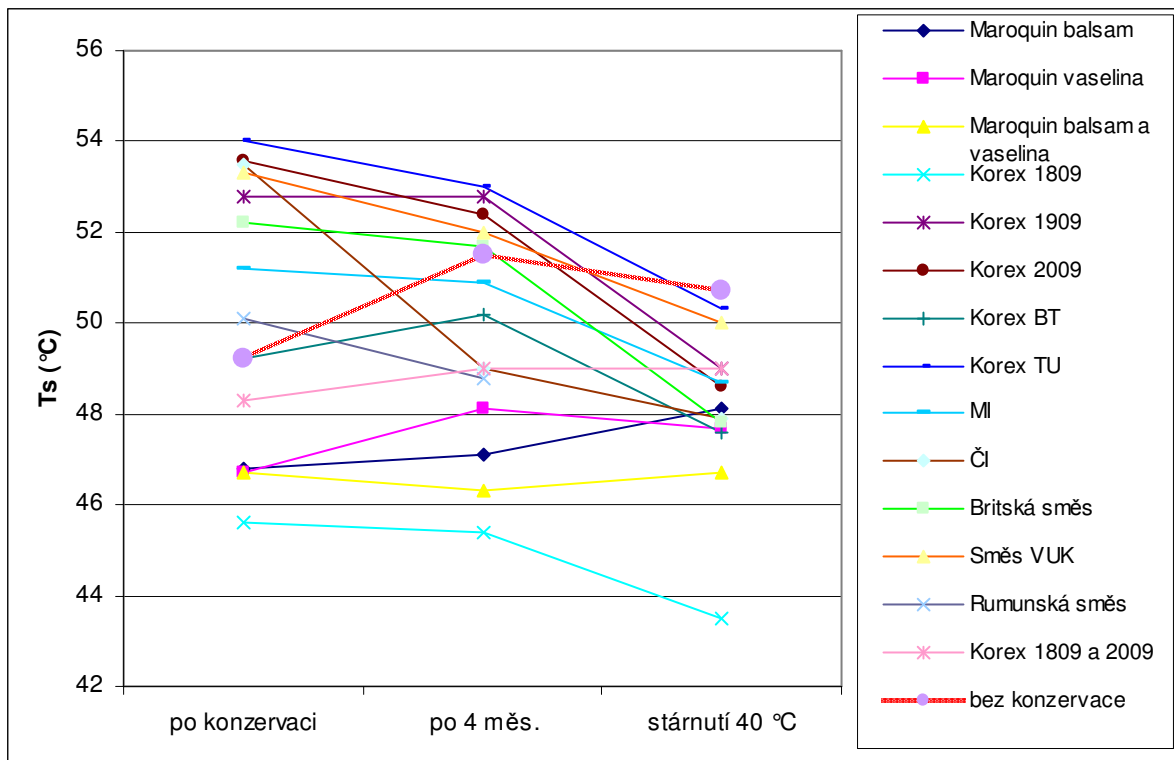
Graf 9 - Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků bílé vazební usně

U bílé vazební usně (graf 9) bylo zaznamenáno snížení teploty smrštění oproti nenakonzervovanému vzorku pouze u Maroquin balsamu (změna teploty smrštění o 1 °C se při hodnocení nebere v úvahu – jedná se o nepřesnost metody). Zvýšení teploty smrštění bylo zjištěno u směsi Otrokovice, kombinaci Maroquin balsamu a vaseliny, MI, ČI a a Korexu 1909.

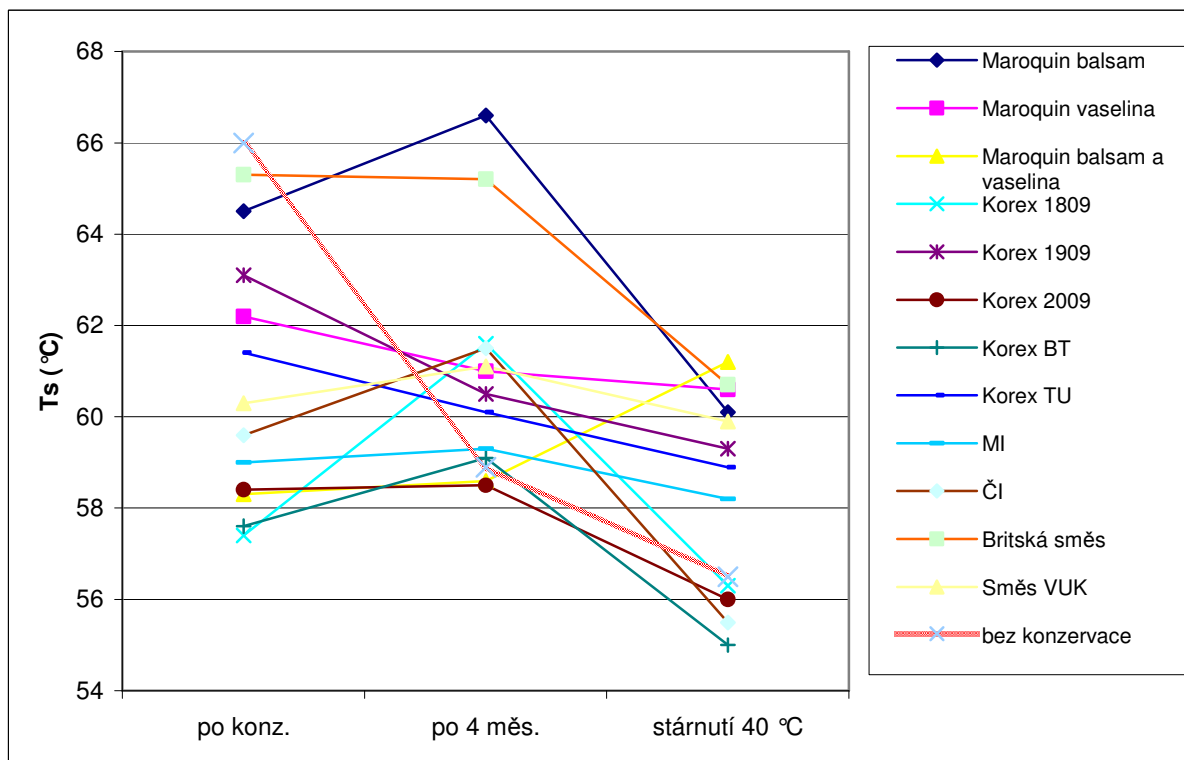
U tčů I (graf 10) byl u všech nakonzervovaných vzorků zaznamenán alespoň mírný pokles teploty smrštění oproti nenakonzervovanému vzorku, kromě Korexu TU a směsi VUK. Nejvyšší pokles teploty smrštění nakonzervovaných vzorků po obou stárnutích byl zjištěn u ČI, Korexu 2009.1909, Korexu TU a u Britské směsi.

Opačný případ byl zaznamenán u tčů II (graf 11), kde teploty smrštění po stárnutí jsou u většiny nakonzervovaných vzorků vyšší než u nenakonzervovaného, jehož teplota smrštění se během stárnutí snížila o 9,5 °C. Nižší výslednou teplotu smrštění dosáhly pouze vzorky konzervované Korexem BT, 2009 a ČI. Z nakonzervovaných vzorků prokázaly nejvyšší pokles teploty smrštění Korex 1909, ČI a Britská směs.

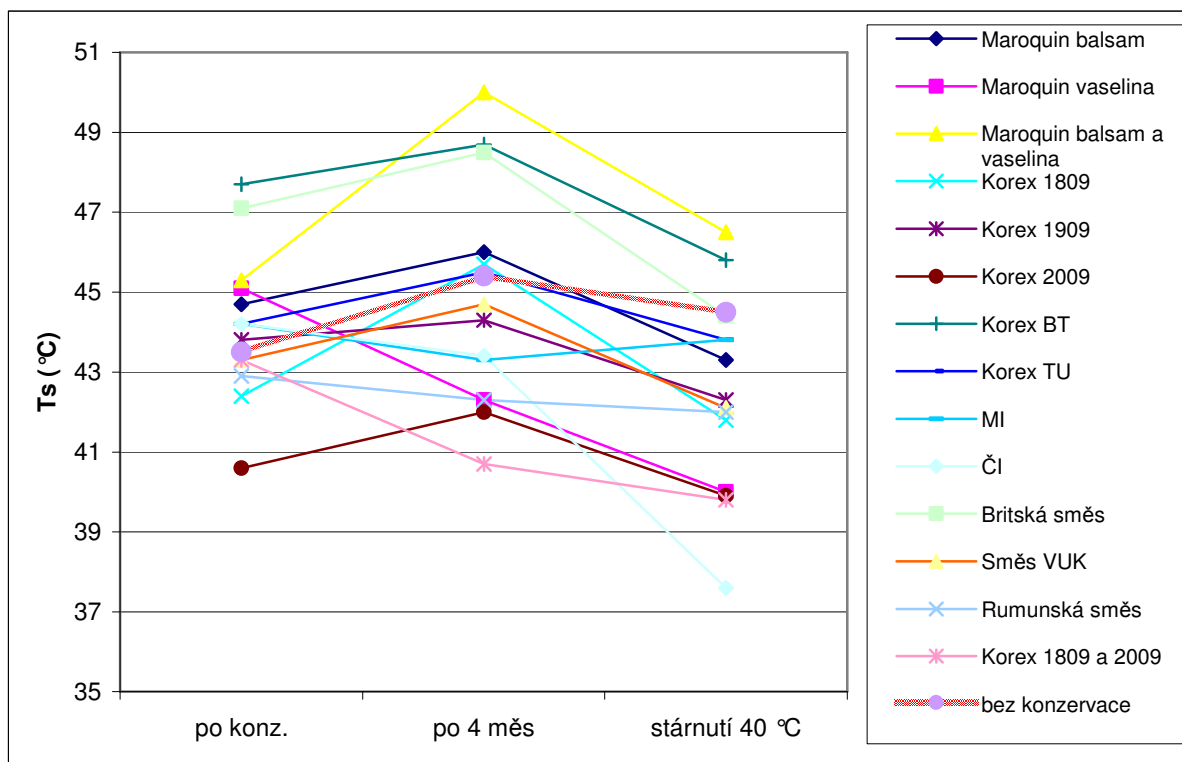
V případě tčů III (graf 12) opět došlo u většiny nakonzervovaných vzorků k poklesu konečné teploty smrštění po stárnutí v porovnání s nekonzervovaným vzorkem. Nejvyšší pokles teploty smrštění po stárnutí byl zjištěn u ČI, maroquin vaseliny, Korexu 1809 v kombinaci s 2009 a u Britské směsi.



Graf 10 - Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků tříslučiněné vazební usně I



Graf 11 - Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků tříslučiněné vazební usně II



Graf 12 - Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků tříslučiněné vazební usně III

Změna fyzikálně-mechanických vlastností - pevnosti v tahu a tažnosti

Ke každému nakonzervovanému vzorku, ležícímu původně vlevo od páteře zvířete (značeno L), náleží kontrolní nenakonzervovaný vzorek L ležící na stejném místě vpravo od páteře. Pevnost v tahu a tažnost byly měřeny jednak ve směru podél, tj. rovnoběžně s páteří, a ve směru napříč, tj. kolmo na páteř.

Změny pevnosti v tahu a tažnosti jsou hodnoceny ve vzájemné souvislosti: zvýšení tažnosti je výhodou pro práci s kůží při restaurování knižní vazby. Zvýšená pevnost kůže je pro restaurátorské práce také žádoucí, může se do ní však promítnout i ztuhnutí kůže, které restaurátorský zásah ovlivní negativně.

Po konzervaci pergamenu došlo k výraznému snížení pevnosti v tahu podél u všech vzorků. Tažnost podél se zvýšila u pergamenu ošetřeném Korexem BS 11, MI a ČI a tažnost napříč u pergamenu konzervovaném Maroquin vaseline a Maroquin balsamem (grafy 13-14).

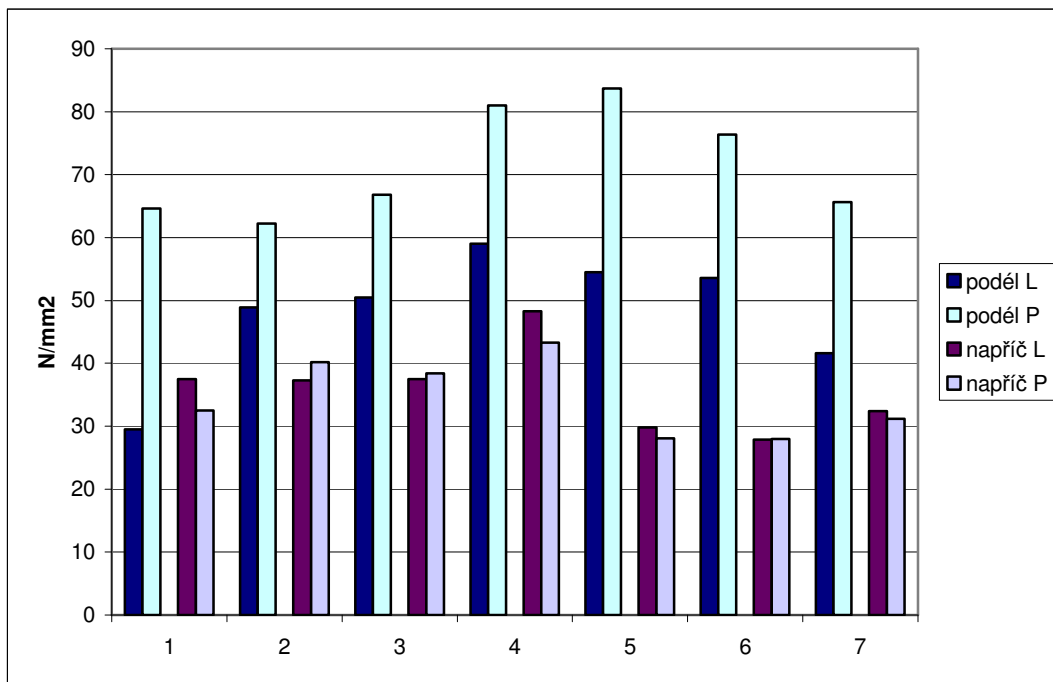
U bílé vazební usně ovlivnila konzervace mechanicko-fyzikální vlastnosti pouze v několika případech (grafy 15-16). Výraznou změnou bylo pouze zvýšení tažnosti napříč u kombinace Korexu 1909 a BS 11 a snížení tažnosti napříč u MI.

U tříslučiněných vazebních usní (grafy 17-22) zvýšila konzervace tažnost usní (převážně ve směru podél) a v některých případech i pevnost v tahu.

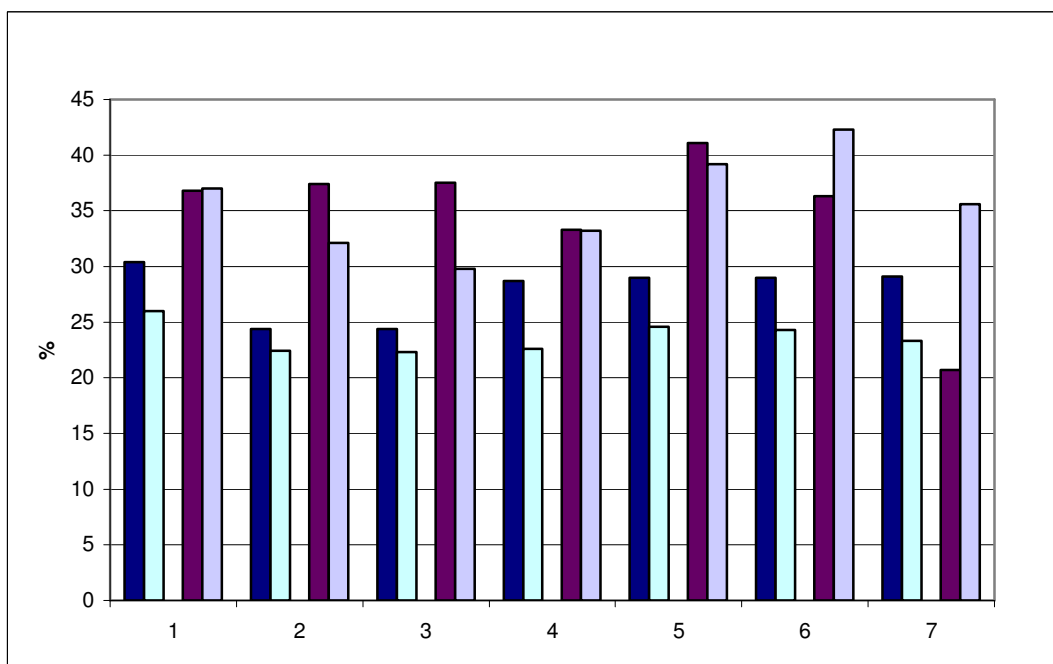
Tažnost i pevnost v tahu zvyšují Maroquin vaseline, Maroquin balsam a jejich kombinace, Korex 1809, směs VUK a rumunská směs.

Pouze tažnost zvyšují Korex 1909, Korex BT a Britská směs.

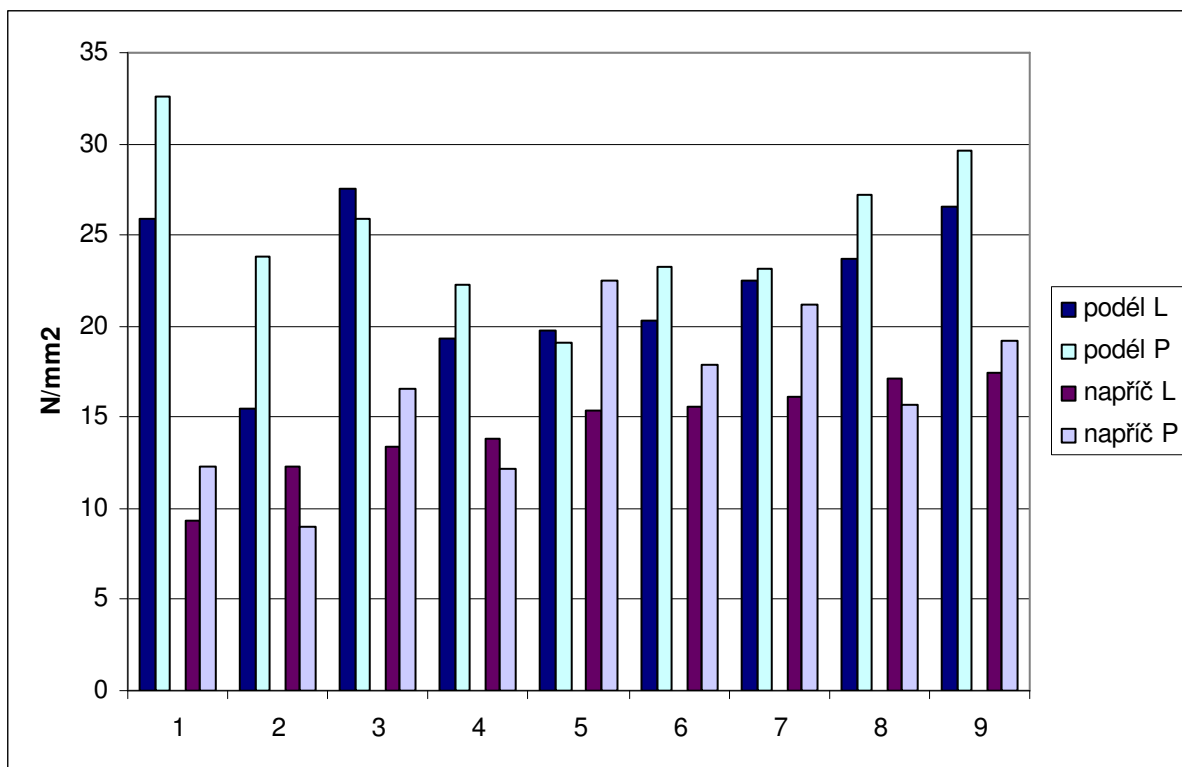
Pouze pevnost v tahu (což se promítá do zvýšení tuhosti) zvyšují Korex 2009 a Korex TU.



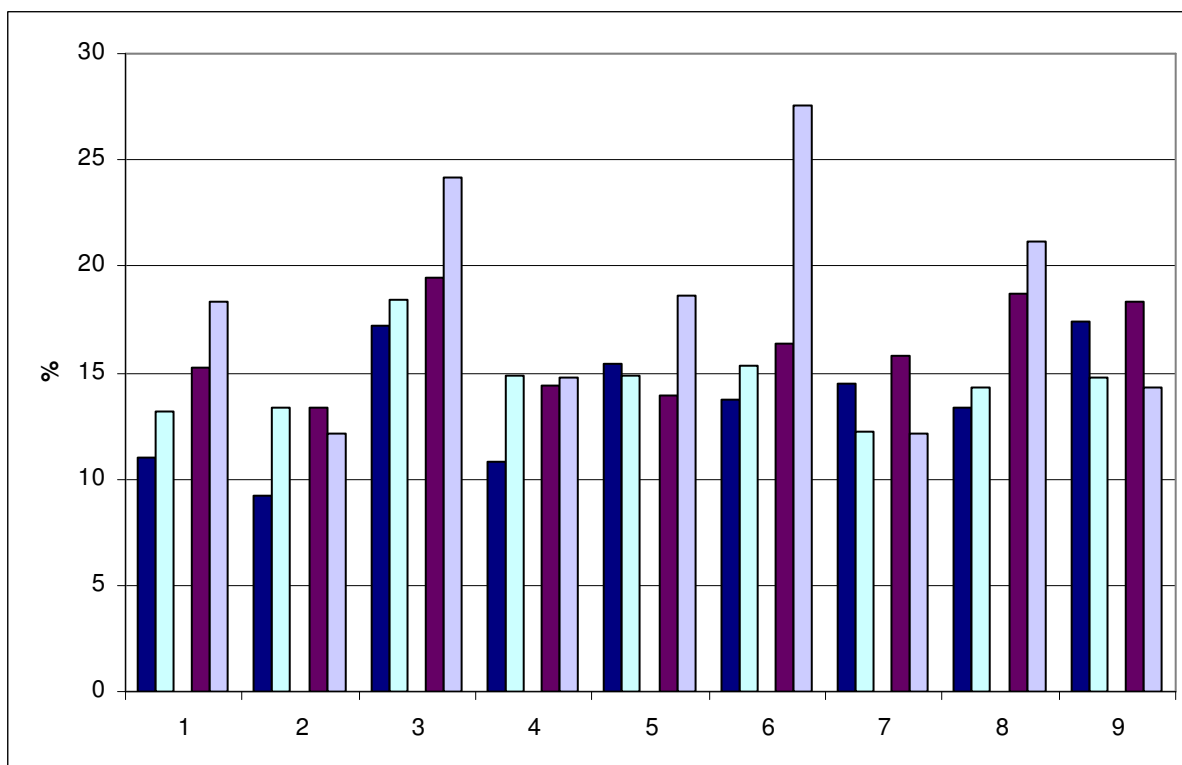
Graf 13 - Pevnost v tahu pergamene po konzervaci



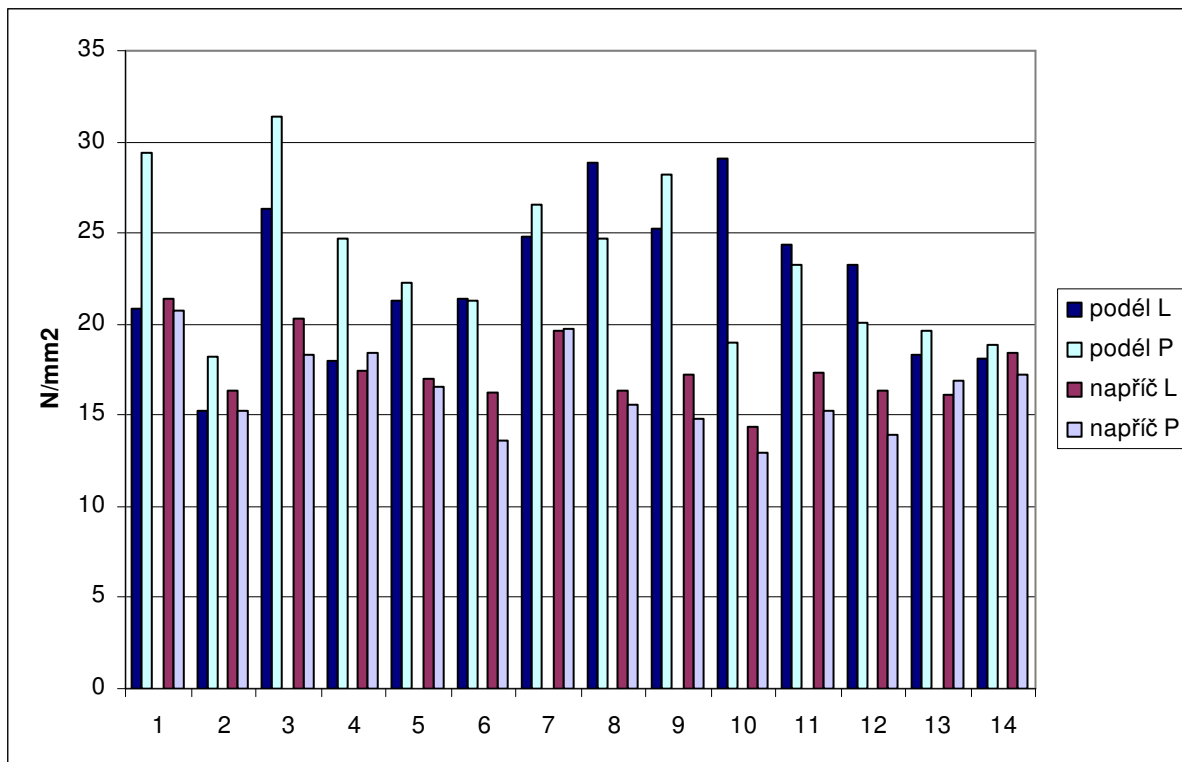
Graf 14 – Tažnost pergamene po konzervaci



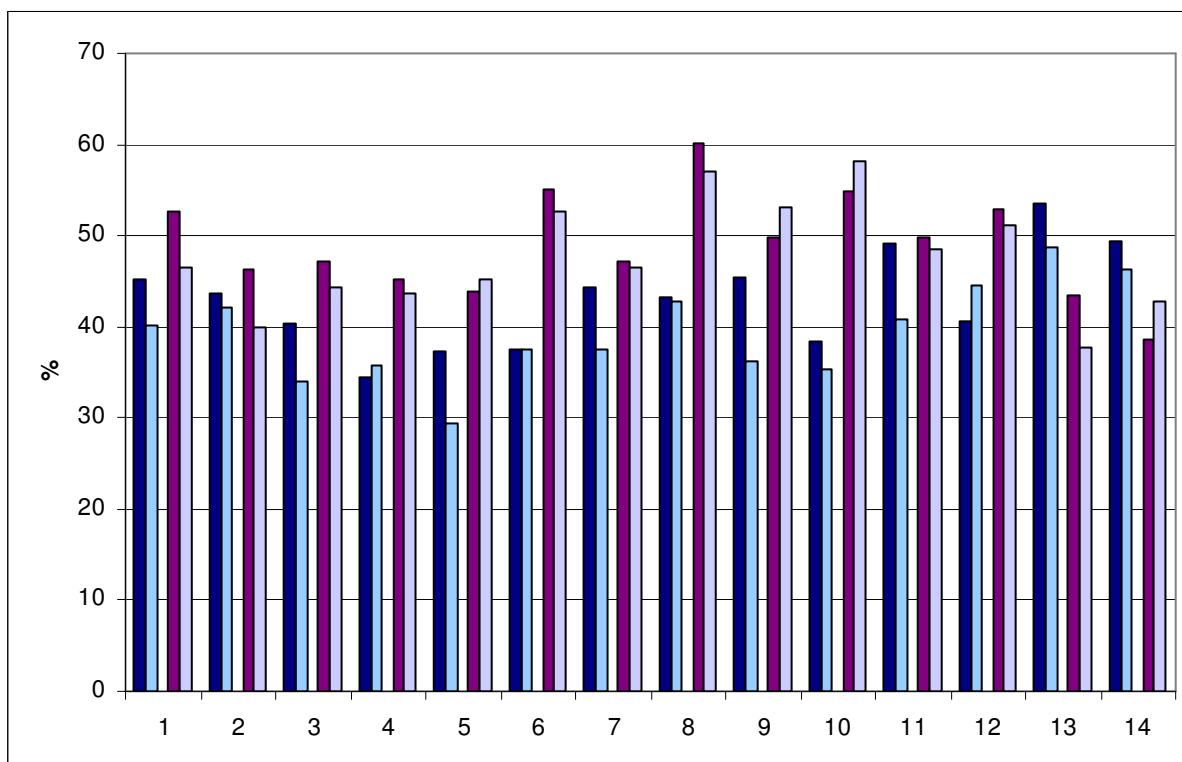
Graf 15 – Pevnost v tahu bílé vazební usně po konzervaci



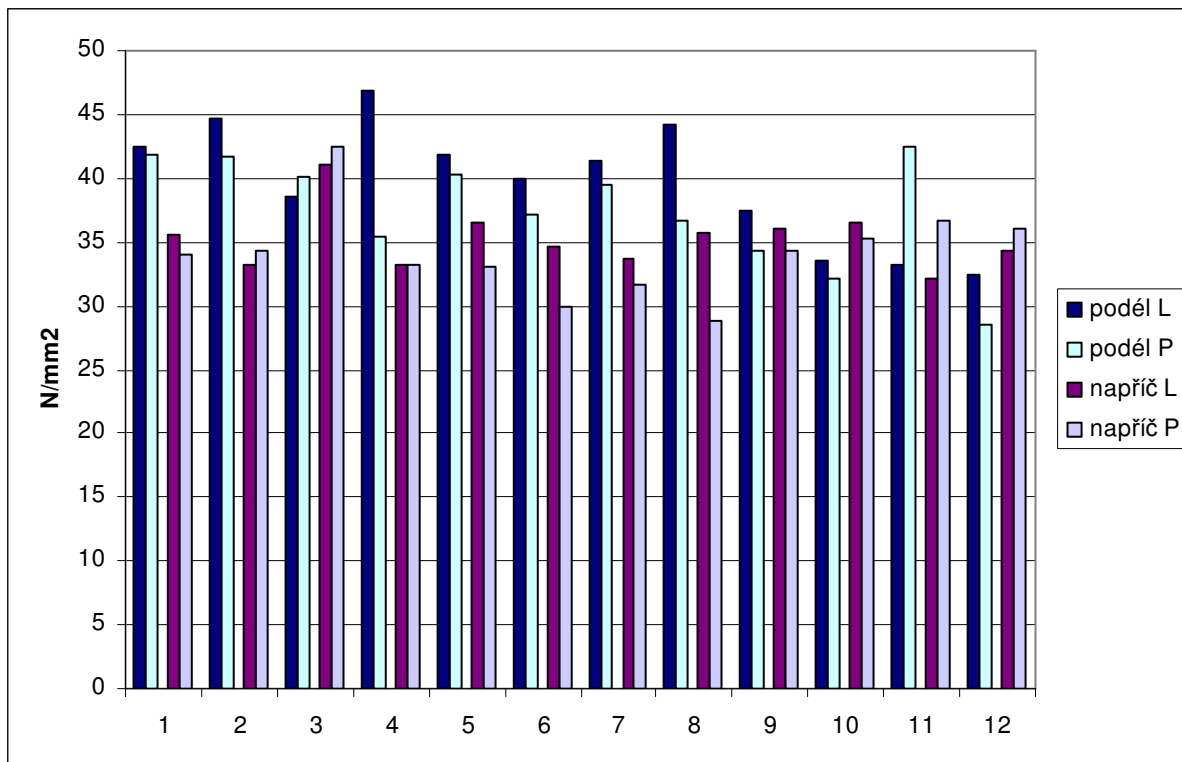
Graf 16 – Tažnost bílé vazební usně po konzervaci



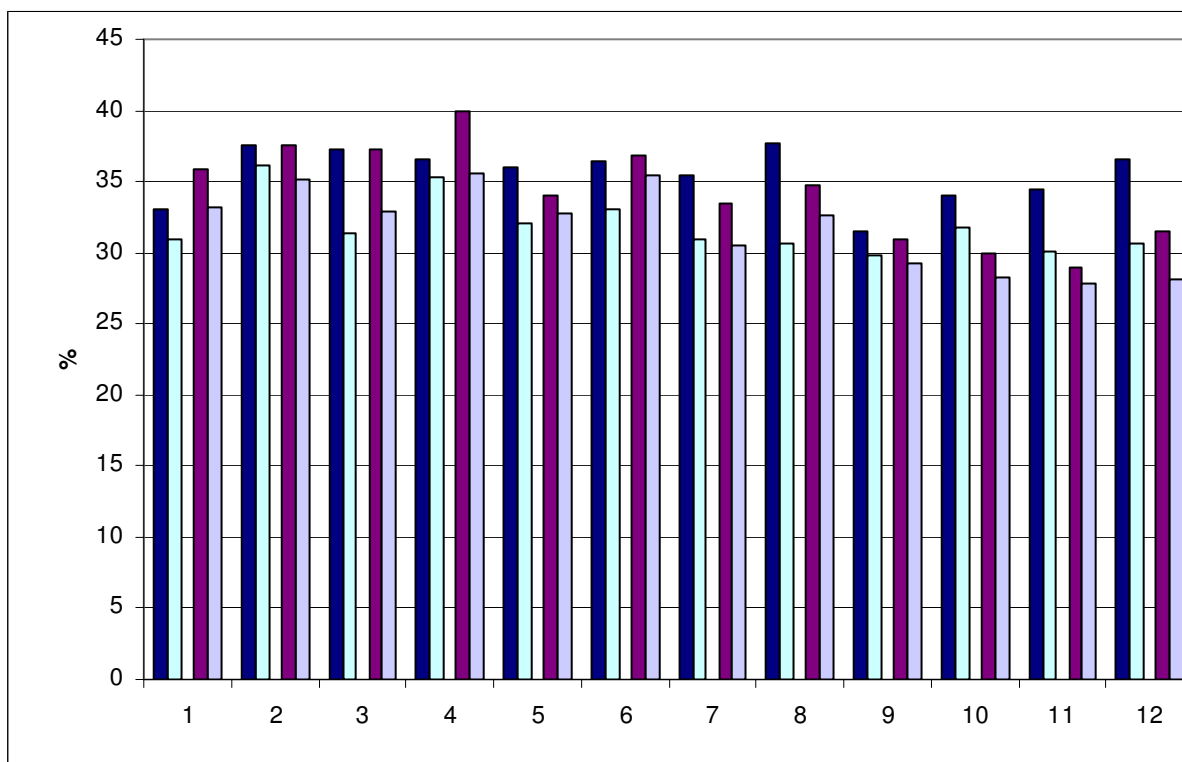
Graf 17 – Pevnost v tahu tčů I po konzervaci



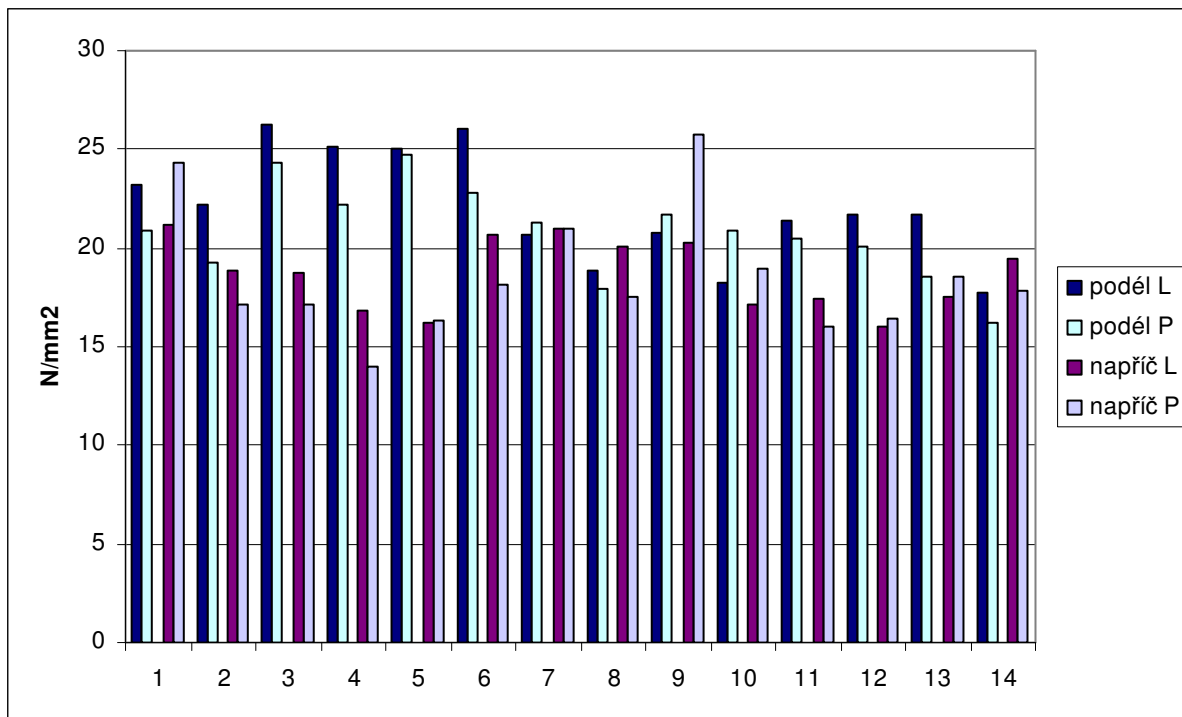
Graf 18 – Tažnost tčů I po konzervaci



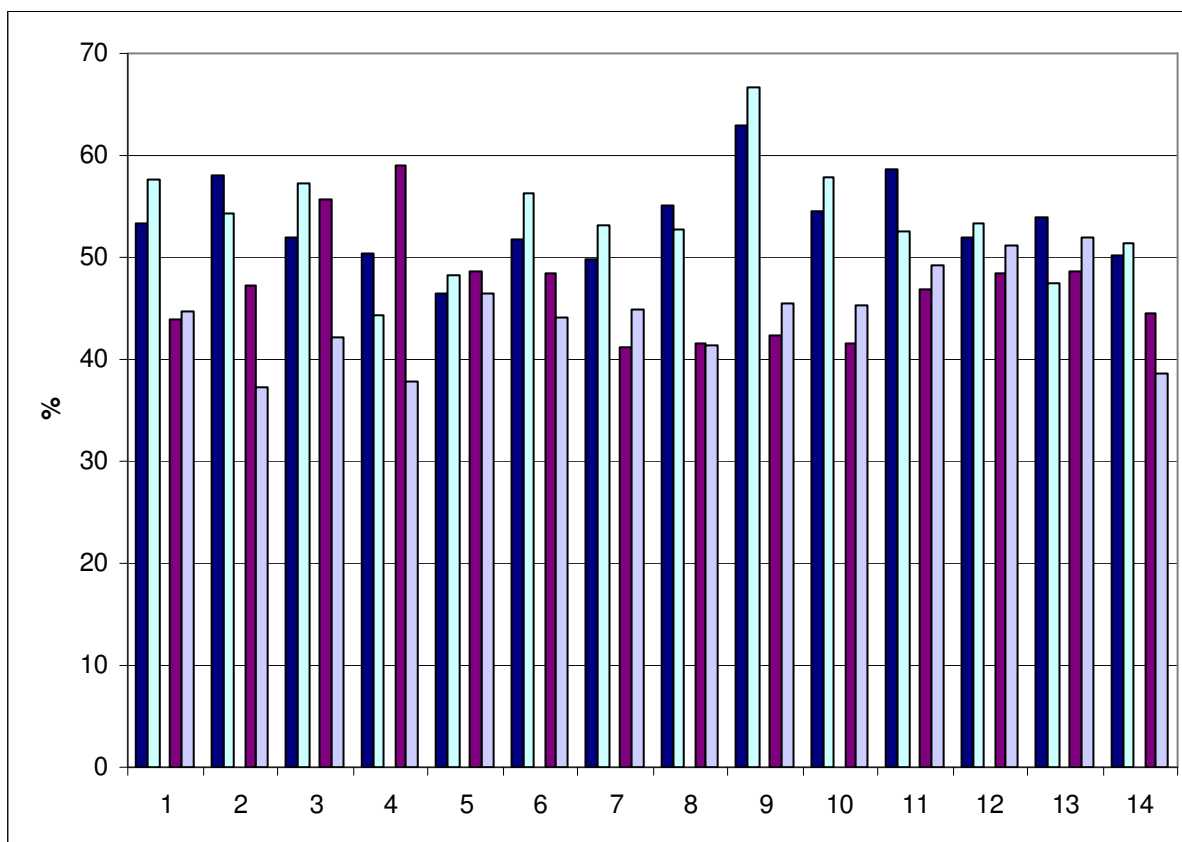
Graf 19 – Pevnost v tahu tčů II po konzervaci



Graf 20 – Tažnost tčů II po konzervaci



Graf 21 – Pevnost v tahu těu III po konzervaci



Graf 22 - Tažnost těu III po konzervaci

Stanovení látek extrahovatelných v dichlormetanu (stanovení obsahu tuku)

Tuk a tukové složky přecházejí do kolagenních materiálů jak ze suroviny, tak během technologického procesu (u usní). Obsah tuku má vliv na řadu vlastností usní, i na pevnost a tažnost. Tuk je rozložen v usní nerovnoměrně, a to jak v jednotlivých vrstvách, tak v ploše. To potvrzují i námi zjištěné hodnoty, kdy u jak u pergamenu, tak u činěných usní byly zjištěny vyšší hodnoty tuku u vzorků odebraných z břišní části materiálu v porovnání se vzorky ze zad (tab.7-9). V tabulkách jsou dále uvedena množství konzervačních činidel, která byla vpravena do konzervovaných materiálů během ošetření (v % původní hmotnosti vzorku).

Vzorek	Konzervační činidlo	% tuku	% konz.činidla
L1	Maroquin balsam	2.1	2.7
L2	Maroquin vazelina	2.6	1.9
L3	Maroquin balsam a vazelina	2.9	3.4
L4	Korex BS 11	0.9	0.7
L5	MI	2.6	2.0
L6	ČI	1.3	1.3
L7	Otrokovice pro BVU a P	0.8	1.0
P1	bez konzervace, u páteře	0.4	
P15	bez konzervace, břicho	1.4	

Tab. 7 - Množství tuku v nakonzervovaných vzorcích pergamenu

Množství tuku v pergamenu i množství konzervačních činidel, která byla vpravena do materiálu, jsou podstatně nižší než u činěných usní. Pergamen při výrobě není obohacován tukem jako činěné usně a jeho prostorová struktura není voluminězní, proto přijímá pouze malé množství konzervantů.

Vzorek	Konzervační činidlo	% tuku	% konz.činidla
L1	Maroquin balsam	5.2	5.7
L2	Maroquin vazelina	5.3	2.2
L3	Maroquin balsam a vazelina	7.3	7.8
L4	Korex 1909	3.0	1.4
L5	Korex BS 11	6.9	4.0
L6	MI	4.1	1.6
L7	ČI	2.6	1.2
L8	Otrokovice pro BVU a P	7.0	3.2
L9	Korex 1909 a BS 11	5.9	3.2
P1	bez konz., páteř u krku	1.7	
P6	bez konz., páteř uprostřed	2.1	
P15	bez konz., břicho	3.0	

Tab.8 - Množství tuku v nakonzervovaných vzorcích bílé vazební usně

Nejvíce látek rozpustných v dichlormetanu obsahují tříslučinně vazební usně nakonzervované Korexem 2009 (tab.9), kam byl vnesen i nejvyšší podíl konzervačního činidla. Dalšími konzervačními činidly bohatými na tuky jsou Korex TU, Korex BT, směs VUK, případně Britská směs.

Vzorek	Konzervační činidlo	tču I		tču II		tču III	
		% tuku	% konz.činidla	% tuku	% konz.činidla	% tuku	% konz.činidla
L1	Maroquin balsam	14.2	3.4	8.8	3.8	10.8	4.1
L2	Maroquin vazelina	15.7	2.9	8.8	2.2	11.6	2.5
L3	Maroquin balsam a vazelina	16.5	7.4	9.6	7.1	12.8	6.1
L4	Korex 1809	14.5	2.1	7.3	2.7	11.2	2.4
L5	Korex 1909	17.5	1.7	9.8	0.9	12.3	0.8
L6	Korex 2009	25.5	12.1	15.4	11.3	16.0	7.7
L7	Korex BT	21.5	7.2	13.6	5.5	14.3	6.6
L8	Korex TU	23.4	11.2	14.7	9.0	15.2	8.0
L9	MI	15.9	1.7	7.1	1.5	10.4	1.5
L10	ČI	14.8	1.0	5.0	0.6	9.9	0.6
L11	Britská směs	19.7	5.8	13.8	7.9	14.5	5.3
L12	Směs VUK	20.5	5.8	12.7	6.3	16.1	6.8
L13	Rumunská směs	17.0	1.5			13.0	1.4
L14	Korex 1809 a 2009	23.1	8.0			15.7	12.1
P1	bez konz.,páteř u krku	13.4		5.6			
P6	bez konz.,páteř uprostř.	13.9		4.9			
P15	bez konz.,břicho	16.9		8.8			

Tab.9 - Množství tuku v nakonzervovaných vzorcích tříslučinných vazebních usní

Konzervace historických kolagenních materiálů

Experimentální část

Materiál a metody

Kolagenní materiály

PH – vazební pergamen, kozina (Obr.1)

BVUH – bílá vazební useň se slepotiskem, kozina, potřhaná a odřená (Obr.2)

TČU A– tříslučinná vazební useň, asi polovina 18. století, kozina, barvená (Obr.3)

TČU B – tříslučinná vazební useň na lepenkové desce, kozina stříkaná (Obr.4)

TČU C– tříslučinná vazební useň na lepenkové desce, teletina (Obr.5)



Obr. č. 1 – Pergamen PH před konzervací



Obr. č.2 – Bílá vazební useň BVUH před konzervací



Obr. č.3 – Tříslučiněná vazební useň TČU A



Obr.č.4 – Tříslučiněná vazební useň TČU B



Obr.č.5 – Tříslučiněná vazební useň TČU C

Konzervační přípravky zařazené do testování

Byly vybrány shodné přípravky jako při konzervování uměle zestárlých soudobých materiálů.

Maroquin balsam na kůži

Maroquin vaseline na kůži

Korex 1809

Korex 1909

Korex 2009

Korex BS 11

Korex BT

Korex TU

MI – komerční preparát

ČI – komerční preparát

Rumunský přípravek

Kontrolní přípravky, které již dříve prošly testováním:

BM – tukovací směs podle Britského muzea

VUK – tukovací směs modifikace Výzkumný ústav kožedělný

Tukovací směs na bílé vazební usně a pergameny – Toma

Bezprostředně po provedené konzervaci byla měřena změna plošného obsahu a tloušťky vzorků, změna barevnosti a teploty smrštění.

Stárnutí nakonzervovaných vzorků

Nakonzervované vzorky jsou uloženy na denním světle v laboratorním prostředí 20 °C a 33%RV.

Sledované vlastnosti

Stejně jako u uměle zestárlých materiálů.

Zatím byly sledovány:

Změna plošného obsahu

Změna tloušťky

Změna barevnosti materiálu

Teplota smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

Výsledky a diskuse

Změna plošného obsahu

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-0.2
2	Maroquin vazelina	-1.1
3	Maroquin balsam a vazelina	-0.8
4	Korex BS 11	-0.9
5	MI	-0.6
6	ČI	-1.9
7	Otrokovice pro BVU a P	-0.4
8	bez konzervace	-1.1

Tab.10 - Změna plošného obsahu historického pergamenu po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

U historického pergamenu (tab.10) došlo po konzervaci k vyšší změně plošného obsahu v porovnání s nekonzervovaným vzorkem u vzorku ošetřeném ČI (-1,9%). Ostatní změny jsou srovnatelné s nenakonzervovaným pergamenem nebo menší (Maroquin balsam, směs Otrokovice, MI).

U historické bílé vazební usně (tab.11) byla větší změna plochy zjištěna u vzorku konzervovaného Maroquin balsamem, vazelinou a Korexem 1909 s BS 11. Obecně bylo u bílé vazební usně zjištěno největší zmenšení plochy vzorků.

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-2.4
2	Maroquin vazelina	-2.2
3	Maroquin balsam a vazelina	-0.6
4	Korex BS 11	-1.1
5	Korex 1909	-1.2
6	MI	-0.6
7	ČI	-1.5
8	bez konzervace	-1.1
9	Otrokovice pro BVU a P	-1.2
10	Korex 1909 a BS 11	-2.0

Tab.11 - Změna plošného obsahu historické bílé vazební usně po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	tču A	tču B	tču C
		%		
1	Maroquin balsam	-0.6	-0.2	-1.3
2	Maroquin vaselina	-0.2	0.2	-1.0
3	Maroquin balsam a vaselina	0.4	0.0	-0.9
4	Korex 1809	-0.8	-1.7	1.7
5	Korex 1909	-1.0	-0.2	-1.4
6	Korex 2009	-0.2	0.0	-1.0
7	Korex BT	0.2	-0.6	-0.7
8	Korex TU	-0.4	0.4	-0.7
9	MI	0.2	-0.4	0.3
10	ČI	-0.4	-0.8	-0.3
11	Britská směs	0.0	0.2	-1.0
12	Směs VUK	-0.2	-0.4	-0.4
13	Rumunská směs	0.2	-0.2	-0.6
14	Korex 1809 a 2009	-1.3	-0.4	3.2
15	bez konzervace	-0.2	-0.6	0.6

Tab.12 - - Změna plošného obsahu historické tříslučiněných vazebních usně po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorky tču A tvoří čtverce usně 10 krát 10 cm, usně tču B a tču C jsou nalepeny na lepenkových deskách (zbytek knižní vazby). Větší změna plochy byla zjištěna u vzorků ošetřených Korexem 1809, kombinací Korex 1809 a 2009 a Maroquin balsamem. Nebylo zjištěno, že by přilepení usně na desky ovlivňovalo plošnou velikost vzorku tříslučiněné usně (např. omezením smrštění).

Změna tloušťky

Zjištěné změny tloušťky nakonzervovaného pergamenu, bílé vazební usně a tříslučiněné usně A jsou obsaženy v tabulkách 13-15.

U pergamentů bylo překvapivě u všech konzervovaných vzorků kromě Maroquin balsamu zjištěno zmenšení tloušťky, a to celkem výrazné (až o 5,9%).

Změnu tloušťky bílé vazební usně není možno objektivně vyhodnotit, protože slepotisk může naměřenou tloušťku silně ovlivňovat.

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	0.0
2	Maroquin vaselina	-5.9
3	Maroquin balsam a vaselina	-5.3
4	Korex BS 11	-5.7
5	MI	-2.8
6	ČI	-2.8
7	Otrokovice pro BVU a P	-3.1
8	bez konzervace	0.0

Tab.13 - Změna tloušťky pergamenu po konzervaci (v % původní tloušťky)

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-8.3
2	Maroquin vaselina	14.3
3	Maroquin balsam a vaselina	-4.8
4	Korex BS 11	0.0
5	Korex 1909	0.0
6	MI	-15.8
7	ČI	0.0
8	bez konzervace	6.7
9	Otrokovice pro BVU a P	5.4
10	Korex 1909 a BS 11	-8.0

Tab.14 - Změna tloušťky bílé vazební usně po konzervaci (v % původní tloušťky)

Pokud se týká historických tříslučiněných usní, tloušťka mohla být hodnocena pouze u tčů A, která není nalepena na desce. I zde bylo (s výjimkou vzorku konzervovaného Korexem 1809) zjištěno snížení tloušťky, a to až o 8,3 % (Korex 1909).

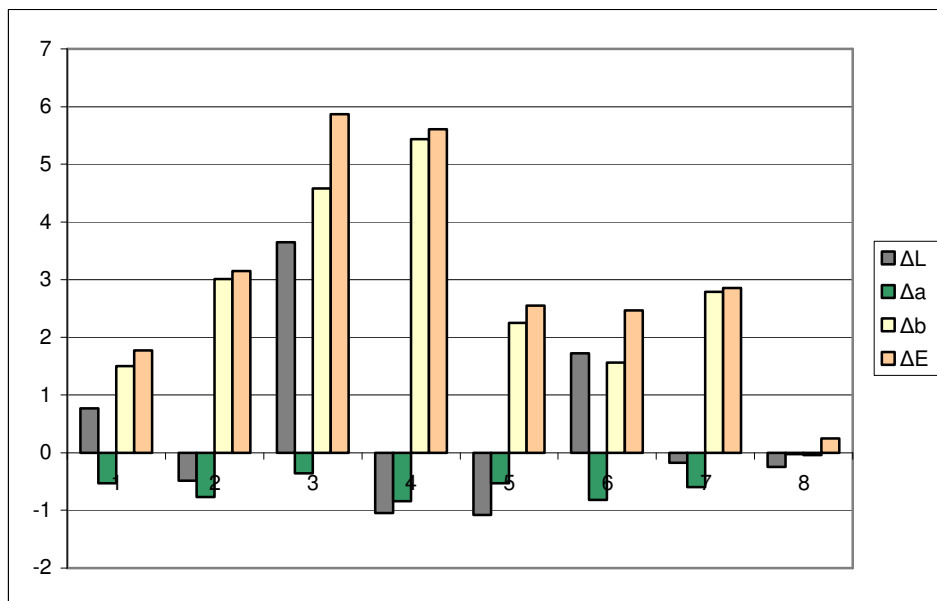
Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-7.0
2	Maroquin vaselina	-1.9
3	Maroquin balsam a vaselina	-2.4
4	Korex 1809	2.2
5	Korex 1909	-8.3
6	Korex 2009	-5.0
7	Korex BT	-4.8
8	Korex TU	-5.7
9	MI	-2.6
10	ČI	0.0
11	Britská směs	0.0
12	Směs VUK	0.0
13	Rumunská směs	-3.0
14	Korex 1809 a 2009	0.0
15	bez konzervace	0.0

Tab.15 - Změna tloušťky tříslučiněné vazební usně A po konzervaci (v % původní tloušťky)

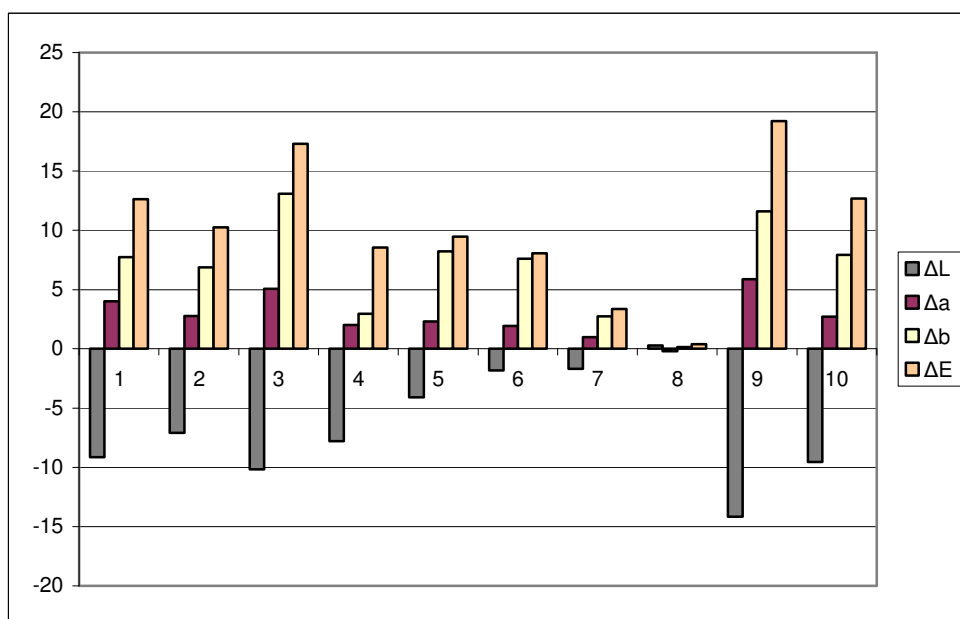
Měření změny barevnosti materiálu

V porovnání se vzorkem pergamenu bez konzervace (vzorek 8) došlo u všech nakonzervovaných vzorcích k zřetelné změně barevnosti (graf 23). Ve všech případech se

jedná o převažující zežloutnutí. Nízká změna barevnosti byla zjištěna u pergamentu konzervovanému Maroquin balsamem.

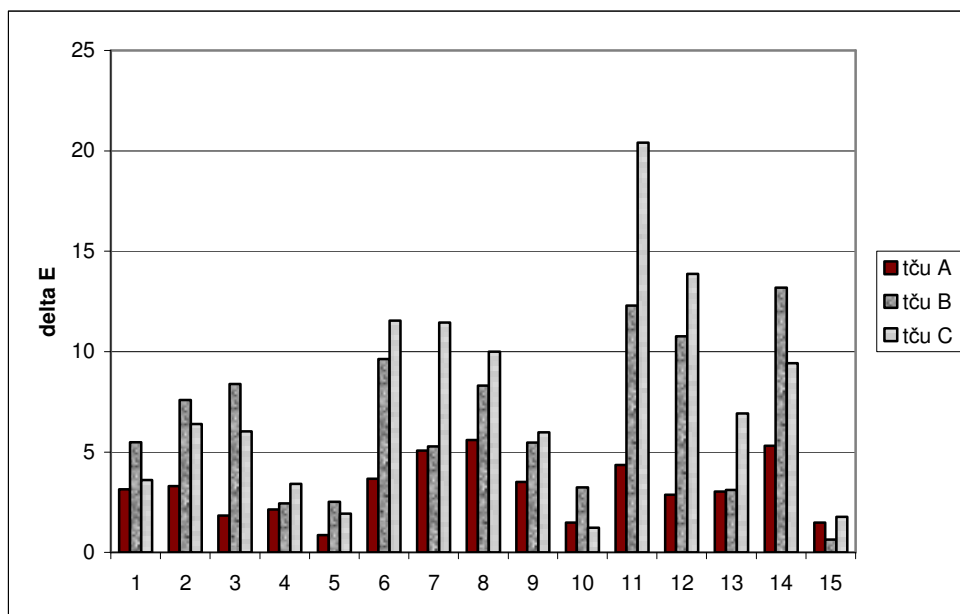


Graf 23 – Změna barevnosti pergamentu po konzervaci



Graf 24 – Změna barevnosti bílé vazební usně po konzervaci

I u bílé vazební usně došlo u konzervovaných vzorků ke zřetelné změně barevnosti, která je nejnižší u ČI, nejvyšší u směsi Otrokovice a kombinace Maroquin balsam a vaseline.



Graf 25 – Změna celkové barevnosti tříslučiněných vazebních usní po konzervaci

Změna barevnosti tříslučiněných usní byla opět ovlivněna původní barevností usně. Tčů A je velmi tmavě hnědá, proto byla zaznamenána nízká změna barevnosti (do $\Delta E = 5$). Tčů B a C jsou světle hnědé a prokazují po konzervaci vyšší barevnou změnu, která je tvořena v barevném prostoru Lab převážně ztmavnutím a změnou složky b do modra. Nejvyšší barevná změna byla zjištěna u tčů ošetřených Britskou směsí, směsí VUK, Korexem 1809 a 2009 a Korexem 2009.

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

Vzorek	Činidlo	ΔT_s
		°C
1	Maroquin balsam	-0.5
2	Maroquin vazelina	-0.2
3	Maroquin balsam a vazelina	0.3
4	Korex BS 11	-3.1
5	MI	-3.1
6	ČI	-1.2
7	Otrokovice pro BVU a P	0

Tab. 16 – Změna teploty smrštění historického pergamenu po konzervaci

Po konzervaci pergamenu bylo zjištěno snížení teploty smrštění u vzorků konzervovaných Korexem BS 11 a MI (tab.16).

Po konzervaci bílé vazební usně bylo zjištěno ve dvou případech – u Korexu BS 11 a u Maroquin vaseline – značné zvýšení teploty smrštění (tab.17). Ostatní změny teploty smrštění jsou zanedbatelné.

U tříslučiněných historických usní bylo po konzervaci zjištěno zvýšení teploty u všech nakonzervovaných vzorků kromě tčů B nakonzervované Maroquin balsamem. U tčů B a tčů C došlo k většímu nárůstu teploty smrštění než u tčů A. U všech tří tčů došlo k výraznému zvýšení teploty smrštění po ošetření Korexem 1909, u tčů B a C po nakonzervování Maroquin vasilinou, Korexem 2009, Britskou směsí, směsí VUK, a kombinací Korexu 1809 a 2009.

Vzorek	Činidlo	ΔT_s
		°C
1	Maroquin balsam	-1.6
2	Maroquin vazelina	6
3	Maroquin balsam a vazelina	0
4	Korex BS 11	7.8
5	Korex 1909	2.2
6	MI	0.4
7	ČI	-0.1
8	bez konzervace	0
9	Otrokovice pro BVU a P	2.2
10	Korex 1909 a BS 11	1.8

Tab.17 – Změna teploty smrštění historické bílé vazební usně po konzervaci

Vzorek	Činidlo	ΔT_s		
		°C		
		tčů A	tčů B	tčů C
1	Maroquin balsam	1.7	-2.5	5.5
2	Maroquin vazelina	0.7	8.4	5.4
3	Maroquin balsam a vazelina	2.6	7.9	2.4
4	Korex 1809	4.7	1.4	8.5
5	Korex 1909	7.4	10.7	9.5
6	Korex 2009	3.3	7.8	4.8
7	Korex BT	3	0.8	10.8
8	Korex TU	5	9	9.1
9	MI	1.3	9.4	6.5
10	ČI	2.4	0.8	13.9
11	Britská směs	2.7	9.6	10.7
12	Směs VUK	5	8.8	13.9
13	Rumunská směs	0.7	0.3	3.7
14	Korex 1809 a 2009	4.1	10.2	5.9

Tab.18 – Změna teploty smrštění historických tříslučiněných vazebních usní

Senzorické vyhodnocení nakonzervovaných historických materiálů

U historických materiálů bylo provedeno senzorické hodnocení, které spočívá v porovnání vzorků pomocí zraku (barevnost, lesklost) a hmatu (suchost, plnost omaku, tuhost, pružnost).

U pergamenů bylo konstatováno, že všechna konzervační činidla způsobila plnější omak pergamenu. Nejplněji působily vzorky ošetřené Maroquin přípravky, které také prokázaly nejvyšší barevnou změnu.. Vzorek ošetřený ČI se na rozdíl od ostatních vzorků deformuje (kroucení).

Podobně u bílé vazební usně byly zjištěny nejvyšší barevné změny – až zhnědnutí – u vzorků ošetřených Maroquin balsamem a jeho kombinací s vazelinou, Opět byla zaznamenána deformace vzorku konzervovaného ČI.

U tříslučiněné usně nebyla deformace s ČI pozorována. Vzorky konzervované Maroquin balsamem a kombinací s vazelinou mají plný omak, kterému se blíží vzorky s Korexem BT a Korexem TU. Sušší omak prokazují Korex 1809, 1909 a 2009 a MI. Nejvyšší barevná změna byla zjištěna u Britské směsi, směsi VUK, Korexu BT, Korexu TU, a Korexu 2009. Naopak nejmenší barevnou změnu prokazují vzorky ošetřené Korexem 1909, ČI a MI.

Průběžné vyhodnocení – shrnutí nejdůležitějších výsledků

Konzervace uměle zestárých kolagenních materiálů

Konzervace bílých vazebních usní a pergamenů

Maroquin vaseline zvětšila tloušťku u bílé vazební usně, způsobila výraznou změnu barevnosti u pergamenu a pokles teploty smrštění u pergamenu.

Maroquin balsam také výrazně změnil barevnost pergamenu a byl pozorován pokles teploty smrštění u bílé vazební usně a pergamenu.

Kombinace Maroquin balsamu a vaseliny zvětšila tloušťku v pergamenu i bílé vazební usně, změnila výrazně barevnost pergamenu a byl pozorován pokles teploty smrštění u pergamenu.

Korex BS 11 zvýšil tažnost podél u pergamenu.

Korex 1909 a BS 11 výrazně zvýšily tažnost napříč u BVU.

MI výrazně snížila tažnost u bílé vazební usně.

Konzervace tříslučiněných vazebních usní

Konzervace přípravky Maroquin způsobí výraznou změnu barevnosti, po konzervaci Maroquin vaselinou byl zjištěn pokles teploty smrštění u tčů III.

Po konzervaci Korexem 2009 bylo zjištěno zvýšení tloušťky tčů, změna barevnosti, snížení teploty smrštění a zvýšení pevnosti v tahu vedoucí k tuhosti materiálu.

Podobně po konzervaci Korexem TU došlo ke změně barevnosti a zvýšení pevnosti s důsledkem vyšší tuhosti a ke snížení teploty smrštění u tčů I.

Po konzervaci Britskou směsí také došlo k výrazné změně barevnosti a ke snížení teploty smrštění u všech tří testovaných tčů.

Po konzervaci ČI bylo zjištěno snížení teploty smrštění u všech tří tčů.

Další snížení teploty smrštění bylo pozorováno po konzervaci Korexem 1909 (tčů I, tčů II), kombinací Korexu 1809 a 2009 (tčů III).

Plán práce na rok 2008

Budou dokončeny testy nakonzervovaných historických kolagenních materiálů a výsledky budou porovnány s výsledky uměle zestárých kolagenních materiálů.

Součástí vyhodnocení dlouhodobých účinků konzervace na stav knižních vazeb bude také kontrola vazeb nakonzervovaných v Národní knihovně v 70. a 80. letech a uskladněných jak v Praze (Klementinum, Břevnov), tak v mimopražských knihovnách (Zlatá Koruna, Vyšší Brod).

Literatura

C.Cahine, C.Rottier, Artificial Ageing, Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather, ENVIRONMENT – Leather Project, Research Report N6, 1996, str.33

U.Knuutinen, L.Sallas, Leather spue: a problem with lubricants, 14. triennial meeting Haag 2005, Vol.I, str.249