

Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Postup lepení historických voskových pečeti pomocí poly(2-ethyl-2-oxazolinu)

ŠTĚPÁN URBÁNEK

BENJAMIN BARTL

MARTIN ZAPLETAL

JIŘÍ TREJBAL

LIBUŠE HOLAKOVSKÁ

BRONISLAVA BACÍLKOVÁ

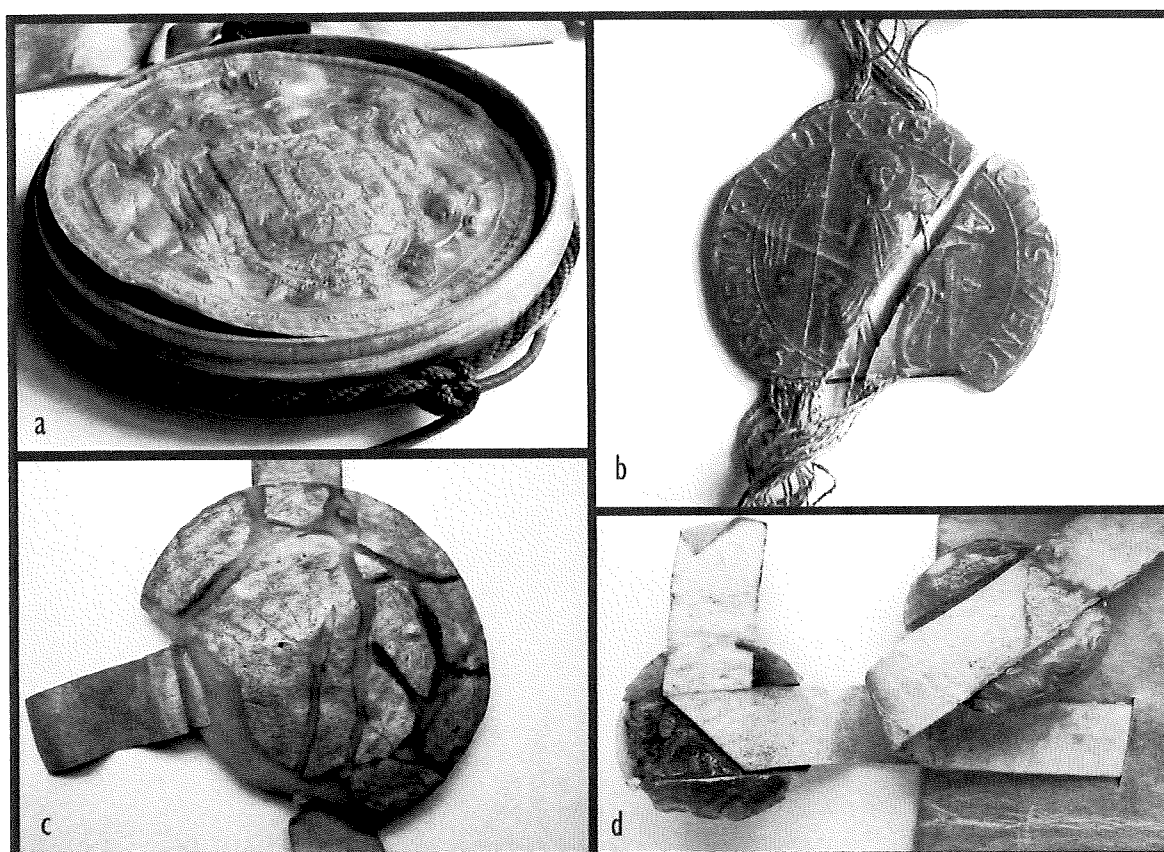
Praha 2018

OBSAH

Úvod.....	2
Vlastnosti lepidla.....	3
Příprava lepidla	3
Postup lepení.....	4
Vlastnosti lepeného spoje	6
Poděkování.....	7
Literatura	8
Příloha 1	9
Příloha 2	10
Příloha 3.....	11
Příloha 4.....	12

ÚVOD

Lomy a fragmentace patří k nejčastějším druhům poškození historických pečetí ze včelího vosku. Opětovné spojení oddělených částí se v současné době provádí nejčastěji jejich svařením pomocí vyhřívané jehly nebo skalpelu [1], což je však postup poměrně invazivní, riskantní a do značné míry nevratný. Vznikající svar působí v mnoha případech rušivým dojmem. Zvláště nápadný bývá u takzvaných „bílých“ nebo „přeschlých“ pečetí, protože po přetavení se původně pórovitý vosk jeví jako tmavší. Mincovní pečetě není možné svařovat bez zásahu do samotného pečetního obrazu, u pečetí velké tloušťky je nutné volit kompromis mezi šířkou a hloubkou svaru. K častým komplikacím patří také nedostatečná přístupnost spoje pro pracovní nástroj. Jedná se zejména o případy, kdy je třeba připojit tenký fragment, který k podkladu přiléhá velkou plochou (Obr. 1a–d).



Obr. 1 Příklady typů pečetí nebo poškození, ve kterých je použití tradiční metody svařování komplikované. a/ Pečeť ve dřevěném ochranném pouzdru – kontaktní plocha odděleného pečetního obrazu není dostatečně přístupná pro pracovní nástroj. b/ Poškozená mincovní (oboustranná) pečeť – jakýkoli svar zasahuje do vlastního pečetního obrazu. c/ Reverz takzvané „přeschlé“ nebo „bílé“ pečetě, která byla restaurována technikou svařování – patrné je ztmavnutí vosku v místech svarů. d/ Oddělené vrstvy drobné pečetě – většina spojovací plochy je kryta pergamenovým závěsem, který by neměl přijít do styku s taveninou vosku.

Jako alternativu nabízí tato metodika použití vhodného adheziva, konkrétně roztoku poly(2-ethyl-2-oxazolinu). Jedná se o univerzální metodu spojování fragmentů pečeti, k jejímž výhodám patří jednoduchá aplikace, šetrnost vůči původnímu materiálu, nenápadnost spoje a v případě potřeby také možnost jeho opětovného rozebrání. Omezující může být ve zvláštních případech poněkud nižší pevnost spoje ve srovnání se spoji svařovanými.

VLASTNOSTI LEPIDLA

Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (dále jen „PEOX“) je termoplastický amidový polymer mírně nažloutlého zabarvení. Jeho struktura je amorfní, teplota skelného přechodu je udávána v intervalu 55–71 °C, k rozkladu dochází při 380 °C. PEOX je rozpustný v celé řadě rozpouštědel, včetně vody, ethanolu, acetonu nebo methanolu. Jeho roztoky mají nízkou viskozitu, což umožňuje omezit obsah rozpouštědla v lepidle. Jedná se o materiál netoxický a biologicky odbouratelný [2–5].

Chemickou stabilitu PEOX je na základě dosud provedených testů možné považovat za dostatečnou pro využití v rámci konzervování a restaurování. V úvahu je ovšem nutné vzít jeho tendenci k depolymeraci v důsledku dlouhodobé světelné expozice a značnou hygroskopicitu [3,6].

V konzervátorské praxi tento polymer našel použití především jako fixativum, konsolidant nebo pojivo barevných vrstev malířských děl a polychromovaných předmětů [6–12]. Kromě toho byl v nedávné době navržen také pro impregnaci porézních, „bílých“ voskových pečeti [13].

PŘÍPRAVA LEPIDLA

Pro lepení voskových pečeti je doporučeno použít PEOX s vysokou molekulovou hmotností, který je komerčně dostupný například pod označením Aquazol 500 [14]. PEOX je pro zajištění dobrého smáčení povrchu vosku aplikován jako 20% roztok v ethanolu. Příprava roztoku si obvykle vyžádá 1–2 dny, rozpouštění je možné poněkud urychlit mícháním.

Pokud je to z nějakého důvodu žádoucí, je možné jako rozpouštědlo použít i směs vody a ethanolu v poměru přibližně 4:6. Tímto způsobem je možné PEOX kombinovat s dalšími látkami, které jsou rozpustné ve vodě, například plnivý nebo některými barvivy. Pracovní vlastnosti adheziva a kvalita lepeného spoje jsou v takovém případě pouze mírně zhoršené.

Při lepení pečetních vosků, které obsahují příměs pryskyřic nebo jiných látek, které se v ethanolu rozpouští, je třeba počítat s možností mírného naleptání lomových ploch. To sice přispívá k pevnosti spoje, může však být považováno za nežádoucí z hlediska etiky restaurování.

POSTUP LEPENÍ

Doporučený postup lepení je demonstrován na modelu poškozené pečeti (Obr. 2).

Lepené plochy je nejprve nutné pomocí štětce nebo skalpelu zbavit nečistot a případných výkvětů, které by mohly snížit pevnost lepeného spoje (Obr. 3). Nesoudržné části původního povrchu je v případě potřeby možné předem zpevnit lokální aplikací roztoku PEOX.

Lepidlo je aplikováno štětcem v tenké vrstvě na obě lepené plochy (Obr. 4). Nanášení přebytku lepidla je nevýhodné, roztok PEOX sám o sobě nemá tmelící schopnost a dochází pouze k prodloužení doby vysychání spoje. Přestože je obecně doporučeno vyvarovat se kontaktu lepidla se závěsným materiálem, roztok PEOX je v případě potřeby možné použít i pro připojení fragmentů pečeti k běžným závěsným materiálům (pergamen, textil).

Spoj je doporučeno uzavřít po 1–2 minutách od nanesení lepidla. Během této doby dojde k částečnému odpaření rozpouštědla a tím i k rychlejšímu dosažení manipulační pevnosti spoje (Obr. 5). V případě nutnosti je možné vrstvu adheziva opět aktivovat rozpouštědlem a prodloužit tak dobu jeho zpracovatelnosti. Fragmenty jsou spojeny a přidrženy ve správné pozici po dobu několika minut až desítek minut. Konkrétní doba závisí na vlastnostech lomové plochy a namáhání spoje.

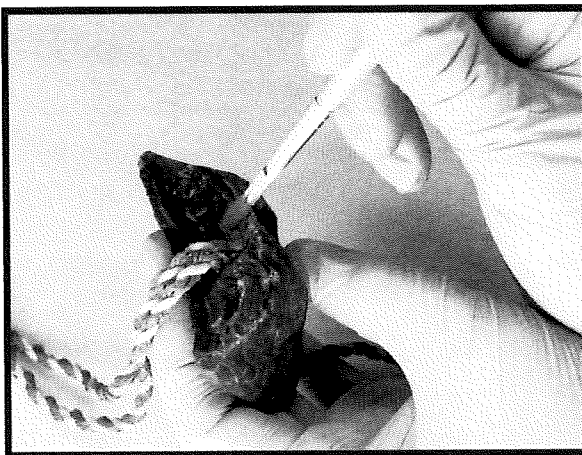
Vyschlé filmy PEOX jsou lesklé, proto je vhodné okolí lepeného spoje očistit od přetoků. K tomu je možné použít například vatovou tyčinku nebo čistou špičku popisovače navlhčenou vodou (Obr. 6).

Pečeť je do úplného odpaření rozpouštědla vhodným způsobem fixována, například na lůžku tvořeném skleněnými kuličkami o průměru přibližně 1 mm. Lůžko se tvarově přizpůsobí fixovanému předmětu a zároveň ho podpírá (Obr. 7).

Informace o bezpečnosti práce se zmíněnými chemikáliemi jsou uvedeny v Příloze 4.



Obr. 2 Model poškozené pečete



Obr. 3 Čištění lomových ploch



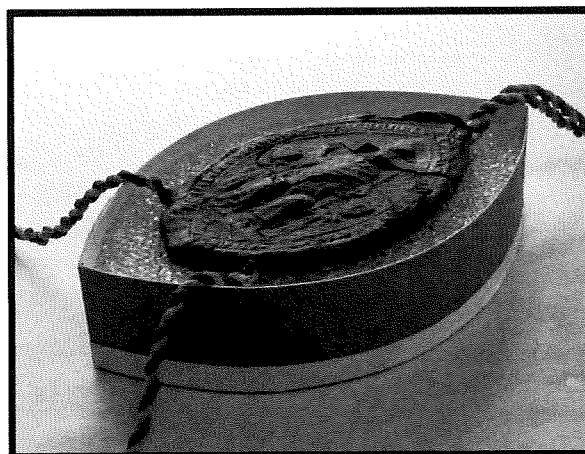
Obr. 4 Aplikace lepidla



Obr. 5 Sestavení lepených fragmentů



Obr. 6 Dočištění spoje



Obr. 7 Fixace pečete během vysychání rozpouštědla

VLASTNOSTI LEPENÉHO SPOJE

Doba schnutí

S lepenou pečetí je obvykle možné opatrně manipulovat po několika hodinách. Nicméně vzhledem k tomu, že lepidlo tuhne vysycháním rozpouštědla a včelí vosk je obecně neporézní materiál, konečné pevnosti dosahuje spoj až po několika dnech. Spoj tvaru čtverce o ploše $3,2 \text{ cm}^2$ vyschne z 95 % přibližně za 9 dní (Příloha 1).

Pevnost lepeného spoje

Na základě měření pevnosti v ohybu modelových vzorků je možné u lepených spojů předpokládat přibližně 50 % pevnosti historického včelího vosku a 75 % pevnosti nového včelího vosku (Příloha 2). V kontextu lepení fragmentů pečetí se ve většině případů jedná o dostatečnou pevnost. Zároveň bylo zjištěno, že při mechanickém namáhání dochází přednostně k porušení pečetě v místě lepeného spoje bez poškození původního povrchu.

Z hlediska kvality spoje je samozřejmě důležité, aby k sobě lepené plochy co nejtěsněji přiléhaly. Tato podmínka nemusí být splněna u pečetí, které byly rozlomeny již ve vzdálenější minulosti, a u kterých následně došlo k poškození samotných lomových ploch. V takových případech může být výhodné posílení spoje doplněním chybějícího materiálu.

Stabilita spoje

Přes známou hygroskopicitu PEOX je lepený spoj stabilní i při vystavení prostředí o zvýšené relativní vlhkosti. Experimentálně bylo potvrzeno, že spoj si zachovává dostatečnou pevnost i při vystavení relativní vlhkosti 90% po dobu 14 dní. Lepenou pečeť je také možné v budoucnu v případě potřeby opatrně čistit vodnými roztoky. V každém případě se však nedoporučuje lepené pečetě vystavovat zvýšené vlhkosti po delší dobu.

Z hlediska stárnutí je PEOX relativně stálý materiál. Během testů umělého stárnutí, nebyly zaznamenány významné změny průměrného polymeračního stupně PEOX (Příloha 3), zbarvení ani rozpustnosti.

Mikrobiologická odolnost PEOX

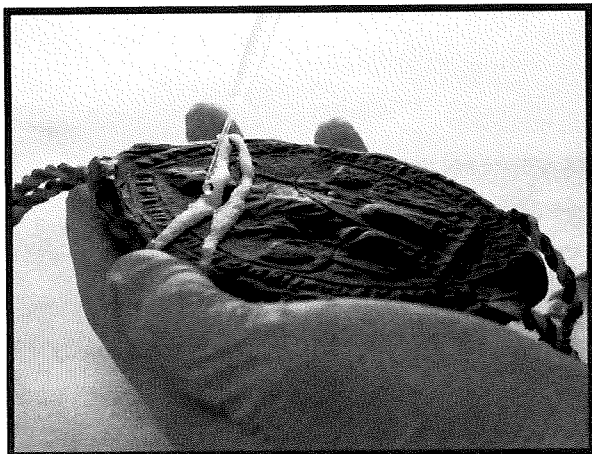
Přítomnost PEOX nepodporuje růst mikroorganismů, ani mu nebrání. Při uložení pečetě v prostředí o relativní vlhkosti vzduchu nepřesahující přibližně 75 % není nutné přijímat žádná zvláštní opatření.

Možnost opětovného rozebrání spoje

Spoj je v případě potřeby možné opětovně rozebrat po přiložení obkladu navlhčeného vodou (Obr. 8–10). Kvůli pomalému pronikání vody do spoje může proces trvat až 24 hodin. Pro omezení vysychání obkladu je vhodné pečeť obalit plastovou fólií (Obr. 9).

Během této doby je doporučeno chránit okolí spoje včetně závěsných materiálů pečetě před nadměrným zavlhčením. Závěsný materiál (obvykle textil nebo pergamen) je možné v místě vstupu do pečetě hydrofobizovat aplikací

taveniny cyklododekanu, například pomocí elektricky vyhříváného skalpelu. Při nanášení taveniny je třeba opatrnosti, aby kromě impregnace materiálu závěsu nedošlo také k natavení historického vosku. Teplota tání cyklododekanu (60–61 °C) je totiž blízká teplotě tání včelího vosku (62–65 °C). Cyklododekan za běžných podmínek v průběhu několika dní sublimuje, po ukončení procesu tedy nejsou nutná žádná zvláštní opatření pro jeho odstranění.



Obr. 8 Přiložení a přivlhčení vatových obkladů na místa lepených spojů pečeti.



Obr. 9 Zabalení pečeti do plastové fólie pro omezení odpařování rozpouštědla.



Obr. 10 Model pečeti po opětovném rozebrání lepených spojů (srov. Obr. 2).

PODĚKOVÁNÍ

Vývoj této metodiky byl financován Ministerstvem kultury ČR v rámci výzkumného projektu NAKI II „Vývoj metod konzervování pečeti a jejich textilních závěsů“ (DG16Po2Ro4o).

LITERATURA

1. KUKÁNOVÁ, Z., ŠEJHAROVÁ, J. Metody konzervování a restaurování pečetí. In M. ĎUROVIČ. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha - Litomyšl: Ladislav Horáček - Paseka, 2002, p. 277-316.
2. CHIU THOMAS, T., THILL BRUCE, P. AND FAIRCHOK WILLIAM, J. Poly(2-ethyl-2-oxazoline): A New Water- and Organic-Soluble Adhesive. In: *Water-Soluble Polymers*. American Chemical Society, 1986, vol. 213, p. 425-433.
3. WOLBERS, R.C., MCGINN, M. AND DUERBECK, D. Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline): A new conservation consolidant. In: V. DORGE AND F.C. HOWLETT. *Painted Wood: History and Conservation*. 1998.
4. BERNARD, A.M. Molecular Modeling of poly(2-ethyl-2-oxazoline). *Doctor of Philosophy thesis*, School of Chemical & Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, 2008.
5. TÓTHOVÁ, J., PAULOVIČOVÁ, K., LISÝ, V. Viscosity Measurements of Dilute Poly(2-ethyl-2-oxazoline) Aqueous Solutions Near Theta Temperature Analyzed within the Joint Rouse-Zimm Model. Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, p. 1-7.
6. ARSLANOGLU, J. 2005. Using Aquazol: A brief summary. In: *Proceedings of the Thirty-second Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Work*, Portland, Oregon, June 9-14, 2004 2005, H.M. PARKIN Ed., p. 107-110.
7. BAMFORTH, N. Ranjit Singh: The Lion of the Punjab. *Conservation Journal*, 1999, vol. 31, p. 14-15.
8. SIBUL, K. Materials Used in Conservation of Painted Wooden Objects in Estonia. In: *New materials for safeguarding cultural heritage*. 2002.
9. THUER, C.H. Scottish Renaissance Interiors: Facings and adhesives for size-tempera painted wood. *Historical Scotland Paper* 11. 2011, pp. 129.
10. SHELTON, C. The use of Aquazol-based gilding preparations. *Postprints of the Wooden Artifacts Group*, 1996, p. 39-45.
11. PAPPAS, A. Let There Be Light. *Art Conservator*, 2011, vol. 6, no. 1, p. 4-7.
12. REUBER, L. *Klebstoffe für die Rissverklebung an Leinengewebe*. Ed. 2008.
13. Dümmler, M. „Blättereisiegel“-Schadensphänomen und Restaurierung. *Masterarbeit*, Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft der Fachhochschule Köln, 2013.
14. Kremer Pigmente, <http://www.kremer-pigmente.com/en/mediums-binders-and-glues/water-soluble-binders/mediums-and-natural-gums/2124/aquazol-500>
15. BARTL, B., URBÁNEK, Š., ZAPLETAL, M., TREJBAL, J., SLAVÍKOVÁ-KREJČÍ, M. Why do beeswax seals get brittle over time? *Připravováno k publikaci*.

PŘÍLOHA 1

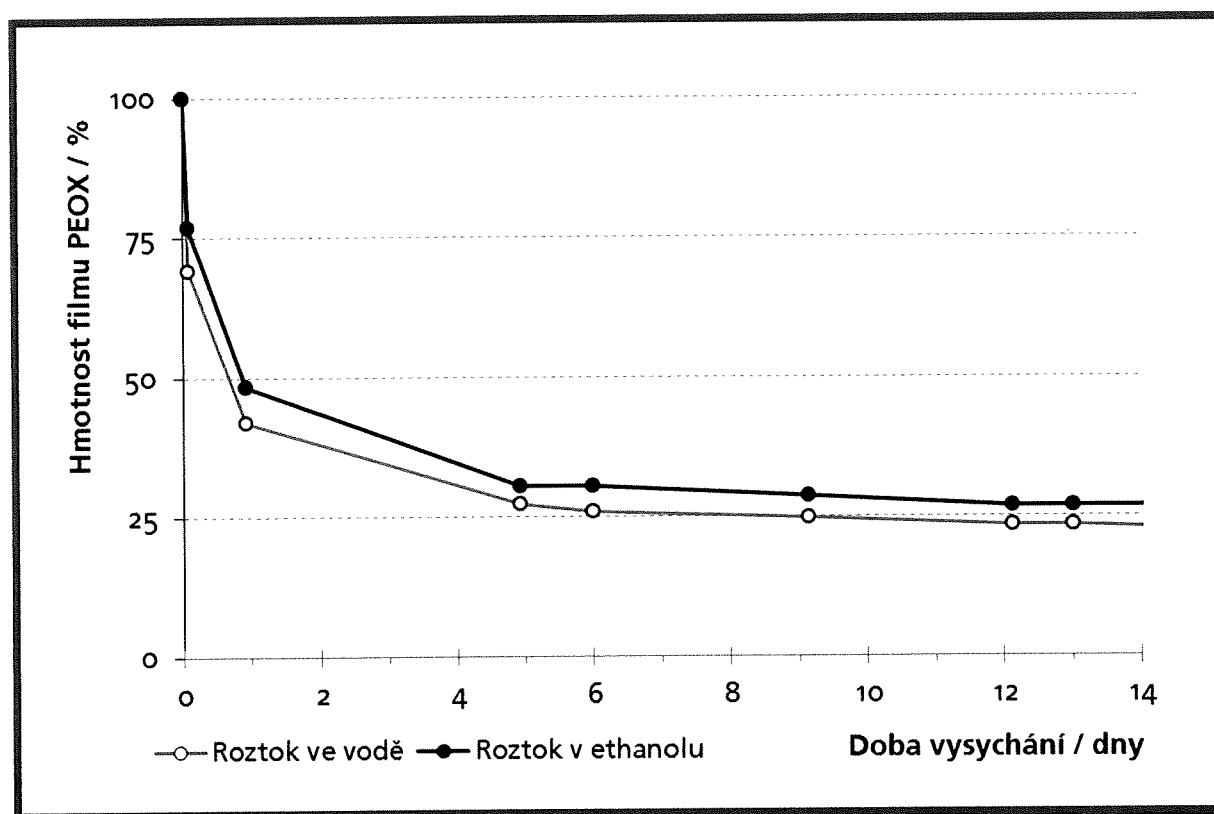
Průběh vysychání rozpouštědla z lepeného spoje tvaru čtverce o ploše $3,2 \text{ cm}^2$.
Spoj vyschne z 95 % přibližně za 9 dní.

Experimentální údaje:

Vzorky lepených spojů: krycí mikroskopické sklo tvaru čtverce o ploše $3,2 \text{ cm}^2$ přilepené na podložní mikroskopické sklo pomocí 81 mg roztoku PEOX ve vodě (20 %), respektive 56 mg PEOX v ethanolu (20 %)

Teplota: 23°C

Relativní vlhkost: 50 %



PŘÍLOHA 2

Srovnání pevnosti v ohybu vzorků nelepených a lepených roztoky PEOX v čistém a 60% ethanolu. Materiály vzorků jsou přírodní včelí vosk a modelový materiál, jehož chemické složení lépe odpovídá historickému včelímu vosku [15].

Experimentální údaje:

Norma: ČSN EN ISO 178 (2003)

Přístroj: Instron 3365 s nástavcem pro trojbodový ohyb

Rozměry vzorků: 10 x 10 x 100 mm

Vzdálenost podpěr: 60 mm

Rychlost protažení: 1 mm·min⁻¹

Práh poklesu zatížení: 5 N

Teplota: 18 °C

Vzorek	Pevnost v ohybu / MPa
Přírodní vosk (nelepený vzorek)	2,53 ± 0,11
Model historického vosku (nelepený vzorek)	5,48 ± 0,80
Přírodní vosk, lepeno roztokem PEOX v čistém ethanolu	1,82 ± 0,29
Model historického vosku, lepeno roztokem PEOX v čistém ethanolu	2,54 ± 0,53
Přírodní vosk, lepeno roztokem PEOX v 60% ethanolu	1,77 ± 0,40
Model historického vosku, lepeno roztokem PEOX v 60% ethanolu	1,54 ± 0,44

PŘÍLOHA 3

Srovnání molární hmotnosti PEOX nestárnutého, po stárnutí při zvýšené teplotě a po stárnutí kombinovaným působením zvýšené teploty a relativní vlhkosti vzduchu. Relativní molární hmotnost nestárnutého PEOX udávaná výrobcem je 500 000.

Experimentální údaje:

Vzorky: filmy PEOX připravené rozlitím 15 ml roztoku ($8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) na plochu 50 cm^2

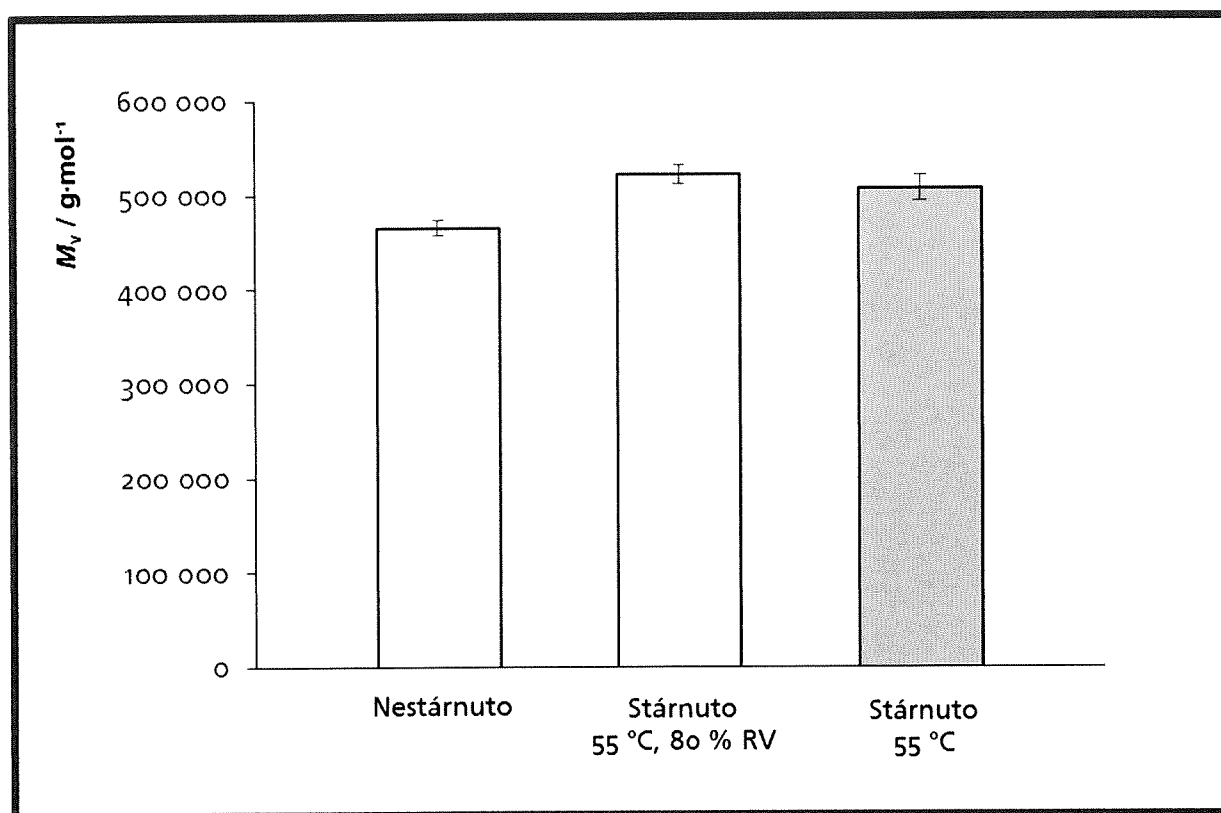
Stárnutí za zvýšené teploty: (55°C , 16 týdnů)

Stárnutí kombinovaným působením zvýšené teploty a relativní vlhkosti vzduchu: (55°C , 80 % RV, 16 týdnů)

Stanovení molární hmotnosti: viskozimetrie (viskozimetr TV2000AKV, Tamson Instruments)

Teplota měření: 25°C

Parametry Markovy-Houwinkovy rovnice: $K = 6,5 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,56$ [2]



PŘÍLOHA 4

Bezpečnost práce s používanými chemikáliemi

Ethanol

Skladování a manipulace

Ethanol je hořlavina, proto je nutné ho skladovat v těsně uzavřených obalech na suchém chladném místě (max. 25 °C) a zamezit vzniku elektrostatického náboje. Rovněž při manipulaci je třeba zabránit styku s horkými povrchy, jiskrami, otevřeným ohněm a jinými zdroji zapálení. Při práci platí přísný zákaz kouření.

Ochrana osob

Při práci s ethanolem je třeba dodržovat zásady osobní hygieny a co nejvíce zabránit kontaktu s látkou a jejími výpary (nejlépe práce v digestoři).

Doporučené osobní ochranné pomůcky: respirátor nebo maska s filtrem proti organickým parám, ochranné rukavice (butylová nebo nitrilová pryž), uzavřené brýle, ochranný oděv a obuv.

Poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Skladování a manipulace

Poly(2-ethyl-2-oxazolin) nepatří mezi nebezpečné látky, je pouze citlivý na vlhkost. Proto je nutné skladovat ho v dobře uzavřených obalech na suchém a chladném místě.

Ochrana osob

Je třeba dodržovat všeobecné zásady osobní hygieny.

Doporučené osobní ochranné pomůcky: ochranné rukavice, případně brýle, ochranný oděv a obuv. Respirační ochrana není vyžadována.

Cyklododekan

Skladování a manipulace

Cyklododekan je nutné skladovat ve velmi dobře uzavřených obalech na suchém, chladném a dobře větraném místě.

Ochrana osob

Je třeba dodržovat všeobecné zásady osobní hygieny.

Doporučené osobní ochranné pomůcky: ochranné rukavice (nejlépe nitrilové), brýle, ochranný oděv a obuv. Pokud není k dispozici digestoř, doporučuje se při práci s cyklododekanem použití respirátoru nebo ochranné masky.

Podrobnější informace o jednotlivých látkách jsou uvedeny v bezpečnostních listech, které lze získat u dodavatelů nebo výrobců těchto látek.