

2 Stanovení míry poškození písemných památek a výzkum a vývoj konzervátorských metod vedoucích k jejich záchraně

D Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály

Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály	343
Úvod.....	343
Tukování historických vazebních usní.....	343
Experimentální část.....	347
Materiál a metody	347
Konzervace novodobých kolagenních materiálů.....	350
Použité materiály.....	350
Příprava vzorků.....	350
Umělé stárnutí materiálů před konzervací.....	351
Postup konzervace.....	352
Výsledky a diskuse	356
Přirozené stárnutí nakonzervovaných vzorků	364
Umělé stárnutí nakonzervovaných vzorků	364
Výsledky a diskuse	365
Konzervace historických kolagenních materiálů	384
Použité materiály.....	384
Postup konzervace.....	385
Výsledky a diskuse	386
Přirozené stárnutí nakonzervovaných vzorků	392
Výsledky a diskuse	396
Další typy umělého stárnutí nakonzervovaných kolagenních materiálů.....	409
Použité materiály.....	409
Metody a postup	409
Závěry.....	422
Porovnání vlivu konzervačních přípravků na uměle zestárlý a historický materiál	422
Odolnost nakonzervovaných historických kolagenních materiálů proti stárnutí teplem a světlem	423
Celkový závěr	424
Seznam použitých zdrojů.....	424

Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály

Ing. Magda Součková

Cílem práce bylo zjistit vliv dosud netestovaných, komerčně nabízených, konzervačních přípravků na vazební kolagenní materiály (vazební pergameny, bílé a tříslučiněné vazební usně) a tyto přípravky porovnat s tradičními konzervačními činidly, které jsou již otestovány a používány v Národní knihovně ČR. Do testování byly také zařazeny dva přípravky výrobcem neurčené pro konzervování historických kolagenních materiálů – Indulona univerzální a Indulona desinfekční, které však někteří restaurátoři k tomuto účelu používají, a tukovací směs používaná v Rumunsku.

Úvod

Tukování historických vazebních usní

Tukování je důležitým krokem v procesu výroby kůže. Tukovací činidlo se vnáší do kůže s cílem zabránit spleení vláken během vysychání kůže, a tak získat určitou pružnost a vláčnost kůže. Tak se také snižuje povrchové tření vláken, absorpce vody a kůže získá určitou odolnost proti vodě.

Tukovací činidla

Jako tukovací činidla se užívají tuky, oleje a vosky živočišného a rostlinného původu v pevném stavu, jako viskozní kapaliny nebo jako pasty. Většina z přírodních tuků a olejů jsou triglyceridy – estery glycerolu a organických mastných kyselin. Mastné kyseliny jsou nasycené či nenasycené. Nasycené jsou chemicky stabilní a za normálních podmínek nereagují s kyslíkem. Nejdůležitější jsou kyselina palmitová a stearová, které jsou za normální teploty pevné bílé krystalické látky s bodem tání 62 (69) °C.

V nenasycených kyselinách je jeden nebo více uhlíkových atomů vázáno dvojnou vazbou (např. kyselina olejová). Počet dvojných vazeb kolísá od jedné do tří (kys.linoleová). Dvojná vazba je reaktivnější než jednoduchá a nenasycené mastné kyseliny jsou stabilní méně než nasycené. Triglyceridové tuky s vysokým zastoupením nenasycených mastných kyselin mají tendenci absorbovat kyslík, tvořit gumy nebo pryskyřice. Tukovací účinek mizí, a kůže tvrdne. Takové oleje jsou nazývány vysychavé oleje

Přirozené tuky a oleje jsou stálé směsi několika mastných kyselin a jejich vlastnosti závisí na poměru nasycených a nenasycených mastných kyselin. Např. tuky s vysokým obsahem nasycených mastných kyselin budou pevné, zatímco ty s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin budou za normální teploty kapalné.

Palmitin a stearin jsou základní pevné triglyceridy nebo živočišné tuky.

Olein je kapalná část živočišného tuku a základní složka rostlinných nevysychavých olejů.

Živočišné tuky jsou získávány lisováním, škvařením nebo extrakcí tuků z částí zvířecí kostry.

Lůj je tuk z dobytka nebo ovcí. Čistý lůj je bílá pevná látka sestávající z palmitinu a stearinu s podílem oleinu.

Paznehtní olej je nažloutlý, téměř bez zápachu, extrahovaný z nohou hovězího dobytka či ovcí. Tento olej má mnoho oleinu, ale obsahuje také menší podíl palmitinu a stearinu. Tyto pevné složky vykrytalizovávají při nízké teplotě.

Oleje získávané z mořských živočichů, jako treska a některé velryby, mají vysoký podíl nenasycených mastných kyselin. Některé z těchto mastných kyselin mají více než čtyři dvojně vazby a jsou užívány jako vysychavé oleje. Výjimkou je spermacetový olej extrahovaný z vorvaně. Tento olej obsahuje podíl triglyceridů obsahujících hlavně sloučeniny vysokomolekulárních alkoholů podobných voskům. Je vysoce prchavý a je výborné tukovací činidlo, ale dnes je jeho užití omezeno ochranou vorvaňů.

Tuk extrahovaný z ovčí vlny je sloučeninou mastné kyseliny a vyššího alkoholu. Dvěmi základními složkami jsou lanolin a cholesterol.

Rostlinné oleje jsou získávány z ovoce a ze semen. Všechny obsahují nenasycené mastné kyseliny. Olivový olej je téměř čistý olein a je považován za nevysychavý olej. Ačkoliv je olejem s dobrými tukovacími vlastnostmi, má tendenci žluknout, a proto je méně vhodný pro tukování kůží. Oleje pocházející ze semen jsou všechny polovysychavé nebo vysychavé (lněný olej).

Vosky se liší od triglyceridových tuků tím, že jejich mastné kyseliny mají vyšší molekulovou váhu a nekombinují se s glycerolem, ale s alkoholy s vyšší molekulární hmotností. Vosky mají tuhou konzistenci. Pocházejí přímo z živočišných, rostlinných nebo minerálních zdrojů. Včelí vosk se tradičně užívá pro konzervaci kůží.

Minerální oleje, jako vosky, jsou zcela odlišné od triglycerických tuků, protože neobsahují mastné kyseliny ani glycerol, ale mají dlouhý řetěz uhlovodíku. Penetrují suchou kůží, ale méně se rozšiřují přes povrch mokřých vláken. Mají tendenci migrovat, a když se nahromadí na vnějším povrchu kůže, mohou tvořit šedé povlaky.

Degradace tuků

Triglyceridové tuky žluknou štěpením ve vazbě glycerol a mastná kyselina. Volné mastné kyseliny jsou tuhé při pokojové teplotě a mají tendenci krystalizovat na povrch kůže v podobě

bílých výkvětů. Tyto výkvěty se podobají plísním, ale na rozdíl od nich působením vyšších teplot tají a migrují zpátky do kůže. Dají se odstranit bez poškození povrchu, ale mají tendenci se znovu objevovat.

Vážnější forma výkvětů je vytvořena jako výsledek oxidace vysýchavých olejů. Tento výkvět nejprve vypadá jako malá tečka pryskyřičnatého materiálu na povrchu kůže, ale může vytvořit i pryskyřičnatý lepivý potah povrchu kůže. Oxidace vysýchavých olejů je urychlena teplými vlhkými podmínkami a přítomností těžkých kovů.

Volba tukovadla

Pro tukovací činnidla užívaná během výroby kůží je vyžadována schopnost vytvořit požadovaný stupeň měkkosti a pružnosti.

Pro konzervování se berou v úvahu nejen tukovací vlastnosti, ale i změny činnidla v čase. Např. vysýchavé oleje mohou po oxidaci způsobit tvrdnutí kůže a vznik výkvětu. Přirozený tuk obsahuje proměnný poměr oleinu, který má jodové číslo (j.č.) 83, a podíl oleinu se odrazí v hodnotě jodového čísla. Každý olej s j.č. vyšším než 83 obsahuje vysýchavé oleje. Oleje ze semen jako lněný olej a některé rybí oleje mohou mít j.č. vyšší než 190-200.

Netriglycerolové tuky jako lanolin, minerální oleje nebo některé moderní syntetické oleje jsou chemicky stabilní, světloodolné a nezanechávají výkvěty.

Aplikace tukovacích činnidel v konzervování

Zatímco při výrobě kůží může být kůže ponořena do tukovacího činnidla a lze mechanicky dosáhnout jeho plnou penetraci, při konzervaci kožených vazeb může být činnidlo pouze aplikováno na povrch kůže, často pouze v jedné vrstvě a velmi šetrně.

Tukovací činnidla mohou být aplikována jako roztoky v nepolárním rozpouštědle, které vnese činnidlo hluboko do kůže, hrozí zde ale také nebezpečí zpětné migrace, když se rozpouštědlo vypařuje. Polární rozpouštědla by neměla být užívána k tukování rostlinně činné kůže, protože rozpouští rostlinná třísliiva a přináší je na povrch kůže, která tmavne a křehne.

Když stárnutá kůže ztvrdne, stárnutí způsobí slepení vláken v kůži. Potom se roztok rozpouštědla s tukovacím činnidlem penetrující do vnitřního vláknenného prostoru akumuluje ve větších mezivláknenných prostorech kůže. Uvolnění vláken pro adhezi kapaliny je možno dosáhnout zvlhčením kůže před aplikací tukovacího činnidla. Voda může být případně vnesena do kůže aplikací emulze vody a rozpouštědla v nepolárním rozpouštědle s užitím vhodného emulgátoru k vytvoření relativně stálé emulze.

Tukovací činidla užívaná v konzervování mají mít tyto vlastnosti:

1. nevysychavý olej s jodovým číslem nižším než 83
2. relativně nízký podíl kys.stearová – vyvarovat se výkvětů
3. nezpůsobuje změnu zbarvení při stárnutí
4. dobře tukuje bez mastného omaku
5. je chemicky stabilní a nevznikají škodlivé produkty štěpení
6. je známé jeho složení

Je problematické, když některá tato činidla aplikovaná na povrch kůže penetrují dál přes povrch.

Kůže činěné olejem nebo mozkem, které ztvrdly, mohou být změkčeny vodou a tukovacím činidlem jako je paznehtní olej nebo glycerid trioleát v polárním rozpouštědle jako je aceton. Toto rozpouštědlo zabraňuje adhezi vláken, když mokrá kůže schne. Jiný způsob měkčení těchto kůží je bez tukovacích činidel jen pomalou jemnou mechanickou manipulací.

Ideální tukovací činidlo by mělo zlepšovat fyzikálně-mechanické vlastnosti vazebních usní (pevnost v tahu, pružnost a roztažitelnost) a zvýšit jejich odolnost ke změnám klimatu. Dalšími požadavky jsou reversibilita, dlouhodobá stabilita a zdravotní nezávadnost.

Účinné tukovací činidlo tvoří tyto součásti:

- Tuk nebo olej – jen čisté látky
- Vosk
- Voda nebo rozpouštědlo

a podle Fuchse ještě

- hygroskopické činidlo pro zajištění vlhkosti a tudíž pružnosti pomocí vzdušné vlhkosti
- emulgátor (jen v nezbytném množství).

Naopak nesmí obsahovat sulfátované oleje, které jsou zdrojem kyseliny sírové a příčinou kyselé degradace kůže „red rot“.

R. Fuchs jako emulgátor doporučuje Lamepon S⁷, který se během stárnutí rozkládá na kyselinu olejovou a kolagen. Lamepon S může být použit i k čištění pergamenu: ve vodě se rozpustí pár kapek Lameponu a houbou se vytvoří pěna, která se použije k čištění. Zbytky pěny se odstraní mokrou houbou.

Dávka tukovacího činidla se používá co nejnižší, ale celé ošetření může být opakováno. Tím se zamezí tomu, aby vazba lepila. Velké množství vosku na povrchu usně uzavře povrch a omezí v ní tak změny vlhkosti. Tukovací činidlo se aplikuje tak, že se vetře do struktury kůže, co možná

nejhlouběji. Při aplikaci tukovacího činidla s rozpouštědlem se použije nejprve nižší koncentrace činidla a nanáší se opakovaně, po odpaření předchozí dávky rozpouštědla.

Pro poškozené kůže Fuchs doporučuje pro první tukování užít činidlo bez vody a pro opakování roztok tukovacího činidla ve vodě.

Experimentální část

Materiál a metody

Testované konzervační přípravky

Pro testování byly vybrány následující konzervační přípravky:

Maroquin-balsam na kůži

Je určen k čištění a k šetrnému zpracování praskající a tvrdé kůže. Obsahuje tukové prostředky a emulgátory na syntetické bázi a sorbit.

Složení:

10ml Lipoderm SA (aniontový syntetický produkt, bez přirozených tuků a minerálních olejů)

10ml Lipoderm N (směs speciálních tenzidů)

10ml sorbit

70ml destilovaná voda

Maroquin-vaselina na kůži

Jedná se o čistý minerální tuk.

Korex – čistící a konzervační přípravky

Korex 1809 - čistící přípravek pro silně znečištěné tříslučiněné usně

Složení:

Diaceton alkohol

Spoliol 8 - anionaktivní emulgátor

Genapol PE – 40 - neionogenní emulgátor

Septonex - antiseptický a desinfekční přípravek

Korex 1909 – čistící a změkčující emulze pro bílé a tříslučiněné usně

Složení:

A-alkán C14-18 - parafinový olej nízké frakce

Genapol PE-40 - neionogenní emulgátor

Voda destilovaná

Korex 2009 - Konzervační a změkčující přípravek pro tuhé tříslučiněné usně

Složení:

A-alkán C14-18 - parafinový olej

Slovasol 255 - etoxylovaný mastný alkohol

Pelastol - syntetický olej

Mergal KM 265 EC - konzervační látka
Voda destilovaná

Korex BS 11 – Přípravek pro tukování bílých vazebních usní a pergamenů

Složení:

Neraten 20 – 24 - alfaolefin frakce 20 – 24
Septonex - antiseptikum
Benzin lékařský 60/80
Glycerin lékařský

Korex BT

Složení:

Lanolin lékařský
Včelí vosk
Preventol O Extra - konzervační přípravek
Benzin extrakční 60/80

Korex TU

Složení:

Lanolin lékařský
Japonský vosk
Preventol O Extra - konzervační přípravek
Benzin extrakční 60/80

Další konzervační přípravky

Univerzální „modrá“ indulona – MI

Složení:

Bílá vazelína
Parafín
Lanolin
Cholesterol
Voda
Kosmetický parfém

Dezinfekční „červená“ indulona- ČI

Složení:

Parafín
Včelí vosk
Kyselina stearová
Olivový olej
Silikonový olej
Ethoxylované mastné alkoholy
Aminotridecan adipát
Voda
Kosmetický parfém

Rumunský přípravek

Složení:

Paznehtní olej

Cedrový olej
Lanolin
Včelí vosk
Hexan

Tukovací směs podle Britského muzea – BM

Složení:

Lanolin
Včelí vosk
Cedrový olej
Preventol O Extra
Benzin 60/80

Tukovací směs modifikace VUK

Složení:

Lanolin
Japonský vosk
Paznehtní olej
Preventol O Extra
Benzin 60/80

TOMA – tukovací směs na bílé vazební usně a pergameny

Složení:

N-alkan 20-24
Septonex
Benzin 60/80

Konzervace novodobých kolagenních materiálů

Použité materiály

- TČU I – tříslučiněná vazební usně z Otrokovic
- TČU II – tříslučiněná vazební usně , dodavatel Dytec
- TČU III – tříslučiněná vazební usně, Rumunsko, ICPI
- P – pergamen z Otrokovic
- BVU – bílá vazební useň, dodavatel Dytec

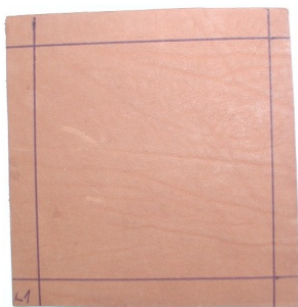
Ve všech případech se jedná o teletiny.

Příprava vzorků



Obrázek 1 Poloha vzorků na kůži

Kůže byla rozdělena na čtverce 10 x 10 cm. Vzorky na straně vpravo od páteře byly ponechány jako kontrolní neošetřené, přičemž každému nakonzervovanému levému čtverci odpovídá pravý kontrolní čtverec ve stejném postavení (viz *Obrázek 1*). Výjimku tvoří pouze tříslučiněná useň III, které byla k dispozici pouze polovina, a rozdělení na pravou a levou stranu tedy neodpovídá skutečné pravé a levé straně zvířete.



Obrázek 2 Vzorek

Na čtvercích byly vyznačeny rysky pro měření změn plošného obsahu (viz *Obrázek 2*).

V pravém dolním rohu vyznačeného čtverce (nad ryskami), byla měřena tloušťka usně a její barevnost. Z okrajů čtverců byly odebírány mikrovzorky pro mikroskopickou analýzu vláken a pro měření teploty smrštění.

Výše jmenovaná měření byla jako nedestruktivní prováděna opakovaně během umělého stárnutí i po konzervaci. Na konci pokusné série byla ze čtverců vysekána zkušební tělesa pro stanovení pevnosti v tahu a tažnosti a tyto vzorky byly dále ještě využity pro stanovení obsahu tuků.

Umělé stárnutí materiálů před konzervací

Účinek konzervačních činidel na nové materiály nebývá totožný s účinkem těchto činidel na materiály historické, přirozeně degradované. Proto se k základnímu testování využívá materiálů uměle zestárlých.

Přirozená degradace kolagenních materiálů probíhá hydrolytickým a/nebo oxidačním mechanismem. K hydrolýze dochází při vyšší vlhkosti prostředí a je urychlována přítomností vnějších polutantů (oxidy síry, dusíku). Oxidace převažuje při suchém a teplém stárnutí za přítomnosti oxidačních činidel (ozon). Snahou umělého stárnutí materiálů pro restaurování je dosáhnout uměle degradační změny co nejvíce podobné degradaci přirozeným způsobem. Řešením této problematiky pro kolagenní materiály se zabývaly výzkumné projekty Evropské komise: STEP Leather Project, ENVIRONMENT Leather Project, MAP a IDAP.

Způsob stárnutí tříisločiněných usní doporučovaný po ukončení projektu STEP spočíval v zahřívání stárnuté kůže na 120 °C po dobu jednoho dne a následném umístění kůže do prostředí 40 °C, 35 % RH, 50 ppm SO₂ a 20 ppm NO₂ po dobu 6 dní. Toto sedmidenní stárnutí se opakovalo podle požadovaného stupně zestárnutí. V projektu ENVIRONMENT byl tento model stárnutí upraven, protože užívané koncentrace oxidů byly příliš vysoké, podporovaly vznik kyseliny sírové a kyselost takto uměle zestárlých kůží byla v porovnání s kůžemi přirozeně zestárlými příliš vysoká.

Po sérii pokusů jsou nyní pro tříslučiněné vazební usně doporučovány podmínky: jeden den při 150 °C, dalších šest dnů při 25 ppm SO₂, 10 ppm NO₂, 40 °C a 30 % RH a dále opakovaně jeden den při 120 °C a šest dnů při 25 ppm SO₂, 10 ppm NO₂, 40 °C a 30 % RH.

Pro pergameny nejsou tak razantní podmínky stárnutí přijatelné, zvláště pokud se týká suchého tepla (120 °C).

Vzhledem k tomu, že pro naše pracoviště nebylo v počátečních letech řešení výzkumného záměru možné realizovat umělé stárnutí za přítomnosti polutantů (oxidů síry a dusíku), byly pokusné kolagenní materiály zestárnuté postupem již dříve užívaným v naší laboratoři. Pro činěné usně (tříslučiněné a hlinitočiněné) je to

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, protože u této usně došlo hned po prvním cyklu ke značnému snížení teploty smrštění.

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

Postup konzervace

Konzervační přípravky byly na vzorky usní a pergamenu nanášeny podle návodů pro použití dodaných distributorů. Před konzervací byly vzorky kondicionovány 24 hodin v klimatizační komoře při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti. Konzervační přípravky byly nanášeny vatovými tampony ve dvou vrstvách (s přestávkou 24 hodin mezi konzervací) v maximálním množství, které vzorky mohly pojmout (viz *Tabulka 1-3*). Případné přebytky konzervačních činidel byly po zaschnutí setřeny tamponem.

Tabulka 1 Množství konzervačních činidel aplikovaných na bílou vazební useň

Vzorek	Konzervační činidlo	Nanesené množství % pův.hm
L1	Maroquin balsam	6,6
L2	Maroquin vaselina	2,9
L3	Maroquin balsam a vaselina	8,0
L4	Korex 1909	1,6
L5	Korex BS 11	7,4
L6	MI	2,2
L7	ČI	1,4
L8	Otrokovice pro BVU a P	6,6
L9	Korex 1909 a BS 11	5,0

Tabulka 2 Množství konzervačních činidel aplikovaných na pergamen

Vzorek	Konzervační činidlo	Nanesené množství.
		% pův.hm
L1	Maroquin balsam	4,4
L2	Maroquin vaselina	2,8
L3	Maroquin balsam a vaselina	4,3
L4	Korex BS 11	1,4
L5	MI	2,8
L6	ČI	1,7
L7	Otrokovice pro BVU a P	1,7

Tabulka 3 Množství konzervačních činidel aplikovaných na tříslučinně vazební usně

Vzorek	Konzervační činidlo	Nanesené množství		
		% pův.hm		
		TČU I	TČU II	TČU III
L1	Maroquin balsam	4,9	6,4	5,8
L2	Maroquin vaselina	4,3	3,6	3,4
L3	Maroquin balsam a vaselina	8,9	8,3	7,0
L4	Korex 1809	3,6	4,3	3,8
L5	Korex 1909	2,5	1,5	1,3
L6	Korex 2009	22,3	21,9	17,1
L7	Korex BT	10,0	7,1	8,4
L8	Korex TU	15,3	15,0	13,7
L9	MI	2,7	2,4	2,2
L10	ČI	1,6	1,4	1,1
L11	Britská směs	7,7	10,7	7,1
L12	Směs VUK	7,9	9,9	10,0
L13	Rumunská směs	3,0		2,4
L14	Korex 1809 a 2009	16,5		17,6

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

Sledované vlastnosti

Změna plošného obsahu

Zkouška byla prováděna podle ČSN 3845. Podstatou zkoušky je zjištění změn rozměrů stran čtvercového zkušebního tělesa ve směru podél (a) a napříč (b),

$$a = (a_1 + a_2 + a_3) / 3 \quad \text{mm}$$

$$b = (b_1 + b_2 + b_3) / 3 \quad \text{mm, kde}$$

$a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ naměřené rozměry

a průměrná délka ve směru a

b průměrná délka ve směru b

$$x = (a' - a) / a \quad \%$$

$$y = (b' - b) / b \quad \%$$

$$s = x + y + x \cdot y / 100 \quad \%, \text{ kde}$$

x relativní změna délky zkušebního tělesa ve směru a

y relativní změna délky zkušebního tělesa ve směru b

a, b průměrná délka a šířka zkušebního tělesa před klimatizací

a', b' průměrná délka a šířka zkušebního tělesa po klimatizaci

s plošná změna zkušebního tělesa

Pro stanovení byly připraveny vzorky o rozměrech 10 x 10 cm. Výjimkou tvořily vzorky TČU III, kde z ohledu na nedostatek materiálu byl zvolen rozměr vzorku 8 x 8 cm. Zkoušce předcházela klimatizace vzorků 24 hodin při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti.

Změna tloušťky

Tloušťka byla měřena mikrometrem v pravém dolním rohu nad ryskami (viz Příprava vzorků) po klimatizaci 24 hodin při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti.

Měření změny barevnosti materiálu

K měření byl použit přístroj spektrofotometr Minolta CM-508d s geometrií d/8, měření bez lesku SCE, v barevném prostoru CIE 1976 LAB.

Měření barevné diference delta E se provádí za účelem objektivního posouzení zrakem vnímatelných rozdílů v barevnosti materiálů vzhledem ke standardu. Informace o povaze barevné diference delta E poskytuje její rozdělení do tří složek, které se v CIE LAB prostoru vyjádří pomocí pravouhlých souřadnic:

$$\Delta L = L_{\text{vzorku}} - L_{\text{předlohy}}$$

$$\Delta a = a_{\text{vzorku}} - a_{\text{předlohy}}$$

$$\Delta b = b_{\text{vzorku}} - b_{\text{předlohy}}$$

L....vyjadřuje světlost/tmavost podél vertikální osy:kladné hodnoty naznačují, že vzorek je světlejší než standard, záporné hodnoty svědčí o ztmavnutí

a.....vyjadřuje červené/zelené zbarvení, kde kladné hodnoty naznačují červenost a záporné zelenost

b.....vyjadřuje modré/žluté zbarvení, kladné hodnoty naznačují zbarvení dožluta, záporné domodra

Zkoušce předcházela klimatizace vzorků 24 hodin při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti.

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

Tato zkouška nahrazuje stanovení teploty smrštění podle ČSN 79 3841.

Měření teploty smrštění bylo provedeno s použitím měřící cely FP82 a termosystému FP900 (Mettler) a mikroskopu Olympus BX 60. Tato metoda je sice principiálně známá již od poloviny 20. století, propracována však byla až Larsenem a kol. Při zahřívání ve vodě se kolagen během určitého teplotního intervalu deformuje. Tato deformace je patrná jako smrštění vláken, které závisí na pevnosti a jakosti kůže a na stupni jejího poškození. Měření teploty smrštění je tedy měření hydrotermální stability kolagenu kůže, měření stability vazeb držících strukturu kolagenu. Pro mikroskopické stanovení teploty smrštění se tupou hranou skalpelu uvolní nejlépe z rubu vzorku několik kolagenních vláken, která se smáčí v destilované vodě na konkávním mikroskopickém sklíčku po dobu nejméně 10 minut. Potom je sklíčko umístěno na vyhřívavý stolek pod mikroskop a zahříváno rychlostí 2°C za minutu. V mikroskopu je po dosažení určité teploty pozorováno smršťování vláken. Teplotou smrštění rozumíme teplotu, při které je smršťovací aktivita pozorována u nejméně dvou vláken souběžně.

Mikroskopická analýza kolagenních vláken

Jedná se o popis vzhledu kolagenních vláken pozorovaných mikroskopem. Metoda byla vypracována v rámci mezinárodního výzkumného projektu IDAP pro testování pergamenu, v upravené podobě lze použít u pro činěné vazební usně.

Během smáčení uvolněných kolagenních vláken destilovanou vodou před vlastním měřením teploty smrštění (viz výše) se hodnotí vzhled vláken při mikroskopickém zvětšení:

- snadnost rozvláknění
- celkový vzhled vzorku při zvětšení 40x (zastoupení dlouhých a krátkých vláken a prachových částic)
- vzhled vláken a částic při zvětšení 200x (poškození jako např. podélné štěpení, třepení, praskliny, ztráta vláknité struktury, podrobněji viz Součková 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

Změny kolagenních materiálů způsobené umělým stárnutím

Změna plošného obsahu

Výše popsaným způsobem umělého stárnutí kolagenních materiálů došlo ke zmenšení plochy všech vzorků (viz *Tabulka 4*). U tříslučinných usní činila tato změna v průměru 7,5 – 10,5 % původní plochy, u bílé vazební usně okolo 6 % a u pergamenu zhruba 2 %.

Tabulka 4 Porovnání průměrné změny rozměrů stárnutých vzorků z levé a pravé strany zvířete.

Materiál	Změna rozměrů – levá strana			Změna rozměrů – pravá strana		
	x	y	s	x	y	s
	%	%	%	%	%	%
TČU I	-5,7	-5,2	-10,7	-5,6	-5,1	-10,5
TČU II	-3,9	-3,8	-7,5	-4,5	-4,1	-8,5
BVU	-3,5	-3,0	-6,4	-3,3	-2,8	-6,1
P	-0,9	-0,8	-1,6	-1,1	-1,2	-2,3

U činěných usní nebyl pozorován rozdíl mezi pravou a levou stranou zvíře v změně rozměrů po umělém stárnutí, u pergamenu činí rozdíl téměř 50 %.

Změna tloušťky

Tloušťka pergamenu se uvedeným typem stárnutí téměř nezměnila. Pouze u 4 vzorků ze 14 bylo zjištěno zvýšení tloušťky o 2,7-3 %.

U činěných usní byla pozorována změna tloušťky, která poměrně značně kolísala (viz *Tabulka 5*). Pouze u tříslučinné usně III, u které byly také pozorovány největší změny plošného obsahu, bylo zjištěno jednoznačné zvýšení tloušťky, a to až o 13,7 %.

Tabulka 5 Změna tloušťky činěných usní po stárnutí

Změna tloušťky	minimální	maximální	průměrná
Materiál	%		
BVU	-2,2	3,3	0,4
TČU I	-3,9	2,7	-0,1
TČU II	-4,8	3,8	-0,1
TČU III	-1,8	13,7	5

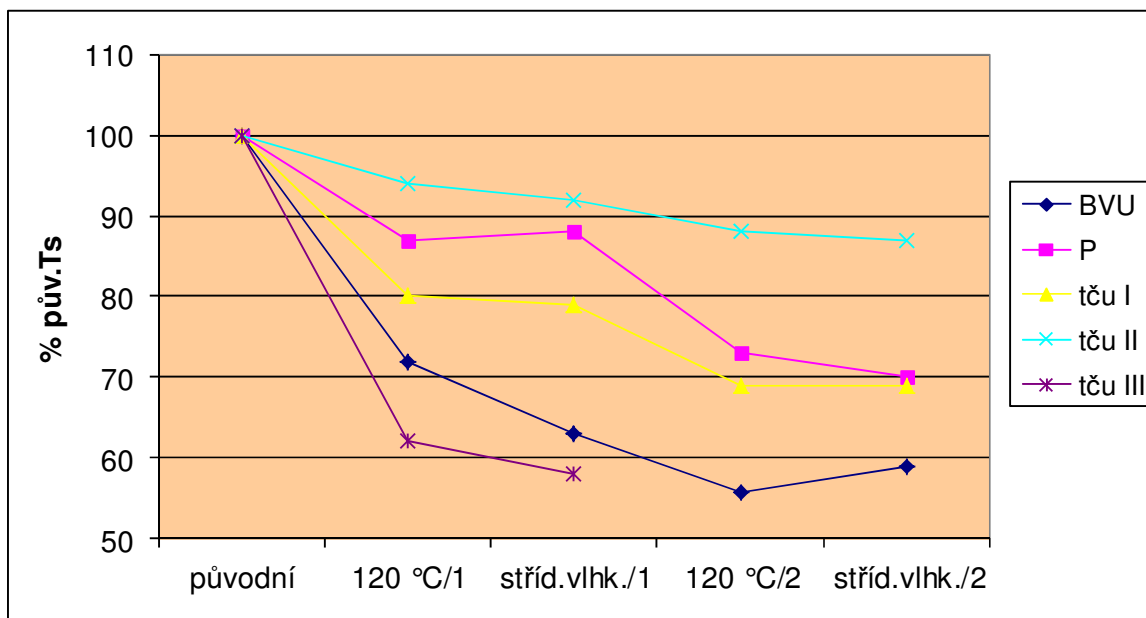
Změna teploty smrštění

U všech stárnutých materiálů došlo k výraznému snížení teploty smrštění (viz Tabulka 6)

Tabulka 6 Změna teploty smrštění během umělého stárnutí

Materiál	Teplota smrštění (°C)				
	Původní	24h 120 °C	Střídání RH	24h 120 °C	Střídání RH
TČU I	71,6	57	56,8	49,3	49,2
TČU II	76,1	71,8	69,9	67	66
TČU III	75,3	46,7	43,5		
BVU	73,2	52,7	46,2	40,8	43,3
P	65	56,6 (90 °C)	57,2	47,4 (90 °C)	45,6

Při aplikovaném způsobu umělého stárnutí byla rozhodujícím činitelem při snižování teploty smrštění oxidace následkem působení vysoké teploty (viz Obrázek 3).



Obrázek 3 Změna teploty smrštění během jednotlivých fází umělého stárnutí

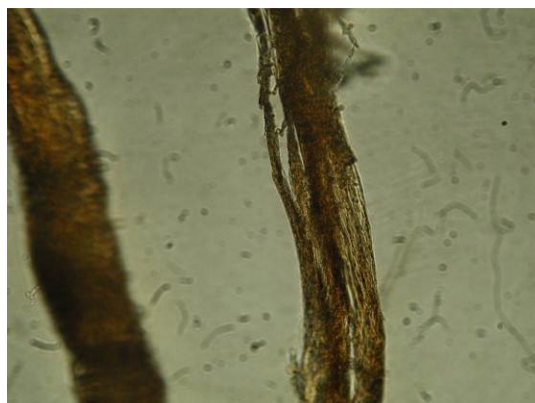
Zajímavé je porovnání chování jednotlivých tříslučiněných usní během umělého stárnutí. V pokusu byly zařazeny tři tříslučiněné usně od tří různých výrobců. Ve všech případech se jedná o teletiny vyčiněné hydrolyzovatelnými tříslavinami: TČU I sumachem , TČU II sumachem či tarou, TČU III kaštanovým extraktem. Počáteční teploty smrštění všech tří usní jsou také přibližně stejné

(viz *Tabulka 11*). Již po prvním tepelném stárnutí byly patrné rozdíly mezi usněmi: teplota smrštění TČU II se snížila o 6 %, zatímco u TČU I snížení činilo 20 % a u TČU III dokonce 38 %. Konečné snížení teploty smrštění po umělém stárnutí bylo u TČU I 31 %, u TČU II 13% a u TČU III 42 % (vzhledem k rychlé degradaci usně bylo uskutečněno v tomto případě pouze poloviční umělé stárnutí). Z pokusu je zřejmé, že typ třísloviny je pouze jeden z řady faktorů (výchozí surovina, celkový proces zpracování kůže na useň atd.), který ovlivňuje hydrotermální stabilitu tříslučiněných usní, ne rozhodující.

Mikroskopická analýza kolagenních vláken



Obrázek 4 TČU I před stárnutím



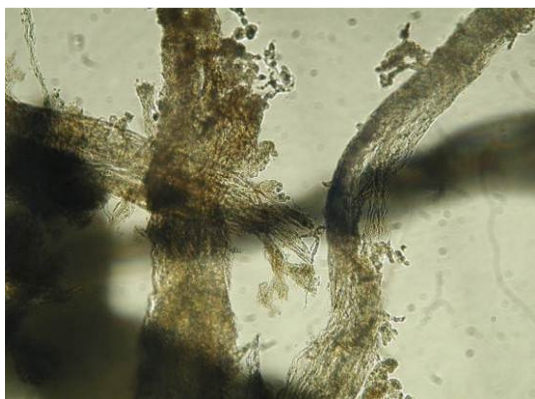
Obrázek 5 TČU I po stárnutí



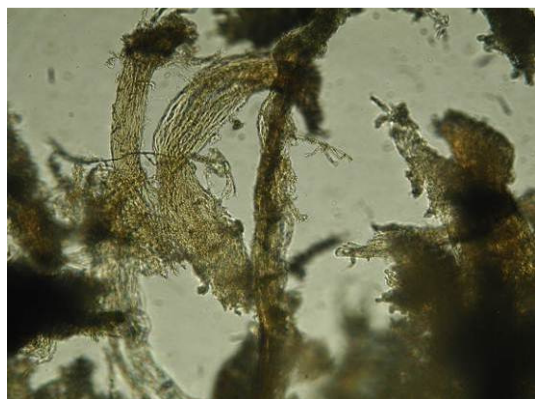
Obrázek 6 TČU II před stárnutím



Obrázek 7 TČU II po stárnutí



Obrázek 8 TČU III před stárnutím



Obrázek 9 TČU III po stárnutí

Z mikroskopických snímků je patrné poškození kolagenových vláken stárnutím, které se zřetelně projevuje jako podélné štěpení vláken (viz *Obrázek 4-9*, zvětšení 200x).

Změny kolagenních materiálů způsobené aplikací konzervačních prostředků

Změna plošného obsahu

Po konzervaci uměle zestárých tříslučiněných usní došlo u většiny vzorků ke smrštění (viz *Tabulka 7*). Významná změna rozměrů byla pozorována pouze po použití Korexu 1809 (L4) – 5,4 %. Jedná se o čistící prostředek, který není určen k samostatnému používání. Po jeho aplikaci je dodavatelem doporučováno návazné ošetření usní Korexem 2009 (L14). I v tomto případě je výsledné zmenšení plochy usní (až 2,9 %) větší než u ostatních testovaných konzervačních přípravků, u kterých byla změna plošného obsahu menší než 1 %.

Po konzervaci uměle zestárlé bílé vazební usně (viz *Tabulka 8*) a pergamenu (viz *Tabulka 9*) nebyla pozorována významná změna plošného obsahu u žádného konzervačního činidla. Všechny případné změny byly nižší než 0,7 %.

Tabulka 7 Změna plošného obsahu tříslučiněných usní po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

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

Tabulka 8 Změna plošného obsahu bílé vazební usně po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Konzervační činidlo	s
L1	Maroquin balsam	-0,4
L2	Maroquin vaselina	0,0
L3	Maroquin balsam a vaselina	-0,4
L4	Korex 1909	0,0
L5	Korex BS 11	-0,6
L6	MI	0,2
L7	ČI	-0,2
L8	Otrokovice pro BVU a P	0,0
L9	Korex 1909 a BS 11	0,4

Tabulka 9 Změna plošného obsahu pergamenu po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Konzervační činidlo	s
L1	Maroquin balsam	-0,2
L2	Maroquin vaselina	0,0
L3	Maroquin balsam a vaselina	0,0
L4	Korex BS 11	0,0
L5	MI	0,0
L6	ČI	-0,2
L7	Otrokovice pro BVU a P	-0,4

Změna tloušťky

Zkouška neprokázala jednoznačný vliv konzervačních činidel na tloušťku tříslučiněných usní. Zjištěné změny tloušťky většinou nepřekročily 1 %, pouze tříslučiněná useň TČU III reaguje na konzervaci citlivěji než ostatní tříslučiněné usně (viz *Tabulka 10*): změna tloušťky je u 9 vzorků větší než 1 %, z toho u 3 vzorků větší než 2 % původní tloušťky.

Tabulka 10 Změna tloušťky tříslučiněných usní po konzervaci (v % původní tloušťky)

Vzorek	Konzervační činidlo	Δd		
		tču I	tču II	tču III
L1	Maroquin balsam	-1,0	1,1	0,0
L2	Maroquin vaselina	0,9	0,9	1,4
L3	Maroquin balsam a vaselina	-1,0	1,0	-1,4
L4	Korex 1809	-1,0	0,9	2,9
L5	Korex 1909	0,0	-1,0	4,8
L6	Korex 2009	-0,9	1,8	-1,6
L7	Korex BT	0,9	-1,0	0,0
L8	Korex TU	0,0	0,0	0,0
L9	MI	-0,9	0,0	0,0
L10	ČI	-0,9	-0,9	-2,6
L11	Britská směs	0,0	-1,0	0,0
L12	Směs VUK	2,7	0,0	-1,2
L13	Rumunská směs	0,0		1,2
L14	Korex 1809 a 2009	0,0		1,2

U bílé vazební usně (viz *Tabulka 11*) i u pergamenu (viz *Tabulka 12*) byla zaznamenána změna tloušťky větší než 2 % po ošetření Korexem BS 11 a změna tloušťky větší než 1 % u ČI. Největší změna tloušťky u pergamenu byla zjištěna po konzervaci Maroquin vaselinou (3,2 %).

Tabulka 11 Změna tloušťky bílých vazebních usní po konzervaci (v % původní tloušťky)

Vzorek	Konzervační činidlo	Δd
L1	Maroquin balsam	0
L2	Maroquin vaselina	0
L3	Maroquin balsam a vaselina	0
L4	Korex 1909	1,2
L5	Korex BS 11	2,6
L6	MI	0,0
L7	ČI	1,2
L8	Otrokovice pro BVU a P	0,0
L9	Korex 1909 a BS 11	0,0

Tabulka 12 Změna tloušťky pergamenů po konzervaci (v % původní tloušťky)

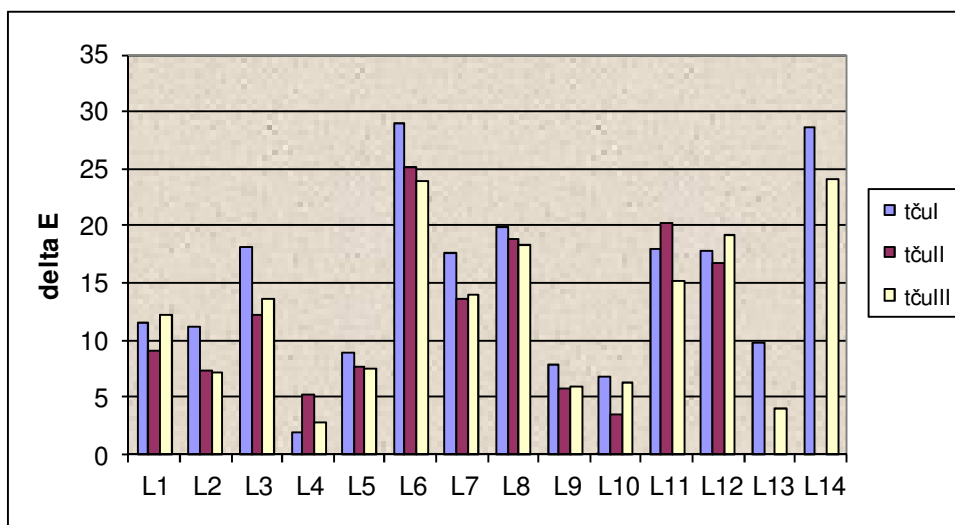
Vzorek	Konzervační činidlo	Δd
L1	Maroquin balsam	0,0
L2	Maroquin vaselina	3,2
L3	Maroquin balsam a vaselina	0,0
L4	Korex BS 11	2,9
L5	MI	0,0
L6	ČI	2,7
L7	Otrokovice pro BVU a P	0,0

Změna barevnosti

U všech nakonzervovaných vzorků došlo ke změně barevnosti ($\Delta E > 1$).

Tříslučinně vazební usně

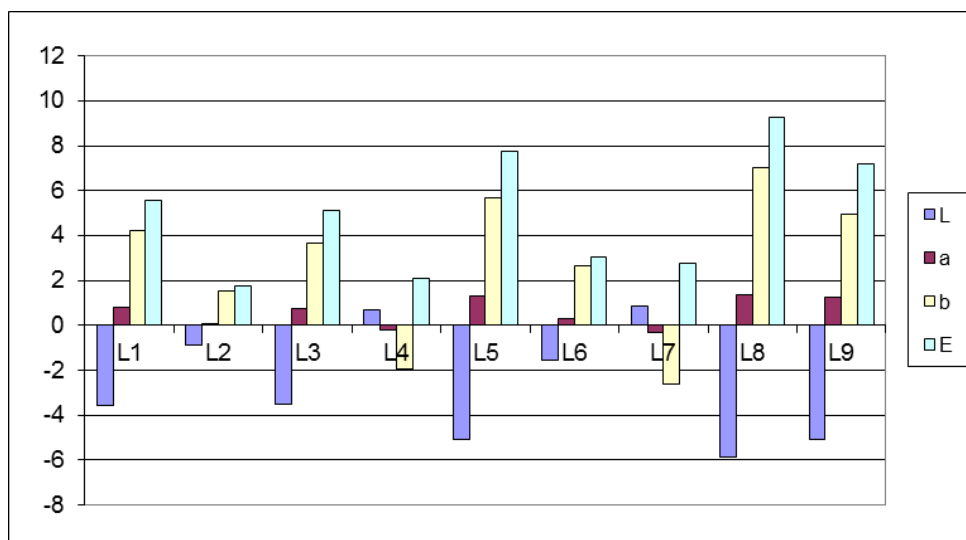
Po nakonzervování došlo k mírné změně barevnosti ($\Delta E < 5$) alespoň u jednoho typu kůže u konzervačních činnidel L4, L9, L 10 a L 13. Naopak nejvyšší změnu barevnosti (ΔE okolo 25) způsobila konzervační činnidla L 6 a L 14 (viz Obrázek 10).



Obrázek 10 Změna celkové barevnosti tříslučinných vazebních usní po konzervaci

Bílá vazební useň

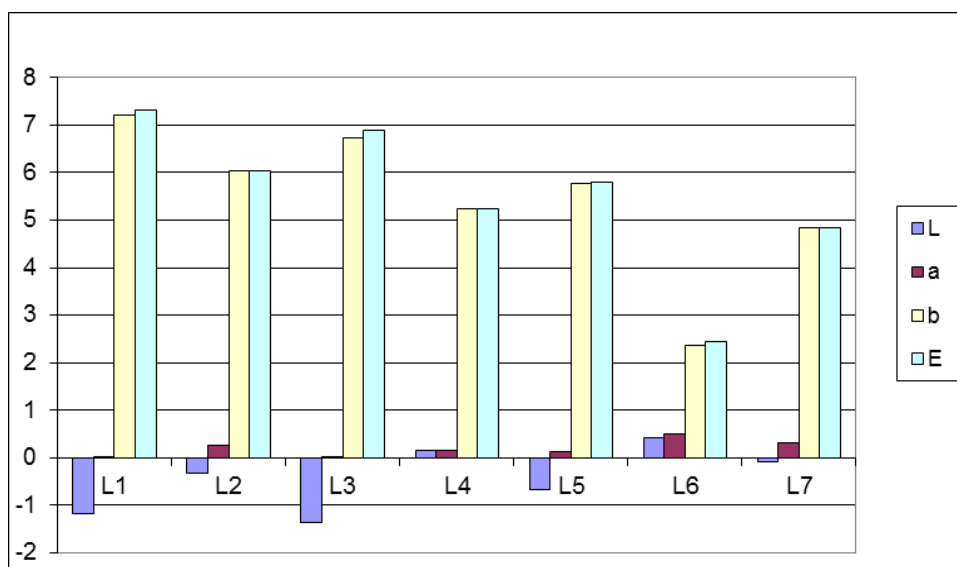
Po nakonzervování došlo k mírné změně barevnosti ($\Delta E < 5$) u konzervačních činidel Maroquin vaseline, Korex 1909, MI, ČI, případně u Maroquine balsam ($\Delta E = 5,5$) a kombinace Maroquine balsam a vaseline ($\Delta E = 5,13$). Vyšší změnu barevnosti způsobilo nakonzervování usně Korexem BS 11 ($\Delta E = 7,74$), Korexem 1909 v kombinaci s Korexem BS 11 ($\Delta E = 7,21$) a činidlem z Otrokovic ($\Delta E = 9,26$). Barevná změna je z největší části způsobena ztmavnutím a zežloutnutím usně (viz Obrázek 11).



Obrázek 11 Změna barevnosti bílé vazební usně po konzervaci

Pergamen

Mírná změna zbarvení ($\Delta E < 5$) byla způsobena konzervací pergamenu činidlem ČI a činidlem z Otrokovic, ostatní konzervační přípravky způsobily výraznější změnu zbarvení (až $\Delta E = 7,31$ u Maroquin balsamu). Barevná změna je způsobena skoro ze 100 % zežloutnutím (viz Obrázek 12).



Obrázek 12 Změna barevnosti pergamenu po konzervaci

Změna teploty smrštění

Třísločiněné vazební usně

Bezprostředně po nakonzervování třísločiněných usní byla zjištěna velmi nerovnoměrná změna teploty smrštění, a to převážně její snížení. I zde se projevila individualita jednotlivých kůží, kdy u třísločiněné usně II bylo pozorováno nejvyšší snížení teploty smrštění, kdežto u třísločiněné usně III zůstala teplota smrštění po konzervování prakticky nezměněná (viz *Tabulka 13*).

Tabulka 13 Změna teploty smrštění třísločiněných usní po konzervaci

Vzorek	Činidlo	ΔT_s		
		°C		
		tču I	tču II	tču III
L1	Maroquin balsam	-2,4	-1,5	1,2
L2	Maroquin vaselina	-2,5	-3,8	1,6
L3	Maroquin balsam a vaselina	-2,5	-7,7	1,8
L4	Korex 1809	-3,6	-8,6	-1,1
L5	Korex 1909	3,6	-2,9	0,3
L6	Korex 2009	4,4	-7,6	-2,9
L7	Korex BT	0	-8,4	4,2
L8	Korex TU	4,8	-4,6	0,7
L9	MI	2	-7	0,7
L10	ČI	4,3	-6,4	0,7
L11	Britská směs	3	-0,7	3,6
L12	Směs VUK	4,1	-5,7	-0,2
L13	Rumunská směs	0,9		-0,6
L14	Korex 1809 a 2009	-0,9		-0,2

Bílá vazební useň

Bezprostředně po nakonzervování bílé vazební usně bylo zjištěno mírné zvýšení teploty smrštění, pouze u konzervačních prostředků Maroquin balsam a směs Otrokovice pro BVU bylo naměřeno větší zvýšení o 4,3 °C resp. 7,2 °C (viz *Tabulka 14*).

Tabulka 14 Změna teploty smrštění bílé vazební usně po konzervaci

Vzorek	Činidlo	ΔT_s
		°C
L1	Maroquin balsam	4,3
L2	Maroquin vaselina	0,9
L3	Maroquin balsam a vaselina	2,5
L4	Korex 1909	2,6
L5	Korex BS 11	2,3
L6	MI	0,8
L7	ČI	1,3
L8	Otrokovice pro BVU a P	7,2
L9	Korex 1909 a BS 11	2,4

Pergamen

U nakonzervovaných pergamenů bylo bezprostředně po ošetření zjištěno mírné zvýšení teploty smrštění, pouze u vzorku ošetřeného Maroquin balsamem bylo zaznamenáno mírné snížení (viz *Tabulka 15*).

Tabulka 15 Změna teploty smrštění pergamenu po konzervaci

Vzorek	Činidlo	ΔT_s
		°C
L1	Maroquin balsam	-3,8
L2	Maroquin vaselina	1,4
L3	Maroquin balsam a vaselina	1,6
L4	Korex BS 11	3,9
L5	MI	3,7
L6	ČI	3
L7	Otrokovice pro BVU a P	3

Mikroskopická analýza kolagenních vláken

Vzhled kolagenních vláken nebyl konzervací ovlivněn.

Přirozené stárnutí nakonzervovaných vzorků

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 nakonzervovaných vzorků

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 změřena změna barevnosti a teplota smrštění.

Výsledky a diskuse

Vyhodnocení konzervace přirozeně zestárlých kolagenních materiálů

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

Výsledky jsou uvedeny v *Tabulkách 16-18*.

Tabulka 16 Změna plošného obsahu pergamenů po 1 měsíci po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	
L1	Maroquin balsam	0.21
L2	Maroquin vazelina	-0.42
L3	Maroquin balsam a vazelina	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

Tabulka 17 Změna plošného obsahu bílých vazebních usní po 1 měsíci po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	
L1	Maroquin balsam	-0.22
L2	Maroquin vazelina	-0.22
L3	Maroquin balsam a vazelina	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

Tabulka 18 Změna plošného obsahu tříslučiněných 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

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 plošného obsahu nakonzervovaných vzorků jsou srovnatelné se změnami, které byly zjištěné u nenakonzervovaných vzorků.

Změna tloušťky

Změna tloušťky nakonzervovaných materiálů je znázorněna v *Tabulkách 19-21*.

Tabulka 19 Změna tloušťky pergamentu po 4 měsíci po konzervaci (v % původní tloušťky)

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

Tabulka 20 Změna tloušťky bílé vazební usně po 4 měsících 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

U pergamentu (viz *Tabulka 19*) došlo ke zvýšení tloušťky u kombinace Maroquin vaseliny a balsamu. Stejně tak u bílé vazební usně (viz *Tabulka 20*) 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.

Nekonzervované kontrolní vzorky všech tří typů testovaných tříslučiněných usní zvětšily svoji tloušťku, tču I dokonce o 9,5 %, což je druhý největší nárůst tloušťky konzervovaných tříslučiněných usní. Nejvíce se zvýšila tloušťka tču 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.

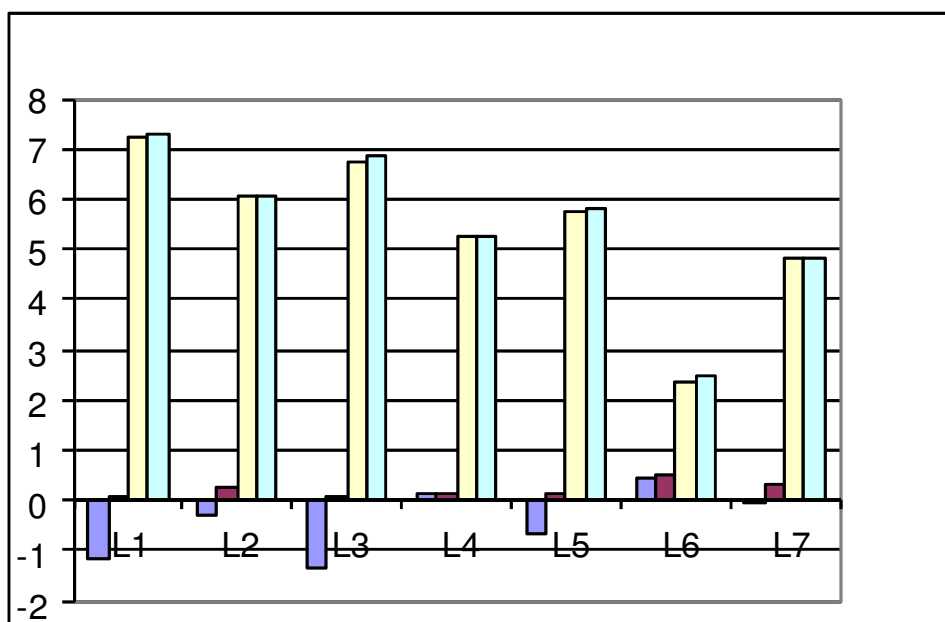
Tabulka 21 Změna tloušťky tříslučiněných vazebních usní po 4 měsících po konzervaci (v % původní tloušťky)

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	neměřen	-0,9
L14	Korex 1809 a 2009	3,5	neměřen	-1,7
P	nekonzervováno	9,5	1,7	1,7

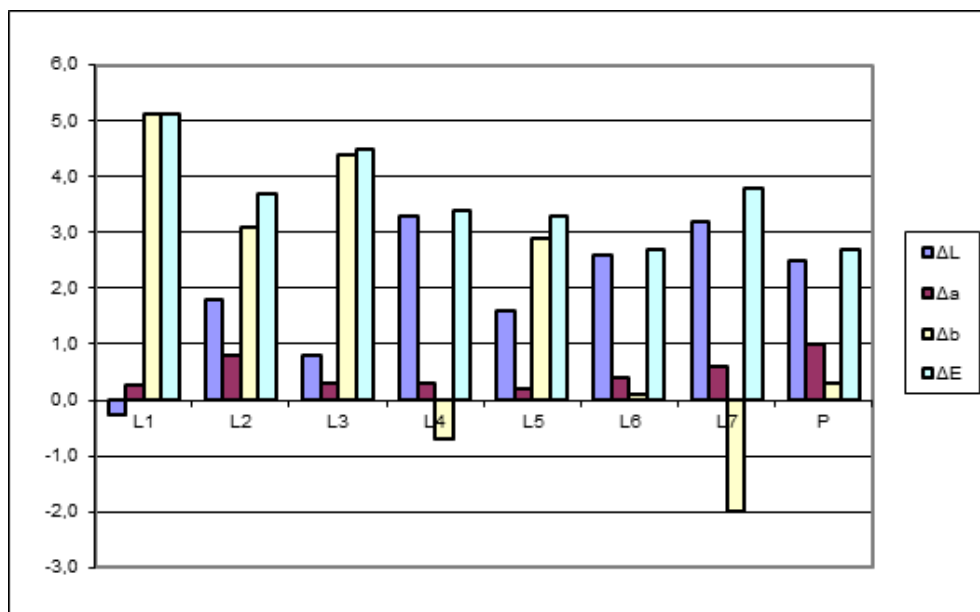
Měření změny barevnosti materiálu

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

Pergamen (viz Obrázek 13 a 14)



Obrázek 13 Změna barevnosti pergamenu po stárnutí po konzervaci (přirozené stárnutí)

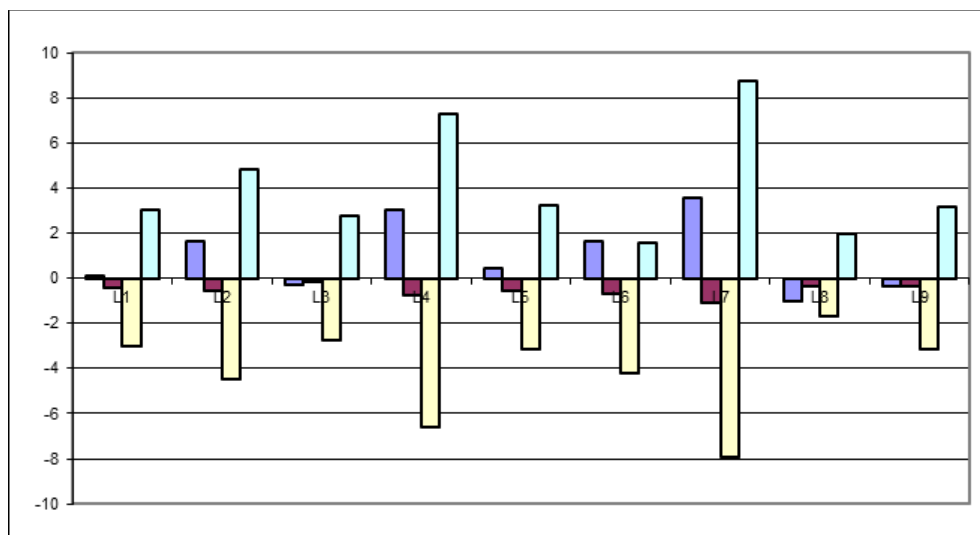


Obrázek 14 Změna barevnosti pergamentu po stárnutí po konzervaci (stárnutí 40 °C)

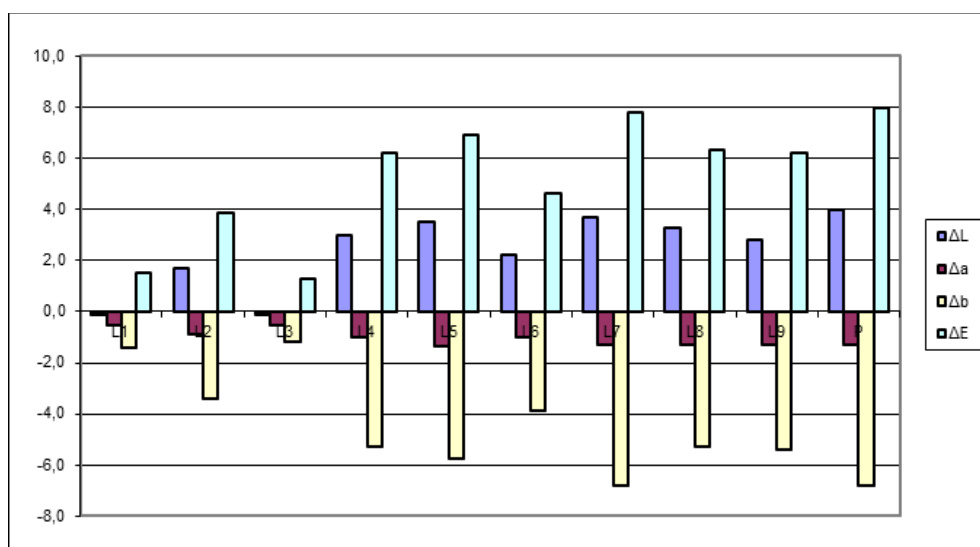
Mírná změna zbarvení ($\Delta E < 5$) byla způsobena konzervačními činidly ČI a činidlem z Otrokovic, ostatní konzervační přípravky způsobily výraznější změnu zbarvení (až $\Delta E = 7,31$ u Maroquin balsamu). Barevná změna byla způsobena skoro ze 100 % zežloutnutím. Po stárnutí teplem 40 °C se celková 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 (viz Obrázky 15 a 16)

Po přirozeném stárnutí po konzervaci bílých vazebních usní došlo k největší změně barevnosti (ΔE větší než 6) u konzervačních činidel Korex 1909 a Otrokovice (viz *Obrázek 15*). Po stárnutí teplem 40 °C (viz *Obrázek 16*) byla nejnižší změna barevnosti zjištěna u Maroquin balsamu a jeho kombinaci s vazelínou. Změna barevnosti ostatních nakonzervovaných vzorků se pohybuje v rozmezí $\Delta E = 4$ až 8, nepřesahuje však změnu barevnosti nenakonzervovaného vzorku (P).



Obrázek 15 Změna barevnosti bílé vazební usně po přirozeném stárnutí po konzervaci

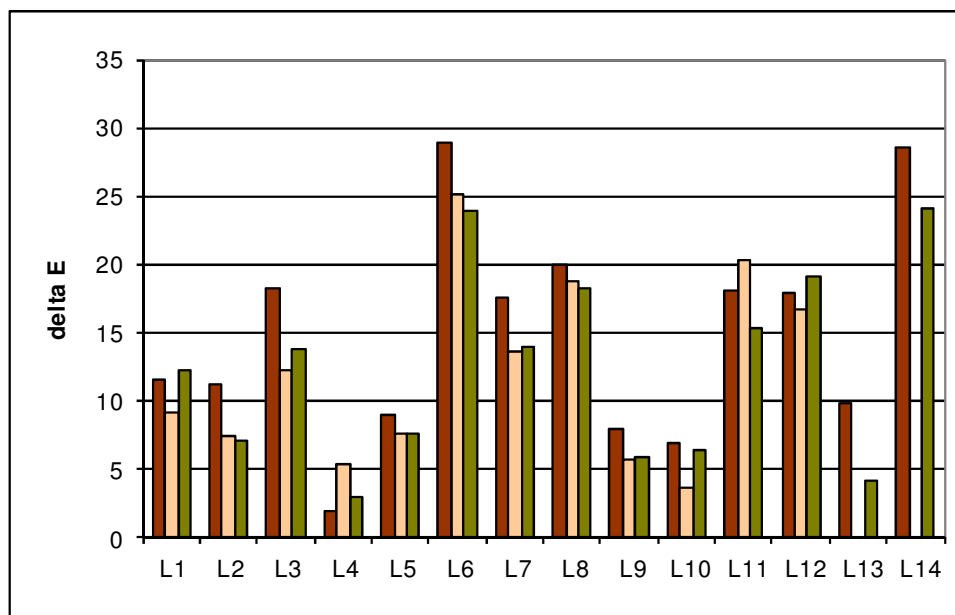


Obrázek 16 Změna barevnosti bílé vazební usně po stárnutí 40 °C po konzervaci

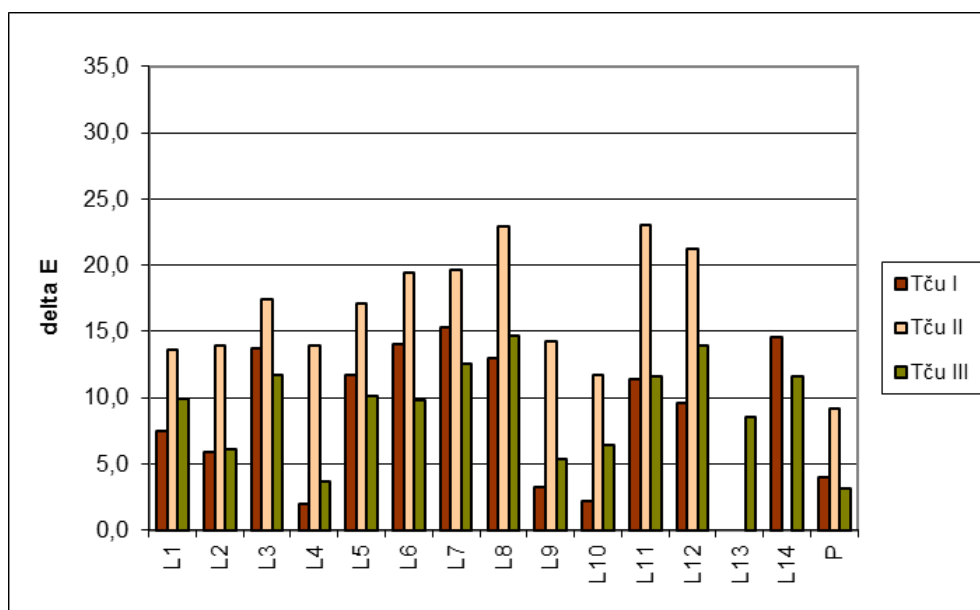
Tříslučinněné vazební usně

Při sledování změn barevnosti tříslučinných 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 tříslučinných usní z hlediska změny barvy sledována pouze tčů II, která není dobarvená a jejíž zbarvení je ovlivněno pouze užitými tříslouvinami. U této kůže byla po přirozeném stárnutí po konzervaci (viz *Obrázek 17*) 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 prokázaly 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.



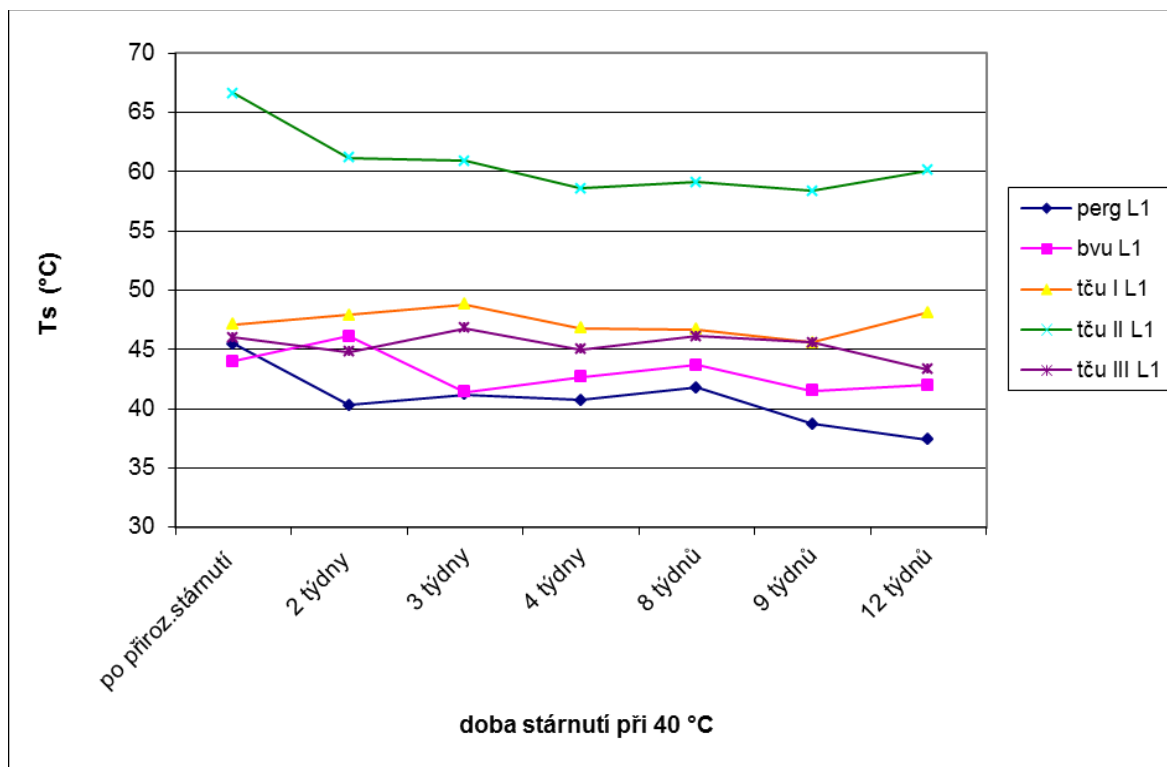
Obrázek 17 Změna barevnosti tříslučinných vazebních usní po přirozeném stárnutí po konzervaci



Obrázek 18 Změna barevnosti tříslučinných vazebních usní po stárnutí 40 °C po konzervaci

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

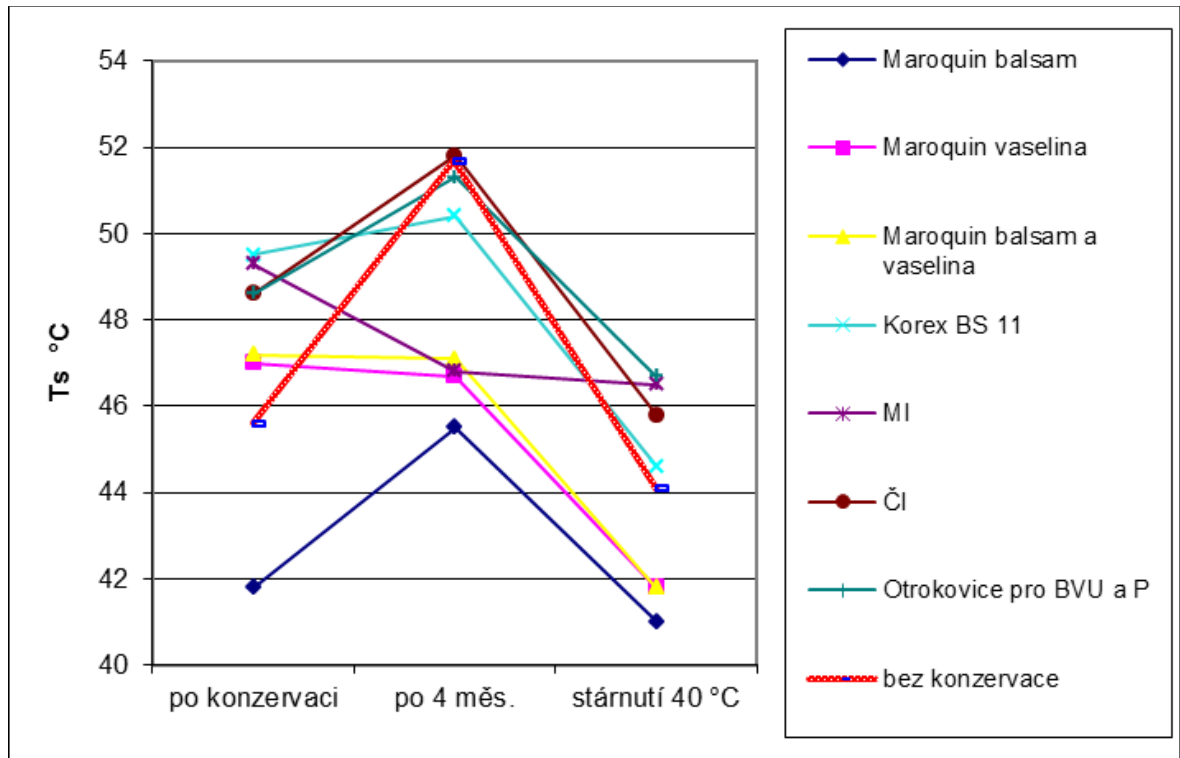
Teplota smrštění u nakonzervovaných vzorků byla změřena po konzervaci, po 4 měsících stárnutí v laboratorních podmínkách („přirozené stárnutí“) a po stárnutí při 40 °C. Během působení 40 °C byla u zástupců jednotlivých materiálů sledována hodnota teploty smrštění a podle toho byla i zvolena délka tepelného stárnutí (viz Obrázek 19).



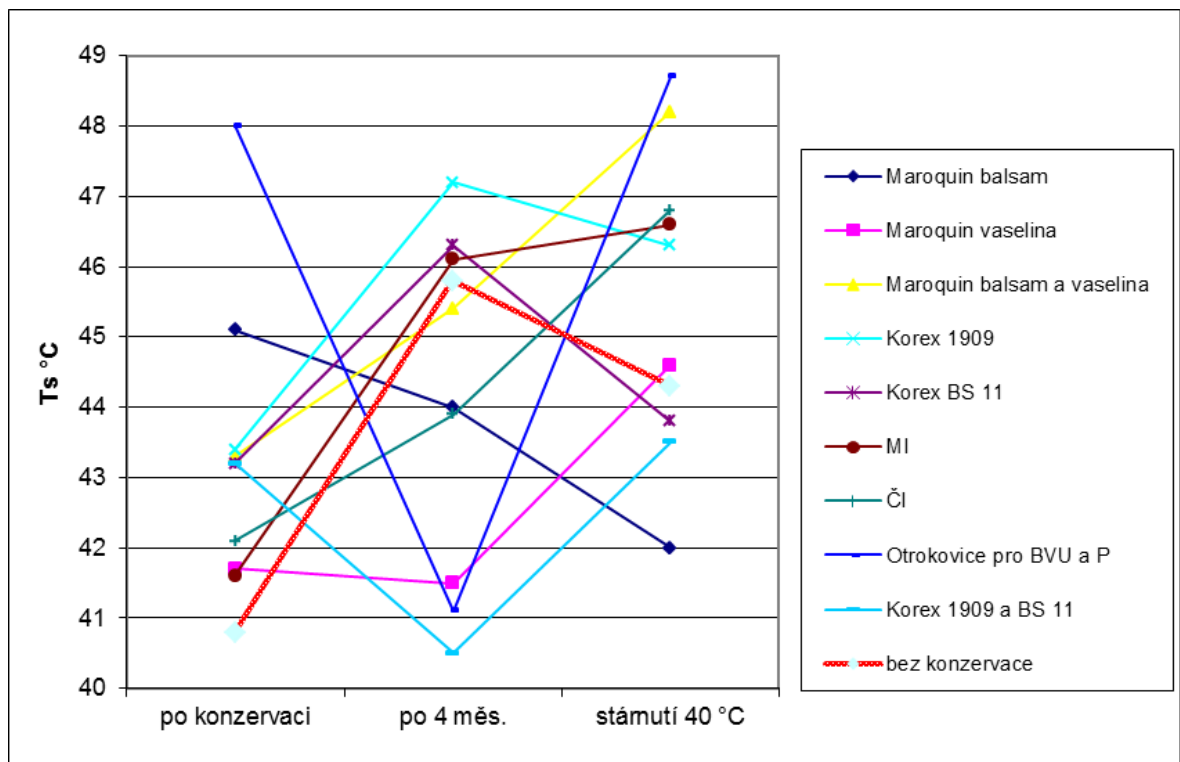
Obrázek 19 Změna teploty smrštění kolagenních materiálů během stárnutí 40 °C

Uvedeným typem stárnutí byl nejvíce ovlivněn pergamen, u kterého došlo ke snížení teploty smrštění o 8 °C, při tom 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 Obrázku 20 – 24 jsou zobrazeny hodnoty teplot smrštění jednotlivých nakonzervovaných vzorků po obou typech stárnutí. Ve všech těchto grafech jsou neošetřené vzorky označeny silnou červenou linkou. Z Obrázku 20 vyplývá, že teplota 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.



Obrázek 20 Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků vazebního pergamene



Obrázek 21 Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků bílé vazební usně

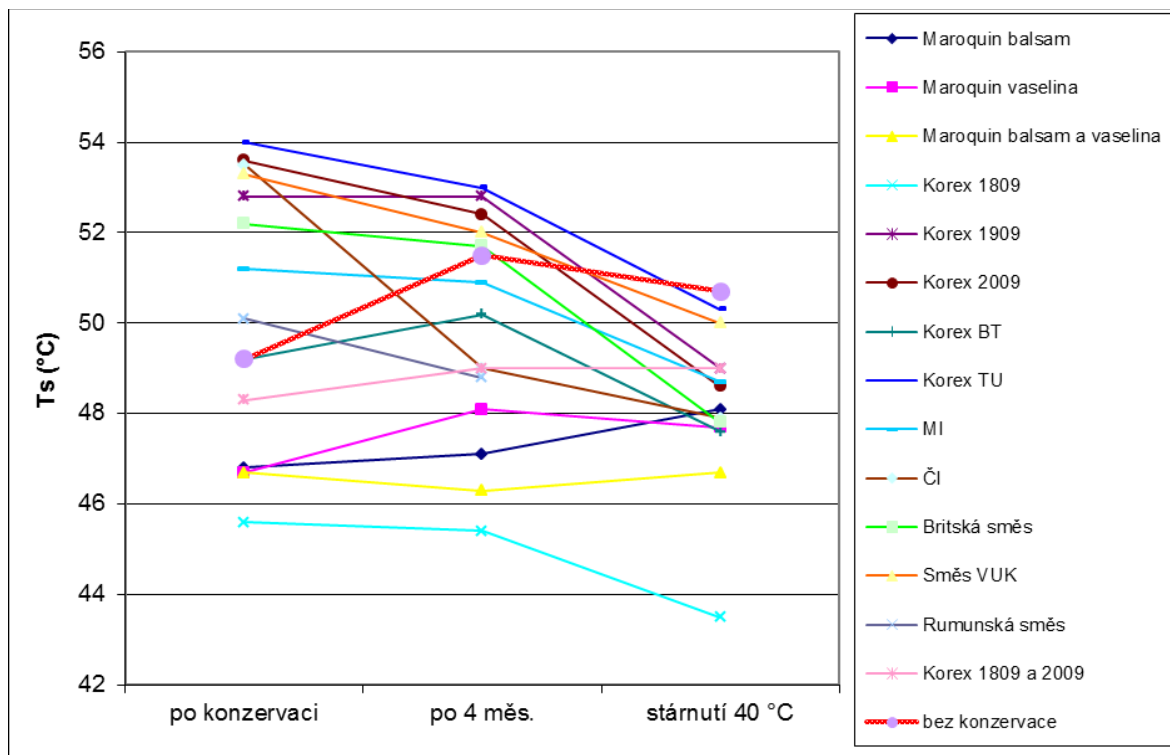
U bílé vazební usně (viz Obrázek 21) bylo zaznamenáno snížení teploty smrštění oproti nenakonzervovanému vzorku pouze u Maroquin balsamu (změna teploty smrštění o 1 °C se

při hodnocení nebere v úvahu – jedná se o nepřesnost metody). Zvýšení teploty smrštění bylo zjištěno u směsi Otrokovice, kombinaci Maroquin balsamu a vazeliny, MI, ČI a a Korexu 1909.

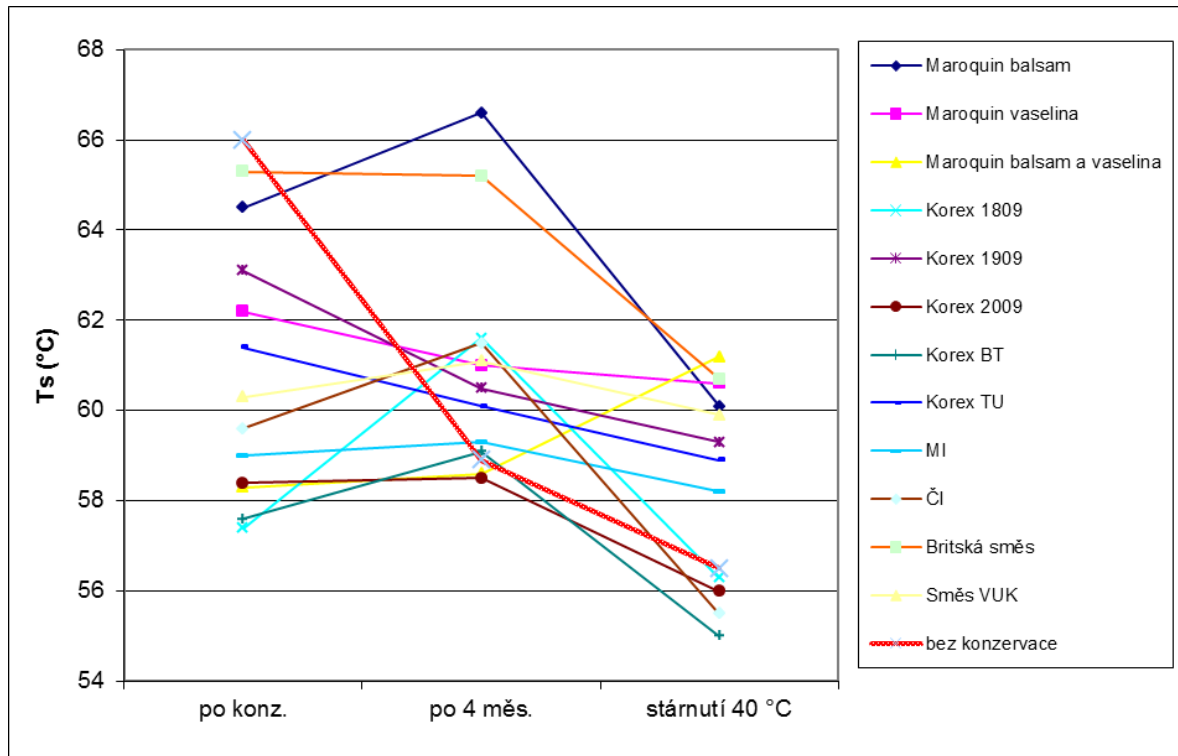
U tčů I (viz *Obrázek 22*) byl u všech nakonzervovaných vzorků zaznamenán alespoň mírný pokles teploty smrštění oproti nenakonzervovanému vzorku, kromě Korexu TU a směsi VUK. Nejvyšší pokles teploty smrštění nakonzervovaných vzorků po obou stárnutích byl zjištěn u ČI, Korexu 2009.1909, Korexu TU a u Britské směsi.

Opačný případ byl zaznamenán u tčů II (viz *Obrázek 23*), 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.

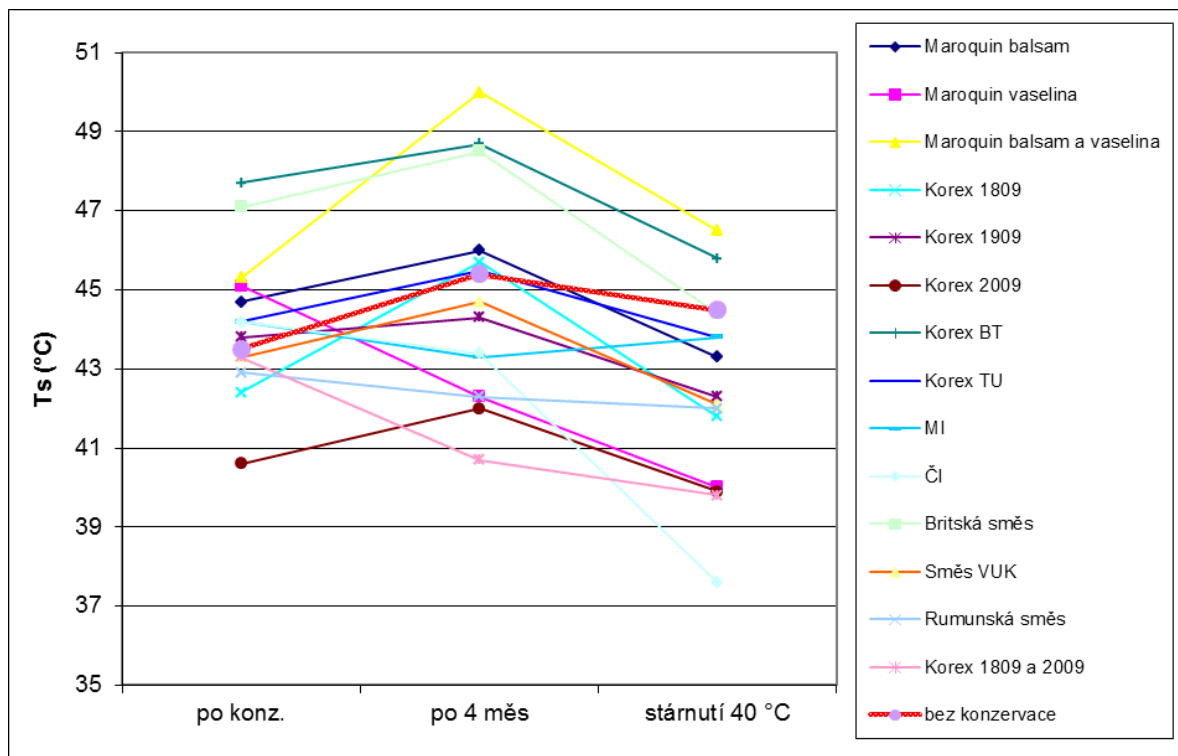
V případě tčů III (viz *Obrázek 24*) opět došlo u většiny nakonzervovaných vzorků k poklesu konečné teploty smrštění po stárnutí v porovnání s nekonzervovaným vzorkem. Nejvyšší pokles teploty smrštění po stárnutí byl zjištěn u ČI, maroquin vazeliny, Korexu 1809 v kombinaci s 2009 a u Britské směsi.



Obrázek 22 Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků tříslučiněné vazební usně I



Obrázek 23 Teploty smrštění nakonzervovaných vzorků tříslučiněné vazební usně II



Obrázek 24 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 P 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 (viz Obrázek 25-26).

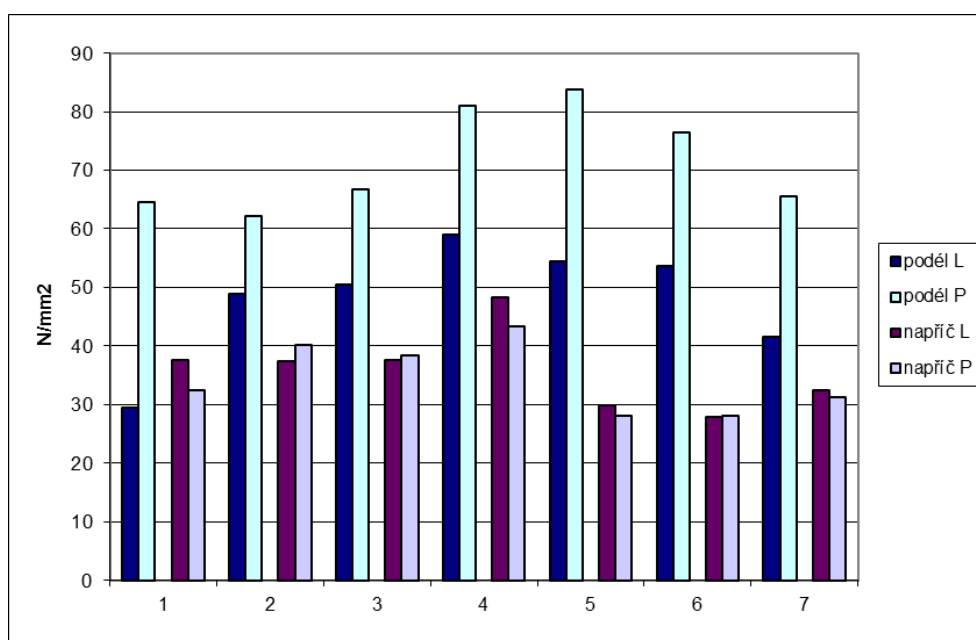
U bílé vazební usně ovlivnila konzervace mechanicko-fyzikální vlastnosti pouze v několika případech (viz Obrázek 27-28). Výraznou změnou bylo pouze zvýšení tažnosti napříč u kombinace Korexu 1909 a BS 11 a snížení tažnosti napříč u MI.

U tříšlouchiných vazebních usní (viz Obrázek 29-34) zvýšila konzervace tažnost usní (převážně ve směru podél) a v některých případech i pevnost v tahu.

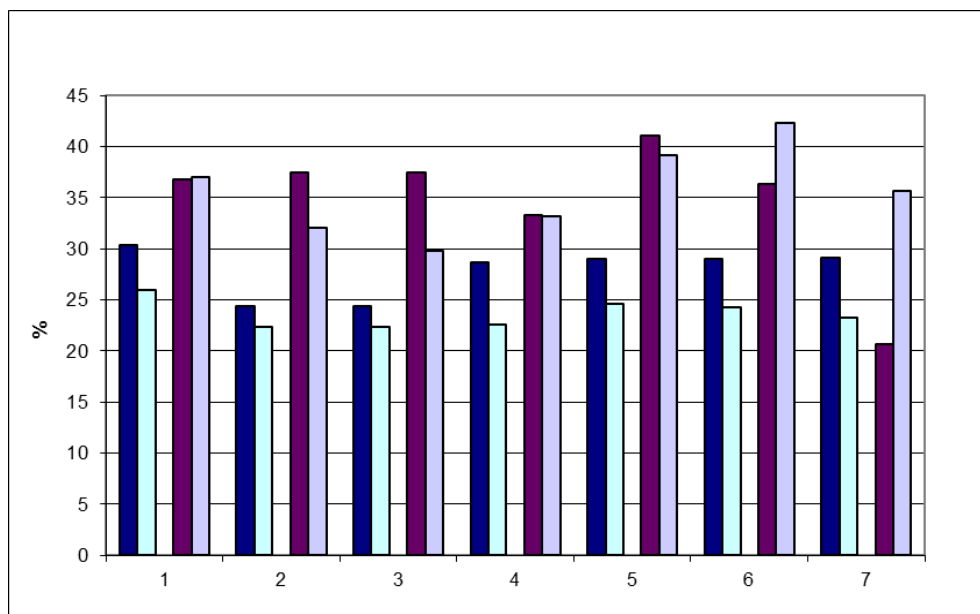
Tažnost i pevnost v tahu zvyšují Maroquin vaseline, Maroquine balsam a jejich kombinace, Korex 1809, směs VUK a rumunská směs.

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

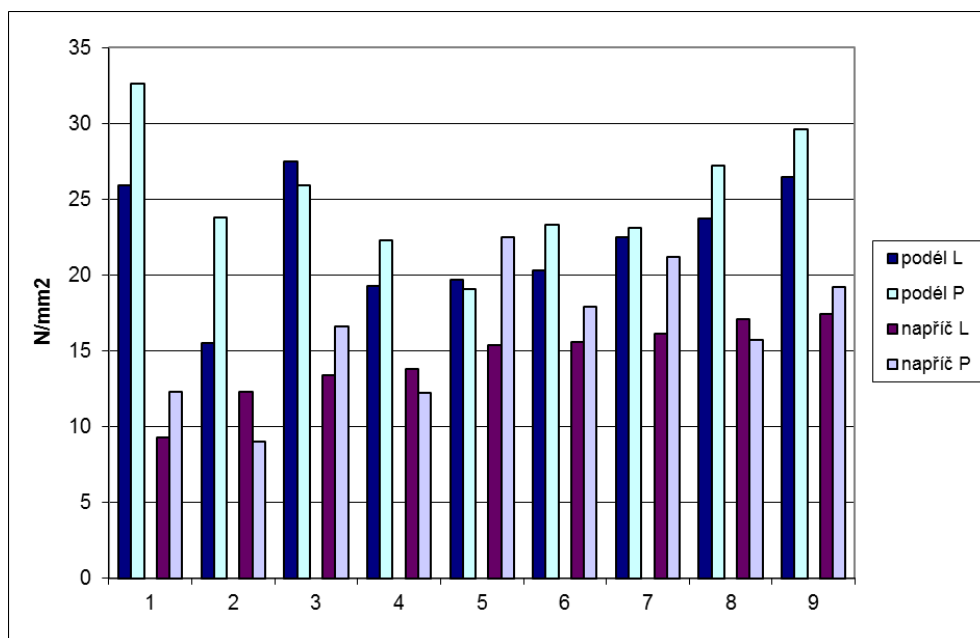
Pouze pevnost v tahu (což se promítá do zvýšení tuhosti) zvyšují Korex 2009 a Korex TU.



Obrázek 25 Pevnost v tahu pergamene po konzervaci

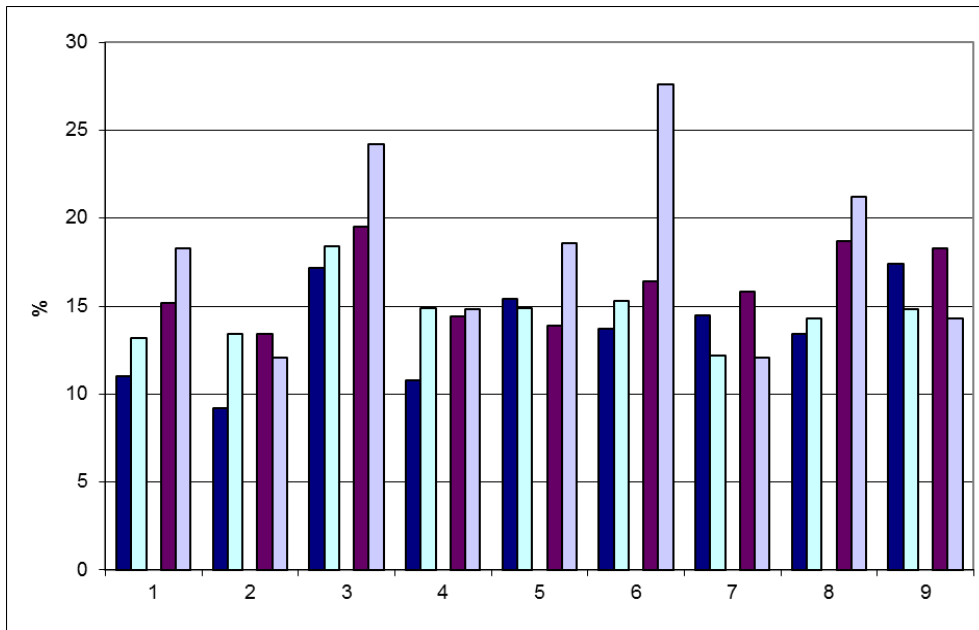


Obrázek 26 Tažnost pergamene po konzervaci

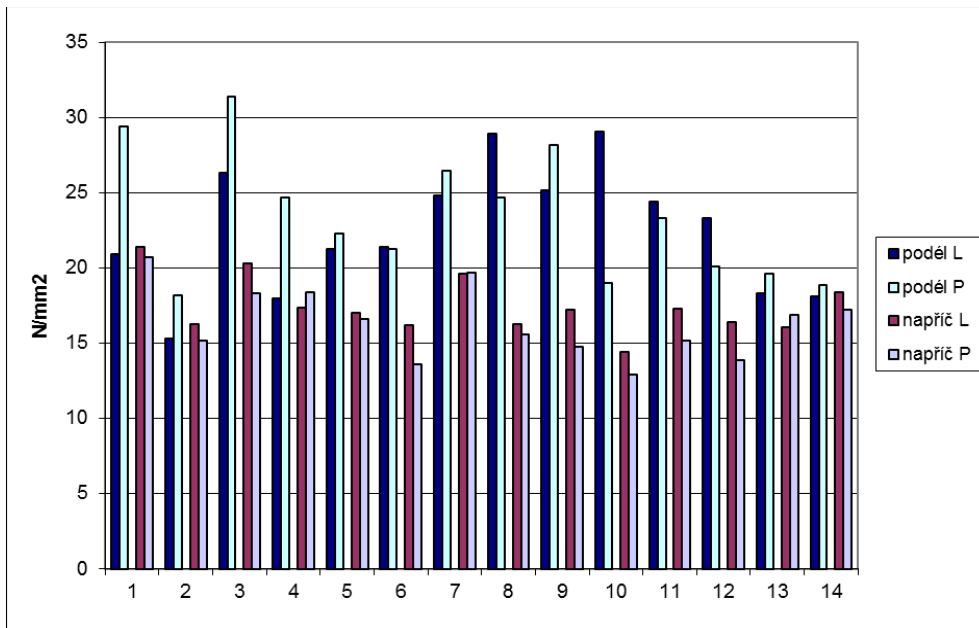


Obrázek 27 Pevnost v tahu bílé vazební usně po konzervaci

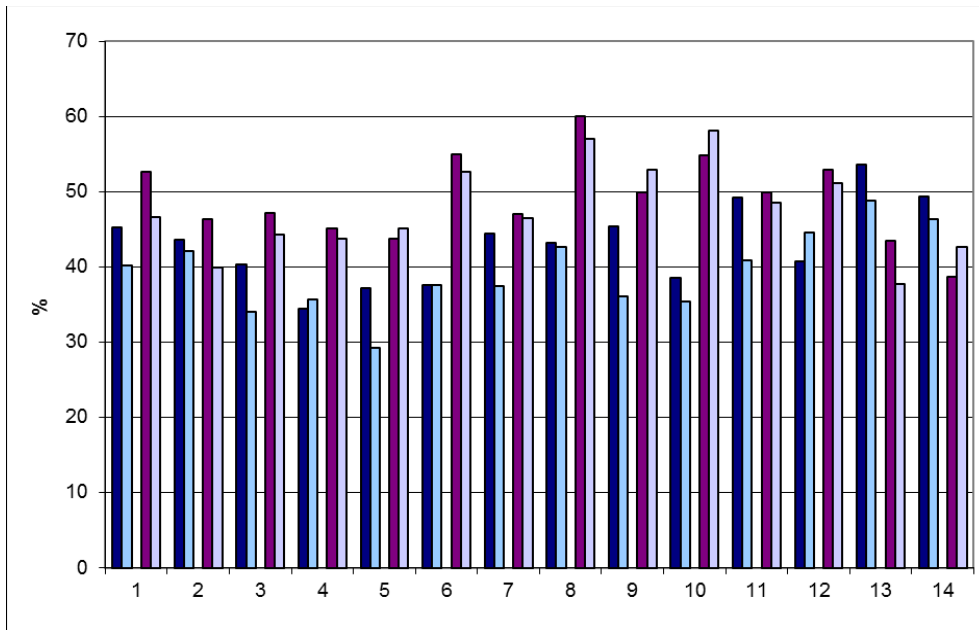
Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály



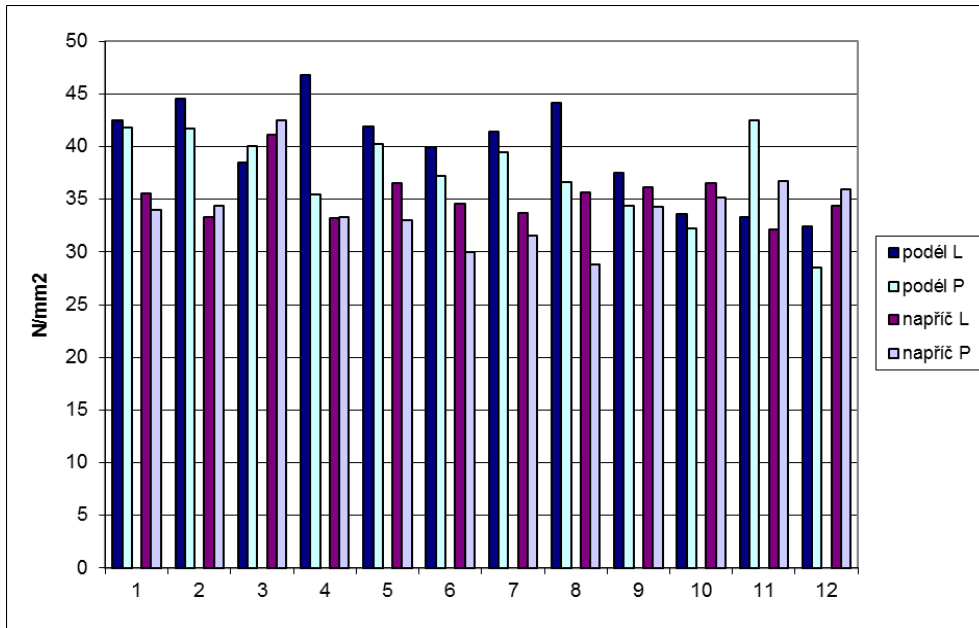
Obrázek 28 Tažnost bílé vazební usně po konzervaci



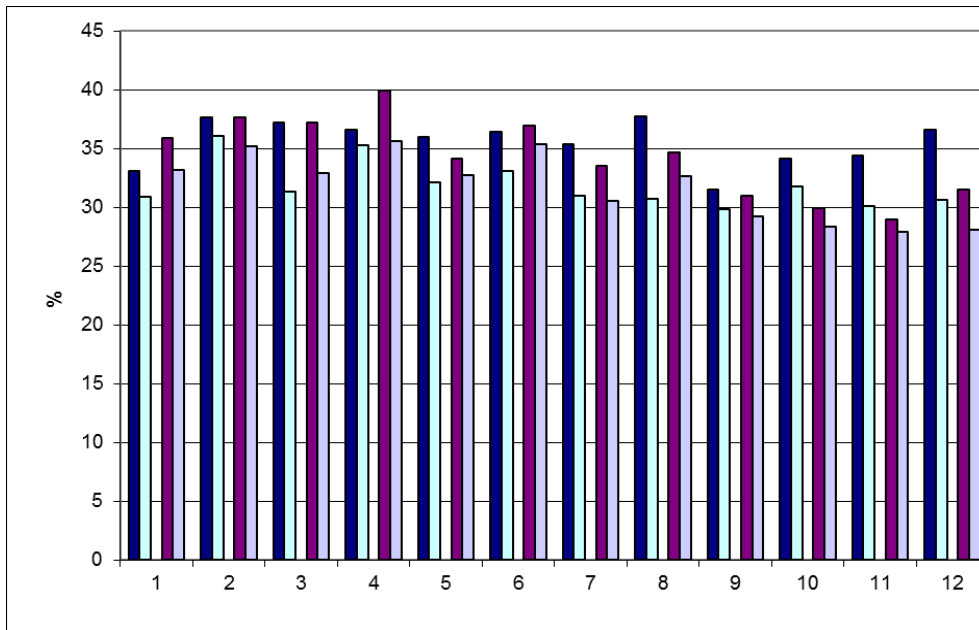
Obrázek 29 Pevnost v tahu tču I po konzervaci



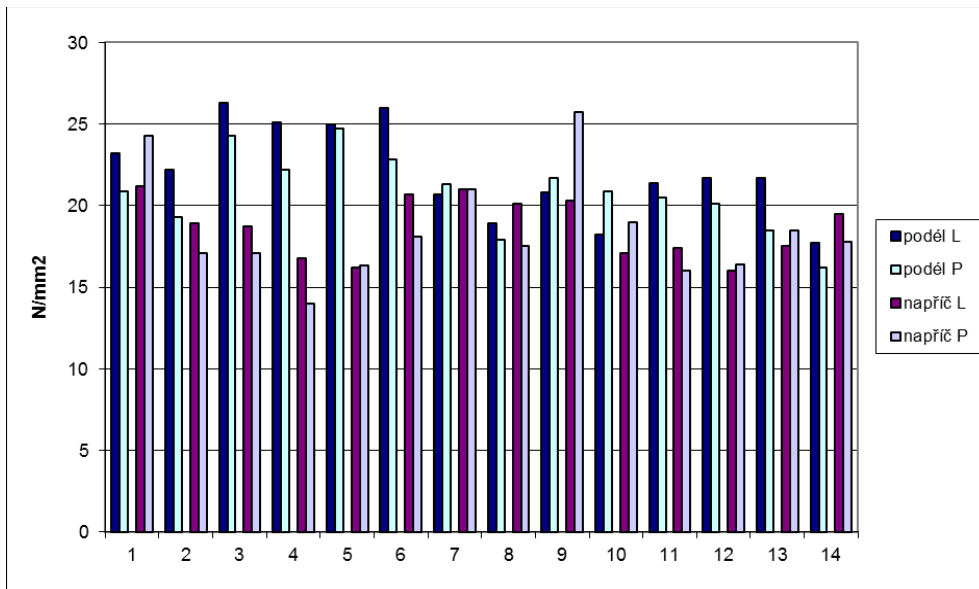
Obrázek 30 Tažnost tčů I po konzervaci



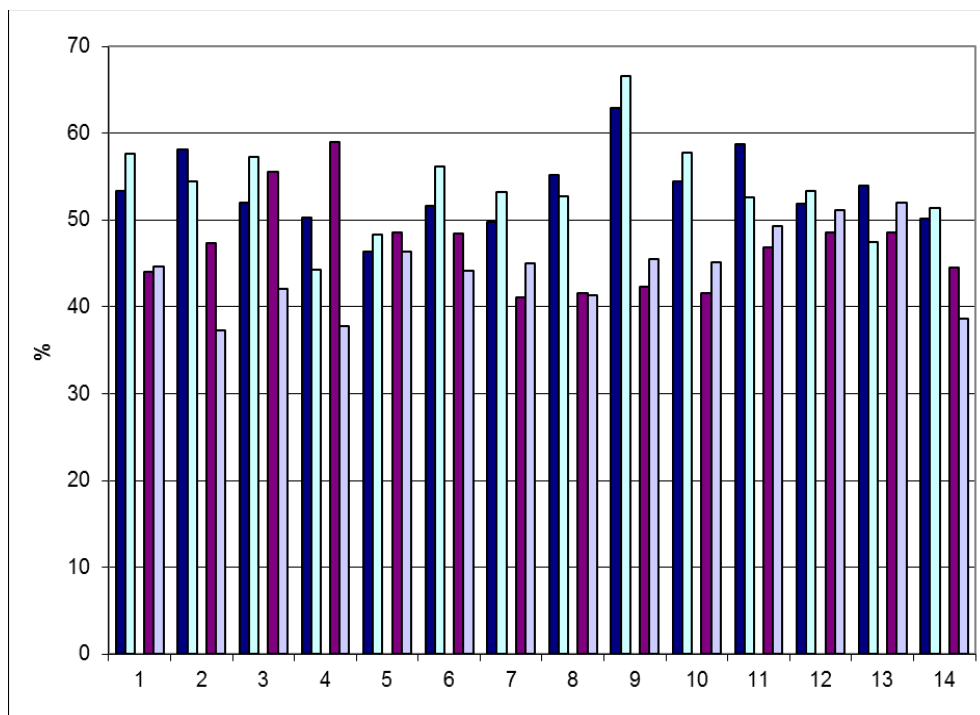
Obrázek 31 Pevnost v tahu tčů II po konzervaci



Obrázek 32 Tažnost tčů II po konzervaci



Obrázek 33 Pevnost v tahu tčů III po konzervaci



Obrázek 34 Tažnost tčů 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, kromě jiného i na pevnost a tažnost. Tuk je rozložen v usni nerovnoměrně, a to jak v jednotlivých vrstvách, tak v ploše. To potvrzují i námi zjištěné hodnoty, kdy 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 (viz *Tabulka 22-24*). V tabulkách jsou dále uvedena množství konzervačních činnidel, která byla vpravena do konzervovaných materiálů během ošetření (v % původní hmotnosti vzorku).

Tabulka 22 Množství tuku v nakonzervovaných vzorcích pergamenu

Vzorek	Konzervační činnidlo	% tuku	% konz.činnidla
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	

Množství tuku v pergamenu i množství konzervačních činnidel, 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.

Tabulka 23 Množství tuku v nakonzervovaných vzorcích bílé vazební usně

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	

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

Tabulka 24 Množství tuku v nakonzervovaných vzorcích tříslučiněných vazebních usní

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			

Vyhodnocení 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 tříslučinných vazebních usní

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

Po konzervaci Korexem 2009 bylo zjištěno zvýšení tloušťky tču, 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 tču I.

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

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

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

Konzervace historických kolagenních materiálů

Použité materiály

- PH – vazební pergamen, kozina (Obrázek 35)
- BVUH – bílá vazební useň se slepotiskem, kozina, potrhaná a odřená (Obrázek 36)
- TČU A– tříšločiněná vazební useň, asi polovina 18. století, kozina, barvená (Obrázek 37)
- TČU B – tříšločiněná vazební useň na lepenkové desce, kozina stříkaná (Obrázek 38)
- TČU C– tříšločiněná vazební useň na lepenkové desce, teletina (Obrázek 39)



Obrázek 35 Pergamen PH před konzervací



Obrázek 36 Bílá vazební useň BVUH před konzervací



Obrázek 37 Třísločiněná vazební useň TČU A



Obrázek 38 Třísločiněná vazební useň TČU B



Obrázek 39 Třísločiněná vazební useň TČU C

Postup konzervace

Stejný jako u uměle zestárých kolagenních materiálů.

Sledované vlastnosti

Stejně jako u uměle zestárých materiálů.

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

Výsledky a diskuse

Změna plošného obsahu

Tabulka 25 Změna plošného obsahu historického pergamenu po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-0.2
2	Maroquin vaselina	-1.1
3	Maroquin balsam a vaselina	-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

U historického pergamenu (viz *Tabulka 25*) 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 (viz *Tabulka 26*) byla větší změna plochy zjištěna u vzorku konzervovaného Maroquin balsamem, vaselinou a Korexem 1909 s BS 11. Obecně bylo u bílé vazební usně zjištěno největší zmenšení plochy vzorků.

Tabulka 26 Změna plošného obsahu historické bílé vazební usně po konzervaci (v % původního plošného obsahu)

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-2.4
2	Maroquin vaselina	-2.2
3	Maroquin balsam a vaselina	-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

Tabulka 27 Změna plošného obsahu historické tříslučiněných vazebních 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

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 28-30*.

U pergamenů 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.

Tabulka 28 Změna tloušťky pergamenu po konzervaci (v % původní tloušťky)

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

Tabulka 29 Změna tloušťky bílé vazební usně po konzervaci (v % původní tloušťky)

Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-8.3
2	Maroquin vazelina	14.3
3	Maroquin balsam a vazelina	-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

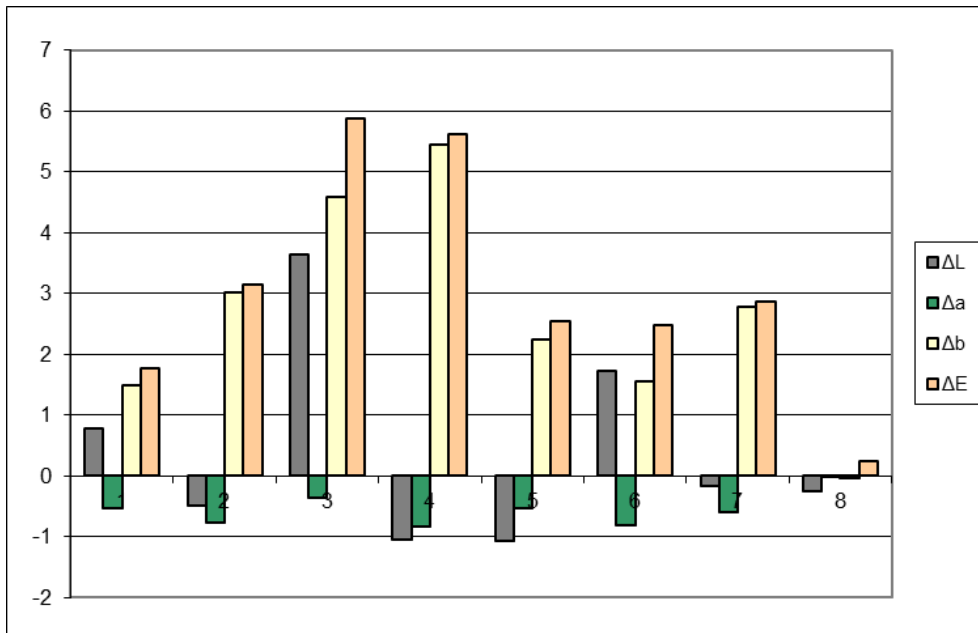
Pokud se týká historických tříslučiněných usní, tloušťka mohla být hodnocena pouze u tčů A, která není nalepena na desce. I zde bylo (s výjimkou vzorku konzervovaného Korexem 1809) zjištěno snížení tloušťky, a to až o 8,3 % (Korex 1909).

Tabulka 30 - Změna tloušťky tříslučiněné vazební usně A po konzervaci (v % původní tloušťky)

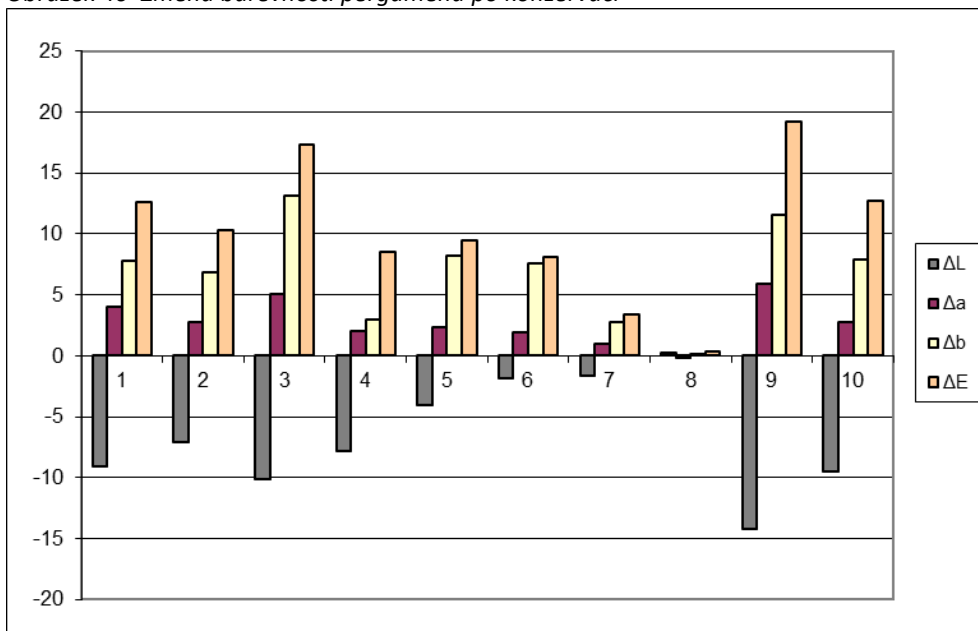
Vzorek	Činidlo	%
1	Maroquin balsam	-7.0
2	Maroquin vazelina	-1.9
3	Maroquin balsam a vazelina	-2.4
4	Korex 1809	2.2
5	Korex 1909	-8.3
6	Korex 2009	-5.0
7	Korex BT	-4.8
8	Korex TU	-5.7
9	MI	-2.6
10	ČI	0.0
11	Britská směs	0.0
12	Směs VUK	0.0
13	Rumunská směs	-3.0
14	Korex 1809 a 2009	0.0
15	bez konzervace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

Měření změny barevnosti materiálu

V porovnání se vzorkem pergamenu bez konzervace (vzorek 8) došlo u všech nakonzervovaných vzorků k zřetelné změně barevnosti (viz *Obrázek 40*). Ve všech případech se jedná o převažující zežloutnutí. Nízká změna barevnosti byla zjištěna u pergamenu konzervovanému Maroquin balsamem.

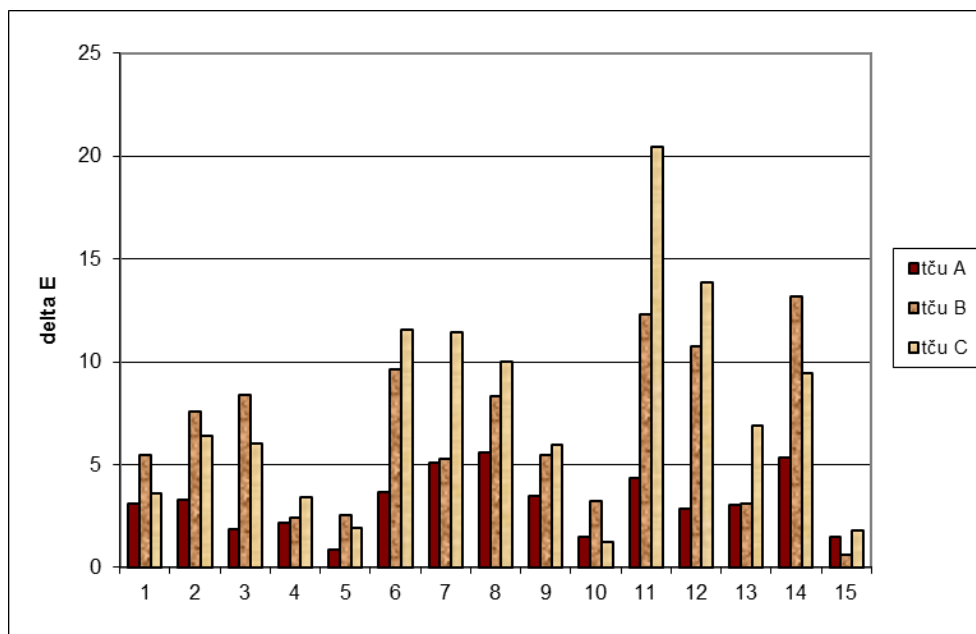


Obrázek 40 Změna barevnosti pergamentu po konzervaci



Obrázek 41 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 (viz Obrázek 41).



Obrázek 42 Změna celkové barevnosti tříslučiněných vazebních usní po konzervaci

Změna barevnosti tříslučiněných usní byla opět ovlivněna původní barevností usně (viz Obrázek 42). Tčeu A je velmi tmavě hnědá, proto byla zaznamenána nízká změna barevnosti (do $\Delta E = 5$). Tčeu 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 tčeu ošetřených Britskou směsí, směsí VUK, Korexem 1809 a 2009 a Korexem 2009.

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

Tabulka 41 Změna teploty smrštění historického pergamenu po konzervaci

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

Po konzervaci pergamenu bylo zjištěno snížení teploty smrštění u vzorků konzervovaných Korexem BS 11 a MI (viz Tabulka 41).

Po konzervaci bílé vazební usně bylo zjištěno ve dvou případech – u Korexu BS 11 a u Maroquin vaseliny – značné zvýšení teploty smrštění (viz Tabulka 42). Ostatní změny teploty smrštění jsou zanedbatelné.

U třísločiněných historických usní bylo po konzervaci zjištěno zvýšení teploty u všech nakonzervovaných vzorků kromě tču B nakonzervované Maroquin balsamem (viz *Tabulka 43*). U tču B a tču C došlo k většímu nárůstu teploty smrštění než u tču A. U všech tří tču došlo k výraznému zvýšení teploty smrštění po ošetření Korexem 1909, u tču B a C po nakonzervování Maroquin vaselinou, Korexem 2009, Britskou směsí, směsí VUK, a kombinací Korexu 1809 a 2009.

Tabulka 42 Změna teploty smrštění historické bílé vazební usně po konzervaci

Vzorek	Činidlo	ΔT_s
		°C
1	Maroquin balsam	-1.6
2	Maroquin vaselina	6
3	Maroquin balsam a vaselina	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

Tabulka 43 Změna teploty smrštění historických třísločiněných vazebních usní

Vzorek	Činidlo	ΔT_s		
		°C		
		tču A	tču B	tču C
1	Maroquin balsam	1.7	-2.5	5.5
2	Maroquin vaselina	0.7	8.4	5.4
3	Maroquin balsam a vaselina	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

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 vaselinou, Opět byla zaznamenána deformace vzorku konzervovaného ČI.

U tříslučiněné usně nebyla deformace s ČI pozorována. Vzorky konzervované Maroquin balsamem a kombinací s vaselinou 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.

Přirozené stárnutí nakonzervovaných vzorků

Nakonzervované vzorky byly uloženy na denním světle v laboratorním prostředí 20 °C a 33 % RV po dobu jednoho roku. Potom bylo provedeno měření změny pevnosti v tahu a tažnosti, barevnosti a teploty smrštění.

Vzhled vzorků po stárnutí

Vazební pergamen



Obrázek 43 Pergamen PH před konzervací



Obrázek 44 Pergamen PH po konzervaci a 1 roce uložení

Bílá vazební useň

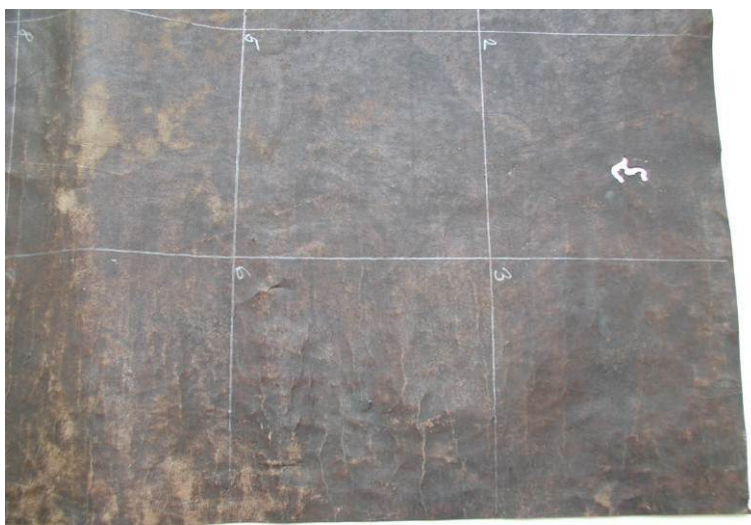


Obrázek 45 Bílá vazební useň BVUH před konzervací



Obrázek 46 Bílá vazební useň BVUH po konzervaci a 1 roce uložení

Třísločiněná vazební usně



Obrázek 47 Třísločiněná vazební useň TČU A před konzervací



Obrázek 48 Třísločiněná vazební useň TČU A po konzervaci a 1 roce uložení



Obrázek 49 Třísločiněná vazební useň TČU B před konzervací



Obrázek 50 Tříslučiněná vazební useň TČU B po konzervaci a 1 roce uložení



Obrázek 51 Tříslučiněná vazební useň TČU C před konzervací



Obrázek 52 Tříslučiněná vazební useň TČU C po konzervaci a 1 roce uložení

Sledované vlastnosti

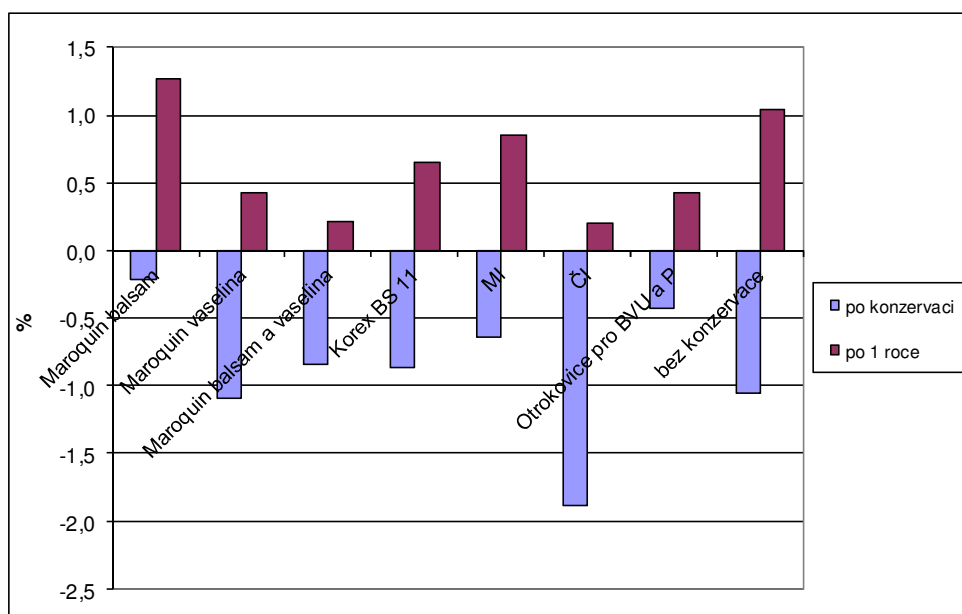
- Změna plošného obsahu
- Měření změny barevnosti materiálu
- Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky
- Změna fyzikálně-mechanických vlastností

Výsledky a diskuse

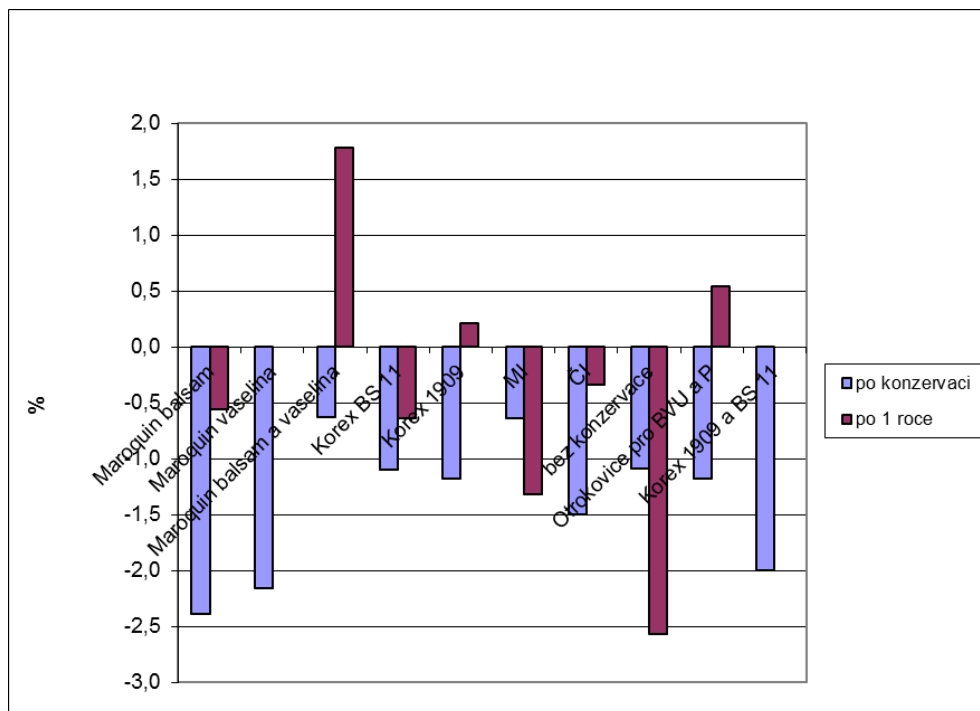
Změna plošného obsahu

Změna plošného obsahu byla měřena bezprostředně po konzervaci a po 1 roce skladování v laboratorních podmínkách.

U vazebního pergamentu (viz *Obrázek 53*) a bílé vazební usně (viz *Obrázek 54*) jsou změny plošného obsahu u všech nakonzervovaných vzorků srovnatelné se změnou vzorků nekonzervovaných.



Obrázek 53 Plošná změna vazebního pergamentu PH po konzervaci

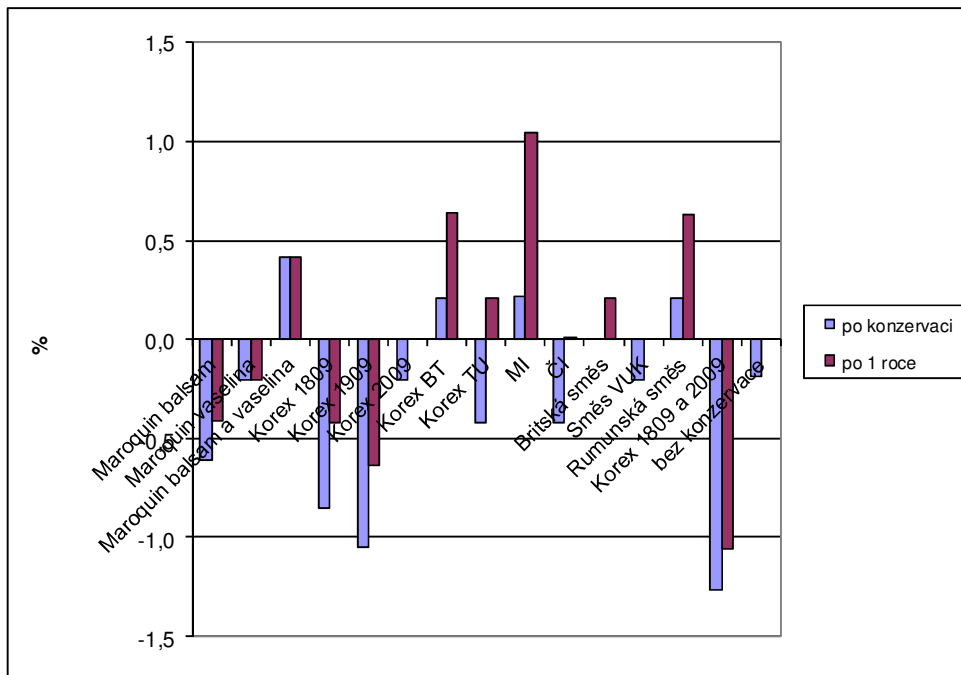


Obrázek 54 Plošná změna bílé vazební usně po konzervaci

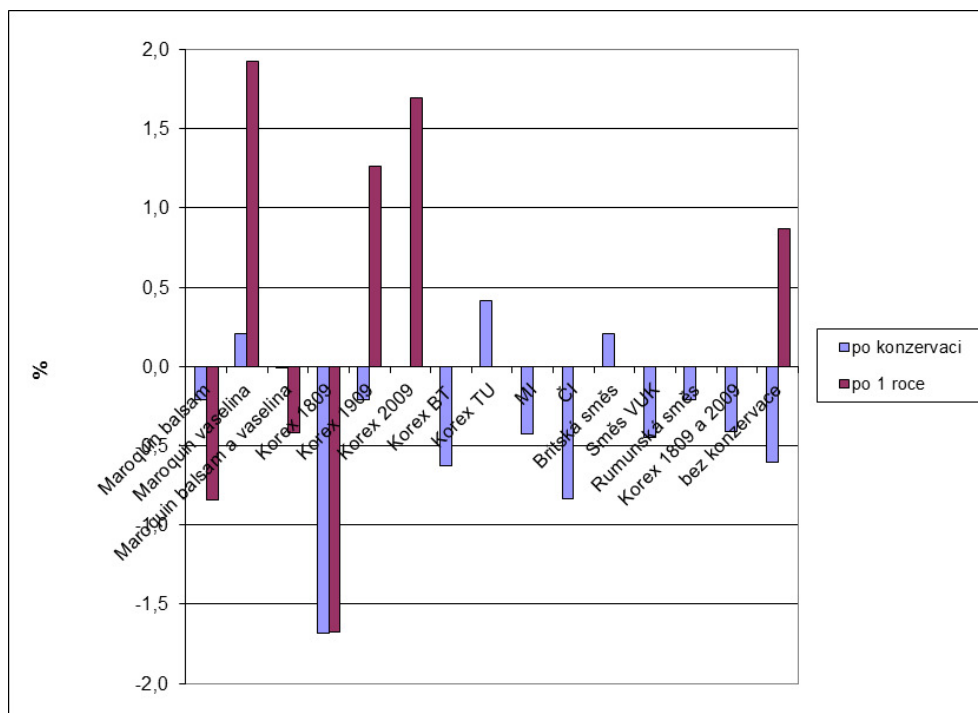
Ze tří nakonzervovaných historických tříslučinných usní byla jen TČU A během konzervace volná, bez upevnění na podklad, TČU B a C byly konzervovány jako přilepený pokryv kartónové desky.

U TČU A (viz *Obrázek 55*) bylo pozorováno smrštění plochy vzorku u kombinace konzervačních činidel Korex 1809 a 2009, jehož velikost se v podstatě rovná součtu smrštění plochy po konzervaci jednotlivými činidly. Toto pozorování se však nepotvrdilo u TČU C (viz *Obrázek 57*), kde bylo po konzervaci zjištěno spíše zvýšení plochy nakonzervovaného vzorku. U TČU B (viz *Obrázek 56*) nebylo možno za jeden rok po konzervaci měřit změnu plochy pro nezřetelnost měřících rysek.

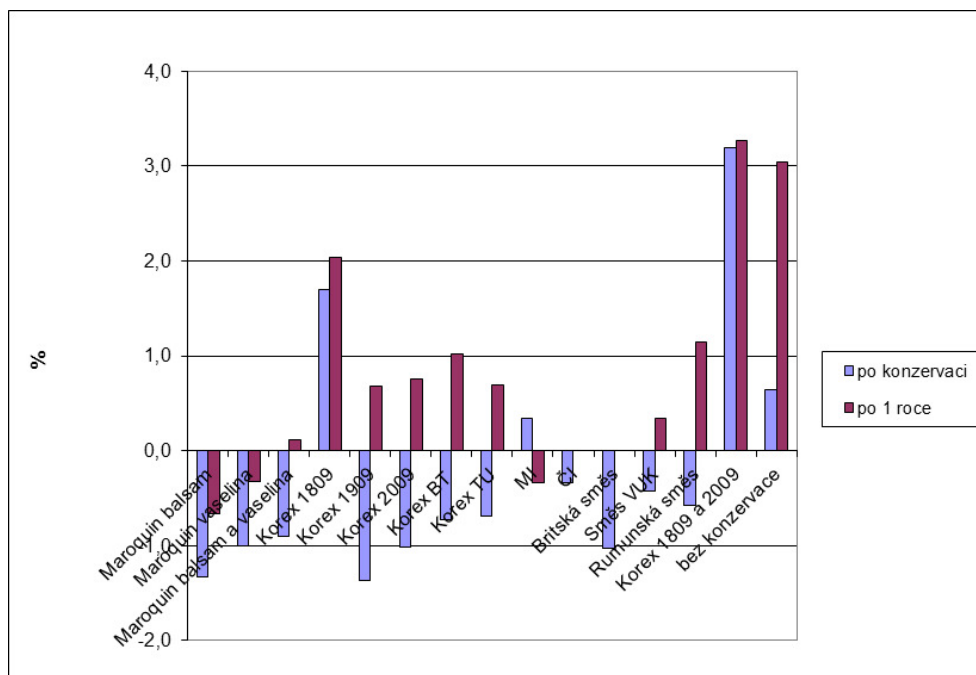
Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály



Obrázek 55 Plošná změna TČU A po konzervaci



Obrázek 56 Plošná změna TČU B po konzervaci



Obrázek 57 Plošná změna TČU C po konzervaci

Měření změny barevnosti materiálu

Tabulka 44 Změna barevnosti vazebního pergamenu PH po jednom roce po konzervaci

	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Maroquin balsam	-1	1	-4,7	4,86
Maroquin vaselina	-6,1	3,7	-5,4	9
Maroquin balsam a vaselina	3,4	1,2	0,2	3,6
Korex BS 11	-5,8	3,3	-7,1	9,77
MI	-4,8	2,9	-5,7	8,07
ČI	-3,9	3,1	-8,9	10,22
Otrokovice pro BVU a P	-7,1	4,4	-8	11,53
bez konzervace	-4,7	3,3	-9,1	10,8

Barevné změny nakonzervovaných vzorků pergamenu (viz Tabulka 44) jsou srovnatelné s barevnou změnou vzorku bez konzervace ($\Delta E = 10,8$). Nižší změna barevnosti byla zjištěna u vzorku nakonzervovaného Maroquin balsamem jak samostatně ($\Delta E = 4,86$), tak v kombinaci s Maroquin vaselinou ($\Delta E = 3,6$).

U bílé vazební usně BVUH (viz Tabulka 45) byly po nakonzervování zjištěny nejvyšší změny celkové barevnosti u konzervačních činidel Maroquin balsam, vaselina a jejich kombinace a u kombinace Korexu 1909 a BS 11. Při samostatném užití Korexu BS 11 byla zjištěna změna celkové barevnosti srovnatelná se změnou barevnosti nenakonzervovaného vzorku.

Tabulka 45 Změna barevnosti bílé vazební usně BVUH po jednom roce po konzervaci

	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Maroquin balsam	-6,8	3,3	5,1	9,14
Maroquin vaselina	-5,5	2,3	3,8	7,04
Maroquin balsam a vaselina	-5,1	3,7	10	11,82
Korex BS 11	-4,5	0,7	-0,3	4,56
Korex 1909	3,1	0,4	1,2	3,36
MI	-0,9	1,3	3,6	3,9
ČI	1,7	0,2	-0,3	1,74
bez konzervace	3,3	-0,6	2,9	4,44
Otrokovice pro BVU a P	-4	1,7	4,3	6,13
Korex 1909 a BS 11	-4,4	2,9	7,6	9,23

Rozhodující složkou změny celkové barevnosti TČU A bylo její ztmavnutí (viz Tabulka 46).

Tabulka 46 Změna barevnosti tříslučiněné vazební usně TČU A po jednom roce po konzervaci

	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Maroquin balsam	-1,6	-0,5	-1,5	2,24
Maroquin vaselina	-1,1	-0,6	-1,8	2,2
Maroquin balsam a vaselina	-0,4	-0,3	-1,3	1,4
Korex 1809	-0,5	0,7	0,9	1,24
Korex 1909	2,1	0,8	0,9	2,47
Korex 2009	-2,9	-0,8	-1,5	3,38
Korex BT	-3,6	-1,8	-3	5,04
Korex TU	-2,9	-1,8	-2,7	4,38
MI	-2	0	-0,8	2,12
ČI	0,8	-0,1	-0,1	0,83
Britská směs	-3,9	-1,3	-2,9	5,03
Směs VUK	-1,3	-0,7	-0,9	1,74
Rumunská směs	-2,2	-0,2	-1,4	2,63
Korex 1809 a 2009	-4,1	-2,1	-2,8	5,41
bez konzervace	1,8	1,6	2,3	3,31

Stejně je to u TČU B (viz Tabulka 47), kde ke ztmavnutí u vzorku konzervovaného Korexem 2009 ještě přistupuje změna barevnosti do modra a u vzorku konzervovaného MI změna do červena a do žluta. Výraznější změna barevnosti v porovnání s nenakonzervovanou usní je pozorována u Korexu 2009 a to jak samostatně, tak v kombinaci s Korexem 1809, u Korexu TU, Britské směsi a směsi VUK.

Tabulka 47 Změna barevnosti tříslučiněné vazební usně TČU B po jednom roce po konzervaci

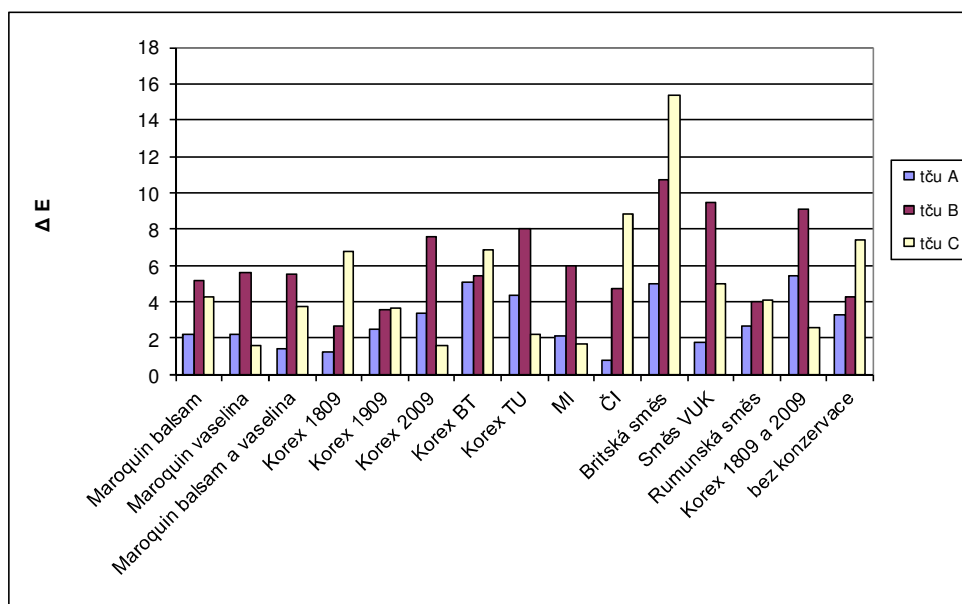
	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Maroquin balsam	-5	0	-1,1	5,15
Maroquin vazelina	-5,5	1	-0,5	5,58
Maroquin balsam a vazelina	-5,4	0,4	-1,4	5,56
Korex 1809	-1,2	1	2,1	2,64
Korex 1909	-0,4	1,5	3,2	3,58
Korex 2009	-6,6	-1,2	-3,5	7,59
Korex BT	-5,4	1,1	0,1	5,48
Korex TU	-7,8	0,9	-1,4	7,99
MI	-3,8	2,9	3,5	5,95
Či	-4,4	-0,1	-1,6	4,71
Britská směs	-10,3	0,6	-2,8	10,7
Směs VUK	-8,9	0,2	-3	9,42
Rumunská směs	-1,8	2,4	2,7	4,03
Korex 1809 a 2009	-9	1,1	-1	9,12
bez konzervace	1,8	0,5	3,8	4,29

Barevné změny u nakonzervovaných vzorků TČU C jsou velmi různorodé, nejvíce v hodnotách ΔL a Δb (viz Tabulka 48). V porovnání s nenakonzervovaným vzorkem došlo k největší barevné změně u vzorku nakonzervovaném Korexem BT a Britskou směsí, kde se na celkové barevné změně výrazně podílí i $-\Delta b$.

Tabulka 48 Změna barevnosti tříslučiněné vazební usně TČU C po jednom roce po konzervaci

	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Maroquin balsam	1,8	0,9	3,7	4,29
Maroquin vazelina	1,5	-0,3	0,4	1,62
Maroquin balsam a vazelina	0,2	2,1	3,1	3,74
Korex 1809	4,8	-0,8	4,7	6,75
Korex 1909	2,5	0,1	2,7	3,63
Korex 2009	-0,8	0,5	1,3	1,59
Korex BT	-6,4	0,8	-2,4	6,86
Korex TU	-2,1	0,7	0,3	2,18
MI	1,3	-0,8	0,8	1,69
Či	6,9	-0,7	5,5	8,88
Britská směs	-11,9	0,8	-9,5	15,33
Směs VUK	-4,7	1,5	-0,6	5
Rumunská směs	-1,9	1,9	3,1	4,07
Korex 1809 a 2009	-1,9	1	1,5	2,61
bez konzervace	5,2	-0,9	5,2	7,42

Při porovnání celkové změny barevnosti ΔE všech tří nakonzervovaných tříslučiněných historických usní (viz Obrázek 58) je zřejmá její spojitost s původní barevností – čím je useň před konzervací tmavší, tím menší je ΔE po konzervaci (viz TČU A), protože určující složkou celkové barevné změny je v tomto případě ztmavnutí - ΔL .



Obrázek 58 Celková změna barevnosti u tříslučiněných historických usní, 1 rok po konzervaci

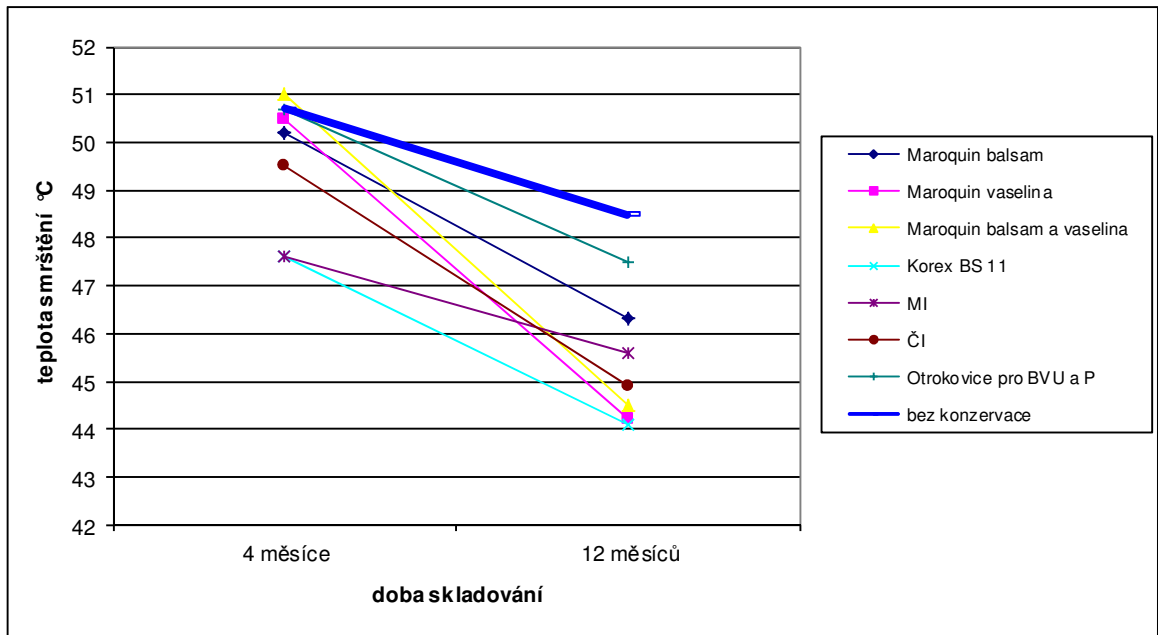
ΔE způsobená jednotlivými konzervačními činidly se u různých usní liší, jednoznačně nejvyšší ΔE vzniklo po aplikaci Britské směsi. ΔE srovnatelná s ΔE kontrolního vzorku bez konzervace byla pozorována u Maroquin balsamu, vaseliny a jejich kombinaci, Korexu 1809 a 1909 a Rumunské směsi.

Stanovení teploty smrštění usní a pergamenů mikroskopicky

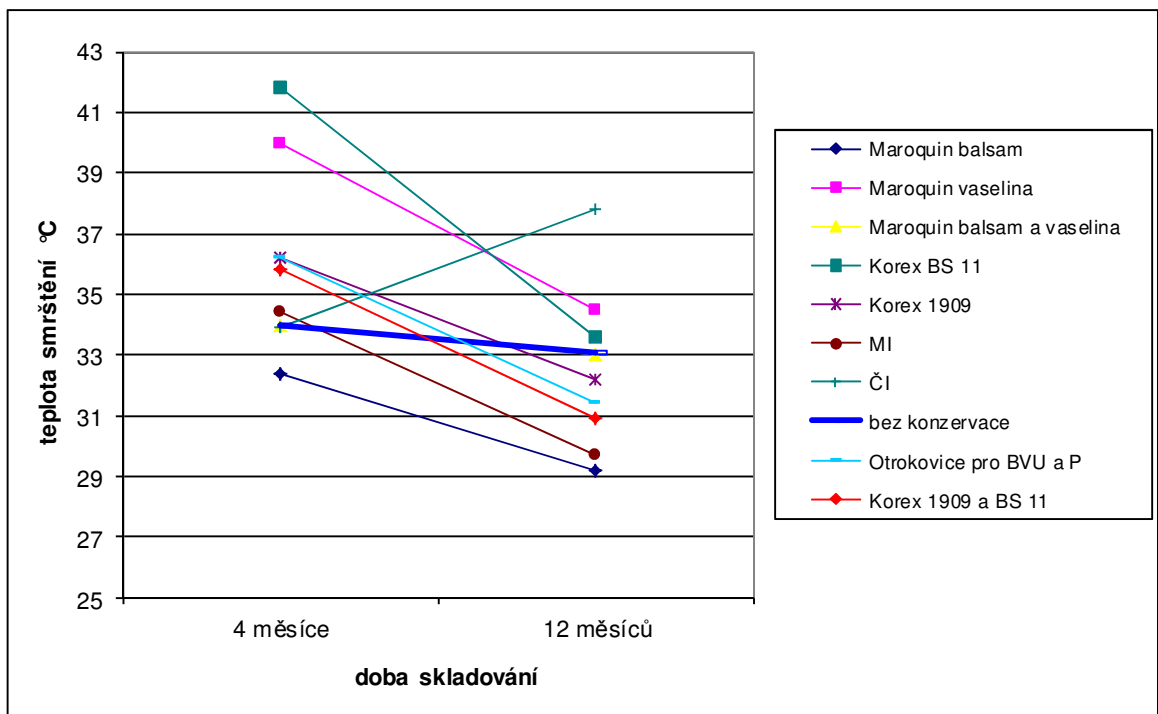
Teplota smrštění historických vzorků byla měřena po 12 měsících skladování v laboratorních podmínkách (30-50 % RH, 20-25 °C).

U všech sledovaných vzorků pergamenu bylo zjištěno snížení teploty smrštění (viz *Obrázek 59*)– toto snížení bylo srovnatelné u nenakonzervovaného vzorku a u MI (2,2 resp 2 °C). Nejvyšší snížení teploty smrštění bylo pozorováno u vzorků ČI (4,6 °C), Maroquin balsam a vaselina (5,5 °C) a Maroquin vaselina (6,3 °C).

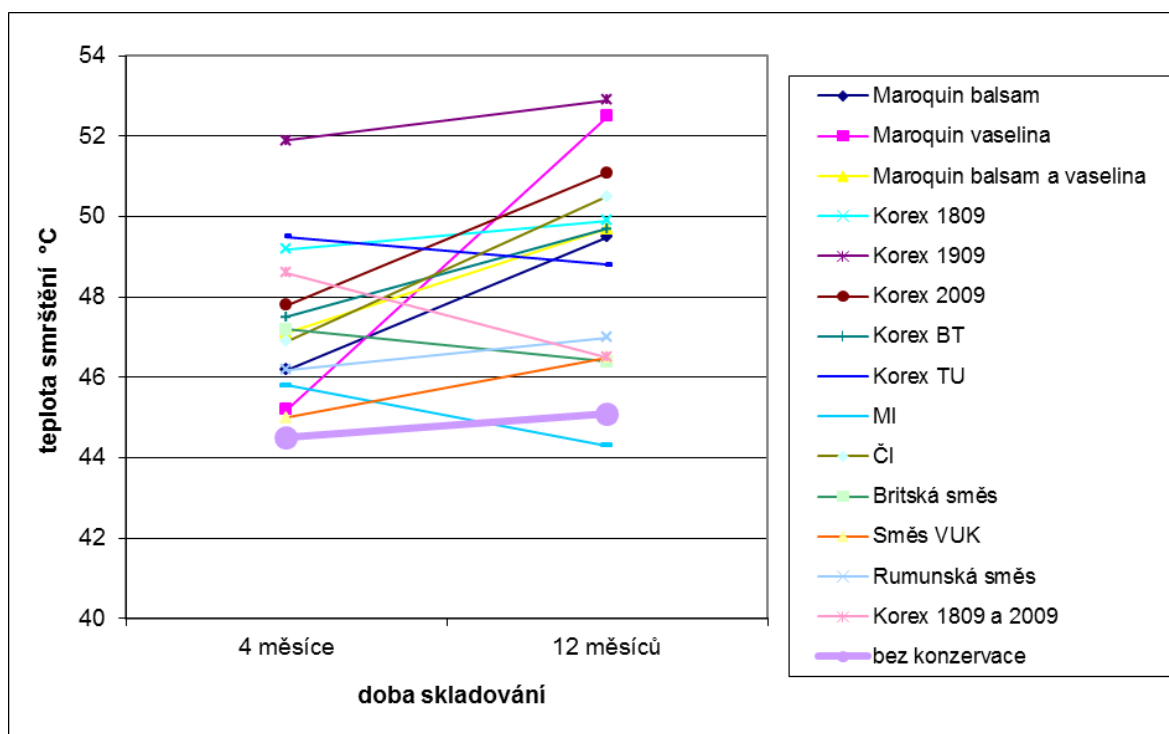
U bílé vazební usně se teplota smrštění u všech vzorků kromě vzorku nakonzervovaného ČI (nárůst o 4 °C) po skladování snížila (viz *Obrázek 60*). Toto snížení je pouze u vzorku nakonzervovaného kombinací Maroquin balsam a vaselina srovnatelné se snížením u nenakonzervovaného vzorku (1 °C), u ostatních činidel se snížení teploty smrštění pohybuje v rozmezí 3,2 – 8,2 °C.



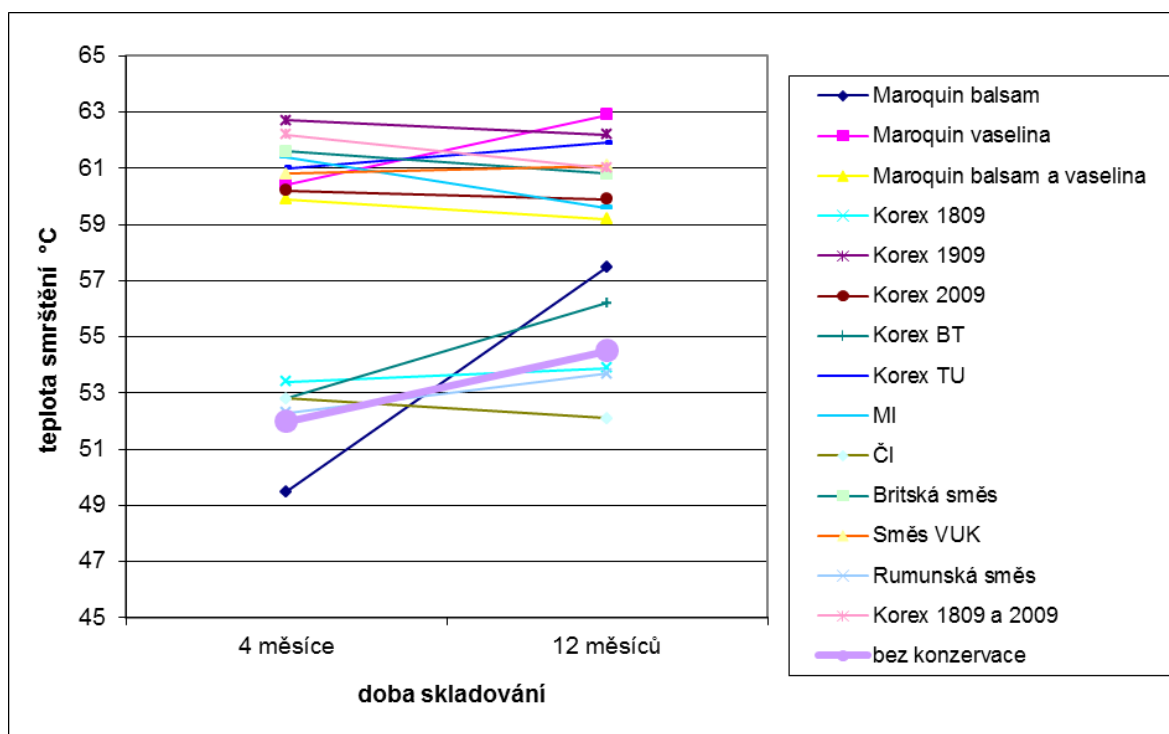
Obrázek 59 Změna teploty smrštění pergamentu PH po 12 měsících po konzervaci



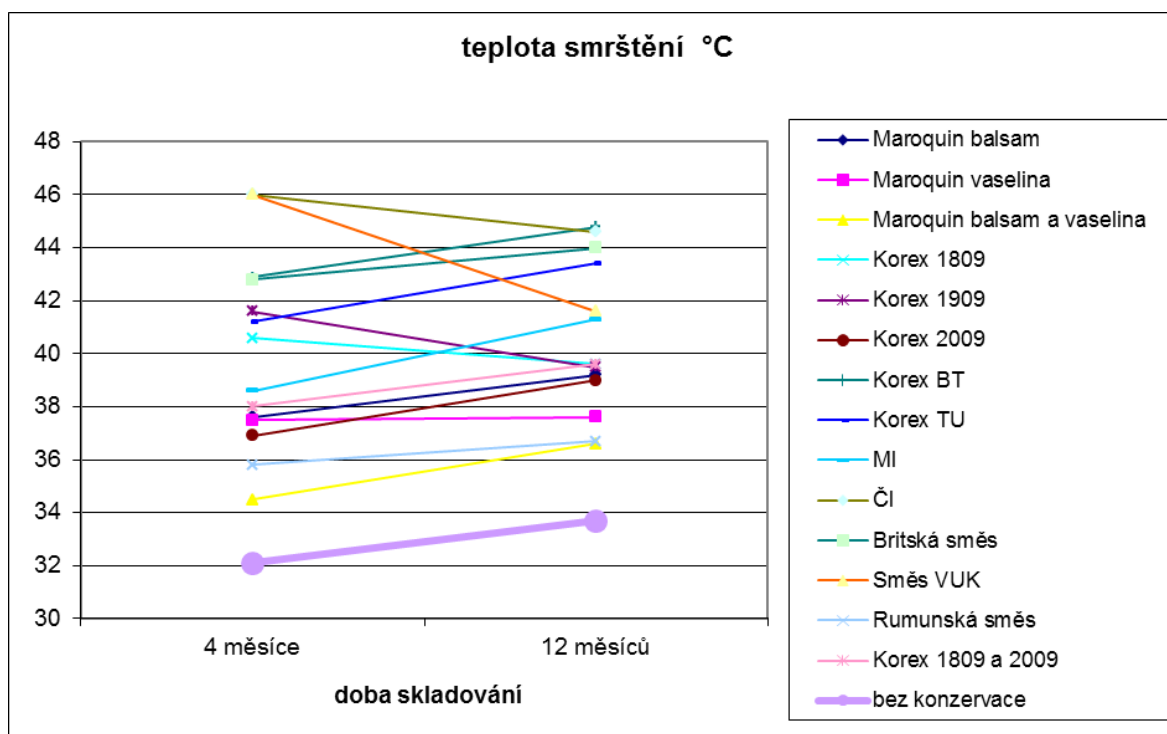
Obrázek 60 Změna teploty smrštění bílé vazební usně BVUH po 12 měsících po konzervaci



Obrázek 61 Změna teploty smrštění tříslučinné vazební usně TČU A po 12 měsících po konzervaci



Obrázek 62 Změna teploty smrštění tříslučinné vazební usně TČU B po 12 měsících po konzervaci



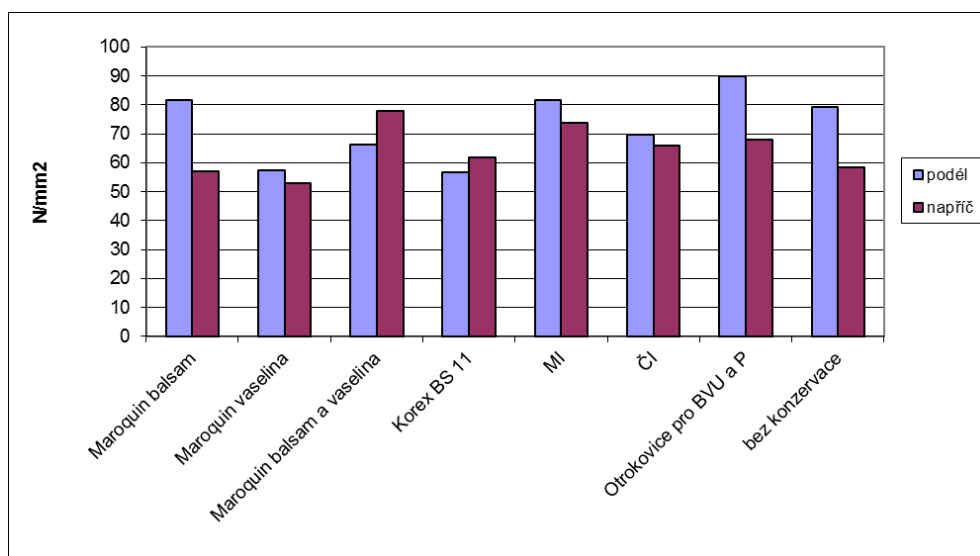
Obrázek 63 Změna teploty smrštění tříslučiněné vazební usně TČU C po 12 měsících po konzervaci

Jestliže bereme v úvahu teplotu smrštění všech tří nakonzervovaných historických tříslučiněných usní (viz *Obrázek 61-63*), žádné z konzervačních činidel ji jednoznačně neovlivňuje, a to v kladných ani v záporných hodnotách. Ke snížení teploty smrštění většímu než 2 °C došlo pouze u usně TČU A nakonzervované kombinací Korexu 1809 a 2009 a u usně TČU C nakonzervované Korexem 1909 a směsí VUK (nejvyšší snížení – 4,4 °C). K výraznému zvýšení teploty smrštění došlo u TČU A nakonzervované Maroquin vaselinou (7,3 °C) a u TČU B nakonzervované Maroquin balsamem (8 °C).

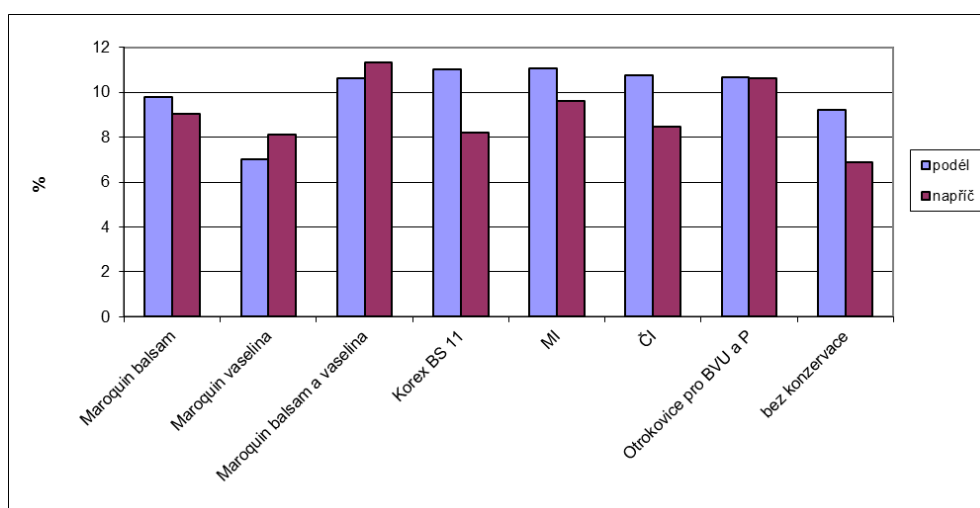
Změna fyzikálně-mechanických vlastností

Fyzikálně mechanické vlastnosti – pevnost v tahu a tažnost – byly měřeny pouze u vazebního pergamentu a bílé vazební usně a TČU A, TČU B a C byly konzervovány připevněny na lepenkové desce a jejich sejmutí by mohlo ovlivnit sledované vlastnosti.

Pevnost v tahu a tažnost nakonzervovaných vzorků pergamentu jsou znázorněny v *Obrázku 63-64*.



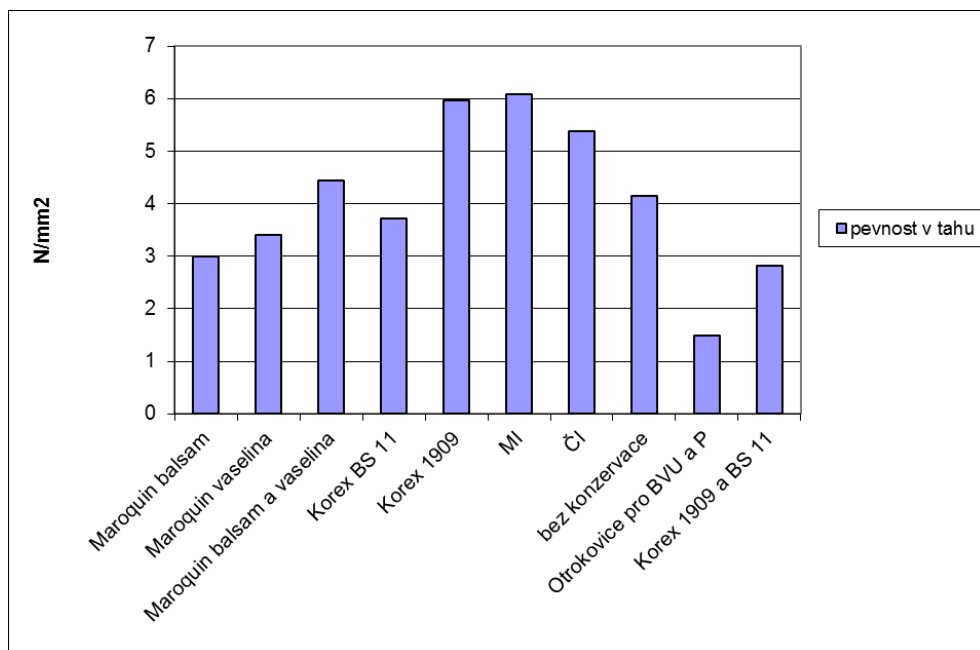
Obrázek 63 Pevnost v tahu pergamentu PH po 12 měsících po konzervaci



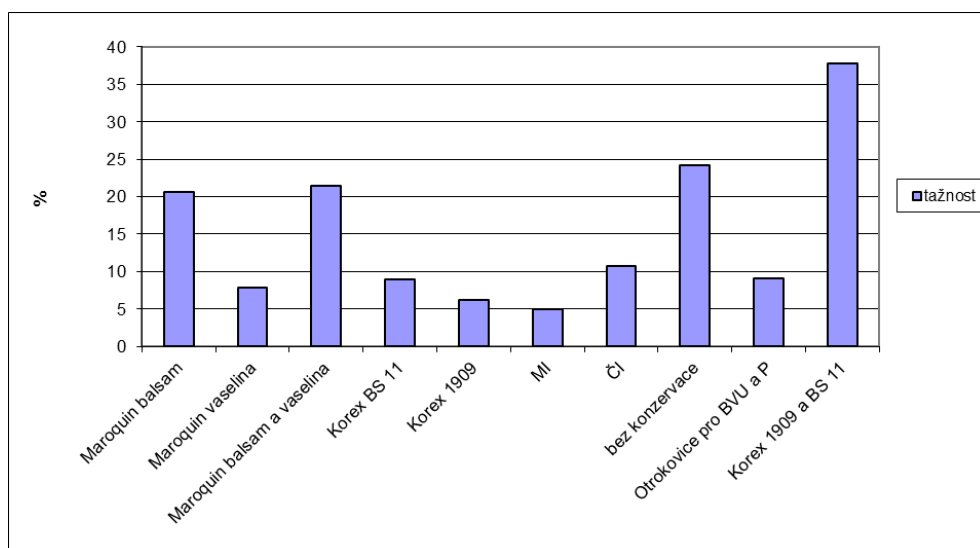
Obrázek 64 Tažnost pergamentu PH po 12 měsících po konzervaci

U pergamenů natukovaných Maroquin vaselinou a Korexem BS došlo ke snížení pevnosti ve směru podél v porovnání v nenakonzervovaném vzorkem. U vzorku s kombinací Maroquin balsamu a vazeliny došlo ve směru napříč ke zvýšení pevnosti i tažnosti. Tažnost ve směru napříč se také zvýšila u MI

Obrázek 65-66 znázorňují pevnost v tahu a tažnost nakonzervovaných vzorků bílé vazební usně BVUH. Vzhledem k malé velikosti vzorků bylo měření provedeno pouze v jednom směru (napříč).



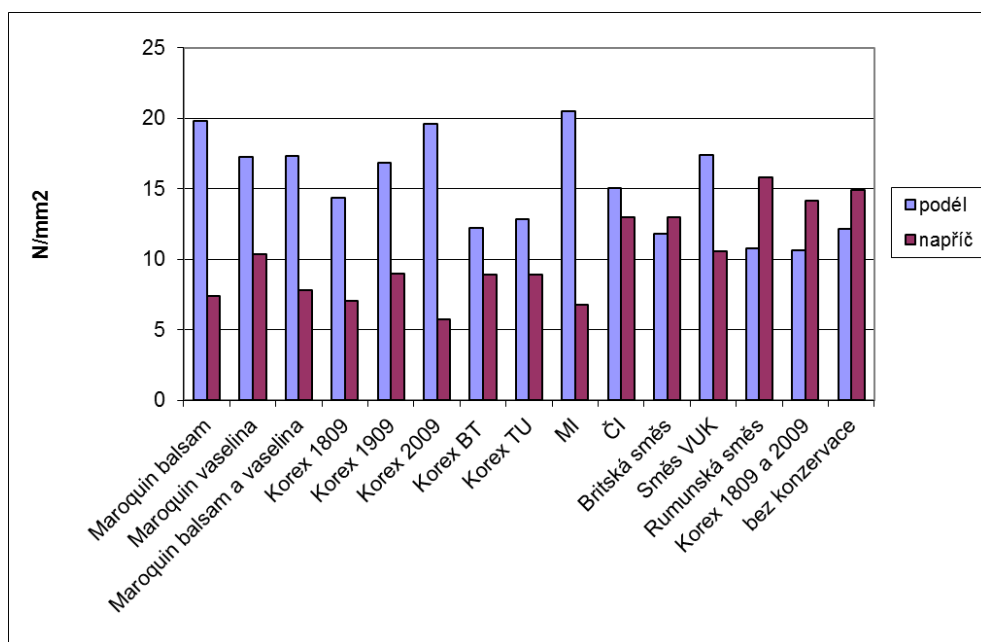
Obrázek 65 Pevnost v tahu bílé vazební usně BHVU po 12 měsících po konzervaci



Obrázek 66 Tažnost bílé vazební usně BHVU po 12 měsících po konzervaci

Fyzikálně mechanické vlastnosti tohoto materiálu byly ovlivněny jeho nehomogenitou. Useň byla zdobena nepravidelným slepotiskem a místy byla její tuhost zvýšena lepidlem zbylým po sejmutí z desek. Pevnost nakonzervovaných vzorků se významně nezměnila oproti nenakonzervovanému vzorku, tažnost se snížila u Maroquin vaseliny, Korexu 1909, MI a směsi z Otrokovic.

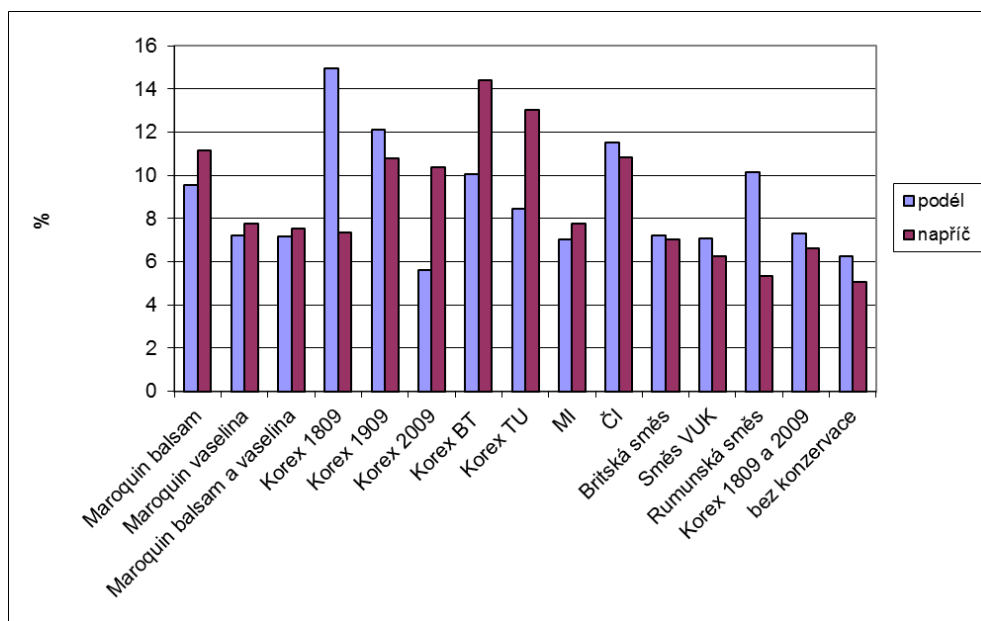
Obrázky 67-68 znázorňují pevnost v tahu a tažnost nakonzervovaných vzorků tříslučinné vazební usně TČU A.



Obrázek 67 Pevnost v tahu tříslučinné vazební usně TČU A po 12 měsících po konzervaci

K významnému zvýšení pevnosti podél došlo u vzorků konzervovaných Maroquin balsamem, Korexem 2009 a MI. K významnému snížení pevnosti napříč došlo u vzorků konzervovaných stejnými činidly a Korexem 1809.

Zvýšení tažnosti podél bylo zjištěno u Korexu 1809 a zvýšení tažnosti napříč u Maroquin balsamu, Korexu 1909, 2009 a BT.



Obrázek 68 Tažnost tříslučinné vazební usně TČU A po 12 měsících po konzervaci

Další typy umělého stárnutí nakonzervovaných kolagenních materiálů

A. stárnutí světlem

B. stárnutí polutanty

Použité materiály

Na pokusy byly zařazeny historické materiály nakonzervované v roce 2007 o velikosti cca 1,5 krát 1,5 cm:

- PH – vazební pergamen, kozina
- BVUH – bílá vazební useň se slepotiskem, kozina, potrhaná a odřená
- TČU A – tříslučiněná vazební useň, asi polovina 18. století, kozina, barvená
- TČU B – tříslučiněná vazební useň, kozina, pouze pro stárnutí polutanty.

Metody a postup

A. stárnutí světlem

Pro stárnutí byl použit přístroj Q SUN XEIS (Labimex CZ s.r.o.), venkovní podmínky, intenzita osvětlení $0,55\text{W/m}^2$ pro sensor 340 nm, teplota černého tělesa $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Předběžná zkouška

Před vlastním stárnutím byla provedena předběžná zkouška, kdy vzorky kolagenních materiálů byly stárnuty za uvedených podmínek a během stárnutí z nich byly odebírány vzorky pro měření teploty smrštění. Podle zjištěného poklesu teploty smrštění byla stanovena délka ozáření vlastního stárnutí.

K předběžné zkoušce byly použity následující vzorky:

- TČU II P4 – novodobá tříslučiněná useň
- P4 – novodobý pergamen
- TČU B – historická tříslučiněná useň
- P 3 – historický vazební pergamen

Vzorky na měření teploty smrštění byly odebrány za 46 hodin (celková expozice $83,4\text{ kJ/m}^2$) a za celkový čas 113 hodin zkoušky (celková expozice 225 kJ/m^2).

Vlastní stárnutí

Ke stárnutí byly použity historické materiály pergamen P, bílá vazební useň BVU a tříslučiněná vazební useň TČU A, nakonzervované testovanými konzervačními činidly v roce 2007.

Celková doba stárnutí byla 150 hodin, celková expozice 298 kJ/m².

Současně pokračovalo stárnutí vzorků z předběžné zkoušky, jejichž celková expozice tak dosáhla 263 hodin a 523 kJ/m².

Sledované vlastnosti

Teplota smršťení usní a pergamenů stanovená mikroskopicky

Výsledky a diskuse

Předběžná zkouška

Změna teploty smršťení kolagenních materiálů během předběžné zkoušky je uvedena v *Tabulce 49*. Po 113 hodinách osvitů (celková světelná expozice 225 kJ/m²), se teplota smršťení historických materiálů (TČU B a P3) a teplota smršťení novodobého pergamenu P4 snížila zhruba o 20 %. Tato změna je vzhledem k hodnotám teploty smršťení historických materiálů vyhovující k tomu, aby se mohlo projevit případné působení konzervačních činidel na degradaci nakonzervovaných materiálů.

Při prodloužení doby ozáření na 263 hodin bylo zjištěno jen minimální snížení teploty smršťení.

Tabulka 49 Vliv délky světelné expozice na teplotu smršťení kolagenních materiálů

Světelná expozice kJ/m ²	0/0	83/46	225/113	523/263
Teplota smršťení °C				
TČU II P4	56,1	54,3	56,6	53,6
TČU B	50	43,8	38,2	43,4
P 4	48,5	41,9	38,7	36,8
P 3	49,6	42,7	40,2	38,6

V roce 2007 bylo provedeno stárnutí kolagenních nakonzervovaných materiálů teplotou 40 °C. Při působení teploty 40 °C po dobu 12 týdnů se snížila teplota smršťení pergamenu o 8 °C při největším poklesu po prvních 14 dnech stárnutí (tj. 336 hodinách). Podobného výsledku bylo dosaženo u tříslučiněné vazební usně II (pokles teploty smršťení o 5 °C po prvních 14 dnech). U bílé vazební usně došlo celkově k poklesu teploty smršťení o 2 °C a u tříslučiněné vazební usně I nedošlo k žádnému snížení teploty smršťení.

Uvedené výsledky dobře korespondují se snížením teploty smršťení kolagenních materiálů stárnutých přístrojem Q SUN XEIS , během kterého jsou zahřívány na 50 °C. Degradace stárnutých materiálů je zřejmě způsobena spíše zvýšenou teplotou než osvitem.

Vlastní stárnutí

Změny teploty smrštění stárnutých nakonzervovaných vzorků jsou znázorněny na *Obrázcích 69-71*.

Vazební pergamen

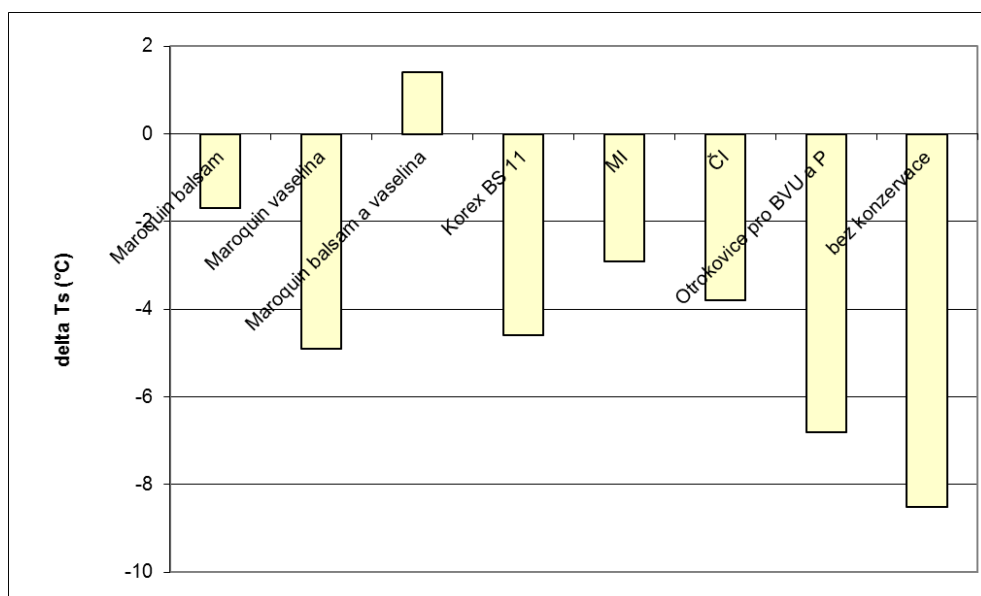
Po stárnutí došlo k největšímu poklesu teploty smrštění u nenakonzervovaného vzorku (8,5 °C) a u pergamenu nakonzervovaného směsí z Otrokovic (6,8 °C).

Pergameny nakonzervované Maroquin balsamem a Maroquin balsamem a vaselinou lze hodnotit jako neovlivněné užitým typem umělého stárnutí (viz *Obrázek 69*).

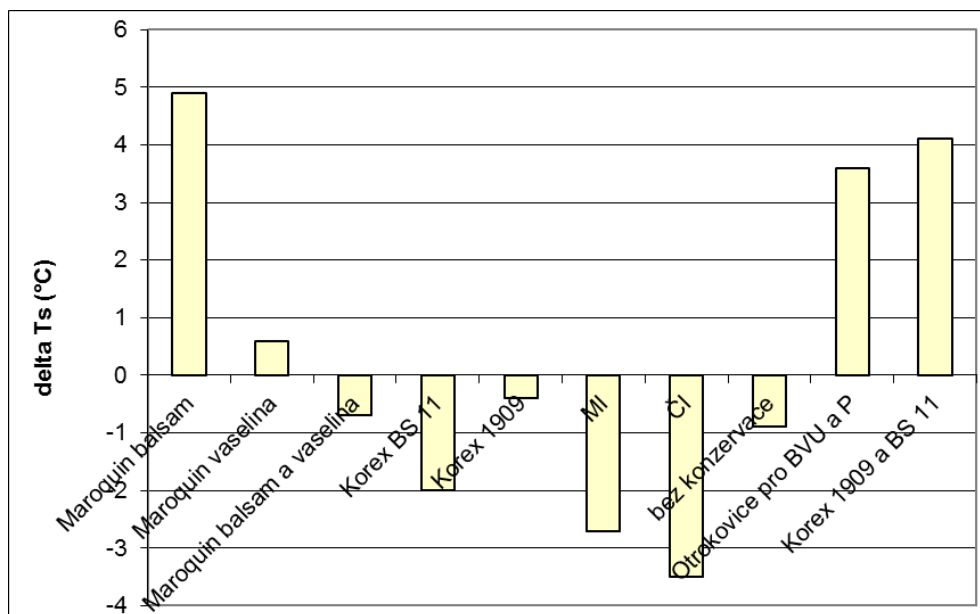
Bílá vazební useň

Pokles teploty smrštění vlivem stárnutí byl zjištěn u vzorků konzervovaných ČI, MI a Korexem BS.

U vzorků nakonzervovaných Maroquin balsamem, směsí z Otrokovic a Korexy 1909 a BS11 došlo k významnému vzrůstu teploty smrštění (viz *Obrázek 70*).

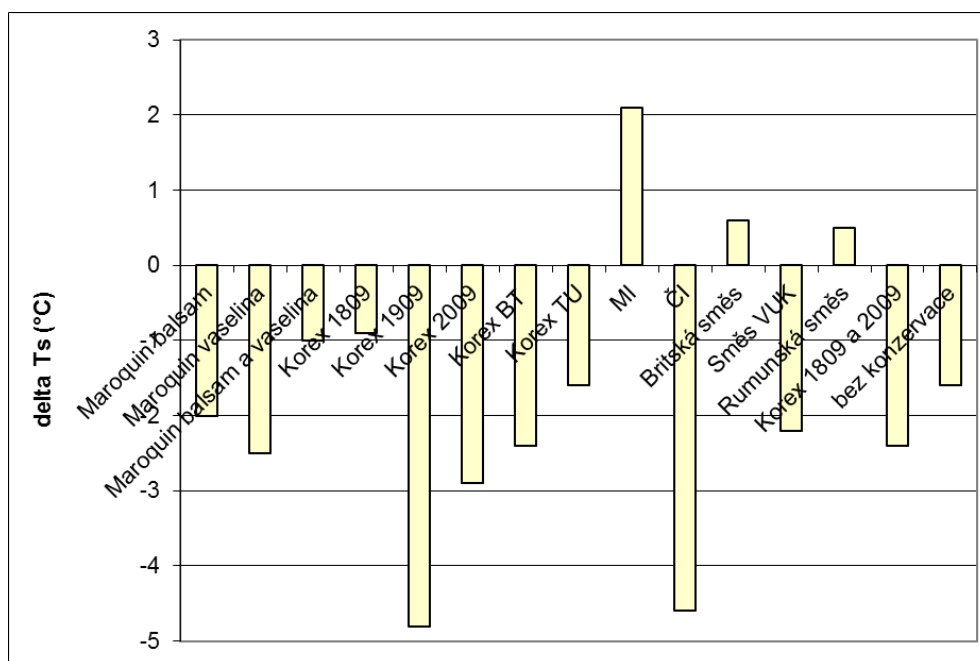


Obrázek 69 Změna teploty smrštění nakonzervovaného vazebního pergamenu vlivem světla



Obrázek 70 Změna teploty smrštění nakonzervované bílé vazební usně vlivem světla

Tříslučinná vazební usně (viz Obrázek 71)



Obrázek 71 Změna teploty smrštění nakonzervované tříslučinné vazební usně vlivem světla

Snížení teploty smrštění většiny nakonzervovaných vzorků je srovnatelné se snížením teploty smrštění nenakonzervovaného vzorku. Větší pokles byl zjištěn pouze u vzorku nakonzervovaného Korexem 1909 a ČI. U vzorku nakonzervovaného MI došlo k vzrůstu teploty smrštění.

B. stárnutí polutanty

Ke stárnutí plyny SO₂ a NO₂ byla použita klimatická zkušební komora CTS se zvláštním zkušebním boxem a dávkovacím systémem plynů. Ke stárnutí se užívají směsi oxidů siřičitého nebo dusičitého v dusíku resp. v syntetickém vzduchu.

Podmínky stárnutí:

40 °C, 30 % RV, 10 ppm NO₂, 0,007 ppm SO₂.

Z komory byla průběžně odebrána vlákna ze vzorků PH 8, BVUH 8, TČU A15 a TČU B15 (nekonzervované kontrolní vzorky) po 7, 11 a 21 dnech stárnutí pro měření teploty smrštění (viz *Tabulka 50*).

Tabulka 50 Změna teploty smrštění kolagenních materiálů během stárnutí polutanty

Doba stárnutí dny	0	7	11	21
Teplota smrštění °C				
PH 8	48,5	44,8	43,7	44,2
BVUH 8	33,1	37,5	33,6	33,5
TČU A15	45,1	45,3	40,5	42,3
TČU B15	54,5	53	55,1	51,2

Sledované vlastnosti

- Teplota smrštění usní a pergamenů stanovená mikroskopicky
- Barevnost

Teplota smrštění stanovená mikroskopicky

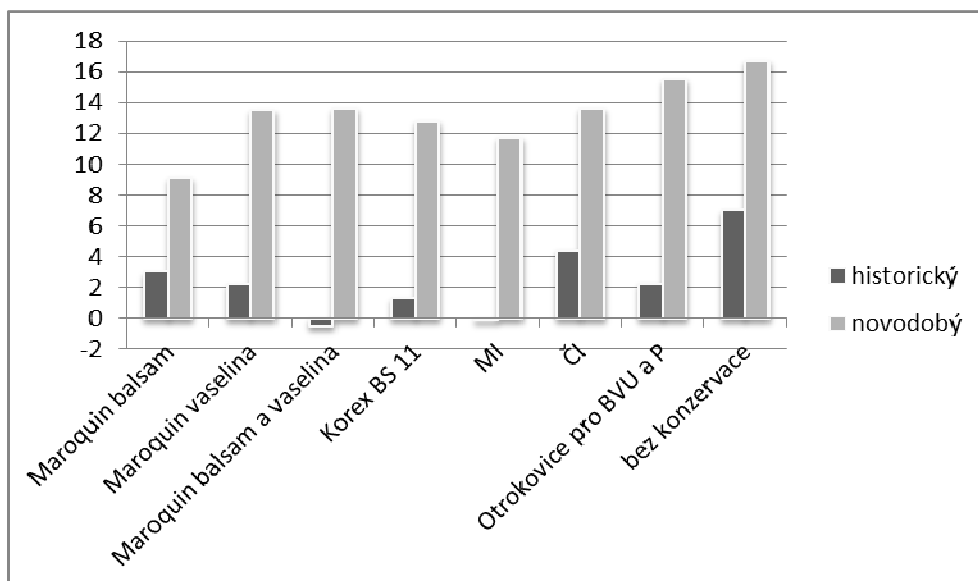
Vazební pergameny

Historický vazební pergamen, kozina, teplota smrštění 48 °C.

Novodobý vazební pergamen, teplota smrštění 46 °C.

U novodobého pergamenu došlo k vyššímu poklesu teploty smrštění, tedy k vyššímu snížení hydrotermální stability a k vyššímu chemickému poškození kolagenu (viz *Obrázek 72*).

Konzervační ošetření tukovými prostředky snižuje vliv působení plynných polutantů na pergamen.



Obrázek 72 Snížení teploty smrštění nakonzervovaných vazebních pergamenů po stárnutí polutanty

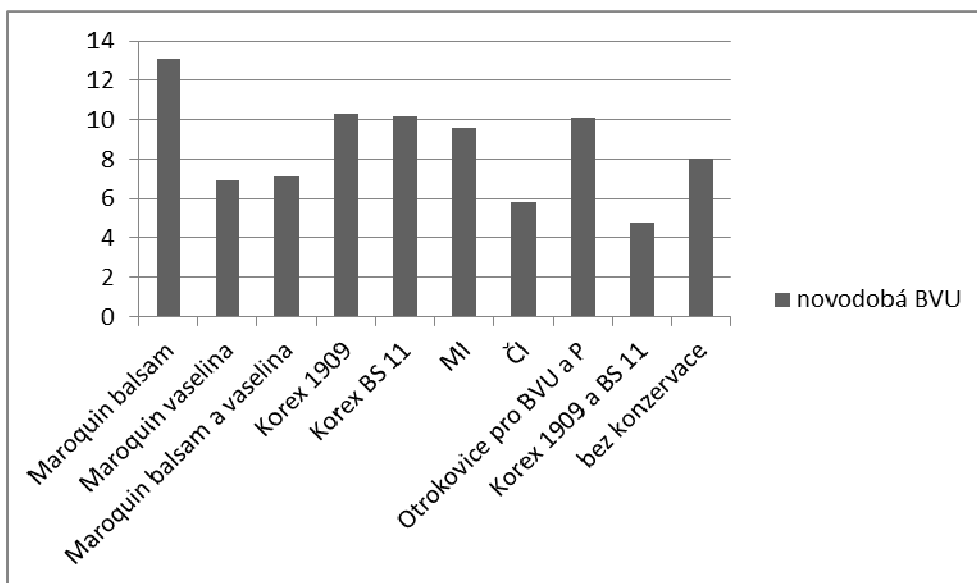
Bílé vazební usně

Historická bílá vazební useň se slepotiskem, kozina, teplota smrštění 33 °C.

Novodobá bílá vazební useň, teplota smrštění 46 °C.

Teplota smrštění historické bílé vazební usně byla již na počátku pokusu příliš nízká a po stárnutí polutanty nebylo možno teplotu smrštění číselně vyhodnotit. Kolagenní vlákna se při zahřívání smršťovala u většiny vzorků jednotlivě. U vzorků konzervovaných směsí Otrokovice a směsí Korexu 1909 a BS 11 nebylo dokonce patrné žádné smršťování vláken. Teplota smrštění mohla být stanovena pouze u nenakonzervovaného vzorku, a to 35 °C.

U novodobé bílé vazební usně (viz *Obrázek 73*) bylo zjištěno velké snížení teploty smrštění u vzorku nakonzervovaného Maroquin balsamem, nejmenší pak u vzorků s Čl a kombinací Korexu 1909 a BS11. Ostatní změny teploty smrštění jsou srovnatelné se změnou nenakonzervovaného vzorku.

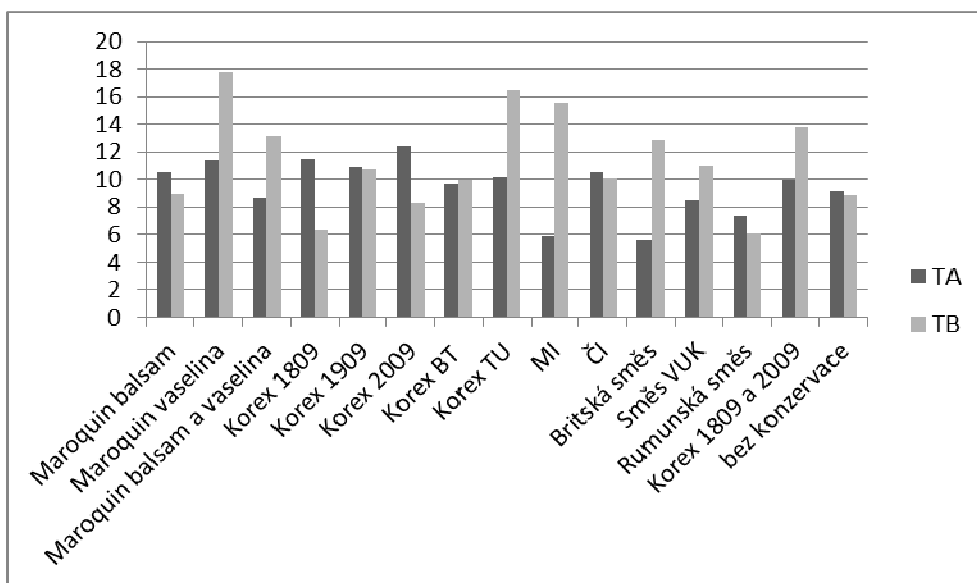


Obrázek 73 Snížení teploty smrštění nakonzervované novodobé bílé vazební usně po stárnutí polutanty

Tříslučinně vazební usně historické

T A– historická tříslučinná vazební usně, asi polovina 18. století, kozina, barvená , teplota smrštění 44,5 °C

T B – historická tříslučinná vazební usně na lepenkové desce, kozina stříkaná , teplota smrštění 52 °C



Obrázek 74 Snížení teploty smrštění nakonzervovaných historických tříslučinných vazebních usní po stárnutí polutanty

Vlastnosti tříslučinných usní a jejich odolnost vůči polutantům, v našem případě oxidům síry a dusíku, jsou ovlivněny mnoha faktory: druhem a stářím zvířete, jeho kondicí danou podmínkami chovu, kvalitou zpracování surové kůže, zvláště důležitý je výběr typu činění a činící látky. Každá

kůže je tedy neopakovatelný originál a není překvapující, že vliv konzervačních činidel na jednotlivé usně je různý. Stejně tak se usně chovají rozdílně k shodným podmínkám stárnutí.

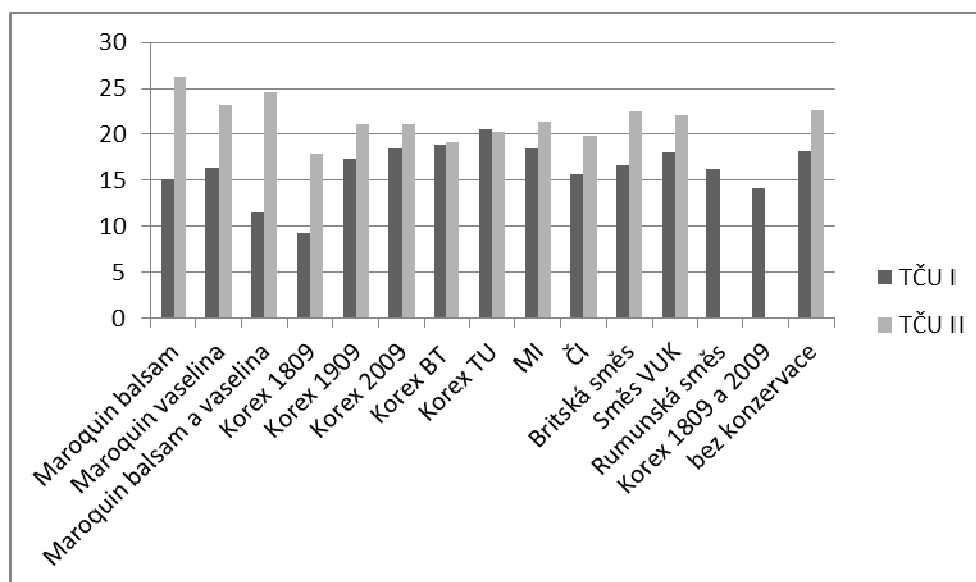
Ve snaze zobecnit vliv konzervačních prostředků na tříslučiněné usně po stárnutí polutanty byly do pokusu zahrnuty dvě historické tříslučiněné usně TA a TB a tři novodobé tříslučiněné usně TČU I, TČU II a TČU III.

TA i TB jsou usně sejmuté z knižních vazeb, koziny zdobené barvením (TA) nebo stříkáním (TB). Stárnutím došlo ke shodnému snížení teploty smrštění nenakonzervovaných usní o cca 9 °C (viz Obrázek 74).

TB reagovala na ovzduší s polutanty citlivěji než TA – u šesti vzorků došlo k výraznějšímu snížení teploty smrštění. Pouze u Rumunské směsi bylo po stárnutí nakonzervovaných vzorků u obou usní zaznamenáno menší snížení teploty smrštění než u kontroly. Srovnatelné snížení teploty smrštění s kontrolou bylo zjištěno u vzorků nakonzervovaných Maroquine balsamem, Korexem 1909, Korexem BT a ČI. U ostatních konzervačních směsí bylo alespoň u jedné usně pozorováno výrazné snížení teploty smrštění proti nenakonzervované kontrole.

Tříslučiněné vazební usně novodobé

- TČU I – novodobá tříslučiněná vazební useň z Otrokovic, teplota smrštění 50 °C
- TČU II – novodobá tříslučiněná vazební useň, dodavatel Dytec, teplota smrštění 61 °C
- TČU III – novodobá tříslučiněná vazební useň, Rumunsko, ICPI, teplota smrštění 46 °C



Obrázek 75 Snížení teploty smrštění nakonzervovaných novodobých tříslučiněných vazebních usní po stárnutí polutanty

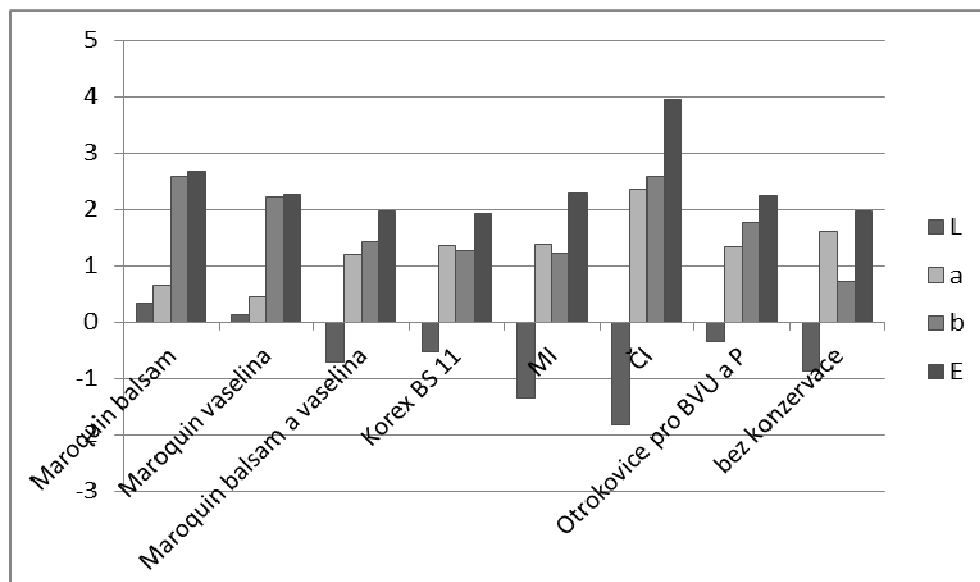
U TČU III došlo k podobnému jevu jako u historické bílé vazební usně: po stárnutí polutanty nebylo možno teplotu smrštnění číselně vyhodnotit, protože se kolagenní vlákna při zahřívání smrštovala u všech vzorků jednotlivě, s počátkem smrštování okolo 32 °C.

U TČU II, která měla vyšší výchozí teplotu smrštnění (o 10 °C), bylo ve většině případů pozorováno větší snížení teploty smrštnění než u TČU I (viz *Obrázek 75*). U většiny nakonzervovaných vzorků je změna teploty smrštnění srovnatelná s nenakonzervovaným vzorkem. K výrazně menšímu snížení došlo u vzorků obou usní nakonzervovaných Korexem 1809 a ČI. Naopak výrazně nižší teplota smrštnění proti nenakonzervovanému vzorku byla zjištěna u TČU II nakonzervované Maroquin balsamem, a kombinací Maroquine balsamu a vazelíny, a u TČU I nakonzervované Korexem TU.

Změna barevnosti

Historický pergamen

Změna barevnosti nakonzervovaných vzorků historického pergamenu je srovnatelná se změnou barevnosti nenakonzervovaného vzorku (viz *Obrázek 76*) s výjimkou vzorku nakonzervovaného ČI, u kterého došlo k dvojnásobné změně celkového barevného odstínu oproti kontrole v kombinaci ztmavnutí, zežloutnutí a zčervenání. U všech nakonzervovaných vzorků se zvýšil podíl zežloutnutí na celkové barevné změně.

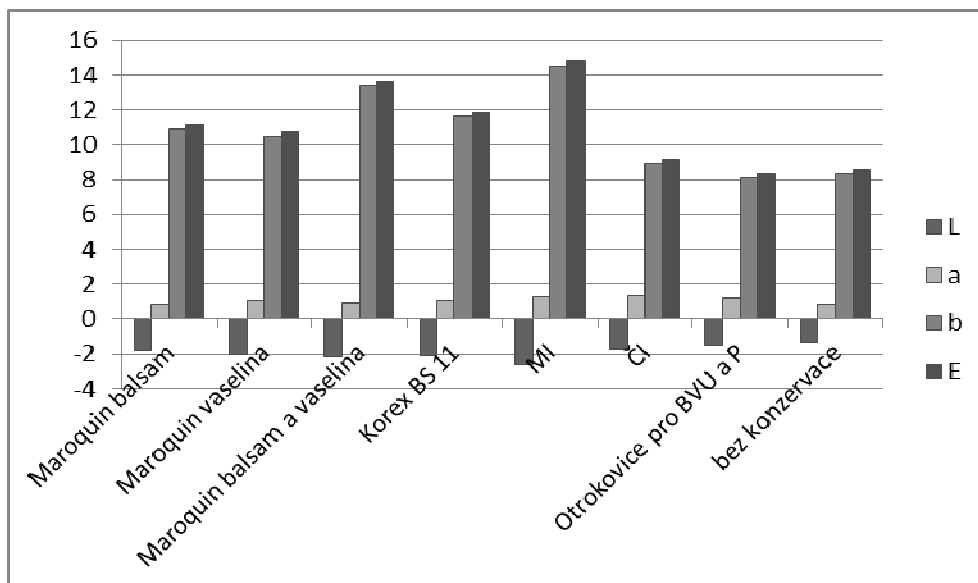


Obrázek 76 Změna barevnosti historického pergamenu vlivem polutantů

Novodobý pergamen

Nenakonzervovaný novodobý pergamen společně se vzorky konzervovanými ČI a tukovací látkou Otrokovice pro BVU a pergameny prokázaly nejnižší barevnou změnu (viz *Obrázek 77*).

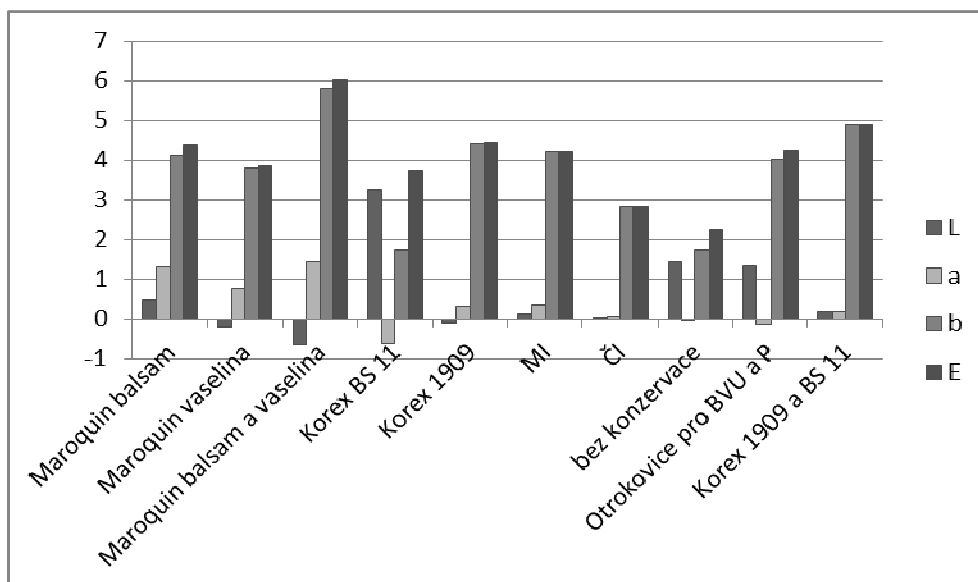
Nejvyšší barevná změna byla zjištěna u vzorků ošetřených MI, směsí Maroquine balsamu a vazeliny a Korexem BS11.



Obrázek 77 Změna barevnosti novodobého vazebního pergamentu vlivem polutantů

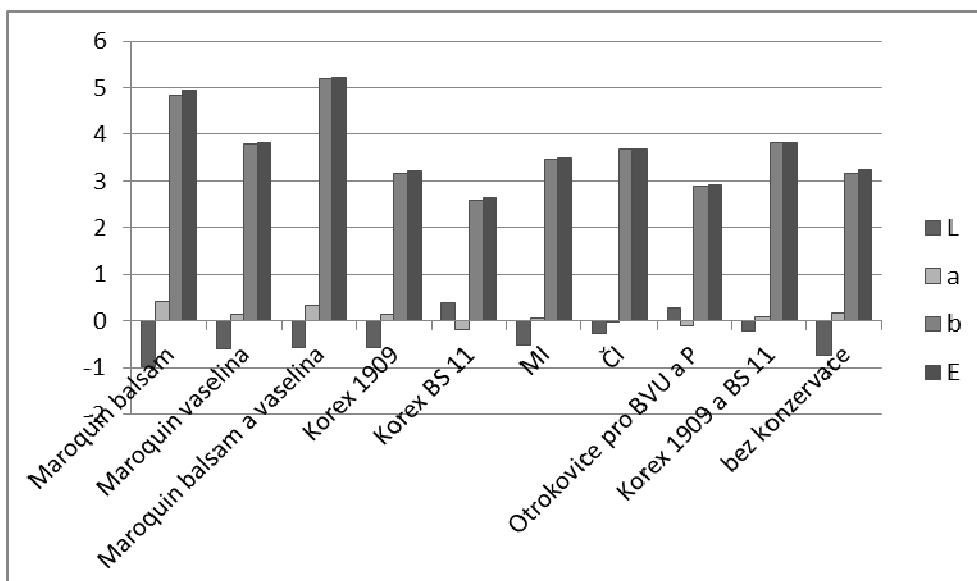
Historická bílá vazební usně

U všech nakonzervovaných vzorků historické bílé vazební usně se objevila větší celková barevná změna v porovnání s nenakonzervovaným vzorkem (viz Obrázek 78). Došlo k významné změně barevnosti směrem do žluté oblasti. Největší barevná změna byla zjištěna u vzorků konzervovaných kombinací Maroquine balsamu a vazeliny a kombinací Korexu 1909 a BS 11. Nejmenší barevnou změnu prokázal vzorek konzervovaný ČI.



Obrázek 78 Změna barevnosti historické bílé vazební usně vlivem polutantů

Novodobá bílá vazební usně

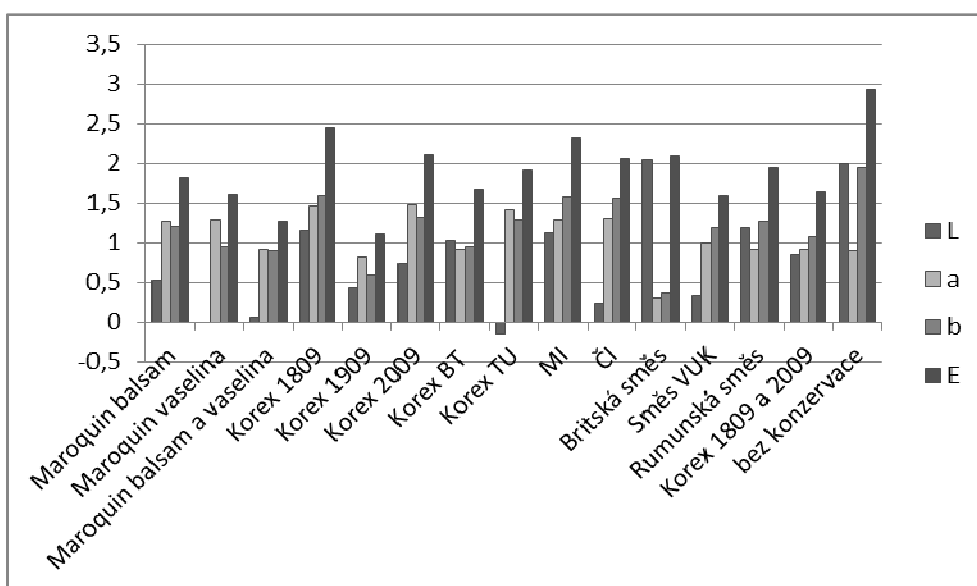


Obrázek 79 Změna barevnosti novodobé bílé vazební usně vlivem polutantů

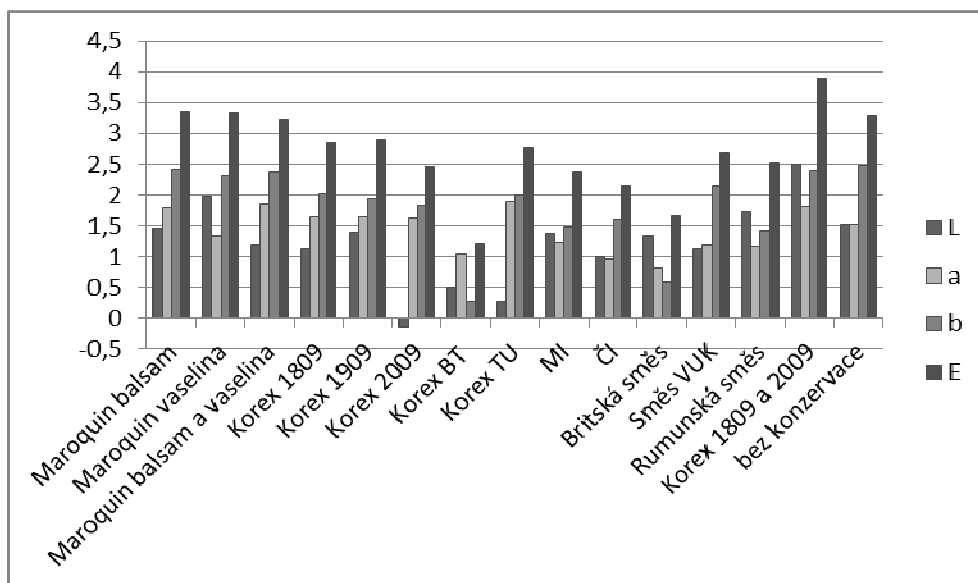
Barevné změna nakonzervovaných vzorků jsou srovnatelné s barevnou změnou vzorku bez konzervace (viz *Obrázek 79*). Vyšší barevná změna byla zjištěna u vzorků konzervovaných Maroquine balsamem a kombinací Maroquine balsamu a vaseliny.

Historické tříslučinné usně

Nakonzervované vzorky obou typů historických tříslučinných usní prokázaly menší nebo srovnatelnou barevnou změnu jako nenakonzervovaný vzorek (viz *Obrázek 80-81*). Výrazně nižší barevná změna byla zjištěna u vzorků nakonzervovaných Korexem BT případně Britskou směsí. Složení těchto dvou tukovacích směsí je velmi podobné, u Korexu BT chybí cedrový olej.



Obrázek 80 Změna barevnosti historické tříslučinné vazební usně TA vlivem polutantů

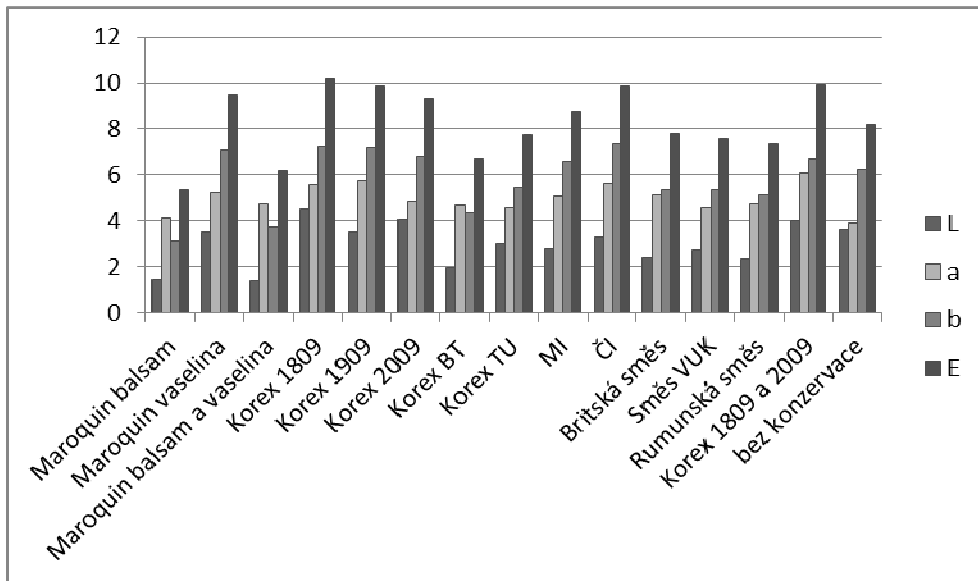


Obrázek 81 Změna barevnosti historické tříšločiněné vazební usně TB vlivem polutantů

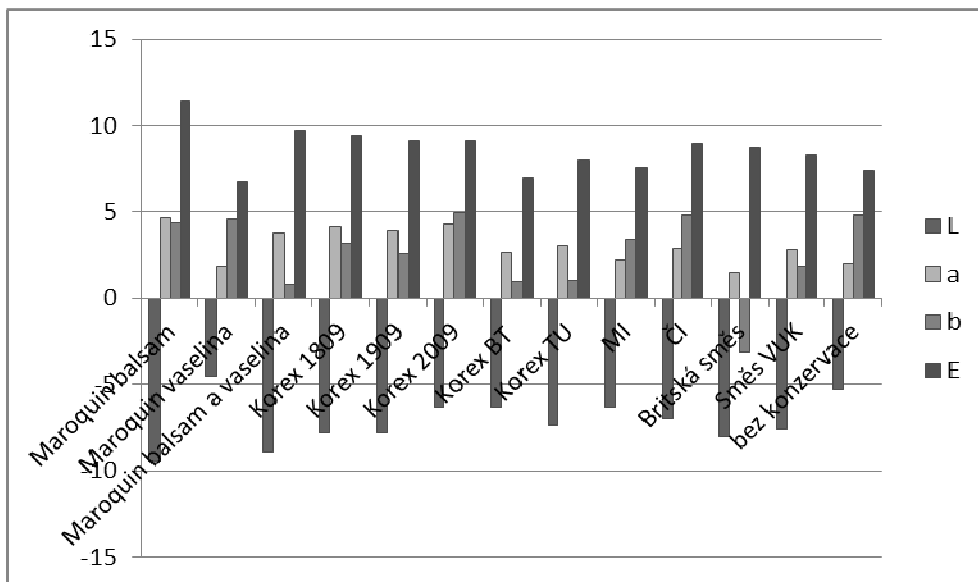
Novodobé tříšločiněné usně

Vzhledem k nedostatečné velikosti některých vzorků TIII (konzervované Maroquin balsamem, Korexem 1809, 1909, 2009) nebylo možné u těchto vzorků vyhodnotit barevnou změnu po stárnutí polutanty (viz *Obrázek 84*).

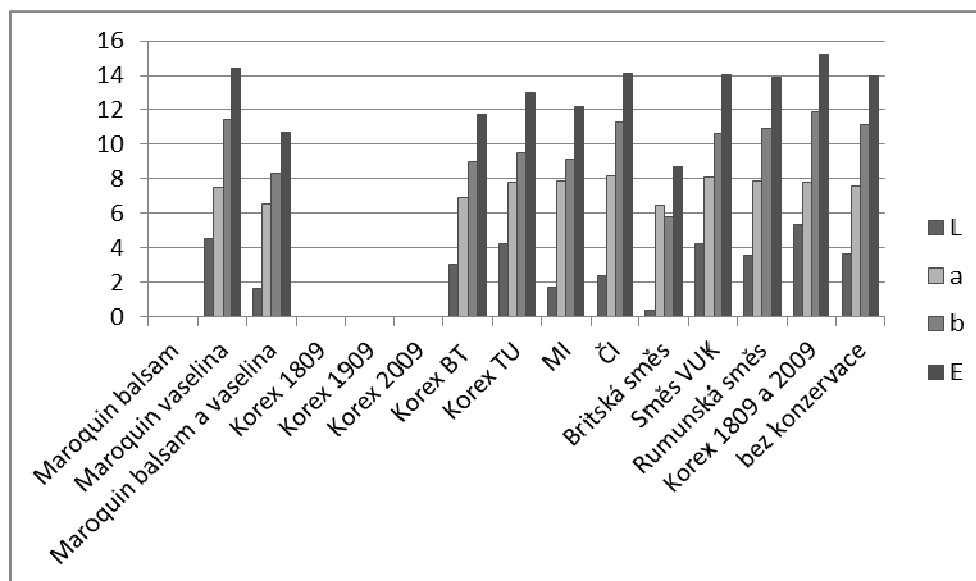
Jak už bylo konstatováno, změna barevnosti tříšločiněných usní je významně ovlivněna typem barviva a jejich případnou reakcí na podmínky stárnutí, proto v případě barvených usní je pro hodnocení účinku konzervace na vlastnosti usní pouze pomocným faktorem. Z tohoto důvodu byla pro hodnocení konzervace tříšločiněných usní z hlediska změny barvy brána v úvahu opět pouze TČU II (viz *Obrázek 83*), která není dobarvená a jejíž zbarvení je ovlivněno pouze užitými tříšlovinami. Barevné změny nakonzervovaných vzorků usně jsou srovnatelné s barevnou změnou nenakonzervovaného vzorku, vyšší změnu lze pozorovat u vzorku nakonzervovaného Maroquin balsamem, Maroquine balsamem a vaselinou a Korexem 1809.



Obrázek 82 Změna barevnosti novodobé tříložné vazební usně TI vlivem polutantů



Obrázek 83 Změna barevnosti novodobé tříložné vazební usně TII vlivem polutantů



Obrázek 84 Změna barevnosti novodobé tříšlouchané vazební usně TIII vlivem polutantů

Závěry

Porovnání vlivu konzervačních přípravků na uměle zestárlý a historický materiál

Konzervace vazebního pergamenu

Přípravky Maroquin balsame, vaselina a jejich kombinace působí barevnou změnu a pokles teploty smrštění u obou typů materiálu.

Dezinfekční Indulona (červená) po aplikaci na historický pergamen snižuje tepotu smrštění a způsobuje zkroucení materiálu.

Fyzikálně mechanické vlastnosti historického pergamenu jsou více ovlivněny konzervací než nový uměle zestárlý pergamen.

Konzervace historické bílé vazební usně

Přípravky Maroquin balsame, vaselina a jejich kombinace působí barevnou změnu u historické bílé vazební usně.

Univerzální Indulona (modrá) způsobila pokles tažnosti u nového i historického materiálu. Pokles tažnosti byl pozorován i u historického materiálu konzervovaného Maroquine vaselinou, Korexem 1909 a směsí Otrokovice.

Stejně jako u pergamenu bylo po aplikaci dezinfekční Indulony zjištěno kroucení bílé vazební usně.

Lze konstatovat, že historický nečiněný materiál je obecně náchylnější k negativním změnám sledovaných vlastností než materiál nový uměle zestárlý.

Konzervace tříslučiněných vazebních usní

Vzhledem k tomu, že bylo celkem konzervováno 6 různých tříslučiněných usní – tři nové a tři historické – jsou výsledky velmi různorodé.

Výraznou změnu barevnosti způsobila u všech usní Britská směs, Korex TU a Korex 2009.

U třech usní – dvou nových a jedné historické – byl zjištěn pokles teploty smrštění po konzervaci Korexem 1909 a u dvou usní – jedné nové a jedné historické – po kombinaci Korexem 1809 a 2009.

U historické tříslučiněné usně byl podobně jako u nečiněných materiálů zjištěn sklon k změně vlastností po konzervaci, konkrétně pevnosti v tahu a tažnosti. Hodnoty obou těchto vlastností se zvýšily po konzervaci Maroquin balsamem, a Korexem 2009.

Odolnost nakonzervovaných historických kolagenních materiálů proti stárnutí teplem a světlem

Vazební pergamen

Obecně lze konstatovat, že použitá konzervační činidla mírně zvyšují odolnost vazebního pergamenu proti stárnutí teplem 40-50 °C v kombinaci s přirozeným slunečním světlem. Podle výsledků nelze jednoznačně stanovit, které konzervační činidlo je pro ochranu vazebního pergamenu nejúčinnější.

Bílá vazební useň

Z testovaných konzervačních činidel došlo po uvedených typech umělého stárnutí k zvýšení teploty smrštění pouze u bílé vazební usně konzervované směsí z Otrokovic. Ostatní výsledky jsou nejednoznačné.

Tříslučiněná vazební useň

Při použití obou typů umělého stárnutí došlo ke snížení teploty smrštění usní nakonzervovaných látkami dezinfekční Indulona a Korex 1909. Ostatní výsledky jsou nejednotné.

Celkový závěr

Ošetření tukovými prostředky snížilo negativní vliv plyných polutantů na teplotu smrštění pergamenu. Na druhou stranu zvýšilo zežloutnutí pergamenu a dezinfekční Indulona způsobila vysokou změnu barevnosti historického pergamenu. Barevná změna novodobého pergamenu byla vyšší než barevná změna pergamenu historického.

Konzervace bílých vazebních usní Maroquin balsamem není vhodná, protože dochází k výraznému snížení teploty smrštění při působení plyných polutantů. Při konzervaci dezinfekční Indulonou a kombinací Korexu 1909 a BS 11 se omezuje působení plyných polutantů na hydrotermální stabilitu kolagenu. Stejně jako u pergamenu byla u nakonzervovaných bílých vazebních usní zjištěna větší změna barevnosti než u nenakonzervovaných. Vzorky nakonzervované Maroquin balsamem a Maroquin balsamem s Maroquin vazelínou prokázaly výraznou barevnou změnu.

U nových tříslučiněných usní s vyšší výchozí teplotou smrštění (50-60 °C) došlo působením polutantů k vyššímu poklesu hydrotermální stability (cca 20 °C) než u historických usní s nižší teplotou smrštění (45-50 °C/9 °C).

U novodobých tříslučiněných usní konzervovaných Maroquin balsamem a kombinací Maroquin balsamu a Maroquin vazelíny bylo zjištěno po stárnutí polutanty výrazné snížení teploty smrštění a i velká změna barevnosti (TČU II).

Pozitivní vliv na hydrotermální stabilitu tříslučiněných vazebních usní, tj. nižší úbytek teploty smrštění u nakonzervovaných vzorků než u nenakonzervovaných, byl zjištěn u usní nakonzervovaných Rumunskou směsí (TA,TB) a Korexem 1809 (TČU I, TČU II).

U historických tříslučiněných usní byla zjištěna po stárnutí polutanty nižší barevná změna než u nenakonzervovaných vzorků u historických usní konzervovaných Korexem BT (TA,TB) a u vzorku konzervovaného Britskou směsí (TB).

Seznam použitých zdrojů

BORASKY, R.; NUTTING, G.C. Microscopic method for Determining Shrinkage Temperatures of Collagen and Leather. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 1949, vol. 44.

CAHINE, C.; ROTTIER, C. Artificial Ageing, Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. *ENVIRONMENT – Leather Project*. Research Report. 1996, no. 6, s. 33.

ČSN 79 3845. *Stanovení změn plošného obsahu usní*. 1981.

FUCHS, R. New trends in the care of leather and parchment. In *Care and conservation of manuscripts 8*. Museum Tusulanum Press, 2005.

KNUUTINEN, U.; SALLAS, L. Leather spue: a problem with lubricants. *14. triennial meeting Haag*. 2005, vol. 1, s. 249.

KOVAŘÍK, J.; HEJČL, F. *Přehled konzervačních metod II. Technologický předpis pro konzervaci tříšločiněných vazebních usní, zejména z období 17. a 18. století*. Státní knihovna ČSR, 1979.

LANDMANN, A.W. Lubricants. In *Leather. Its composition and changes with time*. Northampton, 1991. ISBN 0 946072 04 3.

LARSEN, R. a kol. Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature) of Historical Leather by the Micro Hot Table Technique. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. vol. 77.

LARSEN, R. a kol. *ENVIRONMENT Leather Project*. Denmark, 1997. ISBN 87-89730-07-0.

LARSEN, R. a kol. *Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen based Historical Materials in relation to Conservation and Storage*. Preprints. Denmark, 1999.

LARSEN, R. a kol. *STEP Leather Project*. Denmark, 1994. ISBN 87-89730-01-1.

ODVÁRKOVÁ, J.; SOUČKOVÁ, M.; ORLITA, A.; VACULÍK, J. *Metodické pokyny ke konzervaci usňových nebo pergamenových knižních vazeb a ostatních sbírkových předmětů vyrobených z kůže a pergamenu*. Praha, 1999.

ŘEHÁK, P.; ORLITA, O. *Přehled konzervačních metod III. Technologický předpis pro konzervaci bílých vazebních usní a pergamenů zejména z období 16. a 17. století*. Státní knihovna ČSR, 1986.

SOUČKOVÁ, M. Hromadná konzervace knižních vazebních usní v NK v Praze. In *IX. Seminář restaurátorů a historiků, Trojanovice, 21.-23. září 1994*. SÚA v Praze, 1997.

SOUČKOVÁ, M. Využití mikroskopické analýzy kolagenních vláken k hodnocení poškození pergamenu. In *XIII. seminář restaurátorů a historiků, Třeboň 2006*.