

VOSKOVÉ SMĚSI
PRO RESTAUROVÁNÍ
HISTORICKÝCH
VOSKOVÝCH PEČETÍ



Voskové směsi
pro restaurování
historických voskových pečeti

Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv
Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Lenka Bílková¹
Benjamin Bartl¹
Štěpán Urbánek¹
Martin Zapletal²
Libuše Holakovská¹

Praha 2021
ISBN 978-80-7469-118-8

¹ Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv

² Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

VOSKOVÉ SMĚSI
PRO RESTAUROVÁNÍ
HISTORICKÝCH
VOSKOVÝCH PEČETÍ



OBSAH

1. Úvod	8
2. Požadavky na materiály určené pro doplňování voskových pečeti	8
3. Směsi na bázi včelího vosku	9
4. Směsi na bázi fosilních vosků	13
5. Poděkování	16
6. Literatura	17
Příloha 1: Mechanické vlastnosti vosků	21
Příloha 2: Teplotní objemová roztažnost vosků	23
Příloha 3: Termické vlastnosti vosků	24
Příloha 4: Postup hydrogenace vosků	26
Příloha 5: Odolnost vosků proti povrchovému znečištění	27
Příloha 6: Výkvěty na povrchu směsí na bázi včelího vosku	28
Příloha 7: Fluorescence fosilních vosků při expozici UV záření	29
Příloha 8: Fotooxidace vosků	30
Příloha 9: Barevné přizpůsobení voskových směsí	35
Příloha 10: Specifikace vybraných materiálů doporučených v textu	36
Příloha 11: Bezpečnost práce	38

1. ÚVOD

Velké množství historických voskových pečetí se dochovalo ve fragmentovaném stavu, což souvisí se zvýšením tvrdosti a křehkosti, kterému pečetní vosky v průběhu přirozeného stárnutí podléhají. Bezprostřední příčinou mechanických poškození pak bývá neopatrná manipulace nebo nevhodný způsob uložení archiválií.

V této metodice jsou porovnány vlastnosti jak tradičních, tak i některých alternativních voskových směsí, které přicházejí v úvahu pro konzervaci a restaurování poškozených pečetí. Cílem je upozornit na přednosti a úskalí použití každé z nich, a usnadnit tak konzervátorům a restaurátorům výběr materiálu, který bude odpovídat jejich konkrétním požadavkům.

V kapitole 2 jsou nejprve diskutovány obecné nároky na takové materiály, a to z hlediska technologického, praktického i etického. Kapitola 3 se zabývá vlastnostmi včelího vosku a možnostmi jejich modifikace přidávkou dalších látek.

V kapitole 4 jsou potom diskutovány nové možnosti, které otevírá použití směsí na bázi vosků fosilních. Kapitoly jsou doplněny o konkrétní příklady a doporučení.

2. POŽADAVKY NA MATERIÁLY URČENÉ PRO DOPLŇOVÁNÍ VOSKOVÝCH PEČETÍ

2.1 Kompatibilita

2.1.1 Chemické složení

K základním požadavkům patří vyloučení nežádoucích interakcí původního a doplněného materiálu. Většinou jsou z tohoto důvodu voleny směsi, jejichž chemické složení se co nejvíce podobá historickým pečetním voskům. Výjimkou ale není ani opačný přístup, který zdůrazňuje potřebu materiálové odlišitelnosti doplněných částí [1, 2].

Výběr vhodného materiálu může být ovlivněn také snahou o zachování materiálové autenticity pečetě. Rozhodnutí, do jaké míry a za jakou cenu se tomuto ideálu přiblížit, je však vždy subjektivní a závislé na kontextu.

2.1.2 Fyzikální vlastnosti

V souladu se všeobecnou snahou o minimalizaci konzervátorských zásahů tvoří v dnešní době většinu oprav relativně tenké vrstvy voskových směsí. Doplnění fragmentovaných pečetí „do původního tvaru a velikosti“ je spíše výjimečné [3]. Praktický význam mají proto především vlastnosti povrchu opravy. Mezi ně patří jednak tvrdost, která má vliv na odolnost proti oděru a znečištění, jednak optické vlastnosti, jako je zabarvení, průsvitnost nebo lesk, které jsou podstatné pro estetickou přijatelnost

doplněných částí. V ideálním případě se vlastnosti nového a původního materiálu neliší.

U objemnějších doplňků může hrát roli také rozdíl v teplotní roztažnosti mezi použitými materiály. V případě, že je pečeť vystavena kolísání teplot, může takový rozdíl přispět ke vzniku napětí v místě spoje.

2.1.3 Stabilita

Kompatibilita původního a doplněného materiálu by neměla být narušena ani v průběhu dlouhodobého stárnutí za běžných podmínek v depozitářích, badatelnách, případně na výstavách. Stabilita konzervátorských materiálů by měla být minimálně srovnatelná s původním pečetním voskem.

2.2 Pracovní vlastnosti

2.2.1 Zpracovatelnost

Další nároky se týkají zpracovatelnosti materiálů a funkce oprav. Příprava voskových směsí by měla být snadná, bezpečná a výsledný materiál by měl být zpracovatelný běžnými konzervátorskými metodami. Mezi tyto metody patří odlévání a práce s taveninou pomocí vyhřívaných pracovních nástrojů, tvarování hnětením v plastickém stavu, a také obrábění za laboratorní teploty [3]. Teplota tání voskové směsi by neměla být natolik vysoká, aby při aplikaci docházelo k poškození původního povrchu. Hotová oprava musí spolehlivě plnit svou funkci, což mimo jiné předpokládá dostatečnou adhezi k podkladu.

2.2.2 Reverzibilita

Z hlediska případné rekonzervace je třeba dbát na možnost spolehlivého odlišení a odstranění doplňných částí.

2.3 Další požadavky

Při výběru voskových směsí je vhodné vzít v úvahu i další skutečnosti, především cenu a dlouhodobou dostupnost jednotlivých složek na trhu v nezměněné kvalitě.

3. SMĚSI NA BÁZI VČELÍHO VOSKU

3.1 Kompatibilita

3.1.1 Chemické složení

Včelí vosk je typickým zástupcem vosků esterového typu. Jedná se o složitou směs přírodních látek, která kromě voskových esterů obsahuje také lineární uhlovodíky, volné kyseliny, alkoholy a další látky [4]. Vzhledem k tomu, že včelí vosk byl základní složkou pečetních vosků pro přivěšené a zavěšené pečete po celý středověk a raný novověk, nabízí se volba tohoto materiálu i pro konzervátorské práce [3, 5].

3.1.2 Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti novodobých a několik staletí starých včelích vosků se nicméně v řadě ohledů liší. Tvrdost novodobých produktů obvykle nedosahuje ani 50% tvrdosti historických pečetních vosků (Tab. 1.1 v Příloze 1) [6], což se projevuje větší náchylností k deformaci, oděru a povrchovému znečištění doplněných částí (Příloha 5). Ze stejných důvodů bývá nižší i jejich lesk.

Zabarvení se liší v závislosti na stáří a způsobu zpracování včelích plástů a mění se v širokých mezích od bílé po hnědočernou. Barevné přizpůsobení směsí bývá prováděno buď míšením přírodních odstínů včelího vosku, dlouhodobým zahříváním materiálu na teploty vyšší než 100°C, případně přidávkou vhodných pigmentů [7].

3.1.3 Vliv přídavku dalších látek

Pro získání materiálu vhodných vlastností jsou ke včelímu vosku často přidávány další látky. Nejčastěji se jedná o přírodní pryskyřice, především pryskyřici damarovou. Jejich obsah ve směsi obvykle nepřesahuje 20% [8–10]. Jako důvod je uváděno zvýšení tvrdosti směsi, případně snaha o přiblížení se předpokládanému složení pečetních vosků. Přídavek přírodních pryskyřic však ve skutečnosti vede ke zvýšení plasticity a snížení tvrdosti směsi, což jsou vlastnosti vítané spíše u pečetních vosků, než u konzervátorského materiálu (Tab. 1.1 v Příloze 1). Příznivým vedlejším efektem přídavku damarové pryskyřice je nicméně skutečnost, že omezuje tendenci ke vzniku výkvětů na povrchu materiálu [11,12].

Pro zlepšení zpracovatelnosti směsi je někdy navrhován přídavek malého množství benátského terpentýnu, lněného oleje nebo podobných látek, v praxi ovšem potřeba takové modifikace většinou nevzniká [3,9].

Pro zvýšení tvrdosti bývá ke včelímu vosku často přidáván vosk kar-naubský. V českých archivech rozšířený recept předepisuje 2–5 kapek kar-naubského vosku na 20 g včelího vosku [3]. To je však množství velmi malé (méně než 0,5%) a vlastnosti směsi prakticky neovlivní. K významnému zvýšení tvrdosti materiálu vede až přídavek v množství přibližně 10% (Tab. 1.1 v Příloze 1) [9].

Z důvodu vyšší tvrdosti jsou používány i směsi včelího vosku s parafíny v různých poměrech (20–70% parafínu) [2, 13]. Někteří autoři uvádějí jako výhodu takových směsí i jejich materiálovou odlišnost.

Elegantní metodou zvýšení tvrdosti včelího vosku je jeho hydrogenace (Tab. 1.1 v Příloze 1 a Příloha 4) [6]. Překážkou jejího rozšíření je však omezená dostupnost hydrogenovaného včelího vosku.

3.1.4 Stabilita

Přestože je včelí vosk všeobecně považován za mimořádně stálý materiál, podléhá i on v průběhu dlouhodobého přirozeného stárnutí podstat-

ným změnám. Obvyklou komplikací je vznik výkvětů, ke kterému dochází zejména v místech povrchových defektů, jako je poškrabání nebo otlačení. V tenké vrstvě výkvěty pouze snižují lesk povrchu, později vytvářejí bílý až šedobílý povlak, který bývá z estetických i studijních důvodů nutné pravidelně odstraňovat (Příloha 6). Jedná se o důsledek omezené mísitelnosti složek včelího vosku, která je zdůrazněna při snížených teplotách [14].

Při vystavení viditelnému záření včelí vosk podléhá fotooxidaci, v jejímž důsledku dochází k jeho rychlému vybělení (Obr. 8.2 v Příloze 8). Těto vlastnosti bylo v minulosti využíváno pro přípravu běleného vosku. Stupeň vybělení není významně ovlivněn obsahem UV složky dopadajícího záření (Obr. 8.1 v Příloze 8).

Z bělených včelích vosků je pro restaurátorské účely možné doporučit především produkty bělení adsorpčními metodami. Světelná stabilita takových vosků je pro účely konzervace a restaurování dostatečná (Obr. 8.3 v Příloze 8).

Oxidační reakce vedou také k úbytku nenasycených sloučenin v materiálu, což významně přispívá ke zvýšení tvrdosti a křehkosti materiálu [6].

Déletrvající vystavení včelího vosku teplotám převyšujícím 150°C má za následek změny chemického složení, které jsou doprovázeny tmavnutím, zhoršením mechanických vlastností a zvýšeným sklonem ke vzniku výkvětů [15]. Využití takového postupu pro barevné přizpůsobení včelího vosku proto není možné doporučit [7].

Zvláštním typem degradace je takzvané „přesychání“, které je spojeno s extrémním zkrěhnutím materiálu. Bělavé zabarvení vosku je v tomto případě způsobeno jeho zvýšenou pórovitostí. Z chemického hlediska se takto degradované vosky vyznačují nižším obsahem nízemolekulárních a nenasycených uhlovodíků a odlišným profilem obsahu voskových esterů. Příčina těchto změn dosud nebyla uspokojivě vysvětlena, je však zřejmé, že jsou podmíněny kvalitou použitých surovin. [16–18]

Ve vlhkém prostředí může při kontaktu se zásaditými látkami docházet k částečné hydrolýze voskových esterů [17,19].

3.2 Pracovní vlastnosti

3.2.1 Zpracovatelnost

Zpracovatelnost včelího vosku je vynikající, ať už ve stavu plastickém nebo ve formě taveniny. Určité nevýhody, jako relativní měkkost, lepidlost a objemové změny při tuhnutí taveniny se praktičtí konzervátoři díky dlouhodobé zkušenosti s tímto materiálem naučili překonávat.

Příprava směsí včelího vosku s dalšími zmiňovanými látkami bývá snadná, jestliže se příliš neliší jejich teplota tání. Obtížné je například získání homogenní směsi včelího vosku a damarové pryskyřice, jejichž teplota tání se liší o několik desítek stupňů Celsia.

Připravené směsi na bázi včelího vosku se ve formě taveniny vesměs dobře spojují s původním materiálem, pevnost spoje bývá dostatečná.

3.2.2 Reverzibilita

Rozpoznání doplněných částí je obvykle možné díky větší homogenitě zabarvení doplňku ve srovnání s historickým pečetním voskem, u drobných doplňků je vhodné uvažovat o jejich záměrném barevném odlišení.

Odstranění doplněných částí bývá prováděno mechanicky, což je však postup spojený s rizikem poškození původního povrchu pečete. V takových případech je výhodné, když je tvrdost voskové směsi nižší, než tvrdost pečetního vosku [6].

Rekonzervace může být usnadněna separováním doplňku od historického vosku vrstvou vhodného materiálu, například Aquazolu 500 (Příloha 10). Jedná se o syntetický polymer, který bývá ve formě 20% ethanolového roztoku používán při lepení pečeti [20]. Pro omezení lesku je do roztoku možné vmíchat 1,0–1,5% matovací látky, například Acematt® TS 100 (Příloha 10). Aquazol 500 má termoplastické vlastnosti, při překrývání separační vrstvy voskovou směsí je proto třeba vyvarovat se jejího poškození vyhřívanými pracovními nástroji. Opětovné nabobtnání a odstranění separační vrstvy je možné pomocí obkladů navlhčených vodou, proces aktivace si však obvykle vyžádá přibližně 24 h.

3.3 Příklady aplikace

Konzervativním přístupem je použití čistého přírodního včelího vosku vhodného zabarvení. Takový postup je sice spojen s určitými komplikacemi, zmíněnými výše, ty jsou však předvídatelné a mnoha konzervátory i zadavateli práce přijímané jako přirozené.

V případě zvýšených požadavků na tvrdost a světlostálost materiálu je možné doporučit následující směs:

- 90% Včelí vosk bělený fyzikální cestou (například 62210, Kremer Pigmente, Příloha 10)
- 10% Karnaubský vosk žlutý, No. 1 (například Koster Keunen, Příloha 10)
Minerální pigmenty, přídavek 0,5–1,0% k hotové směsi (Příloha 9)

Vzniku výkvětů na povrchu doplněných částí je možné zabránit vytvořením mechanické bariéry pomocí souvislé vrstvy vhodného laku. Pokud není na překážku zvýšený lesk a ztmavnutí materiálu, lze pro tento účel použít 2% roztok propolisů v ethanolu. Z hlediska omezení vzniku výkvětů je také výhodné zvýšení teploty uložení na hodnoty přibližně 20–23 °C, jestliže to ovšem kontext dovoluje [21].

Zásady bezpečné práce s uvedenými materiály jsou uvedeny v Příloze 11.

4. SMĚSI NA BÁZI FOSILNÍCH VOSKŮ

4.1 Kompatibilita

4.1.1 Chemické složení

Jako fosilní jsou označovány přírodní vosky rostlinného původu, které vznikly ve starších geologických obdobích. Jedná se o širokou skupinu látek, z nichž je dále věnována pozornost parafínům, mikrokrytalickým voskům a voskům cerezínového typu.

Jak parafíny, tak mikrokrytalické vosky obsahují především lineární, větvené a cyklické nasycené uhlovodíky. Zatímco však u parafínů převládají kratší lineární řetězce, u vosků mikrokrytalických tomu bývá naopak. Vysoký obsah dlouhých větvených a cyklických řetězců je příčinou jejich mikrokrytalické struktury, odlišných mechanických vlastností, ale také vyššího podílu zbytkového oleje a dalších příměsí [22, 23]. Jako vosky „cerezínového typu“ bývají v dnešní době označovány směsi uhlovodíků, vyráběné kombinací různých parafínů a mikrokrytalických vosků. Svými vlastnostmi připomínají „pravý“ cerezín, který je získáván rafinací ozokeritu [23].

Běžně dostupné materiály obsahují malé množství zbytkových aromatických sloučenin, jejichž přítomnost se projevuje modrou fluorescencí při expozici UV záření. Této skutečnosti bývalo v minulosti využíváno pro určení stupně jejich rafinace [23].

Z technologického hlediska jsou fosilní vosky vesměs se včelím voskem kompatibilní a v průmyslových aplikacích s ním bývají často kombinovány. Z pohledu sfragistiky je samozřejmě není možné považovat za autentické materiály, protože k jejich praktickému rozšíření došlo až postupně v průběhu 19. století.

4.1.2 Fyzikální vlastnosti

Termické a mechanické vlastnosti různých fosilních vosků se značně liší. Je to způsobeno především rozdílným zastoupením různých délek uhlovodíkových řetězců a nestejným obsahem větvených a cyklických uhlovodíků. Vhodným výběrem nebo kombinací fosilních vosků je obvykle možné získat materiál požadovaných vlastností. Přitom je však nutné vzít v úvahu, že vlastnosti výsledných směsí nebývají váženým průměrem vlastností výchozích složek (Obr. 1.1, 1.2 a 3.2 v Přílohách 1 a 3) [11, 22, 23].

Se vzrůstajícím obsahem parafínů obvykle dochází ke snížení teploty tání a lepidlosti voskových směsí. Vzrůstá naopak jejich tvrdost, křehkost, odolnost proti povrchovému znečištění a průsvitnost. Při mírně zvýšených teplotách dochází u parafínů k charakteristickému polymorfnímu přechodu, který je spojen se změnou objemové roztažnosti směsí (Příloha 2).

Přídavek mikrokrytalických vosků naproti tomu vede k omezení křehkosti materiálu, zvýšení jeho tvárnosti a lepivosti. V praxi jsou využitelné spíše mikro-krytalické vosky s vyšší teplotou tání (nad 75 °C), které mají při běžných teplotách větší odolnost proti deformaci a znečištění.

Vosky cerezínového typu do jisté míry spojují výhody obou předchozích skupin. Bývají charakterizovány jako křehké mikrokrytalické materiály [22].

Fosilní vosky rafinované do vysokého stupně jsou sice bílé, většina přírodních odstínů vosku je ale možné dosáhnout přidáním kombinace vhodných pigmentů (Příloha 9). Určitou komplikací je sklon k usazování pigmentů v tavenině, při práci s menšími objemy směsi se však nejedná o problém zásadní. Významnější je riziko snížení průsvitnosti, která je pro vizuální shodu s přírodním včelím voskem důležitá. Z tohoto důvodu je vhodné, aby množství přidaného pigmentu nepřekročilo přibližně 1%.

Lesk směsí fosilních vosků bývá spíše vyšší, než v případě včelího vosku. Rozdíl však nebývá velký a závisí nejen na složení voskové směsi, ale také na stáří a tvrdosti srovnávacího včelího vosku.

4.1.3 *Stabilita*

Rafinované fosilní vosky jsou obecně pokládány za velmi stabilní materiály. Jejich světlostálost je při expozici viditelnému záření mnohem vyšší než v případě přírodního včelího vosku, což dává konzervátorovi větší kontrolu nad vlastnostmi materiálu. Významnou předností je i vyloučení komplikací se vznikem výkvětů [11]. Některé z nich, například mikrokrytalický vosk Cosmolooid H80 (Kremer Pigmente) nebo Paraffin A (BASF), jsou pro účely konzervace muzeálních předmětů používány již od 50. let minulého století, aniž by byly zaznamenány negativní zkušenosti, které by byly významné z hlediska jejich případného použití pro restaurování pečeti [25].

Expozice dennímu světlu bez odfiltrované UV složky nicméně vede k rychlé ztrátě fluorescence, patrnému žloutnutí a vzrůstu obsahu kyselých skupin (Obr. 8.4–8.7, Tab. 8.1 v Příloze 8). Za tyto změny je do značné míry zodpovědný zbytkový obsah aromatických sloučenin, který je typický především pro vosky cerezínového typu a mikrokrytalické vosky. Ke žloutnutí dochází i přesto, že výrobci často přidávají do svých produktů antioxidanty. Na druhou stranu je pravda, že u dobarvených materiálů je rozsah těchto změn kvůli stínění vosku pigmenty a nehomogenitě zabarvení pečetních vosků obvykle zanedbatelný.

Laboratorní hydrogenací lze připravit materiály se zvýšenou stabilitou vůči fotooxidaci, což se mimo jiné projeví významným omezením jejich žloutnutí a růstu čísla kyselosti (Příloha 4, Obr. 8.5 a Tab. 8.1 v Příloze 8). Popsané změny lze také podstatně omezit vyloučením UV složky dopadajícího záření.

4.2 Pracovní vlastnosti

4.2.1 Zpracovatelnost

Použitelnost směsí s vysokým obsahem parafinů je omezená. Odlévání a obecně práci s taveninou komplikují velké objemové změny při tuhnutí, obtížné je také jejich zpracování v plastickém stavu, protože vrstvy, které při hnětení vznikají, se navzájem obtížně spojují.

Směsi s vysokým obsahem mikrokrytalických vosků se v plastickém stavu zpracovávají výborně. Tvrdé mikrokrytalické vosky však mají ve srovnání se včelím voskem poněkud vyšší teplotu tání, což vyžaduje obezřetnější a rychlejší práci s jejich taveninami. Pro takové práce je možné doporučit elektricky vyhřívané nástroje s termostatem.

Zpracovatelské vlastnosti řady vosků cerezínového typu jsou blízké vlastnostem včelího vosku (například Permulin 3274, Koster Keunen).

Precizní mechanické opracování povrchu doplňku do konečného tvaru bývá snazší, než u včelího vosku. Důvodem je nižší lepivost, která omezuje vznik shluků hoblinek pod pracovním nástrojem.

Připravené směsi se ve formě taveniny obvykle dobře spojují s původním materiálem, funkce oprav pečeti bývá dostatečná.

4.2.2 Reverzibilita

Rozpoznání doplněných částí je významně usnadněno typickou modrou fluorescencí většiny dostupných produktů při expozici UV záření (Příloha 7) [11].

Je však třeba upozornit, že fluorescence může vyhasnout v důsledku fotooxidace, případně hydrogenace zbytkových aromatických látek.

Odlišení doplňků je nicméně obvykle možné také díky větší homogenitě jejich zbarvení ve srovnání s historickým pečtním voskem. Ve zvláštních případech je možné využít rozdílů v chemickém složení a podrobit vzorek materiálu chemické analýze.

Možnosti zajištění odstranitelnosti jsou obdobné jako u směsí na bázi včelího vosku. V případě použití separační vrstvy Aquazolu 500 je třeba počítat s poněkud nižší adhezí k některým typům fosilních vosků a vyvarovat se většího mechanického namáhání takových spojů.

4.3 Příklady aplikace

Mezi univerzálně použitelné materiály patří směs rafinovaného vosku cerezínového typu s minerálními pigmenty:

- 100% Permulin 3274, vosk cerezínového typu, Koster Keunen (Příloha 10)
- Minerální pigmenty, přídavek 0,5–1,0% k hotové směsi (Příloha 9)

Tato směs si zachovává hlavní výhody fosilních vosků, především světlostálост a vyloučení vzniku výkvětů, a přitom mechanické a zpracovatelské vlastnosti jsou velmi blízké novodobému včelímu vosku (Příloha 1).

- Příkladem tvrdšího materiálu, který je odolnější proti znečištění, je směs rafinovaného mikrokrytalického vosku, parafínu a pigmentů:

70–80% Cosmoloid H80, mikrokrytalický vosk, Kremer Pigmente (Příloha 10)

20–30% Parafín 62400, Kremer Pigmente (Příloha 10)
Minerální pigmenty, přídavek 0,5–1,0% k hotové směsi (Příloha 9)

Pro náročné aplikace je možné zvýšit fotooxidační stabilitu obou směsí plnou hydrogenací vosků (Příloha 4, Obr. 8.5 a Tab. 8.1 v Příloze 8).

Zásady bezpečné práce s uvedenými materiály jsou uvedeny v Příloze 11.

5. PODĚKOVÁNÍ

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

6. LITERATURA

- SPERANZA, L., GABBRIELLINI, CH., CORDUA, M.G., NEPI, CH., ROSSI, F., *Il giardino rifiorito. Il restaro delle cere botaniche del Museo di Storia Naturale di Firenze*. Firenze: Museo dell'Opificio delle Pietre Dure, 2017.
- SPAABAEK, L.R. The conservation and reconstruction of wax seals. In: DRISCOLL, M.J. *Care and conservation of manuscripts*. Copenhagen: Museum Tusculanum Press, 2011, s. 17–23.
- KUKÁNOVÁ, Z., ŠEJHAROVÁ, J. Metody konzervování a restaurování pečeti. In: Ďurovič, M. *Konzervování a restaurování archiválií a knih*. Praha, Litomyšl: Ladislav Horáček – Paseka, 2002, s. 277–316.
- TULLOCH, A. P. Beeswax-composition and analysis. *Bee World*, 1980, 61, s. 47–62.
- KREJČÍKOVÁ, J. A KREJČÍK, T. Úvod do české sfragistiky, Ostrava: Klub genealogů a heraldiků, 1989.
- BARTL, B., ZAPLETAL, M., URBÁNEK, Š., KREJČÍ SLAVÍKOVÁ, M., TREJBAL, J., HRDLÍČKA, Z. Why Do Historical Beeswax Seals Become Brittle Over Time? *Studies in Conservation*. 2019, 64(3), 138–145.
- HOLAKOVSKÁ, L. Praktické zkušenosti s restaurováním pečeti v Národním archivu. In: Kotlíková, O., ed. *Sborník příspěvků z odborného semináře Konzervace a restaurování voskových předmětů*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, Národní technické muzeum, 2013, s. 48–53.
- CZAJKA, A. Archiwum Glowne Akt Dawnych, Warszawa, osobní sdělení, 24. 10. 2011.
- JANSSENS, M. Stadtarchiv Neuss, osobní sdělení, 4. 10. 2010.
- ATELIER STREBEL AG. *Preservation and Conservation of Karolingian and Ottonian Charters at the Episcopal Archives of the Diocese of Choir, Switzerland*. [cit. 13. 7. 2010]. Dostupné z: https://atelierstrebel.ch/_tmc_daten/File/Oxford_2007_Chart_and_Seal.pdf
- BÍLKOVÁ, L., BARTL, B., URBÁNEK, Š., HOLAKOVSKÁ, L., KREJČÍ SLAVÍKOVÁ, M., ZAPLETAL, M. Směsi na bázi fosilních vosků pro restaurování voskových pečeti. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2019, IX (2), s. 75–80.
- BARTL, B. Výkvěty na povrchu voskových pečeti. *Dizertační práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav chemické technologie restaurování památek, 2015.
- ALBRECHT-KUNSZERI, G. Magyar Országos Levéltár, Budapest, osobní sdělení, 17. 10. 2003.
- BARTL, B., KOBERA, L., DRÁBKOVÁ, K., ĎUROVIČ, M., BRUS, J. 'Wax bloom' on beeswax cultural heritage objects: Exploring the causes of the

- phenomenon. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2015, 53(7), s. 509–513.
- TULLOCH, A.P. Factors affecting analytical values of beeswax and detection of adulteration. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1973, 50, s. 269–272.
- COZZI, R. 2003. „Medieval wax seals, composition and deterioration phenomena of white seals.“ *PapierRestaurierung*, 4 (1): 11–18.
- REIFARTH, N. 2003. „Das Phänomen der Schichten-trennung an Wachstumshüllungen mittelalterlicher Altarreliquiare: Diskussion der Schadensursachen und Konservierungs-möglichkeiten.“ *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 17 (2):340–356.
- DÜMMLER, M. 2013. „Blättereisiegel“ – Schadensphänomenon und Restaurierung.“ *Master thesis*, Fachhochschule Köln.
- CLYDESDALE, A. 1994. „Beeswax: A survey of the literature on its properties and behaviour.“ *SSCR Journal*, 5 (2): 9–12.
- URBÁNEK, Š., BARTL, B., ĎUROVIČ, M. Použití poly(2-ethyl-2-oxazolinu) pro lepení voskových pečetí. In: Kotlíková, O. *Sborník příspěvků z odborného semináře Konzervace a restaurování voskových předmětů*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, Národní technické muzeum, 2013, s. 22–30.
- LANGEROVÁ, J. Do beeswax artefacts require a specific storage environment? *Dissertation for MA Preventive Conservation*, Northumbria University, VA 0767, 2018.
- FREUND, M., CSIKOS, R., KESZTHELYI, S., MÓZES, GY. *Paraffin Products. Properties, technologies, applications*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Science, 1983.
- WOLFMEIER, U., SCHMIDT, H., HEINRICHS, F.-L., MICHALCZYK, G., PAYER, W., DIETSCH, W., BOEHLKE, K., HOHNER, G., WILDGRUBER, J. Waxes. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000.
- BARTL, B., BACÍLKOVÁ, B. Vosky–přehled. In: Kotlíková, O., ed. *Sborník příspěvků z odborného semináře Konzervace a restaurování voskových předmětů*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, Národní technické muzeum, 2013, s. 5–16.
- PLENDERLEITH, H.J., WERNER, A.E. *The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair and restoration*. London: Oxford University Press, 1956.

PŘÍLOHA

PŘÍLOHA 1: MECHANICKÉ VLASTNOSTI VOSKŮ

Experimentální údaje – ohybové vlastnosti

- Vzorky vosků: hranoly o rozměrech 10 x 10 x 80 mm (po 10 ks);
- hydrogenovaný včelí vosk je použit jako model historického včelího vosku [6]
- Zkušební přístroj: Instron 3365 vybavený nástavcem pro trojbodový ohyb
- Podmínky měření: vzdálenost podpěr 60 mm, rychlost protažení 1 mm·min⁻¹
- Teplota měření: 18 °C, měření provedeno po 1 měsíci od přípravy vzorků
- Příslušná norma: ISO 178:2001

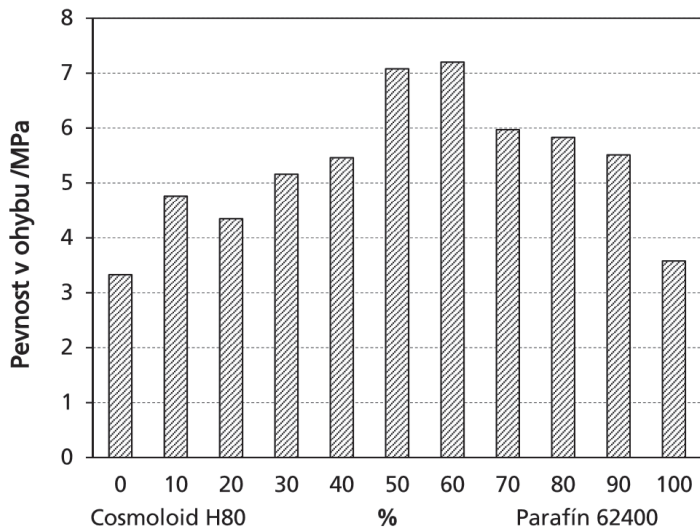
Experimentální údaje – tvrdost

- Vzorky vosků: disky o průměru 50 mm a výšce 15 mm (po 10 ks);
- hydrogenovaný včelí vosk je použit jako model historického včelího vosku [6]
- Zkušební přístroj: durometr Shore D (Mitutoyo Akashi, model HH-317)
- Hodnoty odečteny po 15 s od přiložení paty přístroje k povrchu vzorků
- Teplota měření: 18 °C, měření provedeno po 1 měsíci od přípravy vzorků
- Příslušná norma: ISO 868:2003

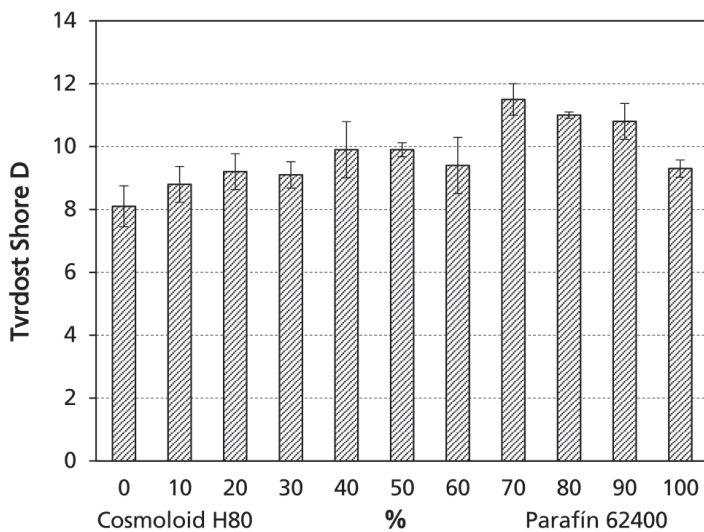
Tab. 1.1 Mechanické vlastnosti vybraných vosků a jejich směsí

Materiál	Tvrdost Shore D	Pevnost v ohybu/MPa	Modul pružnosti v ohybu/MPa	Průhyb při přerušení/mm
Přírodní včelí vosk	7,1 ± 0,4	2,5 ± 0,1	255 ± 31	> 5,0
Bělený včelí vosk	6,6 ± 0,4	2,4 ± 0,1	273 ± 38	> 5,0
Hydrogenovaný včelí vosk	20,4 ± 0,8	5,5 ± 0,8	757 ± 53	0,8 ± 0,1
Včelí vosk	5,4 ± 0,2	2,0 ± 0,2	238 ± 36	> 5,0
+ damarová pryskyřice (9:1)				
Včelí vosk	13,4 ± 1,0	2,9 ± 0,1	308 ± 29	1,9 ± 0,5
+ karnaubský vosk (9:1)				
Včelí vosk	7,2 ± 0,4	2,2 ± 0,1	254 ± 20	3,8 ± 0,8
+ Cosmoloid H80 (9:1)				
Permulin 3274	8,6 ± 0,4	2,7 ± 1,2	272 ± 38	1,8 ± 0,1
Parafin 62400	9,3 ± 0,3	3,6*	514*	1,6*
Cosmoloid H80	8,1 ± 0,7	3,3*	403*	2,6*

* Provedeno pouze jedno měření



Obr. 1.1 Závislost pevnosti v ohybu na složení směsi vosku Cosmoloid H80 a parafinu 62400 [11]

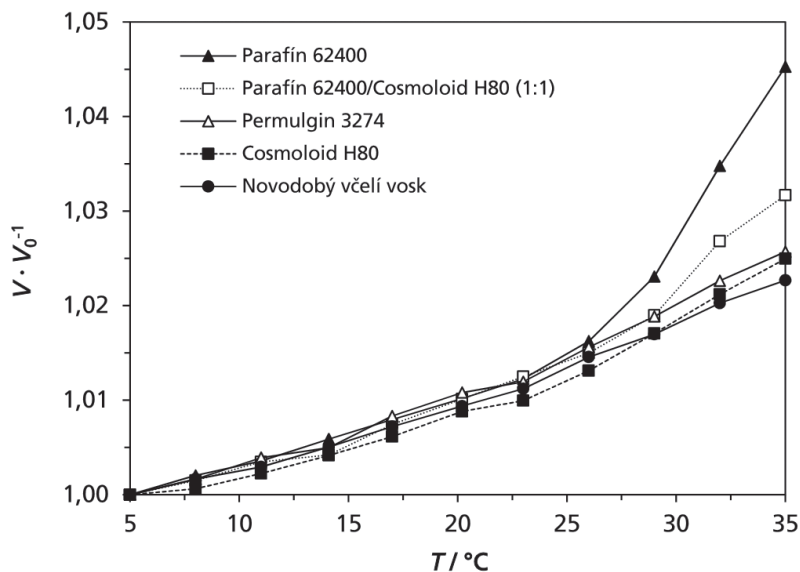


Obr. 1.2 Závislost tvrdosti Shore D na složení směsi vosku Cosmoloid H80 a parafinu 62400 [11]

PŘÍLOHA 2: TEPLOTNÍ OBJEMOVÁ ROZTAŽNOST VOSKŮ

Experimentální údaje

- Vzorky vosků: koule o objemu $30,0 \pm 0,4 \text{ cm}^3$ (po 2 ks)
- Podmínky měření: rychlost ohřevu průměrně $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$
- Měření provedeno metodou hydrostatického vážení;
- $V \cdot V_0^{-1}$ = podíl objemu vzorku při dané teplotě a objemu při teplotě 5°C
- Rozsah teplot měření: $5\text{--}35^\circ\text{C}$

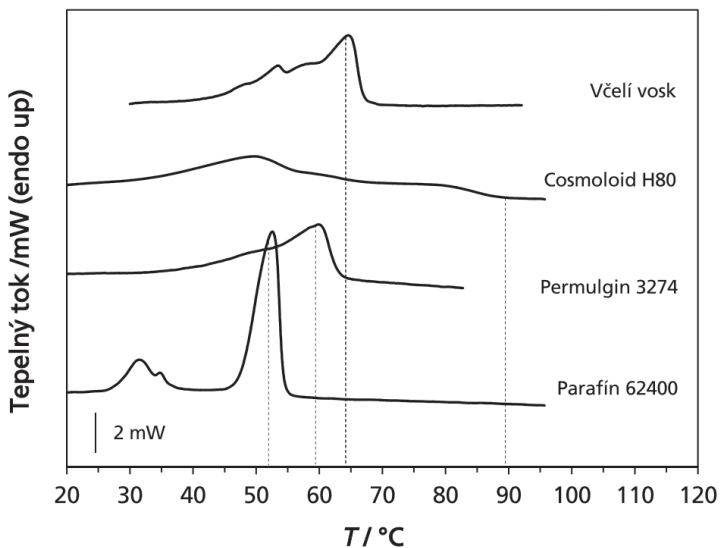


Obr. 2.1 Objemová teplotní roztažnost vybraných vosků a směsí. Významná je odchylka u parafinu při teplotách převyšujících cca 30°C

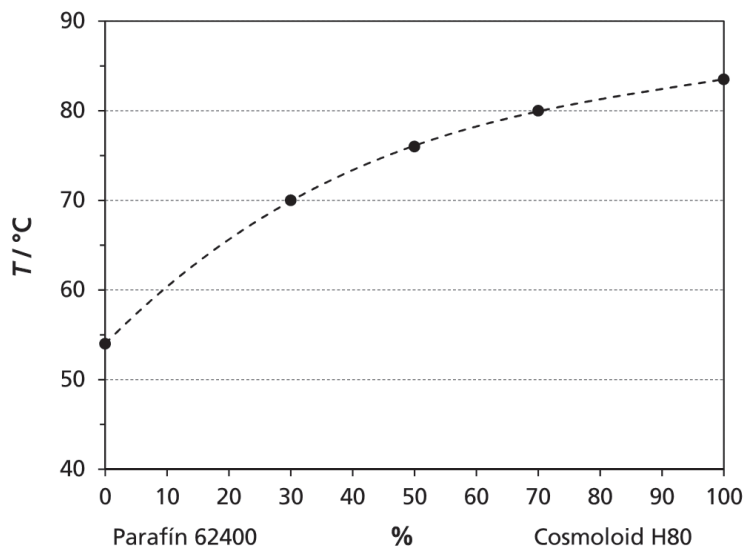
PŘÍLOHA 3: TERMICKÉ VLASTNOSTI VOSKŮ

Experimentální údaje – ohřevové křivky (DSC)

- Přístroj: DSC 131 (Setaram)
- Podmínky měření: 7 mg vosků na hliníkových pánvičkách, teplotní interval 0–100 °C, rychlost ohřevu 2 °C·min⁻¹, atmosféra: argon
- U všech vzorků byly vyhodnoceny křivky odpovídající druhému ohřevu, aby byla eliminována rozdílná teplotní historie vzorků



Obr. 3.1 Kalorimetrické ohřevové křivky vybraných vosků



Obr. 3.2 Závislost teploty skápnutí na složení směsi vosku Cosmoloid H80 a parafínu 62400 [11]

PŘÍLOHA 4: POSTUP HYDROGENACE VOSKŮ

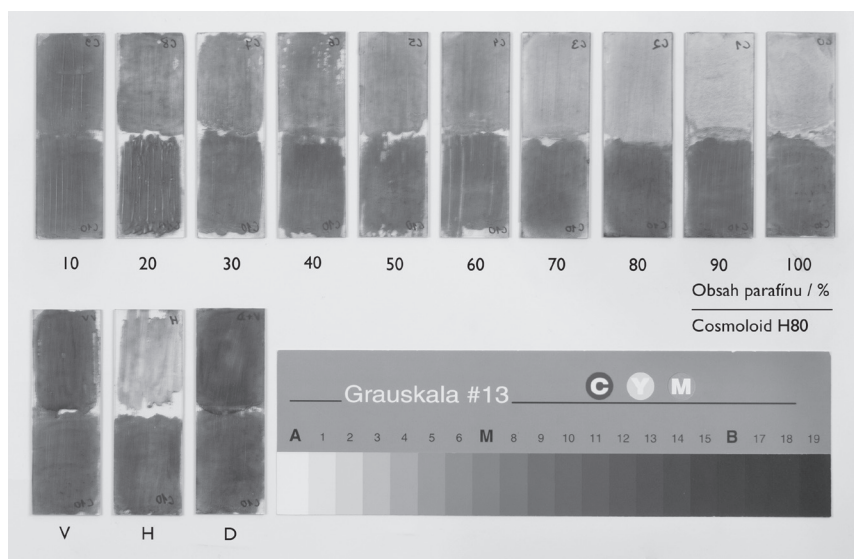
Experimentální údaje

- *Přístroj: autokláv Parr, model 5521*
- *Tlak vodíku: 5 MPa*
- *Katalyzátor: 3 % palladium na aktivním uhlí*
- *Teplota reakce: 90 °C*
- *Doba reakce: 120 min (kontrola úplnosti hydrogenace byla provedena pomocí techniky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS)).*
- *Poznámka: hydrogenovaný včelí vosk, podobně jako nejstarší pečetní vosky, neobsahuje nenasycené uhlovodíky, a jeho mechanické vlastnosti tak poskytují představu o vlastnostech historického včelího vosku [6].*

PŘÍLOHA 5: ODOLNOST VOSKŮ PROTI POVRCHOVÉMU ZNEČIŠTĚNÍ

Experimentální údaje

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



Obr. 5.1 Odolnost směsí Cosmoloid H80/parafín 62400 v různých poměrech vůči povrchovému znečištění. Srovnávací materiály: V = včelí vosk novodobý, H = včelí vosk hydrogenovaný (model historického vosku), D = včelí vosk s přísávkem 10% damarové pryskyřice [11]

PŘÍLOHA 6: VÝKVVĚTY NA POVRCHU SMĚSÍ NA BÁZI VČELÍHO VOSKU



Obr. 6.1 Výkvěty na povrchu voskových pečeti ze 14. století (a), výkvět na povrchu opravy provedené roku 1987 (b), detail krystalů na povrchu opravy z roku 1990 (c) a výkvěty na povrchu červeně zbarveného pečetního vosku z roku 1867 (d) [12]

PŘÍLOHA 7: FLUORESCENCE FOSILNÍCH VOSKŮ PŘI EXPOZICI UV ZÁŘENÍ



Obr. 7.1 Model poškozené pečeti doplněné pigmentovanou směsí mikrokrytalického vosku Cosmoloid H80 a parafínu v poměru 9:1 v běžném osvětlení (vlevo) a pod UV lampou (vpravo) [11]

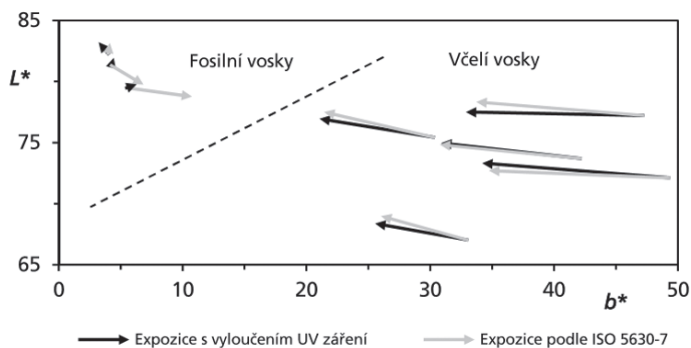
PŘÍLOHA 8: FOTOOXIDACE VOSKŮ

Experimentální údaje – změny zabarvení v důsledku expozice UV/VIS záření

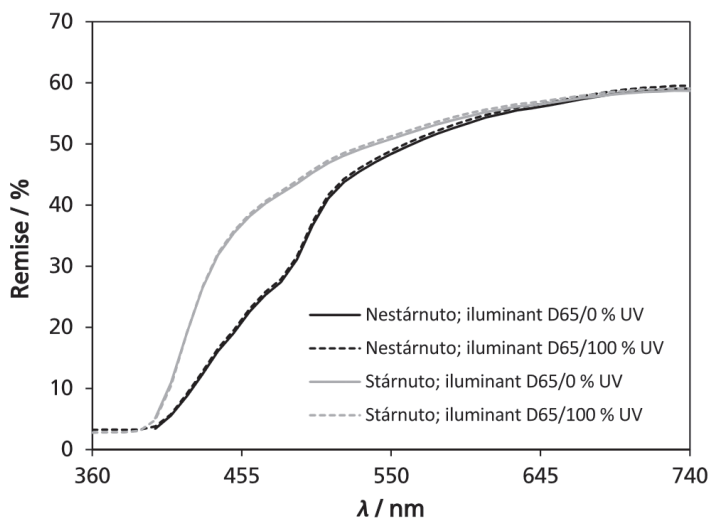
- Vzorky vosků: destičky o tloušťce 1 mm
- Přístroj: Q-Sun Xe-1 BC
- Zdroj: xenonová výbojka, ozáření (irradiance): $0,45 \text{ W/m}^2$ při 420 nm (imitace letního poledního slunečního světla po průchodu skleněnou okení tabulí)
- Teplota 26°C
- Doba expozice: 240 h, ozáření (radiant exposure): 388 kJ/m^2
- Příslušná norma: ISO 5630-7
- Spektrofotometr: Konica-Minolta 2600d
- Podmínky měření: iluminant D65, pozorovatel 10° , průměr měřené plochy 3 mm,
- spekulární složka odraženého světla vyloučena, rozsah vlnových délek 360–740 nm (100 % UV) nebo 400–740 nm (0 % UV); každé měření provedeno 12 x.
- Měřené parametry: L^* , a^* , b^* , remisní křivky

Experimentální údaje – změny zabarvení v důsledku expozice záření s vyloučením UV složky

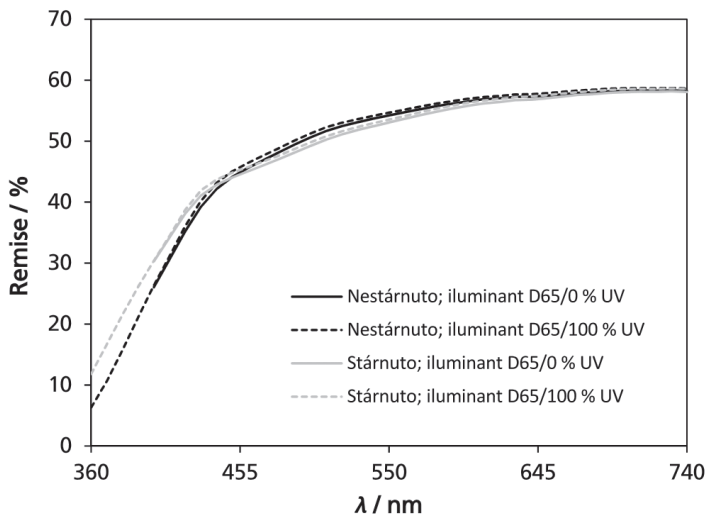
- Vzorky vosků: destičky o tloušťce 1 mm
- Přístroj: Q-Sun Xe-1 BC
- Zdroj: xenonová výbojka, UV blocking filtr, intenzita osvětlení: 40 klx (sluneční záření s odfiltrovanou UV složkou)
- Teplota 26°C
- Doba expozice: 240 h (osvit 4,8 Mlx.h)
- Spektrofotometr: Konica-Minolta 2600d
- Podmínky měření: iluminant D65, pozorovatel 10° , průměr měřené plochy 3 mm, spekulární složka odraženého světla vyloučena, rozsah vlnových délek 360–740 nm (100 % UV) nebo 400–740 nm (0 % UV); každé měření provedeno 12 x.
- Měřené parametry: L^* , a^* , b^* , remisní křivky



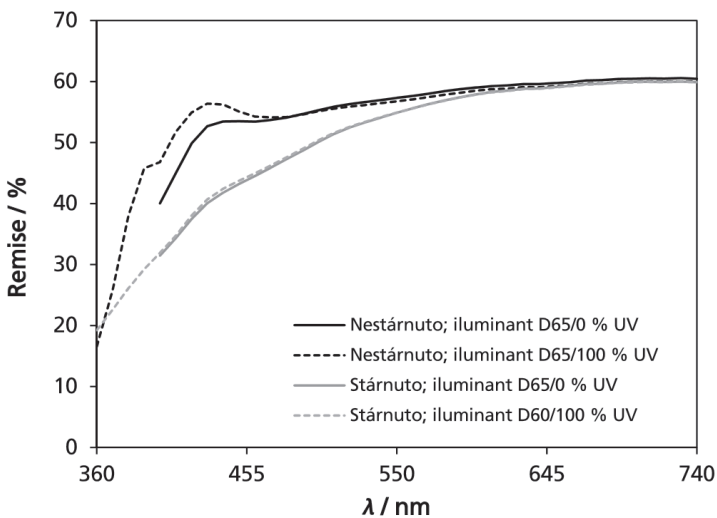
Obr. 8.1 Porovnání změn parametrů L^* a b^* (CIELAB) různých vzorků fosilních a včelích vosků v důsledku jejich expozice záření s obsahem i bez obsahu UV složky. Doba expozice: 120 h



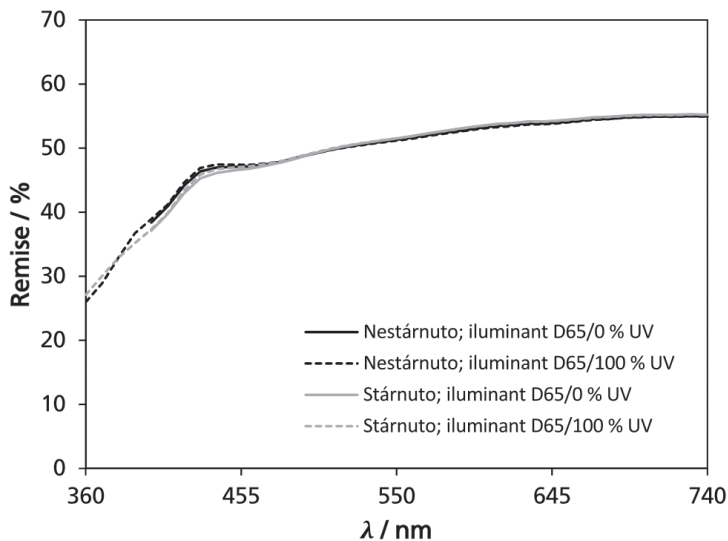
Obr. 8.2 Remisní křivky nestárnutého a stárnutého včelího vosku (Výzkumný ústav včelařský v Dole, Libčice nad Vltavou). Stárnuté vzorky byly exponovány UV/VIS záření ve smyslu normy ISO 5630-7



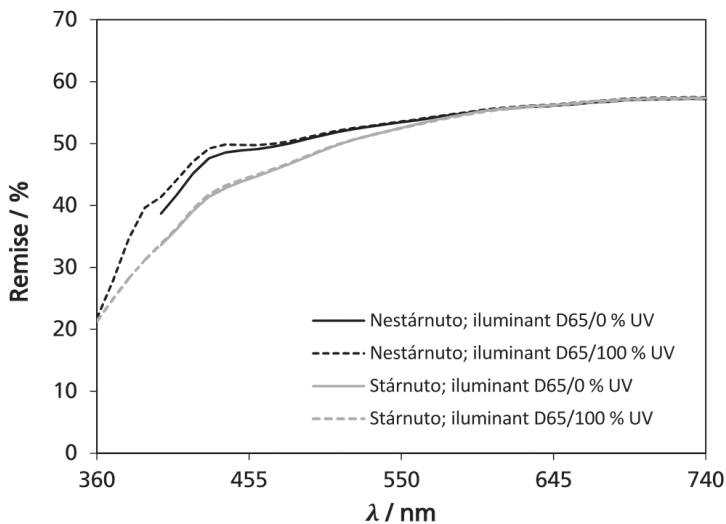
Obr. 8.3 Remisní křivky nestárnutého a stárnutého běleného včelího vosku (62210, Kremer Pigmente). Stárnuté vzorky byly exponovány UV/VIS záření ve smyslu normy ISO 5630-7



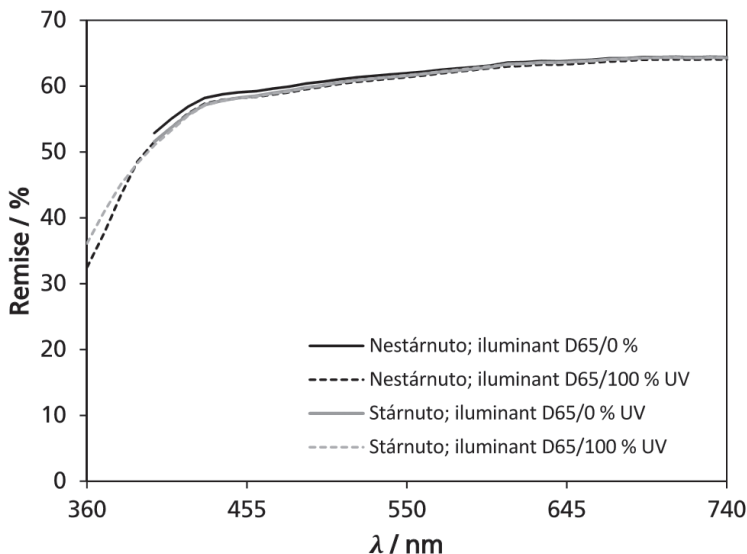
Obr. 8.4 Remisní křivky nestárnutého a stárnutého mikrokrystalického vosku Cosmoloid H80 (62800 Kremer Pigmente). Stárnuté vzorky byly exponovány UV/VIS záření ve smyslu normy ISO 5630-7. Patrné je vyhasnutí UV fluorescence a žloutnutí po stárnutí



Obr. 8.5 Remisní křivky nestárnutého a stárnutého hydrogenovaného vosku Cosmoloid H80 (62800 Kremer Pigmente). Stárnuté vzorky byly exponovány UV/VIS záření ve smyslu normy ISO 5630-7. Patrné je vyhasnutí UV fluorescence v důsledku hydrogenace a vynikající fotooxidační stabilita



Obr. 8.6 Remisní křivky nestárnutého a stárnutého vosku cerezínového typu Permulgin 3274 (Koster Keunen). Stárnuté vzorky byly exponovány UV/VIS záření ve smyslu normy ISO 5630-7. Patrné je vyhasnutí UV fluorescence a žloutnutí po stárnutí



Obr. 8.7 Remisní křivky nestárnutého a stárnutého parafínu (62400 Kremer Pigmente). Stárnuté vzorky byly exponovány UV/VIS záření ve smyslu normy ISO 5630-7. Patrná je absence fluorescence a výborná fotooxidační stabilita

Experimentální údaje – celkové číslo kyselosti

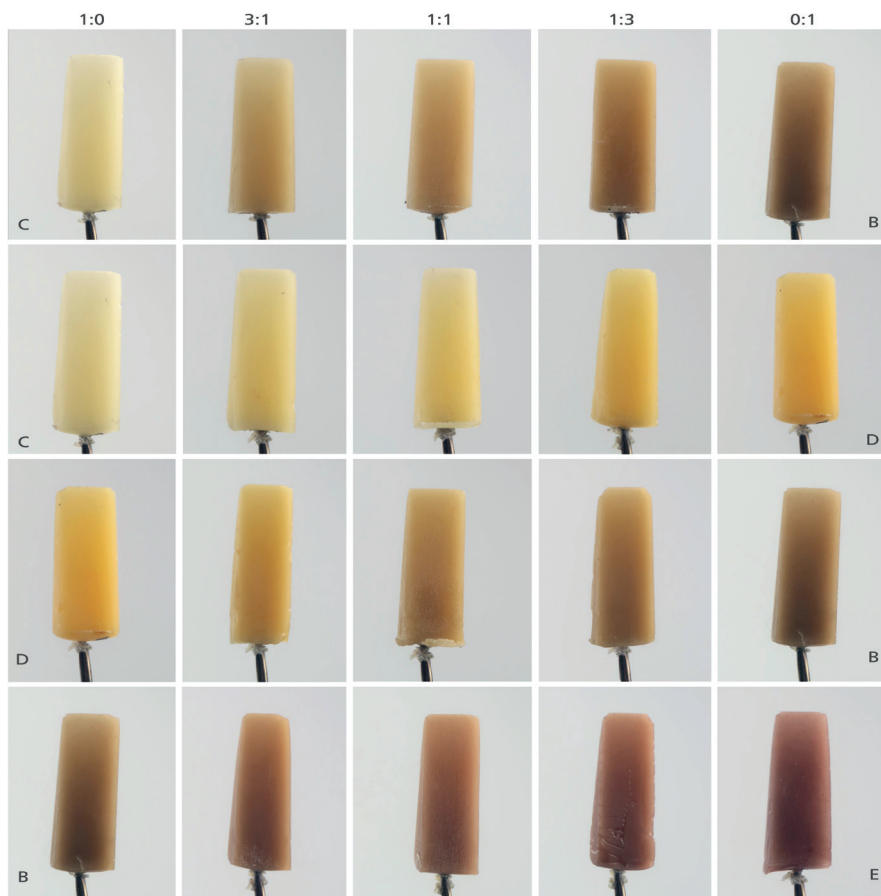
- Příslušná norma: ASTM D974; postup upraven pro snížené množství vzorku (0,25 g)

Tab. 8.1 Celkové číslo kyselosti vybraných fosilních vosků před a po expozici simulovanému dennímu světlu s obsahem UV složky

Materiál	Nestárnuto	Stárnuto
Cosmoloid H80	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,0
Cosmoloid H80, hydrogenovaný	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0
Permulgin 3274	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,1

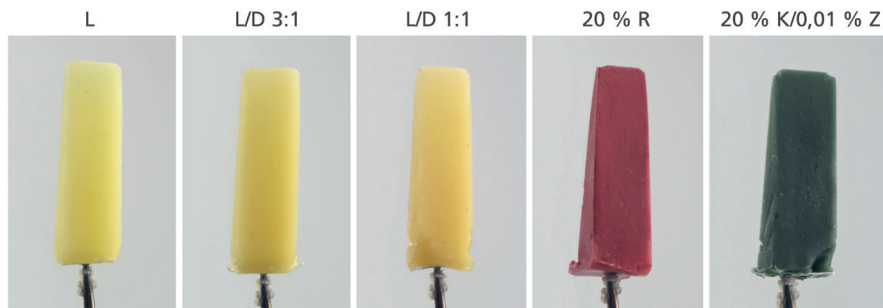
PŘÍLOHA 9: BAREVNÉ PŘIZPŮBENÍ VOSKOVÝCH SMĚSÍ

Tab. 9.1 Přehled odstínů vosku Cosmoloid H80 po dobarvení uvedenými směsmi pigmentů. Celkový obsah pigmentů ve směsi je vždy 1%. Stupeň světlostálosti: 8 (vynikající). B: Rehbraun (40241, Kremer Pigmente), C: Grünerde hell (40800, Kremer Pigmente), D: Goldocker italienisch (40220, Kremer Pigmente), E: Grünerde gebrannt (40850, Kremer Pigmente)



PŘÍLOHA 10: SPECIFIKACE VYBRANÝCH MATERIÁLŮ DOPORUČENÝCH V TEXTU

Tab. 9.2 Přehled odstínů vosku Cosmoloïd H80 po dobarvení uvedenými směsmi pigmentů. Stupeň světlostlosti: 8. D: Goldocker italienisch (40220, Kremer Pigmente), L: Intensivgelb (43880, Kremer Pigmente), K: Veroneser grüne Erde (41700, Kremer Pigmente), R: Zinnober (42000, Kremer Pigmente, kvůli toxicitě v praxi nahrazována červenými železitými pigmenty, například Eisenoxidrot 110 M, hell, 48100), Z: Lampenschwarz (18 729, Schmincke)



Tab. 10.1 Specifikace vybraných materiálů doporučených v textu

Produkt	Výrobce /dodavatel	Charakteristika	Penetrace/ 0,1 mm (23-25 °C)	Teplota tání/ °C	Číslo kyselosti/ mg KOH/g	Číslo esterové/ mg KOH/g
Acematt® TS100	Evonik Industries	pyrogenní oxid křemičitý bez povrchové úpravy, průměrná velikost částic: 9,5 µm				
Aquazol 500	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG	poly(2-ethyl-2-oxazolin), rel. molekulová hmotnost 5000000		69–71**		
Cosmoloid H80	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG	mikrokrystalický vosk, obsah BHT (2,6-di-terc-butyl-4-ethylfenol) max. 10 ppm	16	80–85		
Karnaubský vosk žlutý, No. 1	Koster Keunen, Inc.	recentní rostlinný vosk esterového typu	0–7	80–86	2–7	76–88
Parafin 62400	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG	parafin; délka řetězců C ₃₀ –C ₃₃	---	>52		
Permulgin 3274	Koster Keunen, Inc.	wosk ceresinového typu, parafinické a izoparafrinické řetězce C ₃₀ –C ₇₀	16	66–75*	<0,1	
Včelí vosk	Výzkumný ústav včelařský, s.r.o.	recentní živočišný vosk esterového typu	15–20	61–67	16–24	66–82
Včelí vosk bělený, 62210	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG	včelí vosk bělený fyzikální metodou (adsorpce, filtrace)	---	61–65	17–24	70–80

*Teplota tuhnutí **Teplota skelného přechodu

PŘÍLOHA 11: BEZPEČNOST PRÁCE

Vosky

Včelí vosk, karnaubský vosk, fosilní vosky

Vosky nepatří mezi nebezpečné látky podle kritérií GHS (Globálně harmonizovaný systém klasifikace a označování chemikálií). Je pouze nutné dbát zvýšené opatrnosti při manipulaci s horkými taveninami.

Doporučené ochranné pomůcky: bezpečnostní brýle, případně štít, ochranné rukavice, ochranný oděv.

Pigmenty

Rehbraun (40241, Kremer Pigmente), Grünerde hell (40800, Kremer Pigmente), Goldocker italienisch (40220, Kremer Pigmente), Grünerde gebrannt (40850, Kremer Pigmente), Intensivgelb (43880, Kremer Pigmente), Veroneser grüne Erde (41700, Kremer Pigmente), Eisenoxidrot 110 M, hell, (48100 Kremer Pigmente), Lampenschwarz (18 729, Schmincke)

Uvedené pigmenty nepatří mezi nebezpečné látky podle kritérií GHS.

Doporučené ochranné pomůcky: při tvorbě prachu respirátor a ochranné brýle, rukavice.

Zinnober (42000, Kremer Pigmente)

Podle kritérií GHS patří mezi látky senzibilizující kůži, kategorie 1.

Standardní věty o nebezpečnosti:

H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci

EUH031 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami

Pokyny pro bezpečné zacházení:

P280 Používejte ochranné rukavice a oděv, ochranné brýle, štít.

P333+P313 Při podráždění kůže vyhledejte lékařskou pomoc

Doporučené ochranné pomůcky: respirátor FFP 3, ochranné brýle, rukavice, oděv.

Aquazol 500

Aquazol 500 nepatří mezi nebezpečné látky podle kritérií GHS. Při přípravě ethanolového roztoku je třeba pracovat v digestoři a chránit roztok před otevřeným plamenem, jiskrami a horkými povrchy.

Doporučené ochranné pomůcky: respirátor, ochranné brýle, rukavice, oděv; při práci s ethanolovým roztokem: respirátor proti organickým parám a aerosolu, butylové rukavice, ochranné brýle a oděv.

Acematt TS 100

Acematt TS 100 nepatří mezi nebezpečné látky podle kritérií GHS.

Doporučené ochranné pomůcky: respirátor FFP 2, ochranné brýle, rukavice, oděv.

POZNÁMKY

POZNÁMKY

Lenka Bílková, Benjamin Bartl, Štěpán Urbánek, Martin Zapletal, Libuše Holakovská

Voskové směsi pro restaurování historických voskových pečeti

Lektorace: Martina Ohlídalová, Veronika Štefllová

Grafická úprava, sazba a návrh obálky: Eva Tamchynová

Vydal a vytiskl: Národní archiv, Archivní 4, 149 01 Praha 4 v roce 2021

Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Vydání: první

ISBN 978-80-7469-118-8

www.nacr.cz



Národní archiv