

Společnost pro technologie ochrany památek

Pracovní setkání – workshop

Restaurování a konzervování skla



**5. října 2011
Národní muzeum**

Obsah

Teoretická východiska konzervace a restaurování historického skla s přihlédnutím k archeologickým nálezům	4
<i>Aranka Součková Daňková, restaurátorka</i>	
Nečistoty a korozní produkty na archeologickém skle a jejich případné odstraňování	8
<i>Dana Rohanová, Vladimíra Šimková, ÚSK VŠCHT Praha</i>	
Studium vlivu vybraných parametrů na vlastnosti lepidel používaných při restaurování a konzervování skla.....	20
<i>Zuzana Cílová, ÚSK VŠCHT Praha</i>	
Zápis z workshopu	27
Závěry z pracovního setkání, návrhy a doporučení	30

Odborní garanti Jaroslav Kloužek, Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha,
jaroslav.klouzek@vscht.cz
Zuzana Cílová, Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha,
zuzana.cilova@vscht.cz

Organizační garant semináře

Společnost pro technologie ochrany památek
STOP, P. O. Box 101, 274 01 Slaný
Tel.: 312 520 730, 724 029 206, stop@volny.cz
Sídlo STOP: Valdštejské nám. 3, 118 01 Praha 1
<http://wstop.colweb.cz/>

Teoretická východiska konzervace a restaurování historického skla získaného pomocí archeologických výzkumů

Aranka Součková Daňková, restaurátorka

Podobně jako v jiných oborech existuje i pro oblast konzervace a restaurování několik mezinárodně respektovaných etických kodexů (pozn. 1). V českých zemích dosud nebyla profese konzervátora-restaurátora pracujícího s muzejními sbírkami jasně definována, a proto se ukázalo nutností přesně určit obor působnosti a vymezit ho vůči ostatním oborům. Pracovní skupina Komise konzervátorů-restaurátorů Asociace muzeí a galerií České republiky vypracovala Dokument o profesi konzervátora-restaurátora, který byl schválen v září roku 2011 senátem AMG ČR (pozn. 2). V důvodové zprávě dokumentu se praví, že jeho účelem je stanovit základní cíle, zásady a požadavky vztahující se k profesi konzervátora-restaurátora a určit roli konzervátora-restaurátora při ochraně kulturního dědictví v muzeích a galeriích České republiky. Přijatý dokument byl vytvořen s cílem definovat a podpořit specifický *muzejní přístup* k ochraně předmětů kulturního dědictví (Kolektiv autorů 2011).

V odborných kruzích jsou v poslední době diskutovány silící trendy v ošetření historického skla získaného pomocí archeologických výzkumů, vedoucí k omezení intervenčních zásahů na minimum. Ne všechny názory jsou konzistentní a ne všechny jsou souhlasně přijímány příslušnými odborníky.

Abych částečně vyloučila nedorozumění, pokusím se osvětlit významy alespoň základních termínů, důležitých pro kompetentní komunikaci.

V dnešní době je zřejmé, že zásadní operací při procesu zpracování archeologických nálezů je důkladné poznání jejich *komplexní hodnoty*. Komplexní hodnota předmětu vyjadřuje jeho kvalitu jako nositele souboru všech autentických informací, emocionálních a racionálních, které je možno dnes či v budoucnu identifikovat. Jako taková je hlavním předmětem ochrany. *Výpovědní hodnota* předmětu je část komplexní hodnoty, která je v současnosti poznatelná. *Autenticita* spočívá v míře dochování původních znaků vázaných na předmět, které dokumentují skutečnou roli předmětu v minulosti (Kolektiv autorů 2011).

Výklad a vymezení sledované problematiky je vhodné začít přiblížením obsahu pojmu *zásah*, pod kterým lze zahrnout všechna opatření prováděná při profesionální ochraně předmětů. Řízení zásahu je složitým, řadu znalostí vyžadujícím procesem. Ke kritériím, která lze aplikovat při hodnocení realizovaného zásahu, patří míra úspěšnosti při potlačení degradačních procesů, míra narušení komplexní hodnoty předmětu a konečně množství získaných informací. Za legitimní zásah považujeme i naprostou rezignaci na jakoukoliv operaci s předmětem, ať už z nedostatku shromážděných informací, či za předpokladu, že by mu tento zásah neprospěl, (Šimčík 2011).

Cílem a úkolem *průzkumu* je pochopit ošetřovaný předmět v komplexních souvislostech, a to nejen jako soubor materiálů či estetický celek, ale i jako historický pramen. Průzkum je nedílnou součástí každého zásahu a bez jeho provedení nelze zásah provést kvalifikovaně. Průzkum archeologických skel před konzervací by měl v ideálním případě začít již na nalezišti, je podmíněn nálezovými okolnostmi a postupem prací při terénním výzkumu. Veškeré analýzy by měly být dělány před konzervací, protože konzervační látky mohou některá stanovení rušit nebo znemožnit. V opačném případě musí být analytik, který bude analýzu provádět a vyhodnocovat, jasně informován o použitých konzervačních látkách. Materiálový průzkum skla (vedle makroskopického popisu) může sledovat různé cíle, jako jsou chemické složení skla, morfologická stadia povrchové koroze, chemické složení degradované vrstvy, mineralizované složení povrchové krusty, mikrobiologické napadení nebo složení a deskripce povrchové úpravy na skle. Předmětem průzkumu jsou i *předchozí konzervační zásahy*. Znalosti z historie konzervace historického skla jsou zcela nenahraditelné v případech, kdy je restaurátor nucen provádět zásahy na předmětech, které již v minulosti prošly ošetřením. Předmětem zájmu jsou korozní děje již konzervovaných povrchů skla, aktuální stav povrchových nátěrů, adheziv, tmelů, doplňků a stabilita, soudržnost, popřípadě revize hmotových rekonstrukcí.

Preventivní konzervace usiluje o zpomalení degradace a zabránění poškození předmětů systémem pravidelných kontrol a nepřímých opatření během vyzvedávání nálezů, uložení a následném zpracování. Jde o metodiku, která důsledně ochraňuje komplexní hodnotu předmětu. I když musíme připustit, že v konečném stavu přirozenému procesu stárnutí zabránit nelze, preventivní konzervací se snižují zmíněná rizika a zpomaluje se přitom zhoršování stavu celých sbírkových fondů (Kolektiv autorů 2001).

Tradiční konzervace archeologického skla, tak jak byla dlouhou dobu vnímána, spadá do kategorie označované *sanační konzervace*. Její podstata spočívá v ochraně hmoty a konstrukce předmětu pomocí systému přímých zásahů do materiálu stabilizujících jejich fyzický stav. Hlavním principem je zpomalení probíhajících degradačních procesů postupy, které nejméně zasahují do materiálu a co nejvíce uchovávají stopy, které se na předmětu dochovaly. Na základě výsledků prostého pozorování se konzervační metody modifikují, ale v případě, že hrozí ztráta informací, nelze ke konzervaci bez následného ověření přistoupit. Do oblasti sanační konzervace, tak i metodicky do restaurování patří ireverzibilní proces *čištění*. Je podmínkou aplikace ochranných laků, lepení, zvýšení stability skleněných předmětů, případně má za cíl odkrytí původní barvy skla, výzdoby a povrchových úprav. Nečistoty na sklech mají dva zdroje. Jsou to přeměněné látky pocházející ze skloviny – korozní produkty a cizí látky, které původně nebyly součástí skelné hmoty, jako jsou zbytky okolní zeminy, prach, mastnota, konzervační přípravky, adheziva, tmely, doplňky atd. V českém prostředí nebyla například kriticky zhodnocena a hlavně aktualizována studie publikovaná v roce 1979, zabývající se korozí a konzervací středověkého skla (Šilhová 1979). Problematika použití konzervačních prostředků a míra odstranění či zachování různých typů korozních produktů při

konzervování a restaurování archeologického skla není doposud dostatečně odborně vyřešena ani na mezinárodní úrovni.

Cílem *restaurování* je obnova celistvosti–integrity předmětu, přičemž hlavním důvodem restaurování je úsilí o dosažení srozumitelnosti, lépe řečeno o obnovení srozumitelnosti, která byla porušena degradací materiálu (Josef 2011). Za celistvost-integritu předmětu považujeme soubor materiálových, technických a estetických hodnot, které spolu historicky souvisejí. V procesu restaurování v jisté míře dochází k obnovení dřívější estetické a funkční účinnosti a v tom případě je vzhled povrchu předmětu dominantním faktorem. Přesný tvar a celkový vzhled archeologického, fragmentárního skla jsou výsledkem náročné hmotové rekonstrukce. Samotným důvodem pro doplňování archeologického skla může být potřeba zajištění mechanické pevnosti střepů a identifikovatelných celků. Restaurování zahrnuje nejen doplňování chybějících částí, ale také odstranění těch prvků, které srozumitelnost nebo účinnost předmětu omezují. Ze širokého sortimentu dnes používaných syntetických adheziv jen několik vyhovuje současným požadavkům kladeným na materiály pro lepení skla. Mezi zainteresovanými odborníky nepanuje jednotný názor na doplňování/dolévání chybějících skleněných fragmentů. Názory se rozcházejí z důvodu etických. Přijímaným kompromisem je i použití materiálů pro doplňky, kterým bývají hlavně epoxidové pryskyřice.

Závěrem můžeme říci, že restaurátoři mají specifické poznávací instrumenty, pomocí kterých mohou odhalit autentické stopy, nezbytné pro pravdivou interpretaci významu archeologických nálezů. V případě fragmentárnosti a torzovitosti skleněných artefaktů je nepochybnitelným faktem, že bez restaurátorského přístupu by nebylo možné přistoupit k odbornému zpracování. Vzhledem k tomu, že obor konzervace a restaurování historického skla se neustále vyvíjí, je na místě zdrženlivost při rozhodování o provedeném zásahu, vždyť ošetřované předměty jsou nositeli dalších informací, které zatím z různých důvodů dnes nemůžeme zjistit.

Docházíme tak z závěru, že stávající situace a nastíněné etické a terminologické problémy budou patrně i nadále diskutovány a měněny při péči o sbírkové předměty a památky.

Článek je zkrácenou a upravenou verzí příspěvku publikovaném v časopise Historické sklo 4. Sborník pro dějiny skla, Čelákovice 2012 (v tisku).

Poznámky

1. Zde můžeme uvést například: Profesionální kodex konzervátora-restaurátora ICOM-CC (1986); ICOM Code of Ethics for Museums (2004); Dokument z Vantaa (2000); Victoria & Albert Museum Conservation Department Ethics Checklist (1994, 2004); E.C.C.O. Professional Guidelines I-III (2002–2004); AIC Code of Ethics and Guidelines for Practice (1994); ICOM-CC Resolution on Terminology for Conservation (2008); Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2005/36/ES o uznávání odborných kvalifikací; Competences for Access to the Conservation-Restoration Profession. European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations.

2. Pracovní skupina pro vytvoření Dokumentu byla ustanovena Komisí konzervátorů-restaurátorů při Asociaci muzeí a galerií České republiky dne 22. 11. 2005 v Praze.

Literatura

- Josef, J., 2011: *Restaurování*. In: Konzervace a restaurování kovů. Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin. Brno, 87–93.
- Kolektiv autorů, 2011: Dokument o profesi konzervátora-restaurátora Asociace muzeí a galerií České republiky.
- Kolektiv autorů, 2001: *Preventivní ochrana sbírkových předmětů*. Praha.
- Šilhová, A., 1979: *Koroze a konzervace středověkého skla*. Acta musei pragensia. Praha, 5–25.
- Šimčík, A., 2011: *Obecná metodika zásahu*. In: Konzervace a restaurování kovů. Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin. Brno, 25–32.

Nečistoty a korozní produkty na archeologickém skle a jejich případné odstranění

Dana Rohanová, Vladimíra Šimková, Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha

Charakterizace nečistot

Povahu nečistot a korozních produktů na povrchu skla můžeme charakterizovat takto:

- Cizorodé složky vázané mechanicky a nepatřící k původnímu materiálu skla
- Produkty koroze vázané chemicky, které dále dělíme podle mechanismu vzniku:
 - vrstva gelu $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, patřící k původnímu materiálu,
 - precipitovaná vrstva, většinou alkalické povahy, která nepatří k původnímu materiálu skla.
- Kombinované vrstvy (důlková koroze, vrstvy s vysokým obsahem Fe)

Nečistoty z archeologického úložiště, vázané na skle mechanicky

- *Anorganické nečistoty* (písek, jílovité nečistoty, železité skvrny)
- *Organické nečistoty* (organické složky půdy, zbytky původního obsahu, metabolické přeměny mikroorganismů)

Při vyzvednutí z archeologického úložiště bývají skleněné nálezy pokryty vrstvou zeminy a jiných nečistot (obr. 1). Jsou to složky z dané archeologické vrstvy nebo původního obsahu, nepatřící k vlastnímu skelnému materiálu. Může se jednat o nečistoty anorganického (písek, jíly) či organického původu (organické složky půdy, produkty rozkladu či metabolické přeměny organismů). Ke sklu jsou vázané mechanicky a je možné a žádoucí je mechanicky očistit, aby mohl být odkryt původní povrch střepu. Jejich odstranění z povrchu střepu je nutné také pro zachování historického materiálu, protože mohou dále zadržovat vlhkost a následně reagovat s povrchem skla.

Anorganické (hrubé) nečistoty (mechanicky vázané)

- Vlhké – odstranit před vyschnutím.
- Suché a ztvrdlé – nutno zvlhčit, způsob čištění za mokra dle stavu střepového materiálu.

Při čištění archeologických nálezů je nutné postupovat s ohledem na stav dochovaného objektu. Při odstraňování nečistot z archeologického skla je třeba volit takový způsob mechanického či chemického čištění, který zajistí maximální zachování původního materiálu – tedy i jeho korozních vrstev, které jsou jeho integrální součástí a spoluvytvářejí historickou hodnotu nálezů. Pokud je archeologické sklo korozním procesem více poškozené, odpadávají tyto povrchové korozní vrstvy samovolně se zbytky zeminy již při vyzvednutí z archeologické vrstvy (obr. 2).

První čištění nálezů – odstranění hrubých nečistot – je proto vhodné provést co nejdříve (což nutně neznamená na místě nálezu), ještě před vyschnutím a ztvrdnutím zbytků zeminy, které mohou být poté soudržnější než archeologické sklo. Suché a ztvrdlé krusty je nezbytné před mechanickým odstraněním zvlhčit.



1 | 2 **Obr. 1 Anorganické zbytky z půdy po vyzvednutí z archeologického naleziště (Foto. V. Šimková)**

Obr. 2 Odlupek vrstvy SiO₂ gelu z povrchu skla spolu s půdou (Foto. V. Šimková)

Možnosti odstranění anorganických nečistot

- Nepoškozené sklo – jemné mytí vodou, čištění ultrazvukem
- Poškozené sklo s korozními vrstvami – neponořovat, pouze místní vlhčení krust vodou či roztokem vody a etanolu (reaguje pomaleji, rychle se odpařuje)

Čištění za mokra je možné provést několika způsoby podle stavu nálezů. Dobře zachovalé střepy je možné jemně omýt vodou (s neutrálním detergentem) a dočistit ultrazvukem. Velmi poškozené nálezy, u kterých je vyloučeno ponoření do vody (rozpadly by se), mohou být pouze otírány za lokálního vlhčení nečistot vodou či méně polárním roztokem (např. voda + etanol), který reaguje pomaleji s vodou rozpustnými solemi a rychleji se odpařuje.

Organické zbytky

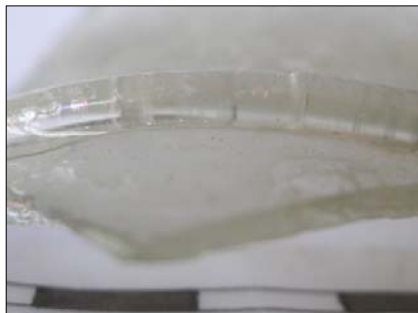
V dutinách mohou být části kostí, rostlin, apod., proto je nutná jejich dokumentace před vyjmutím.

Odstranění tmavých povlaků a skvrn z povrchu se provádí:

- organickými ředidly (etanol, etanol + diethylether, aceton aj.)
- ultrazvukem či laserem (nečistoty v nedostupných místech)

V dutinách a prohlubních nálezů mohou být spolu se zbytky zeminy také části kostí, rostlin, apod., v dutém skle mohou být patrné zbytky původního obsahu. Všechny tyto nálezy musí být před vyjmutím zdokumentovány a odebrány vzorky k analýze. Po odstranění hrubých nečistot mohou na povrchu nálezů ještě zůstat různě zbarve-

né povlaky způsobené prostředím uložení (organické, železité). Skvrny organického původu lze odstranit organickými ředidly (etanol, etanol + diethylether, aceton). Špatně dostupná místa lze dočistit pomocí ultrazvuku či laseru (obr. 3 a 4).



3 | 4 **Obr. 3** Zkoušky čištění laserem, sklo před čištěním (Foto. V. Šimková)
Obr. 4 Po čištění špatně dostupného místa, přístrojem Artlight II., MVČ Hradec Králové (Foto. V. Šimková)

Ultrazvuk

Odloučení vrstvy nečistot vlivem silné rázové vlny – riziko odloučení nesoudržných vrstev skla, není vhodné pro zkorodované sklo

Laser (zdroj Nd:YAG, $\lambda=1064$ nm, pulzní režim)

- Nečistoty absorbují energii paprsku, odpaří se organické povlaky či odprýsknou zbytky zeminy
- Možnost regulace frekvence a intenzity pulzů, lze čistit i poškozené sklo (nutné nejprve vyzkoušet)
- Vhodná intenzita 70–100 mJ, frekvence 10 Hz
- Výhody laseru – nechemické čištění, velmi malá plocha zásahu, nastavitelnost vlastností, rozlišení mezi nečistotou a podkladem
- Rizika – zahřátí skla (nutné upravit frekvenci a intenzitu pulzů, případně čistit ponořené ve vodě)

Čištění ultrazvukem je velmi efektivní, avšak nelze jej použít u popraskaných či korozí velmi poškozených náleží. Princip čištění spočívá v odloučení vrstev nečistot rázovými vlnami (akustickou kavitací, vznikající ve vodní lázni působením ultrazvuku). Hrozí velmi rychle roztržení prasklého střepe či odloučení nesoudržných vrstev skla. Čištění laserem se velmi osvědčilo u jiných historických materiálů (kámen, kov, slonovina, malby...) a možnosti jeho využití u skla nejsou zatím dostatečně zmapovány. V konzervátorské praxi se používá nejčastěji pulzní laser pracující v infračervené části elektromagnetického spektra ($\lambda = 1064$ nm). Princip čištění laserem spočívá

v absorpci energie monochromatického koherentního laserového paprsku nečistou a její následné reakci. Základní podmínkou je rozdílná míra absorpce nečistoty a podkladového materiálu, v ideálním případě absorbuje pouze nečistota, nikoliv sklo. Interakce paprsku a absorbující vrstvy je trojí: vrstva na povrchu absorbuje velké množství energie a vypaří se (*laserová ablace*), nebo dojde pouze k jejímu rozrušení vlivem prudké *termální expanze*. Při *laserové ablací* a po odrazu paprsku od podloží dochází také ke vzniku *rázové vlny*. Výsledek procesu je dán různou mírou zastoupení těchto mechanismů a závisí na vlastnostech čistěného materiálu a nečistoty (chemické složení, zbarvení, struktura, transparentnost, odrazivost).

Korozní vrstvy a produkty vzniklé chemickou reakcí s okolním prostředím

- Vrstvy jako *součást skelného materiálu* (vrstva gelu SiO_2) vzniklá difúzí alkálií z povrchu skla (obr. 5 a 9)
- Vrstvy *vzniklé precipitací* (korozní produkty vzniklé vysrážením vyloučených složek skla s okolními složkami – např. hydroxyapatit, původně obsažený v kostech (obr. 6, 13)
Povrchová vrstva skla při spolupůsobení vlhkosti a složek, které jsou obsaženy v okolním prostředí (půda nebo povětrnostní podmínky), reaguje a vznikají „metamorfované“ tzv. korozní vrstvy.

První typ vrstvy je vrstva *gelu* SiO_2 , která vzniká difúzí alkálií ze skla do okolí a je součástí původního materiálu skla. V povrchové vrstvě zůstávají pomaleji vyluhovatelné složky (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe, Mn aj.) Postupně se mění chemické složení *povrchu skla*, v horších případech i objemu a povrchová část skla s vysokým podílem SiO_2 a nízkým podílem alkalických složek se projevuje iridiscencí (obr. 5) nebo matněním (obr. 9).



5 | 6 Obr. 5. Vznik SiO_2 gelové vrstvy difúzí alkálií (Foto. R. Kozáková)

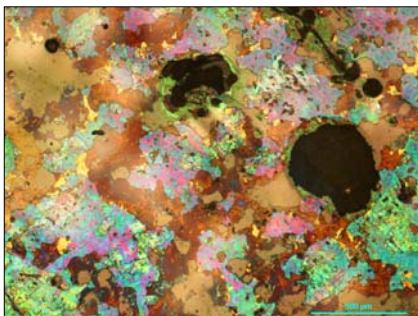
Obr. 6 Vznik alkalických solí na povrchu skla (difúze alkálií a reakce se složkami okolí – precipitace) (Foto. V. Šímková)

Druhý typ vrstvy vzniklé na povrchu skla, která ale nepatří k samotnému materiálu skla, je tzv. vysrážená neboli *precipitovaná vrstva*. Tato vzniká reakcí alkalických složek vyloučených ven ze skla a složek pocházejících z blízkého okolí v místě uložení skla (např. hydroxyapatit vysrážený na povrchu může precipitovat na povrchu skla díky zvýšenému obsahu Ca a P z rozkládajících se kostí). Vrstvy, které se vysrážely na povrchu skla díky chemické reakci difundujících alkalických složek a složek z okolí, jsou převážně soli alkalických kovů (Na, K) nebo alkalických zemin (Ca). Tvoří bílou, šedivou, žlutou až černou neprůhlednou vrstvu *na povrchu* skla (obr. 6).

Iridiscentní SiO₂ vrstva

Povrchová vrstva skla bohatá na SiO₂ s proměnlivým obsahem fyzikálně vázané vody (někdy říkáme SiO₂ · x H₂O gel). Z důvodu vzniku velmi tenkých vrstviček o rozdílných tloušťkách (řádově desítky nm) a tudíž i optických vlastnostech se zkorodovaná vrstvička projevuje iridiscencí.

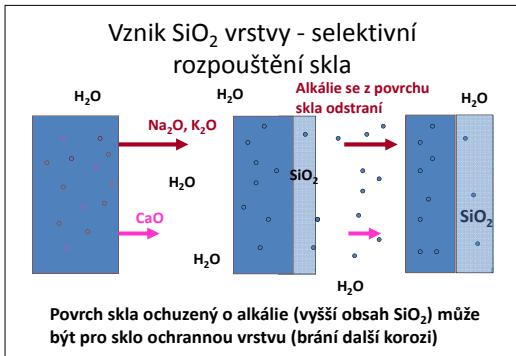
Na mikroskopickém obr. 8, je patrné, že poškození pozorovaného skla je horší – vrstvy gelu SiO₂ popraskaly a odlupují se. Gel má velkou schopnost přijímat a uvolňovat vodu, mění se významně jeho objem a v nestálých podmínkách „pracuje“ a praská. Podle doporučení pani Sandry Davisonové, tyto vrstvy neodstraňujeme ani je nekonzervujeme. Sklo umístíme v stabilních podmínkách podle zásad pasivní konzervace.



7 | 8 Obr. 7 Iridiscentní vrstvy jsou velmi tenké – vlevo nahoře (Foto: L. Klikarová)

Obr. 8 Odlupující se vrstvy SiO₂ z významně zkorodovaného povrchu skla (OM - Foto: L. Klikarová)

Na pohárku (obr. 9) z období renesance (Chrudim), kde je část skla prakticky nezkorodovaná a část matná, je také evidentní, jak jsou podmínky v úložišti rozmanité. Matnou vrstvu neodstraňujeme, není nutná ani konzervace polymerními látkami. Nutná je pasivní konzervace.



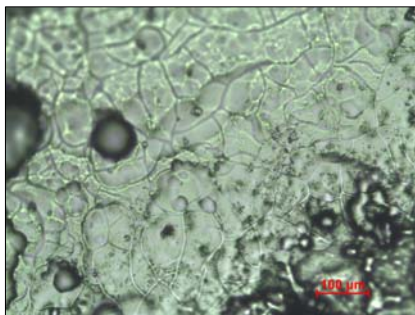
Obr. 9 Vznik SiO_2 vrstvy – schematické vysvětlení na modelu

9 | 10

Obr. 10 Projev koroze zmatněním. Vrstva je tvořena $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ a dalšími nerozpustnými křemičitany (Foto: L. Klikarová)

| 11

Obr. 11 Povrch skla po „čištění“ K_3PO_4 (OM – Foto: D. Rohanová)



Obrázky 7 a 10 dokumentují, jak rozdílné působení jednotlivých prostředí významně ovlivní stupeň poškození skla. Na části pohárků z období renesance (obr. 10 draselné sklo, Chrudim) se objevuje iridiscence, část je matná, povrchová vrstva skla je podle SEM/EDS analýzy obohacena o SiO_2 .

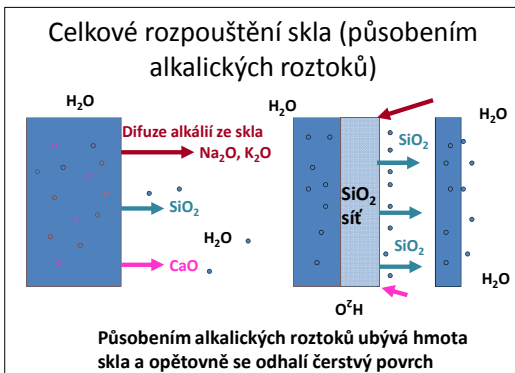
Důležitým momentem vzniku SiO_2 gelové vrstvy je, že *alkalické složky nezůstávají v blízkém okolí skla*, ale jsou postupně vymývány, odstraňovány z blízkosti povrchu. Nemohou tedy zpětně působit na povrch skla, vytvářet alkalické produkty a sklo dále rozpouštět. V mnoha případech (záleží na chemickém složení skla) se zvyšuje chemická odolnost skla a vzniklé SiO_2 vrstvy působí ochranně.

Korozní SiO_2 vrstvy jsou ve vodě i anorganických kyselinách nerozpustné. *Nikdy je nerozpouštíme v alkalických solích kyseliny fosforečné (např. K_3PO_4), nebo hydroxidoch (NaOH , KOH) a nevyužíváme ani tzv. soda efekt (NaHCO_3) – vysoce zásadité prostředí sklo rozpouští (již pH kolem 8). Po odstranění této vrstvy je povrch skla velmi členitý a je ideálním místem pro další korozi.*

Na obrázku 11 je povrch skla, kde byla korozní vrstvička v průběhu restaurování odstraněna pomocí K_3PO_4 . Povrch je velmi členitý, nerovnoměrný a ztenčený. Každá nerovnoměrnost na povrchu je místem, kde se udržuje prach a vlhkost. Toto prostředí napomáhá rychlejší korozi.

Schéma (obr. 12) naznačuje vznik SiO_2 povrchové vrstvy, na kterou působí alkalické prostředí (z neodstraněných alkalických složek skla nebo alkalických roztoků použitých na čištění skla (dříve používaný K_3PO_4). Ve výsledku se sklo nejen ztenčí (ubere hmotu skla), ale povrch se významně zvětší (díky nerovnoměrnostem).

Obr. 12 Rozpuštění SiO_2 vrstvy



Vznik precipitované korozní vrstvy (korozní produkty)

Druhým typem korozních vrstev jsou bílé, nažloutlé až černé vrstvičky vzniklé spolupůsobením alkalických složek skla a složek obsažených v blízkém okolí.

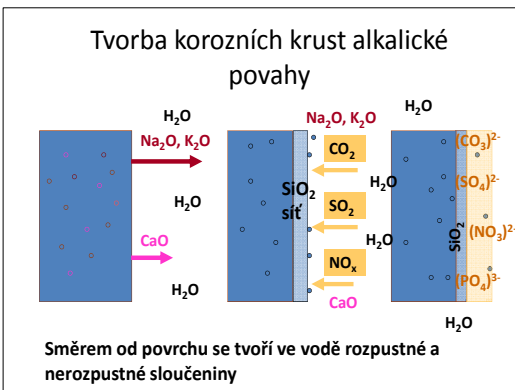
Vznikají dva druhy solí:

- Ve vodě rozpustné (chloridy (NaCl), dusičnany (Na_2NO_3), hydrogenuhličitan (NaHCO_3), sírany Na_2SO_4)
- Ve vodě nerozpustné soli uhličitan CaCO_3 , apatity ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) ve spojení s ionty uvolněnými ze skla (Na^+ , K^+ a Ca^{2+}).

Srážením složek skla a složek z okolí vznikají vrstvy ve vodě rozpustné a nerozpustné, bílé, šedavé až nažloutlé barvy (za přítomnosti Fe , Mn až hnědé nebo černé). Tento typ vrstvy (krust) je dobré odstranit. (obr. 13)

Alkalické složky nejsou průběžně od skla odplavovány a jejich koncentrace na povrchu skla dosáhne kritické hodnoty přesycení. Jen tak je možné, aby se soli začaly srážet (precipitovat) na povrchu skla. Tvorba takových vrstev je možná jak na úložištech, tak při vystavení venkovním povětrnostním podmínkám (vitráže, mozaiky). Vytvořené vrstvy jsou většinou alkalické povahy a mohou být ve vodě rozpustné nebo nerozpustné. Pod vznikající soli je na skle vrstvička se zvýšeným obsahem SiO_2 .

Obr. 13 Tvorba precipitovaných vrstev na povrchu skla



Vznik rozpustných solí

V případě vzniku ve vodě rozpustných alkalických solí (obr. 14 a 15) je nutné je co nejdříve odstranit, aby nemohly sklo zpětně korodovat. Stejný princip se využívá i při zvyšování chemické odolnosti skla v procesu jeho výroby (tzv. dealkalizace). Dealkalizovaný povrch skla má zvýšenou chemickou odolnost (díky vrstvičce SiO_2) a lépe na něm drží dekorační vrstvy.

14 | 15



Obr. 14 Vrstva rozpustných alkalických solí (NaHCO_3 aj., někdy až mazlavého NaOH . Stačí umýt vodou)

Obr. 15 Po umytí vodou je vrstva alkalického precipitátu odstraněna (Foto: Koob S.P. Conservation and care of glass objects, 2006)

Vznik nerozpustných solí

Ve vodě nerozpustné alkalické produkty (vrstvy), jako je např. hydroxyapatit (HAp), je vhodné odstranit zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, která nerozpouští sklo ani SiO_2 vrstvu (obr. 16 a 17). Po opatrném odstranění alkalické HAp vrstvy 10 % roztokem HCl je nutné sklo dokonale omýt destilovanou vodou a povrch tak zneutralizovat.

16

17 | 18



Obr. 16 Vznik HAp byl potvrzen RTG difrakcí (OM – Foto V. Šimková)

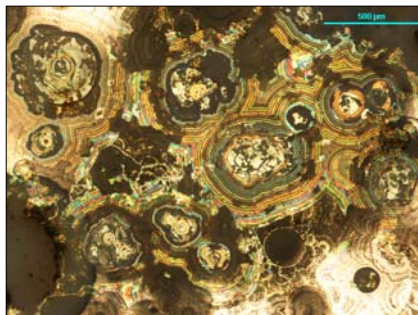
Obr. 17 Sklo pokryté vrstvičkou HAp (Foto: V. Šimková)

Obr. 18 Sklo po očištění vrstvičky HAp pomocí zředěné HCl (Foto: V. Šimková)

Kombinované vrstvy

Důlková koroze

Důlková koroze se velmi často objevuje na českém draselném skle. Na snímku z optické mikroskopie (obr. 19) je draselné sklo postižené těžší formou důlkové koroze (z 15. až 16. století, Chrudim). Korozní procesy jsou lokalizovány v kónických kruhovitých oblastech (někde propojených).



Obr. 19 Sklo má členitý povrch, korozní vrstvu tvoří nálevkovité díry a korozní vrstva je nerovnoměrně silná (OM – Foto R. Kozáková)

Tato koroze se většinou objevuje u málo chemicky odolných draselných skel. Vzniká difúzí alkálií a vzniku precipitátů přednostně v lokalizovaném místě.

Otázka konzervace je velmi individuální. Obecně by sklo takto postižené nemělo být konzervováno nereverzibilními polymery. Pokud se sklo rozpadá a ztrácí tvar, je vhodná jeho záchranná fixace polymery.

Skla postižená důlkovou korozí vzniklé vrstvy nezbavujeme a nedoporučujeme ani konzervaci pryskyřicemi (sklo je zpravidla porézní – podpořil by se další korozní proces).

Železité skvrny

Jsou dobře patrné ve spárách a na lomech, nezasahují do hloubky skla, kopírují vzniklou vrstvu SiO_2 gelu. Skvrny jsou hnědočerné nebo hnědočervené, původem z úložiště (obr. 20).

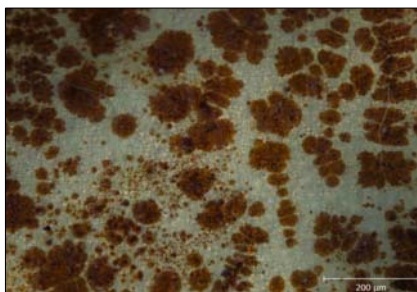
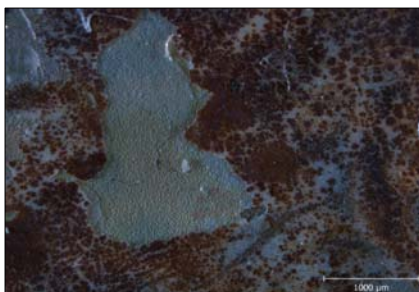
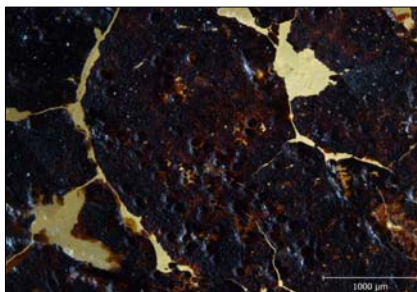
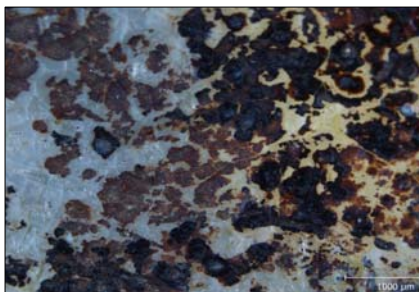
Tmavé zbarvení korozních vrstev je způsobeno přítomností iontů železa, které se vlivem difuze z okolní půdy dostanou k povrchu střepe a zafixují se v SiO_2 korozní vrstvě. Tato hnědočerná nebo hnědočervená vrstva je velmi tenká (má charakter povlaku), je patrná hlavně ve spárách a lomech a nezasahuje do jádra skla. Jedná se o druhotné „znečištění“, které je však vázané nejenom mechanicky, ale i chemicky na povrchu skla (k povrchové „gelové“ vrstvě), a nelze je mechanicky odstranit (jenom spolu s gelem SiO_2).

Ionty železa lze částečně vylouhovat velmi zředěným roztokem HCl (10 %). Odstraňování železitých skvrn však není nutné, povrch skla dále nepoškozují.



Obr. 20 Typická iridiscentní vrstva s obsahem Fe (Foto. V. Šimková)

Na obr. 21 až 22 jsou zdokumentovány vrstvičky s vysokým obsahem Fe pomocí optické mikroskopie. Ionty železa jsou fixovány v tenké korozní vrstvičce SiO_2 .



- | | | |
|----|----|--|
| 21 | 22 | Obr. 21–24 Vrstvičky s vysokým obsahem Fe (optická mikroskopie). Ionty železa jsou fixovány v tenké korozní vrstvičce SiO_2 . |
| 23 | 24 | Obr. 22 Vrstva „gelu“ praská a odlupuje se (Foto V. Šimková) |

Čištění skla

Mechanicky narušený povrch

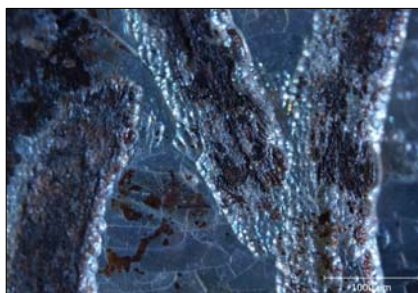
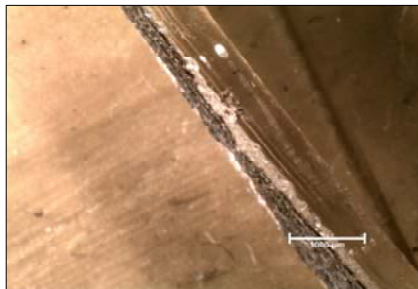
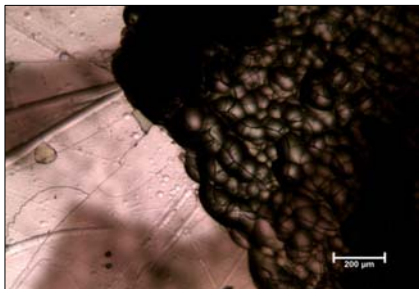
Z povrchu skla mechanicky narušeného (rytím) je nutno odstranit agresivní usazeniny v rytině; *nesmí se provádět skleněným štětcem*.

Čištění skla pomocí mechanických metod může být pro sklo velmi nebezpečné, jak je to patrné v souvislosti s korozí rytého skla (obr. 25–28). Korozní SiO_2 vrstvu neodstraňovat – působí ochranně.

Konzervace

Konzervace skla by rozhodně *neměla být prováděna bez pečlivého zvážení*.

Konzervaci doporučujeme v pečlivě vybraných případech, např. při totálním rozpadu materiálu nebo pro účely výstav a studia typologie. Většina dobře zachovaného skla se známkami iridiscence a matnění by neměla být konzervována polymery.



- | | | |
|----|----|--|
| 25 | 26 | Obr. 25 Sklo ryté či poškrábané pod optickým mikroskopem (OM – Foto V. Šimková) |
| 27 | 28 | Obr. 26 Korozí v rýhách probíhá rychleji, usazování korozních produktů, prohlubování a rozšiřování rýh (OM - Foto. V. Šimková) |

Obr. 27 Rytina na renesančním skle (Foto V. Šimková)

Obr. 28 Detail ryté stopy pod optickým mikroskopem (OM – Foto V. Šimková)

Jinak doporučujeme provádět tzv. *pasivní konzervaci* – sklo tak lépe zachováme budoucím generacím.

Prostředí má na vývoj a kinetiku koroze skla zásadní vliv: Nejvíce mu ubližují náhlé změny okolních podmínek (s tím spojená kondenzace vody na jeho povrchu) i trvale působící vysoká vlhkost prostředí.

Pojem pasivní konzervace znamená zajistit optimální podmínky pro zamezení korozních změn ve skle, především:

- Nevystavovat ho náhlým změnám teploty nebo vlhkosti.
- Udržovat teplotu kolem 20 °C a relativní vlhkost v rozmezí 45 ± 5 %.
- Nevystavovat UV záření, při výstavách umístit za ochranným sklem

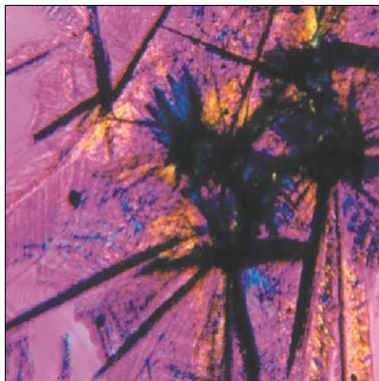
Poznámka k vysvětlení pojmu odskelnění – devitrifikace

Často používaný výraz pro korozi skla tzv. „*odskelnění skla*“ používají sklářští technologové pro proces, při kterém v *průběhu výroby skla*, a to ve fázi chlazení, vznikají nežádoucí krystalické fáze ve skle (obr. 26).

Odskelnění *není totéž* co koroze skla.

1. Pro procesy odehrávající se na povrchu skla při interakci s okolím doporučujeme používat výraz koroze skla.
2. Odskelnění je změna struktury skla v důsledku vzniku nukleačních center a tvorby krystalické fáze ve skle. Krystalické fáze vznikají při chlazení skla.

Obr. 29 Ilustrativní obrázek krystalických fází vznikajících ve skle v průběhu chlazení skla (odskelnění)



Literatura

- Bakalářské práce studentek restaurování r. 2009, 2010: Romana Kozáková, Lenka Klikarová – skla z Chrudimi; r. 2011: Vladimíra Šimková – skla z Hradce Králové, pod vedením D. Rohanové a M. Rakové
- Koob S.P.: Conservation and care of glass objects, Archetype, New York 2006.
- Davison S.: Conservation of Glass, Butterworth – Heinemann, Oxford 2003.
- Cooper M.: Laser Cleaning in Conservation, Butterworth – Heinemann, Oxford 1998.
- Rohanová D., Hradecká H., Kozáková R.: Koroze skla a zacházení s archeologickým sklem, Študijné zvesti archeologického ústavu SAV 46, 2008, 163–169.

Studium vlivu vybraných parametrů na vlastnosti lepidel pro restaurování a konzervování objektů ze skla

Zuzana Cílová, Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha

Příspěvek se zabývá hodnocením vlivu dvou vybraných faktorů (zvýšené relativní vlhkosti a UV záření) na vlastnosti lepidel používaných nejen při restaurování a konzervování skla, resp. předmětů ze skla. Na základě výsledků testů a v souladu s dostupnou literaturou je diskutována i vhodnost jednotlivých lepidel pro skla lišící se svým stavem, resp. mírou korozního poškození.

Úvod

V závislosti na podmínkách uložení (působení UV záření, vysokých teplot apod.) nebo užívání dochází ve struktuře přírodních a syntetických polymerů k chemickým, chemicko-fyzikálním a fyzikálním změnám, které jsou příčinou zhoršování jejich užitných vlastností (ztráta pevnosti, křehkost aj.). Odolnost polymerů vůči těmto změnám závisí především na jejich chemickém složení a struktuře [1].

Faktory, které způsobují poškození polymerů, tedy ztrátu jejich užitných vlastností, jsou následující: teplota, světelné záření, kyslík, voda, chemické látky, biologičtí činitelé, mechanické namáhání. Polymerní materiály nikdy při svém praktickém použití nejsou vystaveny vlivu izolovaného faktoru, ale jejich kombinaci, podle daných podmínek. Některé z těchto faktorů mohou polymer poškozovat jak chemicky, tak fyzikálně či fyzikálně-chemicky, a to současně [1].

Se změnami vlastností polymerů způsobených faktory okolního prostředí se setkáváme i v restaurátorské praxi (vzhledem k zaměření příspěvku budou diskutovány pouze případy související s restaurováním objektů ze skla). Na následujících obrázcích (obr. 1 a obr. 2) jsou ukázky nejčastějších případů – u dřívě použitého adheziva došlo k nežádoucí změně barvy a v druhém případě navíc i k celkové degradaci spoje (obr. 2).



1 | 2 **Obr. 1** Ukázka části dřívě restaurovaného předmětu; patrná změna optických vlastností polymeru

Obr. 2 Ukázka části dřívě restaurovaného předmětu; patrná změna optických a mechanických vlastností polymeru (rozpojení spoje)

Především ztrátou mechanických vlastností adheziva může docházet k celkovému zborcení lepeného předmětu, ke vzniku nových prasklin (při nežádoucí pevnosti spoje), v neposlední řadě lze zmínit i estetické hledisko a související celkový vzhled předmětu. Při hodnocení dříve používaných adheziv zjistíme, že se velmi často jedná o lepidla, která se dnes nejenom pro archeologické sklo již nedoporučují [3, 4].

Experimentální část

Pro práci byly zvoleny dva základní typy lepidel: (a) polyakrylátová (roztoková lepidla; tuhnoucí odpařením organických rozpouštědel [2]) a (b) epoxidová (lepidla reaktivní). Dále v textu jsou popsána studovaná lepidla v rámci této práce:

- (a) Paraloid B-72 – akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru etylmetakrylátu-metylakrylátu (Rohm & Haas),
- (b) Veropal D 709- akrylátová pryskyřice; kopolymer směsi akrylových a metakrylových monomerů, katalyzovaný organickými peroxidy, rozpuštěný v xylenu (Synpo, a.s.),
- (c) Hxtal NYL-1 – dvousložková epoxidová pryskyřice na bázi 4,4-isopropylidendicyclohexanoluepichlorohydrinu, charakterizující pryskyřici – složku A (Hxtal Adhesive, LLC),
- (d) Araldite 2020 – dvousložkový systém, pryskyřice na bázi bisfenolu A (Huntsman)
- (e) Epo-Tek 301-2 – dvousložkové lepidlo, pryskyřice na bázi bisfenolu A (Epoxy Technology).

Tato lepidla jsou dnes nejčastěji zmiňována v literatuře v souvislosti s restaurováním a konzervováním skla [3, 5, 6].

Polymery byly pro testy stárnutí nanášeny ve formě filmů na mikroskopická skla a testovány až po jejich celkovém vytvrzení (údaje o vytvrzení byly převzaty z bezpečnostních listů), aby bylo dosaženo jejich finálních vlastností.

Při degradaci polymerů byly studovány dva následující faktory: vliv UV záření a vliv zvýšené relativní vlhkosti. První testování probíhalo po dobu 50, 250, 500 a 750 h v přístroji na urychlené povětrnostní testy model QUV/spray (Q-Lab) za následujících podmínek: intenzita záření 1 W/m^2 při $\lambda = 340 \text{ nm}$, teplota $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkost 20 %. Pro testování vzorků při zvýšené vlhkosti byla vybrána klimatická komora Binder KBF 240 a 80 % RH při $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (doba stárnutí byla shodná jako v předchozím případě). Vzhledem k vyšší teplotě při obou testováních byly vzorky vystaveny ještě působení teploty $40 \text{ }^\circ\text{C}$ za tmy; doplňující test pro vyloučení vlivu zvýšené teploty.

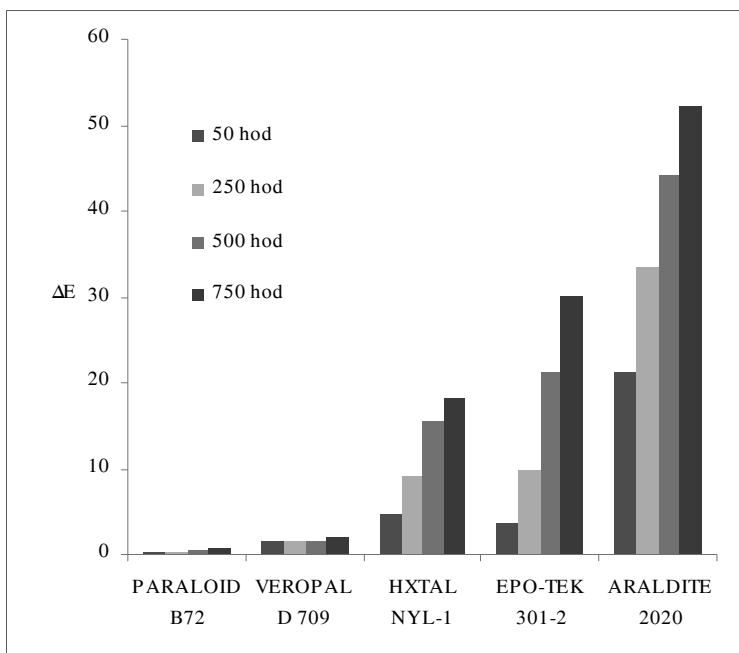
Metody charakterizace

Změny barevnosti byly měřeny pomocí UV-VIS přenosného spektrofotometru Datacolor Mercury 2000. Rozdíly v barevném odstínu byly charakterizovány souřadnicemi systému CIELAB: L^* (nepestrá osa jasu), a^* (chromatická osa zeleno-červená) a b^* (chromatická osa modro-žlutá). Souřadnice L^*, a^*, b^* jednoznačně určují barvu v jejím odstínu, sytosti a jasu. Pro potřeby objektivního posouzení barevné shody standardu (zde původního vzorku) a vzorku po degradaci byla zavedena barevná odchylka

ΔE^* (delta E), definovaná na základě diferencí mezi jednotlivými souřadnicemi obou srovnávaných objektů [7]. Měření UV-VIS bylo provedeno na spektrofotometru Varian Cary 100 vybaveném integrační koulí. Bylo měřeno absorpční spektrum vrstev polymeru v rozsahu 200 až 800 nm. Pro charakterizaci strukturálních změn lepidel byl zvolen FTIR spektrometr s mikroskopem BRUKER IFS 66v a v neposlední řadě byla hodnocena i reverzibilita stárnutých (750 h) i nestárnutých vzorků. Pro test reverzibility byly vzorky ponořeny do 50 ml acetonu a průběžně byl kontrolován jejich stav.

Výsledky a diskuse

Na základě výsledků změn barevnosti jednotlivých lepidel lze konstatovat, že k největším barevným změnám dochází u vzorků epoxidových lepidel, které byly vystaveny působení UV záření (obr. 3). Jako nejméně stabilní lze označit vzorek Aralditu 2020, u kterého byla barevná změna patrná pouhým okem již po 50 h testu (obr. 4). Ve srovnání s epoxidovými lepidly vykazují lepidla akrylátová dobrou stabilitu vůči působení UV. To potvrdily i výsledky získané pomocí UV-VIS. Oblastí spektra, ve které převážně docházelo ke změnám v absorbanci pro jednotlivé testované vzorky je oblast tzv. blízkého ultrafialového záření ($\lambda \sim 200\text{--}400\text{ nm}$). Tato oblast je pro lidské oko neviditelná.



Obr. 3 Změny barevnosti polymerů stárnutých pomocí UV záření

U filmů (stárnutých pomocí UV) na bázi akrylátu dochází pouze k malým změnám oproti původním vzorkům, a to v oblasti 280–360 nm. Při porovnání jednotlivých UV-VIS spekter dalších testovaných polymerů – epoxidových lepidel – bylo zjištěno, že ke změnám v absorbanci dochází v širší oblasti naměřeného spektra (280–500 nm) a lidské oko je již tedy schopné změny barvy daných polymerů zachytit. Dále lze konstatovat, že s rostoucí dobou testu dochází k posunu a nárůstu absorpčního pásu.

Obr. 4 Snímek vzorků stárnutých UV zářením
horní řada: Araldite 2020
střední řada: Epo-Tek 301-2
dolní řada: Hxtal NYL-1



Vzorky stárnuté pomocí QUV panelu byly dále hodnoceny metodou infračervené spektroskopie a bylo zjištěno, že vzorky polymerů na bázi akrylátů (Veropal D 709 a Paraloid B-72) nevykazují výraznější strukturální změny. U polymerů na bázi epoxidů však bylo zjištěno, že ke strukturálním změnám dochází, o čemž svědčí pásy nalezené v pozicích kolem 1660 cm^{-1} a 1724 cm^{-1} .

V další části práce byl studován vliv zvýšené vlhkosti (80 %) na vlastnosti polymerů. Bylo zjištěno, že epoxidová lepidla vykazují nižší odolnost vůči zvýšené vlhkosti (docházelo ke ztrátě soudržnosti polymeru se sklem) a přípravek Araldite 2020 byl opět hodnocen jako nejméně stabilní adhezivum v rámci testovaných lepidel.

Na základě výsledků testů reverzibility lze akrylátová lepidla hodnotit jako dobře odstranitelná. Výhodou těchto adheziv je, že se v použitém rozpouštědle zcela rozpustí, a to i v případě, kdy byla slepena dvě mikroskopická skla navzájem (celou svou plochou).

Pouze u vzorku Veropalu D 709 stárnutého UV zářením docházelo k pomalejšímu rozpouštění filmu a k jeho částečné přeměně na rosolovitou hmotu, avšak i tuto hmotu bylo možné odstranit pouhým setřením.

Vliv UV záření použitého při stárnutí vzorků se projevil hlavně u druhé skupiny vzorků – epoxidových lepidel. Vzorky stárnuté pomocí QUV panelu byly oproti původním vzorkům hůře odstranitelné, což se projevilo především u vzorku Aralditu 2020.

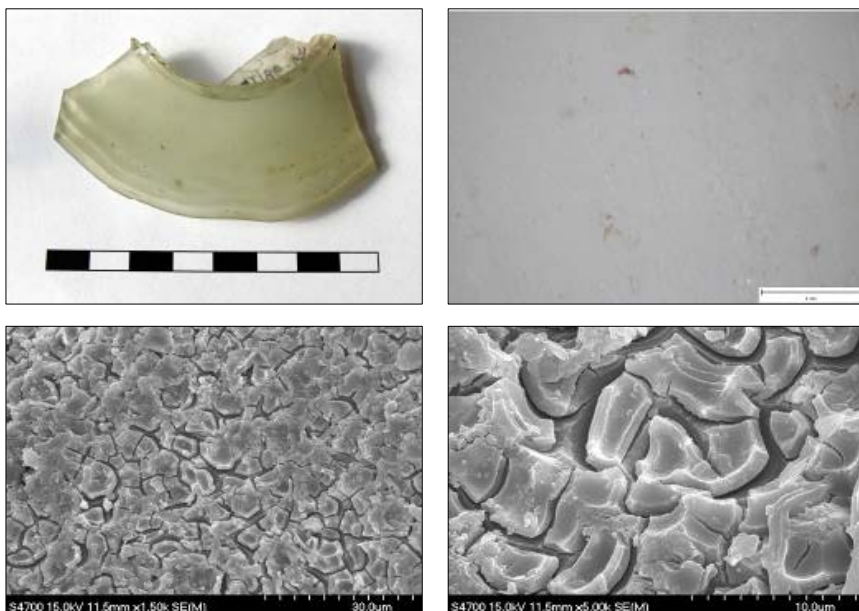
Poměrně dobře odstranitelné se zdá být lepidlo s označením Epo-Tek 301-2. Při odstraňování těchto filmů, které v rozpouštědle pouze botnají, byl nutný i mechanický zásah.

Pokud se budeme blíže zabývat kritérii popsány v literatuře [3, 5, 6, 8], týkajících se volby polymeru nejenom jako lepidla pro spojování skla, je nutné zmínit, že:

- volba adheziva by měla být ovlivněna celkovým stavem skla, popř. mírou koroze
- index lomu použitého lepidla by měl být blízký indexu lomu lepeného skla
- použitý prostředek by měl být bezbarvý a stabilní vůči okolním vlivům (chemicky inertní, odolný vůči působení UV záření, polutantům z ovzduší, atd.)
- materiál by neměl poškozovat sklo při aplikaci či stárnutí
- nelze opomenout ani odstranitelnost přípravku z ošetřeného předmětu.

Právě odstranitelnost se zdá být u epoxidových lepidel značně diskutabilní (vliv plochy spoje, typu rozpouštědla, stavu skla). V případě archeologických skel, která jsou velmi často zkorodovaná a křehká je doporučován pro lepení či případnou konsolidaci přípravek Paraloid B-72 [3, 5]. Paraloid B-72 má oproti epoxidovým pryskyřicím i nižší pevnost spoje, což lze v případě použití u archeologických skel hodnotit jako výhodu. Nedochází pak k praskání skla v blízkosti spoje vlivem jeho přílišné pevnosti, popř. možného smrštění epoxidu [5].

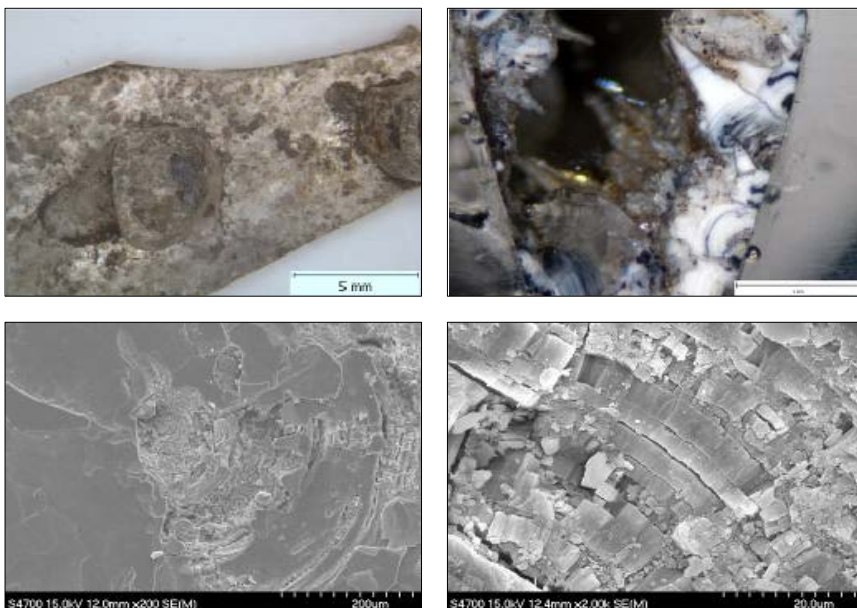
Na obr. 5 jsou příklady různě zkorodovaného skla z období vrcholného středověku.



5a 5b Obr. 5: a – snímek fragmentu středověkého skla, b – povrch fragmentu (optický mikroskop),
5c 5c c – povrch fragmentu, d – detail korozní vrstvy (c a d snímky z elektronového mikroskopu)

Přestože fragment skla (obr. 5a) vykazuje pouze mírné korozní poškození – zmatnění povrchu, které je i pomocí binokulární lupy (obr. 5) hůře pozorovatelné, je možné pomocí elektronového mikroskopu zjistit, že i tento povrch je již narušen (obr. 5c a 5d).

Druhý příklad na obr. 6 zachycuje skleněný fragment, kde došlo již k většímu prorodování střepe. Korozie se šíří do jádra střepe (obr. 6b), a je možné pozorovat i lamelovitou porézni strukturu korozní vrstvy (obr. 6c a 6d).



6a	6b	Obr. 6: a – snímek fragmentu středověkého skla, b – lom fragmentu (optický mikroskop), c – povrch fragmentu, d – lamelovitá struktura korozní vrstvy (c a d snímky z elektronového mikroskopu)
6c	6c	

Závěr

Po testech umělého stárnutí bylo zjištěno, že méně odolné vůči vlivu UV záření jsou vzorky na bázi epoxidových pryskyřic ve srovnání s pryskyřicemi na bázi akrylátů. Jako nejméně stabilní přípravek lze hodnotit Araldite 2020; navíc u něj byla popsána i horší odstranitelnost z povrchu skla.

Volbu přípravku pro restaurátorský zásah je velmi důležité zvážit, aby nedocházelo k dalšímu nevratnému poškození předmětu. V neposlední řadě je nutné zmínit, že i volba podmínek uložení může ovlivnit stabilitu materiálu předmětu, ale i použitého adheziva.

Literatura

1. Kučerová I. a kol.: Koroze a degradace polymerních materiálů, studijní materiál VŠCHT Praha (Ústav chemické technologie restaurování památek).
2. Heidingsfeld V.: Lepení a lepidla, Sborník semináře společnosti STOP Lepidla v památkové péči (2010) 6-13.
3. [Davison S.: A history of joining glass fragments, *Holding it all together* (2009) 107–112.
4. Cílová Z., Svobodová L.: Hodnocení vývoje materiálů a technik používaných při restaurování a konzervování skla na příkladu rekonzervačního zásahu, *Fórum pro konzervátory – restaurátory* (2011) 90-93.
5. Koob, S. P.: Paraloid B-72: 25 years of use as a consolidant and adhesive for ceramics and glass, *Holding it all together* (2009) 113-119.
6. Koob, S.P.: *Conservation and Care of glass objects*. 2006.
7. Černý, J.: *Spektra nátěrových hmot 1* (2001) 47–49.
8. Dokument o profesi konzervátora-restaurátora AMG, 2010.

Zápis z pracovního setkání – workshopu STOP „Restaurování skla“

Seznam účastníků podle prezenčního listu

Archeologický ústav AV ČR – Michaela Knižová, Ljuba Svobodová, Kateřina Tomková; Labrys o. p. s. – Anežka Hřebíčková; Litoměřické muzeum – Josef Doležal, Jitka Růžičková; Městské muzeum v Čelákovících – Jana Červinková, Radka Ječná; Muzeum hl. m. Prahy – Eva Klovratníková, Zdeňka Benedikovičová, Stanislava Gojďová, Jana Červinková; Národní galerie v Praze – Radka Šefců; Národní technické muzeum – Tereza Nedbalová, NPÚ, ÚOP v Ústí n. Labem – Eva Francová, Vít Honys; NPÚ ÚOP v Olomouci – Kamila Davidová, NPÚ ÚOP HMP – Ivana Fiškandlová, Sylvie Svatošová; Ostravské muzeum – Petr Bajger, Markéta Jarešová, Veronika Kracíková; Polabské muzeum – Aranka Součková Daňková; Prospecto v.o.s. – Linda Pulkertová, STOP – Olga Kottlíková; Tomáš Hájek; Umělecko-průmyslové muzeum v Praze – Zita Brožková; Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech – Eva Černá; VOŠ Světlá n. Sázavou – Milan Krajíček; VŠCHT Praha, Ústav skla a keramiky – Zuzana Cílová, Jaroslav Kloužek, Alexandra Kloužková, Dana Rohanová, Vladimíra Šimková, Šárka Jonášová; VŠCHT Praha, Ústav chemické technologie restaurování památek – Klára Drábková, Petr Kottlík.

Úvod

Informace o zaměření workshopu: Způsoby a možnosti restaurování skleněných artefaktů. Současný stav poznatku a praxe prováděných postupů. Diskuse k jednotlivým „zásahům“.

Teoretické příspěvky

PowerPointové prezentace A. Součkové, D. Rohanové, Z. Cílové (texty z těchto prezentací jsou uvedeny ve sborníku)

Diskuse o konkrétních problémech restaurování skleněných artefaktů

Diskusní příspěvky byly shrnuty podle konkrétního zaměření do hlavních bodů:

1. Proces restaurování: (nález) – čištění – odstraňování korozních produktů – konzervování – lepení

Existují dva souběžné směry péče, jejichž cílem je zachování „komplexní a historické hodnoty předmětu“:

1. Omezení „intervenčních zásahů“ na minimum (pouze nejnnutnější kroky snižující riziko dalšího poškození), preferuje se tzv. „pasivní konzervace“ (ochrana sbírek uložením při optimálních podmínkách). (Archeologové a konzervátoři upřednostňují „výpovědní hodnotu“ před odstraněním korozních vrstev).

II. použití „sanační konzervace“ – ochrany hmoty přímými zásahy pro zpomalení degradačních procesů (při zachování reverzibility zásahu a „rozpoznatelnosti“ místa zásahu), lepení skla s předpokladem reverzibility spoje.

Obavy: Možná ztráta autenticity a historické hodnoty artefaktu i cenných informací, které nese (v důsledku čištění a odstraňování korozních produktů a „okolních zbytků“ – např. problematické „vlasy“). Nebezpečí poškození při ošetření (abraze). Ireverzibilita některých procesů lepení.

Všechny prováděné „zásahy“ při ošetření skleněných artefaktů by měly vycházet ze zásad formulovaných v „Profesním etickém kodexu muzeí“.

2. Rozsah prováděných „zásahů“

Návrhy na jednotlivé kroky by měly být konzultovány pracovníky mezioborových pracovišť a vycházet ze znalostí:

- a) výsledků předchozího posouzení významu artefaktu (vyjádření archeologů / kunsthistoriků),
- b) výsledků průzkumu stavu skla a analýz znečištění (při analýzách se preferují nedestrukční metody)
- c) předpokládaného „užití“ artefaktu (archeologické sklo / sbírkový předmět / výstavní exponát apod.)

Informace o stavu před ošetřením i v průběhu ošetření by měly být zaznamenány (např. na „Pasportizačním listu artefaktu“).

Rozsah sanačních zásahů, konzervace by měl být zvolen a proveden tak, aby zůstalo zachováno maximum informací, které ošetřovaný předmět nese (zvláště u archeologických nálezů), a maximum původní hmoty.

3. Technologie – konkrétní zkušenosti

a) Čištění

Odstraňování mechanického povrchového znečištění by mělo být šetrné (nemělo by se např. používat drátěných štětců), při použití laseru by měly být přesně definovány parametry nastavení přístroje (energie, délka pulzů apod.), aby nedocházelo k odprýsknutí povrchových vrstev skla a předešlo se riziku poškození ve hmotě.

Odstraňování korozních produktů. Při stanovení postupu nutno přihlídnout k archeologickému posouzení (prostředí nálezů), výsledkům analýz korozních produktů a jejich vlivu na sklo. Existuje řada postupů, které se liší účinností – volba vhodného postupu závisí na stavu čištěného skla. V zásadě je vhodné a žádoucí odstraňovat nebezpečné korozní produkty či usazeniny, především alkalické povahy. Pokud je nelze odstranit rozpouštěním ve vodě, je možné použít např. slabý roztok kyseliny chlorovodíkové s následným důkladným oplachem destilovanou vodou. Je nutné se vyhnout zásaditým látkám (především silným hydroxidům, sodě a alkalickým solím kyseliny fosforečné). Povrchové vrstvy gelu SiO₂, vzniklé po ztrátě alkalických složek skla, není vhodné odstraňovat ani mnohdy není nezbytné je zpevňovat (odpadávání vrstev). Za určitých podmínek (teploty a vlhkosti při „uchovávání“) může gel chránit povrch skla před další korozí.

b) Konzervace povrchu korodovaného skla

Konzervace je nutná pouze v případech, kdy mají povrchové vrstvy malou soudržnost s podkladem (sklo se odlupuje, drolí apod.). Pro konzervaci takových vrstev je vhodné použití vhodně koncentrovaných roztoků akrylátových kopolymerů (např. Paraloid B72, Veropal D 709 apod.).

c) Lepení skla

Při výběru lepidla je prvotně nutné posoudit stav skelné hmoty. Z kritérií pro hodnocení lepidel se posuzuje např. reverzibilita spoje, odolnost proti stárnutí – vliv UV záření a teploty (s přihlédnutím na podmínky budoucího uložení), ztráta soudržnosti, index lomu aj.

Pro lepení skla je možno použít roztoky akrylátových pryskyřic (Paraloid B72, Veropal D 709 apod.), které jsou velice odolné UV záření, prakticky nežloutnou a zůstávají dlouhodobě rozpustné. To umožňuje jejich dobrou odstranitelnost. Větší pevnosti spoje je možno dosáhnout použitím epoxidových pryskyřic (doporučované jsou typy Araldit 2020 nebo Hxtal NYL-1). Pevnost spoje vzniká vytvrzením pryskyřice, vzniklý sesíťovaný produkt podstatně ztěžuje odstranění uvedených polymerů. Oba uvedené typy epoxidů jsou doporučovány a používány pro svoji dobrou odolnost proti žloutnutí, přesto vlivem UV záření postupně, i když pomalu, žloutnou (Hxtal je výrazně stálejší).

Lepení se nedoporučuje u skla silně zkorodovaného – do hmoty (rozpad hmoty).

Pro lepení archeologického skla, nejsou vhodné epoxidové pryskyřice (korozí vzniklé „lamelovité“ vrstvy nelze vyčistit). Pro tento typ skla jsou vhodnější roztoky akrylátových polymerů. V určitých případech (nálezy z jímek) se u archeologického skla provádí lepení doplňků.

d) Doplnování

Při doplňování „výštěpků“ je kritériem jednoznačně posouzení účelu užití artefaktu (exponát / sbírkový předmět ap.). (Doplňování nebylo na workshopu diskutováno).

4. Terminologie

V diskusi zmíněné pojmy lze sice přesně specifikovat; analytickými metodami je možné odlišit pojmy „agresivní“ a „korozivní“, vrstvu, definovat „organickou skvrnu“, „sanační zásah“, „denitrifikaci“, avšak s tímto názvoslovím širší okruh konzervátorů či restaurátorů skla není dostatečně obeznámen.

Existují např. některé rozdíly v terminologii používané v oblasti konzervování či restaurování skla a v oblasti technologie výroby a zpracování skla. Příkladem může být termín devitrifikace – restaurátoři a konzervátoři skla jej používají pro označení určité formy koroze skla, v oblasti sklářské technologie je tímto termínem označován jev, kdy vznikají krystalické oblasti v jinak amorfní skleněné hmotě již při výrobě.

Přesně specifikovat by bylo vhodné i pojem „pasivní konzervace“

Doporučuje se terminologii používanou v této oblasti *sjednotit* a vhodnou formou s ní seznámit „zájmové skupiny“.

Závěry z pracovního setkání, návrhy a doporučení

1) Mezioborová spolupráce

Pro úspěšné konzervování či restaurování skleněných artefaktů je nezbytná spolupráce zástupců jednotlivých „zájmových skupin“ – archeologů (u archeologického skla) / uměleckých historiků (památkářů), technologů (chemiků, obecně přírodovědců) a restaurátorů a konzervátorů. Nezanedbatelná je spolupráce s kurátory sbírek.

Role archeologů / uměleckých historiků při spolupráci s restaurátory a technology

Posouzení artefaktu z hlediska historického / uměleckého významu (vytipování artefaktů, které jsou archeologicky nebo umělecky cenné), stanovení „náleзовého kontextu“ (prostředí nálezu), rozpoznání památkové hodnoty předmětu.

Provádění evidence archeologických předmětů (nedořešen je např. optimální postup evidence – „číslování“ artefaktů se stává postupem času nečitelným).

Role technologů při spolupráci s archeology, restaurátory a konzervátory

Posouzení technického stavu materiálů – analýzy materiálu skla, korozních produktů, lepidel (i u dříve provedených zásahů). Výzkum vlivu různých materiálů, podmínek uložení apod. na sklo, výzkum účinnosti nových technologií a materiálů pro konzervaci skla. Podíl na návrhu rozsahu a typu následujícího ošetření. Je žádoucí výsledky výzkumu zveřejňovat publikační formou a prezentovat přístupovou cestu k těmto výsledkům.

Role restaurátorů / konzervátorů

Praktické provedení ošetření (restaurování, konzervování) při respektování vyjádření archeologů, ve spolupráci s technology (s přihlédnutím k výsledkům výzkumů a analýz) a s ohledem na použití artefaktu (prezentace – výstavy, skladování – sbírky).

Je pravidlem zpracovávat restaurátorské zprávy (zaznamenávat stav před ošetřením, postup ošetření, použité materiály, fotodokumentaci i doporučení vhodných podmínek pro další zacházení s artefakty).

2) Předávání aktuálních znalostí a zkušeností

- Publikování výsledků výzkumů, průzkumů; uvádění přístupu ke zdrojům informací.
- Setkávání pracovníků „zájmových skupin“ v oboru (archeologové, kunsthistorikové, technologové, chemici, přírodovědci z oboru restaurování skla i souvisejících oborů – keramika apod., restaurátoři, terénní pracovníci, kurátoři sbírek, pracovníci muzeí a galerií, památkáři, i technologové z řad výrobců prostředků); pořádání seminářů, workshopů a jiných „osvětových akcí“; Zpřístupnění publikačních výstupů z akcí – vydávání sborníků, zápisů.

3) Vytvoření pracovní skupiny

Přítomní doporučují vytvoření užší pracovní „zájmové skupiny“ složené z restaurátorů, pracovníků z oborů archeologie, památkové ochrany, muzeí, vysokých škol (chemiků) aj. za účelem:

- Předávání a šíření *aktuálních* poznatků a zkušeností – koncepčních i technologických postupů restaurování skla.
- Zpřístupnění technických informací o výsledcích výzkumů, nových technologiích a materiálech pro restaurování skla.
- Zveřejňování zdrojů přístupu k těmto informacím (např. odkazy na Internetové stránky),
- Zpracovávání přesných definic pojmů a jednotné terminologie z oboru.
- Vytvoření Manuálu pro zacházení s „artefakty“ pro terénní pracovníky.

5. říjen 2011, Kloknerův ústav ČVUT Praha

*Zapsali Petr Kotlík, Olga Kotlíková
Společnost pro technologie ochrany památek*

Sborník z workshopu
Společnosti pro technologie ochrany památek
Editor Olga Kotlíková
© STOP 2011