

Vzor titulního listu teoretické části diplomové práce

Akademie výtvarných umění v Praze

Studijní program Výtvarná umění

Ateliér xxxxxxxxx / škola xxxxxxxxx

DIPLOMOVÁ PRÁCE

NÁZEV V ČESKÉM JAZYCE

NÁZEV V ANGLICKÉM JAZYCE

V y p r a c o v a l a : A n n a P í š ť k o v á

V e d o u c í d i p l o m o v é p r á c e : A d a m P o k o r n ý

O p o n e n t / k a d i p l o m o v é p r á c e : Z o r a G r o h m a n o v á

A k a d e m i c k ý r o k 2 0 1 9 / 2 0 2 0

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných
pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

V Praze dne 1. září 2020

Anna Píšíšková

O b s a h

Ú v o d

1. Retuš nástěnných maleb

1.2. Volba retušovacího prostředku

2. Barvy

2.1. Pojiva

2.2. Pigmenty

2.3. Rozpouštědla

2.4. Vlastní příprava barev a barvy komerční výroby

2.5. Charakteristika vybraných pojiva

2.5.1. Akvarel

2.5.2. Vaječná tempera

2.5.3. Barvy na bázi kaseinu

2.5.4. Akrylátové emulze

2.5.5. Éthery celulózy

2.5.6. Urea aldehydové pryskyřice

3. Degradace

3.1. Teplota

3.2. Vlhkost

3.3. Světlo

3.4. Biologické napadení

4. Praktická část

Úvod

V této práci se zabývám pojiv pro retušování nástěnných maleb. Kvůli své návaznosti na stavbu, její konstrukci, klima a využívání, jsou nástěnné malby často vystaveny náročnějším podmínkám, než závěsné obrazy. Oproti nim také dochází na restaurování nástěnných maleb zpravidla po delší době. Zvolené materiály by proto měly být stálé a odolné vůči daným podmínkám a také přizpůsobené povaze porézní omítky. Častým problémem nástěnných maleb je vlhkost přidružená se zasolením omítky a biologickým napadením a aplikace některých materiálů může k poškození přispívat uzavřením propustnosti pórů.

V praktické části práce jsem se zaměřila na vybraná pojiva a na modelových vzorcích omítky jsem zkoušela jejich vliv na materiál. Vzorky byly vloženy do klimatické komory s kolísavou teplotou a vlhkostí a vystaveny UV záření, do jisté míry napodobující proces degradace materiálů, pro otestování stálosti barev a jejich rozpustnosti v pokročilém stárnutí.

Teoretická část je zpracovaná na základě literatury. Zahnuje východiska pro volbu materiálů, popisuje základní mechanismy jejich degradace a charakterizuje vybraná pojiva se zaměřením na jejich stabilitu a odstranitelnost.

1. Retuš nástěnných maleb

Nástěnné malby se liší od „pohyblivých“ maleb na plátně či desce svojí souvislostí se stavbou, od které je nelze oddělit (pomíne-li případy transferu, kterým i je však jejich specifická povaha nenávratně ztracena).¹

Tím je daná rozmanitost situací a vlivů, kterým jsou malby vystaveny. I v rámci jednoho prostoru se můžou podmínky pro dílo lišit, například kvůli přítomnosti zdroje světla či tepla nebo pronikání venkovní klimatických výkyvů tenkou vrstvou zdiva. I na jedné zdi může prasklina nebo odlišný stavební materiál z dlouhodobého hlediska změnit podmínky daného úseku. Zcela jiný je rozsah změny teploty a vlhkosti v interiéru a exteriéru, podobně jako množství UV záření absorbovaného materiálem. Znečištění ovzduší, okolní zástavba, povětrnost lokality, výkyvy klimatu a další proměnné se promítají do specifické situace díla.

Při restaurování nástěnných maleb je třeba si neustále uvědomovat, že ošetřována je pouze část rozsáhlého celku a přistupovat podle toho k materiálům i podobě retuše.

Retuš je závěrečný krok, ošetřující vizuální porušení malby a do značné míry ovlivňující, jak se bude dílo jevit příchozím.

Otázky dokončenosti retuše a estetické prezentace jsou v restaurování nástěnné malby nejspíš jedním z nejčastěji promyšlených a nejspornějších problémů, z čehož vznikla řada různých postojů a metod provedení.² Současná řešení pokrývají širokou škálu možností od minimálního, či žádného retušování až po rekonstrukci podle dochované dokumentace či jiných realizací autora.

Výběr metody je determinován povahou konkrétního restaurovaného díla, typem poškození, ale i kulturním a historickým kontextem, aktuálním převládajícím vkusem a památkovým přístupem.²

Jako součást architektury představuje retuš nástěnné malby oproti závěsným obrazům zvláštní případy poškození, které vyžadují přistupovat k jejich řešení nejen z malířského hlediska, ale i s ohledem na význam malby pro určitý prostor. Například v barokních památkách je malba i socha živelnou součástí architektury a každé přerušení prostorové iluze znamená vážné porušení jednoty celku. Tyto situace opravňují rozsáhlejší rekonstrukci chybějících míst i tehdy, kdy by nebyla nutná z hlediska čistě malířského.¹

Spojení nástěnné malby se stavbou je nejen estetická, ale i materiální skutečnost, což je třeba mít na vědomí i při volbě retušovacího prostředku. Barvy by měly v dané situaci dlouhodobě vydržet beze změn v chemické struktuře, které mohou vést ke zhoršení rozpustnosti retuše a optickým změnám.

1.2. Volba materiálu

Výběr by měl být veden konkrétním případem díla, odpovídat jeho optickému a fyzickému stavu a situaci prostředí, kterému je vystaveno.

Retuš je závěrečným krokem restaurátorského zásahu, kterému ideálně předchází obeznámení s případnými škodlivými vlivy prostředí. Restaurování by mělo tyto problémy zabezpečit, nicméně některé faktory (jako je podnebí a znečištění oblasti, vystavení díla exteriérovým podmínkám, jeho situace naproti oknu, proudění vzduchu a teploty v prostoru³ atd.) vyloučit nelze a proto by měly být zvolené materiály patřičně odolné.

Barvy by měly být v optickém souladu s technikou původní malby přizpůsobením lesku, sytosti, opacity a umožňovat tenkost vrstev retuše. Při aplikaci je třeba, aby materiál nereagoval s malbou a dostatečně přilnul k danému povrchu. Zvolená koncentrace pojiva by neměla vést k praskání filmu při zasychání. Je třeba, aby aplikovaná vrstva nepřispívala k mechanickému namáhání originálu rozdílnou roztažností filmu. V neposlední řadě by materiál neměl ovlivňovat porozitornost.

Stabilita zvolených pigmentů oddaluje nutnost příštího restaurátorského zásahu. Změny materiálu během stárnutí by neměly znemožnit pozdější odstranění. Materiály, které jsou odolné vůči vlivům prostředí, mohou být někdy méně reverzibilní, nicméně pokud jsou s originálem kompatibilní, tj. neovlivňují jej fyzicky ani chemicky, nemusí být odstranitelnost pro volbu materiálu prvořadá.⁴ V každém případě by aplikace neměla bránit budoucím ošetřením.

Barvy pro retuš většinou obsahují tři složky - pigment, pojivo a rozpouštědlo. Volba každé z nich ovlivní výsledek. Podle daného případu může být jedna ze složek upřednostněna a druhé dvě se přizpůsobují. Většinou je primární volbou pojivo, vzhledem k rozpustnosti malby však může být v první řadě vybráno rozpouštědlo a poté pojivo.

2. Barvy

2.1. Pojiva

Pojivo je většinou označením pro pojivý materiál nebo médium, dodávající barvě tekutost potřebnou k vytvoření tenké vrstvy nebo filmu, ve kterém drží pigmenty pohromadě a po zaschnutí poskytuje filmu patřičnou pevnost a flexibilitu i přilnutí k danému povrchu.⁵ Pojiva mohou být použita samostatně nebo jako směs a emulze, proto je jejich škála velmi rozsáhlá. V případě směsi může docházet k nepředvídatelným změnám v chování a vlastnostech pojiv obsažených ve směsi především pak v případě emulzí.

Lze je rozlišovat řadou způsobů, například podle původu, chemické kompozice, typu jejich roztoků, módu tuhnutí a podobně. (siest) V obecném rozdělení na anorganické a organické látky se anorganická pojiva uplatňují výlučně v malbě na anorganické povrchy, zatím co organická se využívají na nástěnné malbě, obrazech a většinou i jako pojiva retuší.⁵

Polarita pojiv závisí na chemické kompozici materiálu a je ukazatelem jejich rozpustnosti. Mezi organická polární pojiva patří řada přírodních i syntetických sacharidů (gumy, dextrin, tragant, celulóza). U přírodních a syntetických pryskyřic se polarita různí podle chemické kompozice. Organické nepolární látky zahrnují oleje (lněný, makový, ořechový atd.) a vosky (včelí, karnaubský atd.) Zvláštním případem jsou materiály částečně polární i nepolární, jako je vejce nebo kasein, jejichž kompozice je komplikovanější a vedle pojení můžou sloužit k emulgaci oleje ve vodě nebo vody v oleji. Anorganická pojiva jako je vápno nebo křemičitany se řadí k materiálům polárním. Pro polární pojiva je ředidlem obvykle voda, pro nepolární uhlovodíky jako terpentýn, benzín a podobně.⁶

Po odpaření rozpouštědla se barva usadí a přilne k povrchu. Poté by měla být pevná, bez zprašování pigmentů. Podle vlastností pojiva můžou filmy schnout fyzicky, tedy pouhým odpařením rozpouštědla.⁶ Tuhnutí termoplastů, jako je vosk, patří také k fyzickým procesům.⁷ Vápno, kasein a syntetické emulze následně schnou i chemicky, což se projevuje změnou jejich rozpustnosti. Podobný, ale pomalejší proces probíhá u olejů a jejich emulzí.⁵ Zvláště u méně stabilních materiálů se může chemická struktura měnit se stárnutím, s následným nárůstem polarity. K rozpuštění je poté třeba použít polárnější rozpouštědla, nebo kyselé a zásadité roztoky.

Podrobnější charakteristika vybraných pojiv následuje v kapitole 3.

2.2. Pigmenty

Barevnost filmu zajišťují pigmenty, obvykle nerozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech, ve formě velmi jemných prášků. Smíchání pigmentů s kapalným pojivem umožňuje rovnoměrné nanášení barvy, jejíž kryvost, sytost a odstín ovlivňují také dispergační schopnosti pigmentů a proces jejich rozptýlení.⁵ Bývají rozděleny na přírodní a umělé, organické a anorganické nebo rozlišeny podle barvy, původu a chemického složení. Při výrobě barev je třeba vzít na vědomí jejich chemickou kompatibilitu s ostatními pigmenty a příslušným pojivem, citlivost na světlo, kyseliny a zásady.⁸ Pro restaurování nástěnných maleb jsou obvykle používány stálé, anorganické pigmenty.

2.3 Rozpouštědla

Um ožňují přechod pojiva do tekuté formy, smáčení a dispergaci pigmentů a také ovlivňují zpracovatelnost barev a vizuální efekt. Rychleji se odpařující rozpouštědla zkracují dobu zpracovatelnosti, vytváří matnější povrch a um ožňují provést ostřejší tahy štětce, zatímco méně těkavá rozpouštědla prodlužují čas zpracovatelnosti a lze s nimi dosáhnout plynulejších tahů.⁸ Při aplikaci by měla dostat přednost rozpouštědla méně toxická a nereagující s originální malbou.

2.4. Vlastní příprava barev a komerční produkty

Pro retuš jsou používány dva základní typy barev - předem připravené komerční barvy, určené pro malbu nebo restaurování a barvy připravené samostatně z práškových pigmentů a pojiva. Oba typy mají své výhody a nevýhody. Hlavní předností vlastních barev je možnost volby mezi materiály, tedy i přehled o jejich kvalitě a složení směsi. Při přípravě lze modifikovat poměr pigmentů a pojiva pro dosažení potřebných vlastností barvy. Vlastní výroba také vychází finančně lépe. Zároveň je ale časově náročnější a nezaručuje dokonalou dispergaci pigmentů, jako u strojově zpracování v komerční výrobě.

Komerční barvy mají dobře nastavené uživatelské vlastnosti a vyvážený poměr pojiv, pigmentů a plniv. Můžou obsahovat UV stabilizátory, které zvyšují jejich stabilitu. Na druhou stranu jsou v nich většinou přítomny také povrchově aktivní látky, změkčovadla a další přídavky, které jsou pro restaurátorské účely nežádoucí a výrobce většinou neuvádí celé složení.

2.5. Charakteristika vybraných pojiv

2.5.1. Akvarel

Pojivem barev jsou nejčastěji rostlinné gumy, u kvalitních akvarelů zejména arabská guma nebo traganth. Gumy jsou vylučovány stromy a keři při poranění kůry podobně jako pryskyřice, oproti kterým se vyznačují rozpustností nebo měknutím ve vodě a liší se i v chemické struktuře.⁹ Rostlinné gumy obsahují komplexní polysacharidy¹⁰, látky s vysokou molekulární hmotností složené z monosacharidových jednotek, jejichž kompozice se mírně liší u jednotlivých gum i místa jejich původu.

Arabská guma je získávána z několika druhů akácií⁵. Vysoká rozvětvenost jejích polysacharidů um ožňuje navázat značné množství vody¹ a navzdory velikosti molekul s ní vytvářet nízkoviskózní směsi i při vysoké koncentraci pojiva (až 40%)⁹. Roztoky arabské gumy jsou koloidní povahy^{*}

Pigmenty akvarelu by měly být velmi jemně namleté a v pojivu dokonale rozptýlené, aby bylo možné nanášet tenké a plynulé vrstvy, pro tuto techniku typické. Účinná dispergace pigmentů je při

* Roztoky látek mohou být rozděleny podle rozptýlení jejich částic na nestejnorodé (jako je olej ve vodě): mezi rozptýlenými částicemi a prostředím, které je obklopuje existuje určitá hranice (fázové rozhraní), nebo stejnorodé (jako je cukr ve vodě): látka je rozptýlena v tak drobných částicích (atomy, molekuly, ionty), že zde nelze mluvit o rozhraní rozptýlené a obklopující fáze. Koloidní roztoky jsou na pomězi zmíněných typů roztoků a jsou významné především díky svým unikátním fyzikálně chemickým vlastnostem, které souvisí s velkou plochou fázového rozhraní mezi malými rozptýlenými částicemi a jejich obklopujícím prostředím v porovnání s vlastním objemem rozptýlených částic. LIBOR KVÍTEK, ALEŠ PANÁČEK ZÁKLADY KOLOIDNÍ CHEMIE

výrobě dosaženo smáčecím činidly, jako je volská žluč⁵. Vedle toho je lazurnost barev ve výrobě obvykle podpořena vysokým obsahem pojiva v poměru k pigmentům, což umožňuje akvarely značně ředit, aniž by došlo ke ztrátě soudržnosti nanesené vrstvy.

Film akvarelu zasychá pouze fyzikálně, po odpaření vody zůstává jako velmi jemné částičky pevné gumy, rozprostřené mezi pigmenty⁵. V suchém stavu je guma velmi křehká, což spolu s vysokým obsahem pojiva v barvách může způsobovat praskání filmu během zasychání. Srážení a praskání je zamazováno přidávkou hygroscopických látek (přitahují vlhkost ze vzduchu), tradičně medu, nebo dnes běžnějšího glycerinu.

Příprava

Nejčastěji jsou používány akvarely komerční výroby, dostupné v tubách nebo pánvičkách. Tuby a polo tuhé pánvičky obvykle obsahují něco více glycerinu, který usnadňuje nabírání barev štětcem³. Dále obsahují konzervanty, smáčecí činidla a stabilizátory. Podíl pojiva se mezi jednotlivými pigmenty liší, stejně jako obsah dalších přísad – změkčovadel, protiskluzových činidel, plnidel a dalších nespecifikovaných aditiv.¹¹ V méně kvalitních barvách může být guma částečně nahrazena dextrinem, který je však velmi křehký a pro restaurování nevhodný.

Pro vlastní výrobu barev je arabská guma k dostání v nepravidelných sklovitých zlomcích zabarvených od hnědo-žluté po světle červenou. Při přípravě roztoku se nechá nabobtnat ve vodě v poměru 1:2 a po dvanácti hodinách je směs přefiltrována přes jemné sítko nebo sílon od nečistot. Filtraci usnadňuje zahřátí směsi. Roztok má tendenci stát se kyselým a plesnivět, proto je k němu přidáván slabě koncentrovaný borax (6 g /125 ml boraxu ve vodě na litr roztoku gumy) jako konzervant. Komerčně dostupné roztoky gumy již konzervanty obsahují z výroby.⁵

Reverzibilita a stálost

Arabská guma stárnutím neprochází změnou chemické struktury¹⁰ a zůstává tak rozpustná ve vodě i po dlouhé době. Reverzibilita je jednou z hlavních předností, pro kterou je akvarel pro retuš oblíbený. Problematické může být jeho odstranění z vodocitlivých a mimořádně absorpčních povrchů.⁸ Knut Nicolaus¹² zpochybňuje rozpustnost akvarelu, pokud je na závěr lakován – prostoupením barvy a laku má dojít k obtížnější rozpustnosti, než u samotných pryskyřičných barev. Vodorozpustnost akvarelu se může projevit negativně při aplikaci na stěny, které jsou vystaveny vysoké a proměnlivé relativní vlhkosti. Může docházet k oddělení retuše od podkladu, případně i jejím uroztékání po povrchu.¹³

U některých kombinací s pigmenty je popsáno výrazné blednutí akvarelu vlivem UV záření¹⁴, především v kombinaci organickými barvivy, v technice často využívanými pro své lazurní vlastnosti. V současnosti literatura neuvádí rozsáhlejší výzkum stálosti akvarelu napříč škálou kombinací s pigmenty, ale je zřejmé, že samotná arabská guma se stárnutím v barevnosti mění jen mírně a to ztrátou původního načervenalého tónu a poklesu průhlednosti¹¹. Ke změnám dochází u chemicky citlivých pigmentů, naopak železité pigmenty mohou akvarel stabilizovat. Pelosi¹¹ ve studii barevných změn akvarelu popisuje rozdíly mezi samotně připravenými barvami a akvarely komerční výroby,

které podle autorky v některých případech projevují nižší stálost kvůli obsahu aditiv organického původu.¹³

Obsahem polysacharidů se akvarely mohou stát živnou půdou pro plísně.

2.5.2 Vaječná tempera

V technice tempery jsou pigmenty spojeny médiem, smíšeným z vodorozpustné a ve vodě nerozpustné části. Obsahuje jak proteiny nebo nerozpustné gumy, tak i oleje či pryskyřice. Svým vzhledem, rychlostí zasychání a ředitelností je tak na pomezí kvaše a olejových barev, podle poměru obou fází.⁵ Tradičně byly pro smíšení hydrofilní a hydrofobní části využívány emulgační schopnosti vodorozpustných pojiv, mezi kterými je vejce zvláštní svojí přirozenou lipido-proteinovou kompozicí.

Složení pojiva

K přípravě tempery je využíváno celé vejce nebo samostatný žloutek. Vejce umožňuje emulgovat značný díl dalších přísad – olejů, pryskyřic a balzámů⁵, nicméně složitě kombinace by měly být pro retuš zamítnuty, protože komplikují pozdější rozpouštění.

Vejce je tvořeno tuky, proteiny, polysacharidy, anorganickými složkami a vodou. Kvůli zastoupení vodní i nevodní složky a emulgátoru bývá žloutek charakterizován jako přirozená emulze oleje ve vodě^{12,15}, nicméně Phenix¹⁶ popsal jeho komplexnější podstatu.

Ve skutečnosti nejsou hydrofilní a hydrofobní složky žloutku odděleny jako v emulzi, ale sdruženy do celků s vymezeným tvarem – větších koulí a menších zrn – rozptýlených v kapalném plazmě. Žloutek je tedy roztok těchto lipido-proteinových komplexů – na rozdíl od běžných emulzí, kde se kapičky oleje stýkají s proteiny jen na povrchu. Kvůli své kompozici se žloutek velmi specificky mění během stárnutí.¹⁷

Vaječný bílek je naředěným roztokem *proteinů* (převážně albuminu, který je ve vodním prostředí velmi rozpustný, vedle vody je schopný navazovat různorodé látky, slouží jako přenašeč v látkové výměně organismů) a malého podílu polysacharidů.

Žloutek je tvořen z větší části lipidovou fází, zahrnující převážně tuky stejného typu, jako jsou ve vysychavých olejích. V porovnání s nimi ale ve vejci obsahují méně množství nenasycených mastných kyselin a proto je jejich schopnost tuhnout není tak silná. Zároveň ale podléhají stejným oxidačním procesům, jako ve lněném oleji.¹⁸ Dále jsou přítomné fosfolipidy, které obsahují jak hydrofilní, tak hydrofobní část a slouží k stabilizaci roztoku.

V tucích je rozpuštěn vaječný pigment, dodávající žloutku typické zabarvení.

Všechny tukové částice jsou spojeny s proteiny do komplexů kulovitých částic a zrn.

Vaječné proteiny nesou filmotvorné vlastnosti pojiva, proto je žloutek většinou uváděn jako proteinové médium, ačkoli obsahuje z větší části tuky. Proteiny jsou zastoupeny řadou různých typů aminokyselin odlišné stability. Všechny tukové částice jsou spojeny s proteiny do komplexů kulovitých částic a zrn. Stárnutím se komplexnost zvyšuje.

Schnutí tempery

Nanesená tempera rychle zasychá odpařením vody, zvlášť pokud je připravena z celého vejce. Samotný žloutek kvůli netuhnoucím tukům schne pomaleji, proto je pro urychlení vrstvení retuše doporučeno přidat bílek.¹⁹

Čerstvě zaschlé vrstvy jsou kvůli přítomnosti proteinů a fosfolipidů hydrofobické a při kontaktu s vodou bobtnají. Tuková složka slouží jako plasticizant a dodává filmu pružnost. V této fázi jsou tuky značně pohyblivé, mají sklon vystupovat na povrch filmů a lze je snadno oddělit rozpouštědly.¹⁸

Následně film prochází srážením, které změní jeho vlastnosti, rozpustnost ve vodě klesá a začíná proces druhotných změn, při kterém se snižuje oddělitelnost tukové složky a narůstá komplexnost pojiva.⁶ Barva by proto nikdy neměla na paletě úplně zaschnout, na druhou stranu snížená rozpustnost tempery umožňuje při retušování nanášet na její povrch bez obtíží další vrstvu barvy.⁷

Mechanismy prvotního schnutí proteinů popsal Karpowicz.⁷ Struktura žloutku je stabilizovaná systémem vnitřních vazeb, ve kterých hrají důležitou roli vodoodpudivé síly. V čerstvě připravené barvě směřují hydrofobní části dovnitř prostorové struktury proteinu a hydrofilní části na povrchu navazují značné množství vody. Schnutí barvy je tendence vody v roztoku dorovnat rozdíl s relativní vlhkostí okolí, jejím odpařováním z filmu je porušen přirozený stabilní stav. Takzvaná denaturace proteinu vede k přeskupení jeho prostorové struktury. V bílkové tempeře je pojivo velmi hydratované, ztráta vody způsobuje objemové změny filmu, pro které se stává křehkým.

Prázdná místa, způsobená úbytkem vody, stlačují molekuly k sobě, aby vyplnily prostor a dochází tak ke shlukování částic. Hydrofobní části, původně obrácené dovnitř proteinu, se odkryjí a zvyšují se tak jejich reaktivní předpoklady. Po dosažení konečné stabilizované struktury získá suchý film nové vlastnosti – snížení rozpustnosti ve vodě a větší aktivitu v chemických reakcích.

Změny vlivem stárnutí a reverzibilita

Chemické změny tempery trvají řadu let⁹ časem ale narůstá komplexnost její proteino-lipidové podstaty a po čase se stává velmi rezistentní.⁶

Degradace proteinů se odvíjí od stability zastoupených aminokyselin, které se zčásti rozpadají a zčásti síťují. Tyto procesy významně ovlivňuje přítomnost kovů, které jsou v pigmentech často zastoupeny. Podle prvků se působení liší – různé kovy můžou protein stabilizovat nebo síťování posílit.⁸

Hlavní vliv na vznik nerozpustné sítě má ale vzájemné působení proteinů a tuků. Jakmile dojde k oxidaci tuků, následované polymerizací a vytvořením volných radikálů, peroxidy se přenáší do struktury proteinu a výrazně urychlují proces síťování. Zesíťovaný protein se složitější strukturou dále reaguje s dalšími proteiny a tuky za vytvoření lipido-proteinových celků spojených kovalentními vazbami, které již nelze oddělit neutrálními rozpouštědly. V mikrostruktuře tempery lze i po stárnutí pozorovat samostatné částice – žloutková zrna, která jsou na rozdíl od velkých kulovitých částic stabilní a stárnutím se nemění.⁴ Zestárlý film je tedy tvořen jak

⁷ A. Karpowicz: Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media, 1981

⁸, Phenix uvádí nepublikovanou studii Khandekara vlivu UV záření a teploty na stárnutí tempery v kombinaci s pigmenty. Stupeň zesíťování či rozpadu řetězců odvozoval od změny molární hmotnosti proteinu. Zatímco pigmenty rumělka a azurit výrazně zvýšily komplexnost vzorků po stárnutí, olovnatá běloba měla sklon pojivo stabilizovat. Měděnka způsobila rozpad řetězců až ke ztrátě soudržnosti filmu. Pozoruhodným shledal odlišné chování pigmentů obsahujících měď.

zesířovaným i proteino-lipidovým i komplexem, tak stabilním i částicem i žloutkových zrn, které rozpustit lze.⁶

Navzdory své známé rezistenci je tempera řadou restaurátorů uznávána pro řadu estetických a zpracovatelských předností.^{3,7,9,10} Lze jí věrně napodobit techniky od vodových pojiv po olejoalbu, rychle zasychá a je všestranná pro vytvoření krycích vrstev i tenkých lazur. Umožňuje ostré tahy štětcem a je tak velmi vhodná pro *tratteggio*.⁷ Podle autorů lze reverzibilitu podpořit přidavkem vosku, který má zajistit odstranitelnost rozpouštědly nebo skalpelem i po dlouhé době³. Podobně slouží laková izolace tmelu a jednotlivých vrstev retuše.⁷ Tempera umožňuje pojmout velké množství pigmentu i při nízké koncentraci pojiva a barvu tak lze značně rozředit, aniž by ztratila kryvost a minimalizovat tak možnost degradace.

Tato doporučení jsou uváděna v literatuře zaměřené na retušování obrazů, nikoliv nástěnné malby, pro kterou je k tématu rozsah literárních zdrojů užší. Předpokládám, že uplatnění lakové izolace na stěně není většinou vhodné a podobně použití ředěných barev na porézním podkladu může vést ke vsáknutí pojiva a ztrát soudržnosti barev. Zmínění autoři doporučují v každém případě omezit temperovou retuš na tmely a do abrazí originálu nezasahovat.

Tempera je v barevnosti stálá, může dojít jen k nepatrnému zesvětlení kvůli rozpadu přirozeného žloutkového barviva⁹, nebo k mírnému zežloutnutí kvůli vzniku zabarvených produktů oxidace.³ Změnou barevnosti se zabýval Khandekar¹¹. Z testů stárnutí v UV světle a teple vyvodil, že zatímco fotochemická aktivita podněcuje oxidaci pojiva, ke vzniku oxidačních produktů, včetně zabarvených chloroformů, dochází až při sekundárních reakcích působením tepla ve tmě. Silné záření totiž způsobuje rozpad chloroformů a zabarvení se ztrácí.¹¹ Z těchto výsledků odvozuji, že na barevnou stálost tempery může mít podíl i osvětlení prostoru.

2.5.3. Barvy na bázi kaseinu

K výrobě pojiva jsou využívány vlastnosti kaseinu, proteinu obsaženého v mléce. Rozpustnost kaseinu, která je předpokladem působení pojiva, nastává v kyselém nebo zásaditém prostředí. K tomu většinou slouží přidání zásady, jež jí povaha do značné míry ovlivňuje výsledné vlastnosti materiálu.

Základní surovina

Mléko obsahuje asi 3,5% proteinů, z toho 80% zastoupených kaseinem. Kasein je navázán s vápníkem přítomným v mléce, se kterým tvoří nerozpustné soli. Jeho pevné částice jsou jemně rozptýleny v koloidním roztoku s vodou. Vedle toho mléko obsahuje rozpuštěné sacharidy a

⁶ Nejúčinnější pro oddělení tuků se ukázala nepolární rozpouštědla, konkrétně izooktan a proteinová část byla naměkčena vodou. Zkoušky byly provedeny na vzorcích stárnutých v laboratoři na tepeře z 15. století

A. Casoli, M. Berzioli, P. Cremonesi: The Chemistry of Egg Binding Medium and Its Interactions with Organic Solvents and Water

³ „Rozbij slepičí vejce a odděl žloutek od bíku. Rozpusť trochu běleného včelího vosku ve white spiritu v poměru asi 1:3, aby vznikla vosková pasta. Špachtli utři žloutek s množstvím pasty o velikosti hrášku. Směs dej do sklenice, přidej bílek, zavři sklenici a vše důkladně protřep. Nařed směs se stejným množstvím destilované vody a kapkou octa k uchování.“

Knut Nicolaus: The Restoration of paintings

¹¹ N. Khandekar, A. Phenix, J. Sharp: Pilot study into the effects of solvents on artificially aged egg tempera films

nevysychavé tuky ve formě emulze. Jednotlivé složky jsou v mléce odděleny, kvůli odlišné rozpustnosti ve vodě.

Pojiva bylo v minulosti nejjednodušeji využíváno přidáním mléka k zásaditému vápnu. Nejprve ale bylo třeba odstředít nevysychavé mléčné tuky, které by se vydělovaly do nežádoucích skvrn.⁵ Obsah kaseinu v mléce je ale poměrně nízký. Pro dosažení silnější koncentrace bývá nejprve vysrážen, průmyslově obvykle působením kyselin, jako je chlorovodíková nebo sírová. Dalším způsobem je reakce s kyselinou mléčnou, vznikající přirozeně při fermentaci mléka.²⁰ Vysrážením se pevný kasein odděluje od roztoku vápníku a zbylých syrovátkových proteinů. V následujícím propírání je zbavován kyselosti a stlačováním také podílu vody. Výsledný tvaroh lze za čerstva použít k výrobě pojiva, nebo usušit a rozdrtit na prášek. Kvalitní surovina má vysoký podíl proteinů, nízkou kyselost, obsah tuku, sacharidů a nečistot. Čerstvý tvaroh, osvědčený malíři v minulosti, dnes nemusí mít náležitou kvalitu a pro přípravu pojiva je doporučen technický kasein.⁵

Struktura proteinu

Kaseinový protein je složen z řetězců aminokyselin s nesteroidním rozložením polárních a nepolárních skupin, seskupených do kulovité částice.²⁰ Její tvar je v roztoku stabilizovaný díky hydrofobním vazbám orientovaným dovnitř částice, zatímco hydrofilní skupiny směřují k povrchu, kde reagují s vápníkem a vodou. Polární řetězce jsou provázány vodíkovými můstky, které je činí nedostupnými k dalším reakcím. Rozbití vazeb při změně pH vede k rozvinutí struktury, které umožňuje vznik nových vazeb a je provázeno zvýšením rozpouštění.

Reakce kaseinu

V roztoku kasein vytváří komplexy s kovy, jako je vápník, hliník nebo zinek za vzniku nerozpustných solí. Se zásaditostí roztoku se zvětšuje kapacita kaseinu tvořit vazby s kovy, které podporují jeho voděodolnost a také zvyšují viskozitu roztoků.²⁰ Viskozita dále závisí na koncentraci kaseinu. Běžně jsou používány roztoky obsahující 10% - 20% pevné látky, přičemž kolem 18% začínají být obtížně zpracovatelné a při 25% gelifikují.

Vlastnosti pojiva do značné míry závisí na použité zásadě, která je zvolena příslušně podle jeho aplikace a v bezpečném rozsahu pH pro další materiály.²⁰

Nejběžněji používaný hydroxid amonný je vysoce těkavá látka. Pro reakci je přidáván v nadbytečném množství, které zároveň roztok konzervuje.²⁰ Amoniak je některými autory upřednostňován, protože odpařením po dokončené reakci zanechává neutrální pojivo. K tomu však dochází po delší době a v čerstvé barvě se pH pohybuje kolem 8 – 9, což jsou hodnoty ohrožující některé citlivé pigmenty.⁵ Roztoky amoniaku jsou nízkoviskózní. V krátké době výrazně klesá jejich stabilita (Skiet) a po třech dnech jsou většinou nepoužitelné.⁵

Borax je poměrně slabá zásada a oproti jiným trvá v jeho případě reakce déle, v řádu hodin. Roztoky mají pH mezi 7 a 7.8, v hodnotách neškodných pro většinu pigmentů. Podobně jako amoniak neposkytuje dlouhodobou stabilitu roztoku.

Pojiva připravená z uvedených zásad poskytují filmy s nižší voděodolností po zaschnutí.²⁰ Proto jsou někdy smíšena s prvky kovů nebo s aldehydy, které působí také jako ochrana před biopadením, zároveň ale výrazně zvyšují viskozitu roztoku.

Reakce s vápnem probíhají při vyšším pH, mezi 9 – 9.8. Dochází tím k výraznému rozvinutí struktury proteinu, který navazuje vápník za vzniku nerozpustných solí.²⁰ Kaseinát vápenný poskytuje po zaschnutí stálé, voděodolné filmy. Je nejstarším typem kaseinu používaným pro malbu a vyniká přilnutím k vápenné omítce.⁵ Jeho zásaditost je pro řadu pigmentů ohrožující, proto je vhodné používat pouze pigmenty pro fresku.

Stabilita a reverzibilita

Kasein zasychá s vysokým pnutí do poměrně křehkých filmů. Použití vysokého poměru pojiva k pigmentům během aplikace či smršťování filmů při výkyvech teploty a vlhkosti může vést k odlupování barevné vrstvy.⁵

Kaseinové barvy mohou zhnědnout v důsledku Maillardovy reakce mezi proteiny a sacharidy.⁶ Její efekt závisí na dodání teploty materiálu, ať už při výrobě suroviny nebo působením tepelného zdroje na zaschlý film. Pravděpodobnost zhnědnutí se zvyšuje s obsahem mléčných cukrů v surovém kaseinu.

Kasein je také náchylný k biologickému napadení.

Po zaschnutí jsou vrstvy zcela nebo částečně nerozpustné ve vodě, v závislosti na použité zásadě a dalších přídavcích, jako formaldehydu nebo olejů. v kyselých a zásaditých roztocích se rozpustnost zvyšuje. Kasein nereaguje na běžně používaná organická rozpouštědla. K jeho odstranění pokračuje výzkum metod založených na působení enzymů.²¹

Přes špatnou reverzibilitu jsou barvy na bázi kaseinu využívány některými restaurátory nástěnných maleb⁵, nicméně s doporučením retušovat v tenkých vrstvách a pouze na tmel.

2.5.3. Barvy pojené akrylátovými disperzemi

Akryláty slouží k přípravě barev od 50. let, o desetiletí později se jejich využití rozšířilo i v restaurování nástěnných maleb jako součástí komerčních barev i jako materiálu k pojení pigmentů. Jejich disperze jsou ředitelné vodou a soudržnost nanesených filmů vzniká sesíťováním struktury akrylátu po jejím odpaření.

Podle kompozice částic, použitých pro výrobu, se akryláty různě vlastnostech jako je rozpustnost, polarita, měkkost, lepivost a termoplastičnost.²⁰ Můžou mít formu rozpouštědlových roztoků nebo vodních disperzí,²⁰ které se staly pro výrobu barev vyhledávanými kvůli výhodné kombinaci nerozpustnosti suchých filmů a ředitelnosti barev netoxickou tekutinou.⁸ Disperze se připravují reakcí monomerů (často estery akrylové a methakrylové kyseliny), v přítomnosti povrchově aktivních látek, zajišťujících stabilitu roztoku.²⁰

Během odpařování vody se polymerní částice přibližují k sobě a po překročení určité hranice dochází k jejich slnutí, spojenému s tvorbou pevného nerozpustného filmu. Splývání částic pokračuje po dalších dva až tři týdny.²⁰

Vlastnosti akrylátových filmů závisí především na teplotě zeskenění²⁰ obsahu povrchově aktivních látek a dalších aditiv.²² Při teplotě zeskenění polymery přecházejí ze sklovité fáze do gumovité, kvůli zrychlení pohybu částic dodanou energií tepla.²⁰ Změna je provázena rozpínáním materiálu a měknutím. Řada akrylátů má bod zeskenění kolem pokojové teploty.⁷ Povrchově aktivní látky, přítomné v suchém filmu přitahují vodu, což může ovlivnit lesk a strukturu povrchu.²²

Stabilita a reverzibilita

Nanesené akryláty velmi pevně lnou k povrchu, což je spolu s nerozpustností a pružností filmů předpokladem pro odolnost barev. Ta má ale své limity. Zatím co v podmínkách s běžným či sníženým množstvím UV záření je pojivo stálé, pod vlivem silného UV světla (působícím například v exteriérových podmínkách) může dojít ke změnám barevnosti a praskání filmů.²² Vedle toho vede fotooxidace k sífování chemické struktury, spojenému s nárůstem nerozpustnosti.

Kvůli často nízké teplotě zeskenění mohou akryláty zachycovat nečistoty, které se zapojují do struktury měkkého filmu.⁷ K tomu přispívá také migrace povrchově aktivních látek, které nečistoty navazují a přemísťují dovnitř vrstvy s nevratnou změnou barevnosti.

Řada autorů uvádí změnu vlastností omítky kvůli aplikaci akrylátů, snížení její propustnosti, vliv na porézní systém a sočivost povrchu. Rozpustnost akrylátů se různí. Některé i po čase reagují s organickým i rozpouštědly, nicméně kvůli silnému přilnutí k povrchu je jejich odstranění problematické. Pokud je produkt nestabilní, či podmínky prostředí náročné, může během stárnutí pokračovat sífování chemické struktury.²²

2.5.4. Barvy pojené deriváty celulózy

Pojivo je získáváno z celulózy, jedné z hlavních složek rostlinných tkání.⁹ Její strukturu tvoří makromolekuly, obsahující množství jednotek glukózy. Při substituční reakci hydroxylových skupin glukózy může podle stupně substituce vzniknout široká škála derivátů celulózy s různou velikostí molekul, která ovlivňuje rozpustnost a viskozitu látky.⁹ Pro přípravu barev jsou obvykle využívány neionogenní typy étherů, dostupné pod obchodními značkami jako je Tylóza (methylcelulóza MC), Klucel (hydroxypropylcelulóza HPC) a Methocel (hydroxypropylmethylcelulóza).

Tyto typy jsou rozpustné ve studené vodě a na rozdíl od mnoha jiných pojiv klesá jejich rozpustnost zahříváním roztoku. Hydroxypropylcelulóza je rozpustná rovněž v polárních rozpouštědlech. Roztoky jsou připravovány důkladným promícháváním sypkého pojiva ve vodě, což může trvat třicet i více minut.⁵ Volbou různé viskozity a koncentrace pojiva je možné variabilně přizpůsobit konzistenci a lesk barev.⁸ Schnutí filmů probíhá fyzikálně, odpařením ředidla a to s minimálním srážením a praskáním filmů. Proto u barev na bázi étherů téměř nehrozí nadměrné přepojení.⁵ Po zaschnutí zůstávají barvy rozpustné a mají většinou matný, pastelový charakter.

Stabilita a reverzibilita

Film y pojené éther y celulózy jsou náchylné k fotochem ickém u poškození, které vede ke křehnutí struktury. K degradaci přispívají atm osférické polutanty, které m ůžou způsobovat rovněž barevný posun film ů.⁸ Optická zm ěna m ůže nastat také kvůli přítom nosti nečistot z výroby.⁸ Materiály zůstávají rozpustné ve vod ě a citlivé na hydrolytické št ěpení řet ězců, zvlášt ě v kyselém prostředí. Mezi syntetickým i materiály bývají éther y celulózy řazeny k m ěně stabilním⁷ Stálost se liší podle kvality materiálu a typu éther u. Hydroxypropylcelulóze je připisována nižší odolnost vůči působení tepla a světla a větší náchylnost k biologickém u napadení. Mezi stabilnější éther y je řazena methylcelulóza.⁷

Materiály neprocházejí zm ěnam i, které by vedly ke snížení rozpustnosti.⁷

2.5.4. Barvy pojené aldehydovým i pryskyřicem i

Syntetická, tzv. urea aldehydová pryskyřice Laropal A81 vzniká reakcí m očoviny s alifatickým i aldehydy. Jedná se o pryskyřici s nízkou m olární hmotností a m írnou polaritou.⁸ Nízkom olární materiály se zpracovatelností a optickým i parametry blíží přírodním pryskyřicím, což m ůže být v některých případech výhodou.²³ M írná polarita přispívá k účinném u sm áčení pigment ů⁸, kterých je pojivo schopné obsáhnout pom ěrně velké m nožství a proto je variabilní v aplikaci jak krycích vrstev, tak lazur.²³

Laropal A81 je rozpustný v řadě organických rozpouštědel, alkoholech, ketonech a étherech. Roztoky s uhlovodíky závisí na podílu arom atické složky, Laropal A81 se rozpouští od 25% arom át ů.⁸ Z volby rozpouštědla se odvíjí zpracovatelnost a optické vlastnosti retuše - těkavá rozpouštědla um ožňují ostřejší tahy št ětce, rychlejší zasychání film ů a matnější povrch, zatím co rozpouštědla s pom alým odpařováním zdlužují čas zpracovatelnosti, vytvářejí lesklejší film y a plynulejší tahy.²³ Zaschlé film y jsou čiré, s m írným sametovým leskem. Po zaschnutí nedochází k chem ickým zm ěnám materiálu.

Stabilita a reverzibilita

Podle test ů um ělého stárnutí je Laropal A81 jedním z nejstabilnějších materiál ů. Působením náročných podm ínek se chem ický m ění jen velmi lehce a zůstává rozpustný ve stejných rozpouštědlech, v jakých je aplikován.⁸

3. Degradace

V praktické části práce jsem testovala vliv UV záření a výkyv ů teploty a vlhkosti na vybraná pojiva, abych získala dílčí znázorn ění jejich stárnutí.

Degradaci lze definovat jako „souhrn všech nevratných fyzických a chem ických zm ěn (jako je zm ěna struktury, tvaru a fyzických vlastností materiálu, jeho chem ického složení, velikosti či uspořádaní m olekul), způsobených vnitřním i (chyby v technice malby, neúplná polym erace, rozdílná roztažnost materiálu) a vnějším i vlivy“.⁶

Vnější příčinou stárnutí je komplexní účinek atmosferických vlivů (teplota, vlhkost, světlo, proudění vzduchu) a vzájemného působení těles (zahřívání, osvětlení, ventilace) v daném prostředí.³ Situace se liší podle oblasti, nejbližšího okolí stavby a umístění díla.

Podmínky v exteriéru bývají odlišné od interiéru. Podle toho se značně liší míra problémů, jejich podstata ale zůstává stejná. Venkovní malby jsou vystavené přímo u slunci, podobně jako díla umístěná naproti oknu nebo světelnému zdroji. V každém prostředí může docházet k výkyvům teploty a vlhkosti, ať už kvůli počasí nebo nárazovému vytápění a návštevnosti prostoru. Vítr způsobuje mechanické namáhání materiálů podobně jako průvan, déšť může pronikat omítkou a vzlínat zdívek a podobně.³ V interiéru však obvykle nedochází k extrémům, výkyvy bývají mírnější a lze je kontrolovat.

K rozpoznání vlivů degradace v určitém prostředí existuje řada nástrojů a literatury k vzhledu do tématu.³ V této kapitole budou obecně popsány základní faktory a mechanismy, které vedou ke stárnutí materiálů.

3.1. Teplota

Teplota je v degradaci materiálů důležitým faktorem, protože její změny vyvolávají různé roztahování hmoty a pnutí mezi povrchovou a podpovrchovou strukturou. Tyto pohyby způsobují namáhání, které materiály postupně oslabuje. Rozklad je tím intenzivnější, čím větší je výkyv teplotního cyklu a především jeho rychlost.

Pro teplotní změnu je vrstva materiálu jako filtr, který tlumí její pronikání ze zahřátého nebo ochlazeného povrchu. Čím kratší je trvání výkyvu, tím tenčí je vrstva, kterou zasáhne. Klíčová část nástěnné malby leží bezpochyby ve svrchních vrstvách a proto je krátkodobé střídání teploty nebezpečné, způsobující rozdíl v rozpínání. Mechanické namáhání je následováno ztrátou pevnosti materiálu, časem se projevující zprašováním a odlupováním malby.¹

Teplotní výkyvy doléhají jak na díla v exteriéru, kde jsou stěny ve slunných dnech přehřívány a po západu slunce dochází k výrazné změně, tak ve vnitřních prostorech při nárazovém vytápění, blízkosti světelného zdroje u malby nebo její umístění naproti oknu.

Ve skutečnosti není vliv teploty samostatný, ale v různých součinnostech se překrývá s působením vody.¹ Řada materiálů (živočišná lepidla, celulóza, zdivo) mění rozměr s obsahem vody, který se při zahřívání odpařuje. Dochází tím ke smršťování objemu a vzniku mikro a makro trhlin.

Poškození mechanickým namáháním ohrožuje obzvlášť objekty se zastoupením různorodých materiálů, které během výkyvů teploty a vlhkosti reagují odlišně a na jejich rozhraní vzniká napětí.²

Teplota se podílí na chemických změnách materiálů, vyvolaných fotochemickou aktivitou světla. Degradace vlivem záření je způsobena nikoliv jednou, ale celým souborem chemických reakcí, jejichž prvotním spouštěčem je UV záření.² Následující reakce, jako je vznik produktů oxidace a zabarvených složek ve struktuře polymerů nicméně na světle nezávisí a můžou probíhat při dodání energie ve formě tepla.³

Zvýšení teploty tak do jisté míry podporuje chemické změny materiálů a při vysokých hodnotách až znásobuje rychlost jejich průběhu.

Zvýšená teplota také vyvolává procesy denaturace proteinů a karamelizování cukrů (které vede například k hnědnutí kaseinu v důsledku tzv. Maillardovy reakce)⁴

Teplota je důležitý faktor pro růst biologického života a řízení metabolismů. Pod 20 °C jsou metabolické procesy omezeny a poškození mikroorganismy obvykle klesá.¹

3.2. Vlhkost

Při degradaci a stárnutí materiálů hraje důležitou roli relativní vlhkost prostředí, která vyjadřuje nasycení atmosféry vodní párou.¹

Voda je obsažena i v pevných látkách a řada z nich, včetně malířských materiálů, je citlivá na rovnováhu jejího obsahu s vlhkostí atmosféry. Když dojde ke změně relativní vlhkosti, hygroscopické materiály jí přizpůsobují obsah vody a tím mění i svoji velikost.

Roztahování a smršťování při výkyvech vlhkosti probíhá u organických materiálů – rostlinných a živočišných podkladů (papír, dřevo, pergamen, kosti, kůže a slonovina) a hydrofilních přírodních (bílkoviny a cukry) i syntetických pojiv (dextrin, deriváty celulózy).⁵

Materiály jsou složeny z organických molekul s nestejnou hygroscopicitou, z nichž některé botnají a jiné nikoliv. Při výkyvech vlhkosti dochází mezi jednotlivými jednotkami k napětí, které vede k různým tvarovým deformacím. Obecně má každý materiál na výkyvy vlhkosti specifickou odezvu, podle své povahy, uspořádání a nasměrování strukturálních prvků, stupně degradace a okolních podmínek.²

Výkyvy klimatu vedou vedle fyzického namáhání k procesům odpařování a kondenzace, na kterých závisí přítomnost kapalné vody na povrchu díla. Pokud dojde k nasycení vzduchu párou, voda začne kondenzovat na površích předmětů. Nasycení je stav, ve kterém vzduch zadržuje maximum páry, které mu umožňuje daná teplota. Při poklesu teploty ubývá schopnost vzduchu zadržovat vlhkost a stává se nasycenějším. Pokud se teplota nadále snižuje, nebo jsou předměty chladnější, než hranice nasycení, přebytek vody zůstává na jako vrstva kapaliny na předmětech.²

Děšť, zatékání a vztlínání jsou další cesty, kterými se voda dostává do materiálů, ve kterých působí na řadu chemických reakcí.

Vodorozpuštěná pojiva jsou z velké části složená z jednotkami esterů, obsahující hydroxylové skupiny, které mají k vodě afinitu. Jakmile je voda absorbována materiálem, její molekuly jsou zadrženy mezi řetězci esterů a vytlačují je. Dochází tím jednak k zvětšení materiálů a také k poklesu pevnosti, kvůli útlumu vazebných sil pojiva. Dalším důsledkem je postupná hydrolýza, která vede k rozbití vazeb látky na řadu kratších řetězců s postupnou depolymerací.¹

Proces může probíhat u proteinů a sacharidů, které jsou citlivější na kyselou hydrolýzu, i u vysychavých olejů, které rovněž obsahují jednotky esterů a podléhají hydrolýze zásadami.⁵

Anorganické materiály vedou vodu systémem kapilár. V pórech zdiva jsou často přítomné hygroscopické soli, které se mohou při proměnlivé relativní vlhkosti rozpouštět a krystalizovat. Pokud v prostoru stoupne teplota, voda z pórů se odpařuje a přenáší k povrchu i rozpuštěné soli. Roztok se odpařením vody stává koncentrovanější a ve chvíli nasycení se soli začnou srážet. Výkvěty se mohou zformovat na povrchu malby, nebo pod ním, což je zvláště nebezpečné – rozpínání krystalů

způsobuje pod vrstvou namáhání, které může vést k jejímu odtržení. (Thomson) Proto je velmi důležité, aby odpařování vody ze zdi probíhalo rovnoměrně a nebránila mu jakákoliv nepropustná vrstva (krusta vzniklá degradací minerálů nebo povrchový nátěr).

Hydroskopické soli jsou v pevné formě jen v suchých podmínkách a podle změn relativní vlhkosti se rozpouštějí nebo srážejí. Opakované změny klimatu vedou k postupující mechanické degradaci, oddělování a odlupování vrstev díla.¹

3.3. Světlo

Světlo má na degradaci klíčový podíl, protože jako forma energie umožňuje průběh chemických reakcí. Vyvolává tak procesy jako je oxidace plyných polutantů, které vytvářejí velmi agresivní prostředí, fotosyntézu organismů umožňující vývoj řas a plísní i přímé poškození světlocitlivých materiálů. Světlo působí na všechny přírodní organické materiály (celulóza, textil, barviva, kůže, gumy, pryskyřice a živočišná lepidla) i většinu syntetických pigmentů a pojiv. Anorganické látky (minerály, kovy, sklo a keramika) jsou vůči degradaci světlem odolné.²

Každá chemická reakce vstřebává energii, která je buďto přítomná v molekulách, nebo přijatá ve formě světla či tepla. K započetí reakce je potřeba energie, která převyší sílu chemické vazby a vyvolá její rozpad nebo přeměnu. Chemická aktivace částice nevzniká postupným navyšováním přijaté energie, ale jednorázovým dodáním jejího nezbytného množství.²

Záření je proudem fotonů*, částic, z nichž každá pojímá neměnné množství energie. Jednotlivé vlnové délky spektra obsahují fotony s odlišnou energií a proto je různý i jejich potenciál aktivovat chemické reakce.¹

Fotony infračerveného záření mají nízkou energii, která nenarušuje chemické vazby, ale vyvolává pohyb molekul provázený zvýšením teploty a snížením relativní vlhkosti, které vede k mechanickému namáhání struktury.

Viditelné světlo s vlnovými délkami v rozmezí 400 až 700 nm obsahuje fotony schopné rozbít glykosidické vazby sacharidů a C-C a C-O vazby řady polymerů, což způsobuje oslabení struktury polymeru.⁵

Ultrafialové záření, rentgenové a gamma paprsky krátkých vlnových délek obsahují fotony s nejvyšší energií, jejichž intenzita může rozbít mnoho chemických vazeb. Způsobují zejména degradaci celulózy, redukci plasticity a elasticity polymerů, žloutnutí textilu, blednutí barev, a zformování volných radikálů v nenasycených řetězcích polymerů, jako jsou oleje a pryskyřice.²

Vedle energie fotonů ovlivňuje rozsah degradace i celkové množství přijaté energie a chemická kompozice materiálu.¹

* Pro vysvětlení povahy světla vznikly dva teoretické modely, které se nerozporují, ale každý z nich je názornější pro popis jiných jevů.

Podle Maxwellovy teorie každé tělo vydává elektromagnetické záření, které se šíří prostorem ve formě vlnění elektromagnetického pole. Světlo je viditelná část elektromagnetického pole. Jeho vlnové délky odpovídají 390–760 nm a leží mezi krátkovlnným ultrafialovým zářením a infračerveným zářením dlouhých délek.

Stejný jev popisuje kvantový model, podle kterého je záření proud částic – fotonů s různou energií. Každá vlnová délka obsahuje fotony s odlišnou energií a intenzita spektrální složky je daná počtem fotonů dané vlnové délky. (Camuffo)

U světlocitlivých materiálů (některé pigmenty, barviva, textil, celulóza) dochází k fotochemické aktivaci viditelným a UV světlem. Bezbarvé materiály, jako laky a pojiva, viditelné světlo téměř nevstřebávají, ale jsou ohroženy UV zářením. Bezprostřední blízkost světelných zdrojů v každém případě vede k přehřívání se zmíněnými důsledky.¹

3.4. Biologické napadení

Řada materiálů je citlivá na biologické napadení. Organismy se vyvíjejí v příhodné situaci dané výživným materiálem a vhodným klimatickým i podmínkami, jako je vysoká vlhkost a teplota.^{1,6}

Většina přírodní organických pojiv je složena ze sacharidů, bílkovin a tuků, základních složek živých organismů. Sacharidy poskytují energii pro životně důležité funkce, na bílkovinách závisí strukturální a funkční systém a tuky vytvářejí buněčnou membránu.⁷

Přírodní polymery jsou zdrojem živin pro heterotrofní organismy, které čerpají energii z organických látek a jejich výskyt je nejčastější. Napadeny jsou především předměty obsahující sacharidy a proteiny, jejichž hydrofobické vlastnosti vývojem mikroorganismů podporují.⁷ Hydrofobní charakter tuků jejich růstu naopak zamezuje. Houby a řada bakterií se běžně vyskytuje ve filmotvorných materiálech jako je škrob, arabská guma, kasein a klíž.

Na chemické kompozici a biologické odbouratelnosti materiálu závisí vývoj druhů s různou enzymatickou aktivitou. Celulóзовé materiály jsou často napadány hmyzem a mikroorganismy s enzymem celulázou, pro houby a bakterie s vysokou lipolytickou a proteolytickou aktivitou jsou potravou tuky, kůže a pergamen.⁷

Během trávení produkují mikroorganismy řadu metabolických produktů, které zůstávají na povrchu díla. Mezi ně patří buněčné proteiny, enzymy a pigmenty, které mění fyzickou, chemickou a vizuální povahu materiálů. Velký význam pro biokorozí představují vylučované kyseliny a zásady, upravující okolní pH s následnou degradací barevné vrstvy a podkladu.⁸

Metabolické produkty vytvářejí polymerní biofilm, jehož cyklické botnání a srážení způsobuje mechanické namáhání struktury⁶, ovlivňuje porozitu a propustnost materiálu obsaženým i povrchově aktivními látkami¹ a urychluje usazování nečistot.

Mikroorganismy ohrožují anorganické materiály kyselým rozpouštěním uhlíkatu vápenatého, oxidací kovů provázenou vznikem oranžových a černých skvrn a schopností navázat částice minerálů za vzniku nežádoucích povrchových krust.

Fototropní organismy, jako jsou řasy, sinice a lišejníky, vystačí při růstu se světlem, vlhkostí a minerály a jejich výskyt v anorganických materiálech je častý. Biofilm, který vytvářejí, je dostatečným zdrojem živin pro heterotrofní organismy závislé na přísunu organických živin, jako jsou houby a řada bakterií.⁶

Klíčovými faktory biologického napadení jsou teplota a vlhkost. Při poklesu teploty pod 20 °C dochází ke zpomalení metabolických procesů a zastavení aktivity většiny bakterií. Ideální teplota pro vývoj mikroorganismů má horní hranici při 35 °C, nicméně řada z nich je schopná přizpůsobit se i větším výkyvům.

Mikroorganismy k růstu obecně potřebují vysokou vlhkost mezi 65% (houby) a 80% (řasy, sinice). Jakmile je vytvořen biofilm, schopný zadržovat vodu, nároky organismů na vlhkost klesají (kollema 50%) a podobně hygroskopické materiály poskytují vlhlostní podmínky pro přežití.¹

Napadení dále závisí na biologické odbouratelnosti materiálu, větrání a přítomnosti dalších látek v ovzduší. Řada mikroorganismů je schopná rozkládat organické polutanty. V oblastech se silně znečištěným ovzduším bylo zastoupení plísňí napadajících památky sledáno rozmanitější, než na venkově.⁷

4. Praktická část

Úvod

Cílem experimentální části bylo zhodnotit vybraná pojiva vzhledem k jejich použití pro retuš nástěnných maleb. Kritérii byla barevná stálost, rozpustnost pojiv po stárnutí a jejich vliv na omítku. Výsledky jsou na základě zkoušek na vyrobených modelových vzorcích.

Stabilitou pojiv se již zabývala řada výzkumů (Karpowicz 1981, R. de la Rie 1988, Duffy 1989; P. Whitmore, C. Bailie 1990; M. Lazzari, O. Chiantore, 1999; 2000; Pelosi 2011, 2018), podobně jako jejich rozpustností (Cremonesi 2013, A. Phenix 2010). Tyto aspekty byly podrobně probrány v souvislosti s retušováním obrazů. (Nicolaus, Rushfield, Thurbull). Pro retuš nástěnných maleb jsem k tématu pojiv nedohledala obsáhlejší literaturu. Vzhledem k často náročnějším podmínkám prostředí a poréznímu podkladu nástěnných maleb se však můžou požadavky na materiály od přenosných děl lišit. Několik publikací bylo věnováno barvám ve vztahu k nástěnné malbě (Carretti 2004, A.E. Charola 2014, K. Klein 2014). Obvykle se zabývájí zkoumáním jednoho nebo více příbuzných pojiv, ale jen několik studií porovnává širší spektrum materiálů. (P. Ropret, R. Zoubek, A. Škapin, P. Bukovec, 2007).

Směsí vybraných pojiv s pigmenty jsem nanesla na předem připravené vzorky vápenné omítky. Při nanášení barev jsem nebrala v potaz metody retušování, ale pokusila se vytvořit jednoduché a stejné silné filmy pro jednodušší porovnání ve zkouškách. Následně byly vzorky vloženy do komory simulující vliv slunečního záření a do klimatické komory pro testování vlivu teploty a vlhkosti. Po umělé stárnutí jsem provedla zkoušky absorpce vody a rozpustnosti retušů. Fyzické a optické změny byly vyhodnoceny subjektivním pozorováním a měřením barevnosti pomocí kolorimetru.

4.1. Výběr pojiv

Na základě literatury a zkušeností kolegů jsem vybrala sedm typů pojiv, předně podle jejich současného použití na nástěnných malbách. Většinu testovaných barev jsem připravila smíšením pojiv se třemi pigmenty, běžně používanými pro retuš.

Výjimkou byly komerční barvy *Horadam*, které jsem zařadila pro porovnání s vlastními barvami z arabské gumy. Komerční barvy obsahují stabilizátory a biocidy, zajišťující stálost, na druhou stranu můžou obsahovat i jiné přísady, které mohou ovlivnit barevnost, jak bylo zmíněno v teoretické části. Akvarel je pro retuš zavedená technika, nicméně zajímala mě jeho reakce na vlhkost, která je v prostředí nástěnných maleb častá.

Kasein jsem zvolila kvůli jeho stálosti a vizuálním kvalitám, které vyzdvihují někteří restaurátoři pro retuš fresek⁵ Kasein je známý schnutím do nerozpustnosti, ke které přispívá reakce proteinu s vápníkem, jak bylo popsáno v teoretické části práce. V praktické zkoušce jsem testovala kasein hydrolyzovaný amoniakem, který je v nástěnné malbě méně častý, než kaseinát vápenatý, nicméně by mohl být rozpustnější.

Vaječná tempera byla používána především v minulosti. Umožňuje optickou variabilitu, což je výhodou při retušování různých malířských technik^{12,19} a některými restaurátory je dodnes používána. Kvůli postupné denaturaci proteinů a jejich síťování s tuky je však otázkou její rozpustnost po delší době.

Derivát celulózy s obchodním názvem Klucel G poskytuje i při vyšších koncentracích filmy bez lesku a může tak být variantou pro retuš matných povrchů. Měl by zůstat reverzibilní. Někdy je uváděn jako nedostatečně stálý⁸ a náchylný k biologickému napadení.

Prim al AC35 jsem vybrala za akrylátové disperze, od 60. let běžně používané pro retuš a povrchové úpravy nástěnných maleb. Výhodou je jeho rychlé zasychání při aplikaci a odolnost, zároveň ale může v omítce síťovat a uzavírat porézní systém.

Syntetická pryskyřice Laropal A81 je v současnosti často využívaná, obvykle pro retuš obrazů jako součást barev Gamblin Conservation Colors. Umozňuje variabilní sytost a lesk barev a je tedy vhodná pro retuš různých malířských technik. Stárnutí by nemělo výrazně měnit její chemickou kompozici.

4.2. Příprava vzorků

Zkušební tělíska posloužila především jako základ pro testování pojiv. Pro každý typ jsem vyrobila tři kusy vzorků, z nichž byly dva vystaveny umělému stárnutí. Poslední zůstal po celou dobu ve stálých podmínkách pro referenci. Pro výrobu jsem použila jemnou vápenno-písčitou maltu, běžnou směs pro tmely nebo intonako. Širší záběr omítek s různým složením a strukturou není v rozsahu této práce.

První hrubší vrstvu omítky jsem připravila ze směsi vápenné kaše a přesátého písku 1:3. Vymíchanou maltu jsem vložila do formy o jednom poli 12x8x6 cm, po zavadnutí vzorky na povrchu zdrsnila a nechala je za občasného kropení tvrdnout. Formu jsem po týdnu sejmula a vzorky odložila na dva měsíce k dozrání. Druhou vrstvu jemnější omítky, složené z vápenné kaše a písku 1:2, jsem nanesla v cca 0,5 cm síle. Když se povrch přestal bořit, srovnala jsem jej kovovým hladítkem kvůli sjednocení. Následující hodiny jsem vzorky vlhčila a poté je nechala tři týdny vysychat.

4.2.1. Úprava nasákavosti vzorků

Výsledkem uvedené přípravy byly vzorky s mírně lesklým a poměrně uzavřeným povrchem, odpovídajícím čerstvé fresce nebo nebroušenému tmelu. Abych mohla později hodnotit také aplikaci pojiv na otevřenějším podkladu, napodobujícím originální omítku s mírně zdegradovaným povrchem, vzorky jsem zčásti upravila. Na polovinu povrchové plochy jsem nanesla roztok kyseliny citrónové, která mírně narušila zkarbonatovanou vrstvu. Kyselinu v 10% koncentraci jsem nanášela štětcem po dobu 20-30 sekund a poté vzorky zamyla vodou. Koncentraci a aplikaci kyseliny jsem určila ze zkoušek s 5%, 10% a 20% roztokem. Pro účely, jako je příprava vzorků, se použití kyseliny ukázalo jako snadný a řízený způsob, jak snížit poměr vápna v materiálu.

4.2.2. Příprava barev

Barvy jsem připravila třením roztoků pojiv se třemi pigmenty, které jsou anorganické, stabilní a pro retuš běžně používané.

Pigment	Dodavatel	Index lomu	Svetlostálost
Titanová běloba	Kremer	2,72	nejvyšší
Syntetický ultramarín střední	Pigmente		
	Deffner&Johann	1,50–1,54	velmi dobrý až excelentní
Přírodní okr světlý	Deffner&Johann	2,0–2,4	velmi dobrý až excelentní

Tabulka použitých pigmentů

Název	Forma	Chemické složení	Viskozita	Velikost částic	pH	RI*	Tg**
Kasein	jemný prášek	protein 92-94% laktóza 0,5 - 0,85% popel 2,3-2,8% tuk 1,8-2,3%			4,1-5,1	1,53	
Klucel G	jemný prášek	hydroxypropylcelulóza	300 mPas	0,590-0,840 mm	5-8,5	1,56	100 až 150 °C
Primal AC35	vodní roztok	akrylátová disperze	150 – 350 mPas		8,0 -9,0		25 °C
Laropal A81	granule	urea aldehydová pryskyřice				1,503	57 °C

Tabulka pojiv, dodavatel Kremer Pigmente

U akvarelových barev Horadam jsem vybrala pigmenty se stejným názvem. Tyto barvy jsou vodou ředitelné, netoxické a vedle arabské gumy, vody a pigmentů uvádí výrobce Schmincke ve složení volskou žluč a dvě biocidní látky. (<https://www.schmincke.de>)

Název barvy	Světlostálost	Opacita	Barvicí schopnost
Yellow Ochre	nejvyšší	Opakní	vysoká
Ultramarine blue	dobrá	Semitransparentní	vysoká
Titanium opaque white	nejvyšší	Semiopakní	vysoká

Tabulka akvarelových barev Horadam

* Z indexu lomu je možné do jisté míry usuzovat, jak bude určitý retušovací materiál vhodný pro daný případ po optické stránce. Paprsek světla se po dopadu na barevný film z malé části odráží nazpět, zatímco jeho většina prochází povrchem materiálu, rozptyluje se a je pohlcena částicemi pigmentů a plniv. Index lomu určité barvy je definován poměrem odraženého světla na rozhraní barvy a vzduchu. Teoreticky by srovnatelné indexy pojidel retuše a originálu měly přispět k jednotnému optickému výsledku.

** Teplota zesklelnění, určující měkkost polymerů, označuje teplotu, při které přechází polymer ze sklovitého stavu v gumovitý.

K výrobě barev pojených arabskou gumou jsem použila koncentrovaný roztok pojiva od stejného výrobce, který ve složení uvádí pojivo, vodu a biocidy. Postupovala jsem podle článku R. Bestettiho¹. Roztok gumy jsem naředila vodou v poměru 1:2 a přidala 2% glycerolu, jehož hygroskopické vlastnosti zamezují praskání filmu.

Pro hydrolyzu kaseinu jsem použila amoniak, jehož výhodou je odpaření přebytečného množství zásady po ukončení reakce. U roztoku amoniaku uvádí výrobce PENTA bezpečnostní pokyny pro manipulaci, jedná se o toxickou látku.

Při výrobě kaseinátu amonného jsem vycházela z receptu k. Weltheho, namísto uvedeného uhlíčitanu amonného jsem ale použila 25% roztok amoniaku. 40g technického kaseinu jsem nechala přes noc nabobtnat ve 250 ml destilované vody a následně přidala 20 ml amoniaku.

Tuto směs je doporučeno ředit vodou podle dané aplikace. Na základě zkoušek jsem zvolila 4% koncentraci kaseinátu, při které se pigmenty nesprašovaly ani nedocházelo k praskání filmu.

Vaječnou temperu jsem připravila podle knihy *Mixing and matching*. Celé vejce jsem rozbila do uzavíratelné sklenice, prošlehala je vidličkou, následně přidala poloviční množství destilované vody a směs protřepala. Emulzi jsem utřela s pigmenty a při aplikaci ředila vodou podle potřeby.

Hydroxypropylcelulóza pod názvem Klucel G dodaná od Kremer Pigmente je typ se střední viskozitou, dodavatel dále uvádí rozpustnost ve vodě a polárních rozpouštědlech pod 38 °C a nerozpustnost nad 45 °C. Je termoplastický, flexibilní a vysoce povrchově aktivní². Pro přípravu barev jsem na základě zkoušky zvolila 2% roztok pojiva s destilovanou vodou.

Primal AC35 je akrylátová disperze. Výrobce Kremer uvádí absenci rozpouštědel, rychlé tvrdnutí filmu díky síťování, lesklost a odolnost vůči exteriérovým podmínkám.³ K přípravě barev jsem použila roztok akrylátu s destilovanou vodou 1:10.

Syntetická urea aldehydová pryskyřice Laropal A81 od dodavatele Kremer pigmente je rozpustná v alkoholech, esterech, ketonech a aromatických uhlovodících, stabilního roztoku v alifatických uhlovodících lze dosáhnout s 2-5% obsahem aromatických rozpouštědel. Materiál je stabilní vůči světlu a teplotě, nežloutne, je schopný pojmut velké množství pigmentů a kompatibilní s většinou materiálů pro povrchové úpravy.⁴

Barvy jsem připravila podle článku R. Bestettiho¹. 25 g pryskyřice jsem nechala rozpustit v 50 ml shellsolu A. Třením roztoku s pigmenty vznikly poměrně husté barvy, které jsem při aplikaci podle potřeby ředila rozpouštědlem.

4.2.3. Aplikace barev

Barvy jsem nanášela na vzorky omítky s cílem vytvořit pokud možno stejnoměrné filmy pro následující zkoušky. Zvolený způsob aplikace má své limity. Filmy fyzicky ani opticky neodpovídají reálným vrstvám retuší, které jsou obvykle tenčí – zvláště u lazurních barev pojených arabskou gumou nebo pryskyřicemi. Vzorky proto neplní ani tak funkci vzorníku retušovacích prostředků, ale jsou základem k porovnatelnému zhodnocení stálosti a rozpustnosti.

Po aplikaci barev jsem sledovala mírné sprašování vzorků arabské gumy, Klucelu G a Laropalu A81. V těchto případech jsem dodatečně provedla postřik filmu roztokem příslušného pojiva, u Laropalu A81 dvakrát opakovaný, u Klucelu G a arabské gumy třikrát. Tím sice došlo k mírnému znečištění

¹ R. Bestetti: *Materials and methods for the self-production of retouching colours*, 2014, článek k orkshopu, publikováno v rámci RECH2: 2nd International Meeting on Retouching of Cultural Heritage

² <https://www.kremer-pigmente.com/media/pdf/75100e.pdf>

³ <https://www.kremer-pigmente.com/media/pdf/67204e.pdf>

vzorků odplaveným i pigmenty a lokálním uztmavením barev, nicméně pro můj záměr bylo prvořadé, aby měly barvy před stárnutím dostatečnou soudržnost. Zmíněné estetické nedostatky, doložené i v obrazové příloze této práce, jsou tedy způsobeny přípravou vzorků a nesouvisí s vlastnostmi samotných poživ.

4.3. Metody zkoušek

4.3.1. Test rozpustnosti

U zkoušek vlivu stárnutí na rozpustnost poživ jsem vycházela z Cremonesiho verze testu rozpustnosti^{*}. Pomocí sady rozpouštědlových směsí, připravených v odstupňovaných poměrech z izooktanu a acetonu, jsem zkoušela citlivost poživ na vzrůstající polaritu.

Reakce jednotlivých stupňů řady jsem porovnávala na stárnutém a referenčním vzorku každého pojiva a pozorovala, jakou polaritu vyžadují.

Vedle toho jsem zkoušela citlivost barev na destilovanou vodu a u některých vzorků i na teplou vodu.

Rozpouštědla jsem aplikovala ve smotku vaty. Ačkoli bývá odstraňování rozpouštědel kombinováno s mechanickým působením, ve zkoušce jsem chtěla tento prvek potlačit, aby byl zřetelný vliv polarity, naznačující případné chemické změny materiálu.

Rozpouštědla jsem po sedmi kapkách nechala vsáknout do vatových smotků a pak je přikládala svisle na povrch okrové barvy. Po 30 sekundách působení jsem pozorovala případné změny barev, zákal nebo ulpění pigmentů na vatě.

Tímto způsobem jsem otestovala chemickou citlivost a její změny po stárnutí. Pro představu o reálné odstranitelnosti poživ jsem ještě poté provedla zkoušku s účinnou směsí, včetně mechanického působení.

4.3.2. Měření propustnosti

Vliv poživ na propustnost omítky jsem měřila metodou Spugna di contatto, která je založená na hmotnostním rozdílu navlhčené houby, přikládané k povrchu vzorků. Jedná se o rychlý a poměrně snadný způsob měření nasákavosti materiálů.

Testovací sada obsahuje houbu uloženou v polykarbonátovém obalu, který po sejmutí víčka slouží zároveň k aplikaci a zajišťuje rovnoměrné rozložení tlaku na houbu při měření.

Houbu jsem nejprve smáčela, vyždímala, vložila do obalu a pak do ní stříkačkou vpravila 4 ml vody.

Množství přidané vody se odvíjí od nasákavosti povrchu, doporučeno je 3-7 ml.

Následně jsem houbu zvážila a přitlačila k povrchu vzorků tak, aby okraje obalu přiléhaly k ploše.

Zkoušku jsem udělala na vzorku v horizontální poloze, která může přispívat ke vsakování vody, nicméně možné je i vertikální provedení. Čas zkoušky lze stanovit podle potřeby, v mém případě 4

^{*} test rozpustnosti byl původně uveden R. Fellerem v roce 1974, testovací sada obsahovala směsi cyklohexanu, acetonu a toluenu. Později byla metoda modifikována P. Cremonesim použitím méně toxických rozpouštědel. K testování slouží sada rozpouštědlových směsí s postupně navyšovanou polaritou

minuty. Poté jsem obal s houbou znovu zvažila a odečtením hodnoty od předchozího vážení dostala množství vody vsáknuté vzorkem.

Zkouška může být ovlivněna relativní vlhkostí, proto by měla být provedena za stejných podmínek a ve stejném prostředí je dobré ji po vyschnutí materiálu vícekrát opakovat, kvůli zprůměrování hodnot.

4.3.4. Měření barevnosti

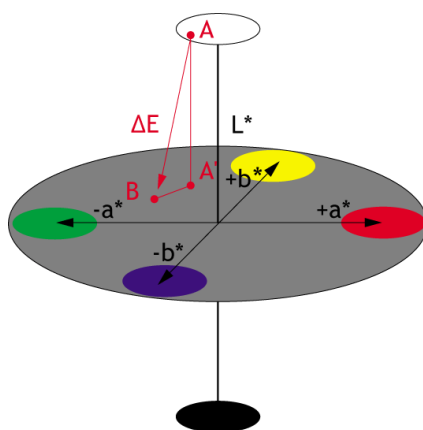
Změna barevnosti byla měřena pomocí spektrokolorimetru X-Rite RM 200QC (výrobce: X-Rite Inc., USA), s nastavením na barevný prostor CIE LAB D65 10°

Každé měření bylo získáno jako průměr ze tří měření ve stejném bodě a to na hrubé a jemné polovině vzorků referenčních, stárnutých v UV a klimatické komoře.

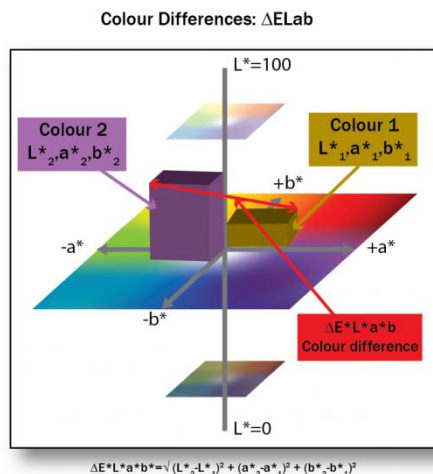
CIE Lab je barevný prostor, kde je barva definována barevným modelem založeným na třech osách:

- L = světlost ($L = 0$ černá až $L = 100$ bílá), udávaná většinou v procentech
- a = kartézská souřadnice, barevnost ($-a$ = zelená; $+a$ = červená)
- b = kartézská souřadnice, barevnost ($-b$ = modrá; $+b$ = žlutá)

V případě stárnutí lze pozorovat posun souřadnic v různých směrech, z čehož se dá odvodit, jakému barevnému posunu během stárnutí vzorku došlo.



* zdroj ilustrací <https://www.nixsensor.com/measure-color-accuracy/>
<https://courses.lumenlearning.com/suny-graphicdesign/chapter/4-4-lab-colour-space-and-delta-e-measurements/>



Výchozí souřadnice jsou důležité pro určení, jakým směrem se barevná změna odehrává. Lze to vyčíst ze souřadnic a^* a b^* (přičemž: $-a^*$ = zelená; $+a^*$ = červená; $-b^*$ = modrá; $+b^*$ = žlutá). Ze souřadnice L^* pak můžeme vyčíst, zdali došlo ke ztmavnutí vrstvy (nižší hodnoty směrem k minimu, tj. 0), nebo ke zesvětlení (vyšší hodnoty směrem k maximum, tj. 100)

ΔE = barevná diference – udává rozdíl mezi dvěma barvami. Používá se hlavně proto, že lidské oko u většiny lidí není schopné rozeznat malý rozdíl mezi dvěma barvami při hodnotách $\Delta E = 3$ a méně. Čím větší číslo ΔE je, tím větší je barevný rozdíl mezi stavem před stárnutím a po něm.

4.3.3. Stárnutí ve světelné a klimatické komoře

Byla použita testovací komora Q-SUN XE 1B (výrobce: firma Q-Lab Corporation), určená pro simulaci vlivu slunečního záření na vzorky, zdrojem záření je xenonová lampa o výkonu 1800 W.

Test vlivu výkyvů klimatu proběhl v testovací komoře MKF 720 (výrobce: firma Binder GmbH) určené pro testování vlivu teploty a vlhkosti s možností naprogramování jednotlivých kroků cyklů

4.4. Zhodnocení výsledků

4.4.1. Výsledky testů rozpustnosti

Zkoušky reakcí poživ na destilovanou vodu a rozpouštědla jsem provedla na vzorcích stárnutých UV zářením a referenčních vzorcích, pro porovnání případné změny rozpustnosti vlivem stárnutí.

Intenzita umělého stárnutí představuje přibližně 20 let přirozeného osvětlování.

		voda	I	IA 1	IA 2	IA 3	IA 4	IA 5	IA 6	IA 7	IA 8	IA 9	horká voda
Vaječná tempera	ref	x	○	x	●	●	●	●	●				x
	UV	●	x	x	x	x	x	●	●				x
Akwarel Horadam	ref	●											
	UV	●											
Arabská guma	ref	●											
	UV	●											
Kaseinát amonný	ref	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	●
	UV	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	●
Klucel G	ref	●											
	UV	●											
Primal AC35	ref	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	UV	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Laropal A81	ref		x	x	●								
	UV		x	x	●								

x bez reakce ○ bílý zákal ● reakce

I = izooktan

IA 1 = izooktan:aceton 9:1 IA 2 = 8:2 IA 3 = 7:3 IA 4 = 6:4 IA 5 = 5:5 IA 6 = 4:6 IA 7 = 3:7 IA 8 = 2:8 IA 9 = 1:9

Zcela zachována zůstala rozpustnost komerčních akvarelových barev, arabské gumy a Klucelu G, což jsou vodou ředitelná pojiva na bázi sacharidů. Na destilovanou vodu reagovala velmi snadno a jejich rozpouštění bylo z testovaných pojmů nejznatelnější.

Podobně tak syntetická pryskyřice Laropal A81 zůstala rozpustná ve slabě polárních rozpouštědlech i po stárnutí. Tyto barvy schnou beze změn v chemické struktuře a jsou reverzibilní svým ředidlem.

U vaječné tempery (emulze bílkovin a tuků) a barev na bázi kaseinátu amonného (hydrolyzovaný protein) se ukázal posun v rozpustnosti po zaschnutí. V případě těchto proteinových pojmů jsem do zkoušky zařadila i teplou vodu, která může urychlit naměkčení.

Na zaschlý kasein nepůsobila destilovaná voda ani organická rozpouštědla, zhodnotit vliv stárnutí tedy nebylo možné. Rozpustnost by byla pravděpodobnější působením zásady, nicméně vychýlení pH jsem se chtěla vyvarovat. Teplá voda se ukázala jako účinná a to bez rozdílu mezi referenčním a UV vzorkem. (Tato reakce

Stárnutí vaječné tempery způsobilo změnu v citlivosti na rozpouštědla. Na referenčním vzorku se barva rozpouštěla slabě polární směsí, s přidáváním acetonu reaktivita stoupala. Vzorek stárnutý UV oproti tomu reagovala až na IA 5, tedy na více než dvakrát polárnější směs, než účinkovala na vzorku referenčním. Naopak destilovaná voda reagovala více se stárnutou temperou. Mezi působením teplé a studené vody nebyl rozdíl. Izooktan temperu nerozpouštěl, ale způsobil zřetelný zákal referenčního vzorku.

Tempera po 20 letech stárnutí světlem zvýšila polaritu. S odkazem na kapitolu 2.5.2 předpokládám, že již postoupil proces síťování proteino-lipidových složek vejce.

Bez viditelné reakce bylo působení vody i rozpouštědel na akrylátovou disperzi Primal AC35 u referenčního i UV vzorku. Nebylo tedy možné posoudit vliv stárnutí na pojivo. Akrylátové disperze po zaschnutí zesíňují, což je jak předpokladem jejich odolnosti, tak snížení rozpustnosti.

4.4.2. Doplnující zkouška s mechanickým namáháním

Ukázalo se, že pomocí účinných rozpouštědel spolu s mechanickým působením dochází u všech vzorků k rozpouštění barev. Prim al AC35, v předešlé zkoušce nereagující, byl nyní na referenčním vzorku téměř odstraněn působením IA4 a na UV vzorku směsí IA5. Proces se nicméně neobešel bez značného poškození omítky, ke které akrylát přilnul.

Také kaseinát amonný byl účinně rozpouštěn teplou vodou a podobně vaječná tempera směsí IA5. V těchto případech opět odstraňování narušilo omítku, i když v menším rozsahu než u akrylátu.

Je zřejmé, že tyto méně rozpustné materiály odstranit lze, ale jen stěží bez zásahu do porézního podkladu, se kterým se propojily.

4.4.3. Výsledky zkoušky nasákavosti

Vliv pojiv na propustnost povrchu jsem testovala pomocí sady Spugna di contatto. Údaje v tabulce odpovídají nasákavosti vzorků před a po nanesení pojiv, přičemž vzorky UV prošly stárnutím simulujícím 20 let přirozeného světla. Každé měření bylo získáno jako průměr ze tří měření po 24 hodinách.

		před (ml)	po (ml)	rozdíl (ml)	rozdíl (%)
Vaječná tempera	ref	2,96	1,9	1,06	35,80%
	UV	2,86	1,925	0,935	32,70%
Akwarel Horadam	ref	2,31	2,185	0,125	5,40%
	UV	1,69	1,63	0,06	3,60%
Arabská guma	ref	2,48	1,7	0,78	31,40%
	UV	2,1	1,41	0,69	33,30%
Kaseinát amonný	ref	1,72	0,95	0,64	36,20%
	UV	2,54	1,65	0,89	35%
Laropal A81	ref	1,79	0,12	1,64	91,60%
	UV	2,63	0,415	2,215	84,20%
Klucel G	ref	1,98	0,535	1,445	72%
	UV	1,94	0,72	1,22	62%
Prim al AC35	ref	2,87	0,925	1,945	67,80%
	UV	2,56	1,225	1,335	52,10%

Pouze k nepatrné změně došlo na vzorku akvarelových barev Horadam, propustnost omítky ovlivnily nejméně ze všech pojiv. Je třeba uvést, že oproti ostatním byly jejich vrstvy zřetelně tenčí, kvůli aplikaci barev z pánviček.

Množství přidaného materiálu má tedy na změnu propustnosti významný vliv.

Srovnatelná byla nasákavost vzorků arabské gumy, vaječné tempery a kaseinátu amonného.

Propustnost omítky snížily asi o třetinu. Tato hodnota nicméně platí pro barevnou vrstvu, která je silnější, než obvykle bývají retuše ve skutečnosti a podle toho je třeba na výsledky pohlížet. Totéž platí i pro další pojiva.

Vyšší změna byla u akrylátové disperze Prim al AC35. Akryláty bývájí používány také pro hydrofobizaci omítek, vliv na propustnost tedy lze očekávat. Srovnatelná byla změna po aplikaci derivátu celulózy Klucel G. Ačkoli materiál není hydrofobní, propustnost ovlivnil značně. K největšímu uzavření povrchu došlo u aplikace syntetické pryskyřice Laropal A81.

4.4. 4. Výsledky měření barevnosti - kolorimetrie

U teploty prošly největší barevnou změnou vzorky, které byly vystaveny testovací klimatické komoře. Výrazné rozdíly jsou mezi původní barevností okrového a modrého filmu na hrubší omítce. Ačkoliv je barevná diference vyšší i u jemnější omítky, její hodnota není tak vysoká. Z výsledků měření vyplývá, že okrový film zesvětlal během působení klimatu, UV, tak i nepatrně v referenčním vzorku. Vystavení simulaci slunečního záření viditelně změnilo barevnost okrového a modrého filmu, nicméně hodnoty jsou jen mírně nad hranicí zřetelnosti pro lidské oko.

U Prim alu AC 35 působení UV záření zřetelně nepozměnilo barevnost ani jednoho pigmentu. Působením klimatické komory bílý film na hrubší straně vzorku zežloutnul a ztmavnul. Na jemnější straně není změna tak výrazná.

Filmy pojené Laropalem během působení UV záření neprošly viditelnou barevnou změnou. Barevnost bílé barvy na jemné straně vzorku je víceméně neodlišitelná od původní barevnosti. V klimatické komoře taktéž vzorky nezměnily výrazně barevnost. Barevná diference měření je nízká natolik, že změna není pozorovatelná okem. Referenční vzorky mají hodnoty barevné diference podobně vysoké jako vzorky vystavené UV záření i klimatické změně.

Barvy pojené kaseinem se výrazně barevně ani světelně nezměnily během vystavení UV záření. Jediné výrazné hodnoty barevné a světelné změny dosahuje hrubá část vzorku s nanesenou modrou barvou, která byla vystavená vlhkosti a teplotě. Jemná část zůstává prakticky bez jakékoliv změny.

U Klucelu G v klimatické komoře jemná polovina vzorku s vrstvou okru a ultramarínu změnily viditelně barevnost, hrubá část okrové vrstvy se změnila nepatrně méně. Na rozdíl od okru, vrstva ultramarínu na hrubé části se zcela liší od ultramarínu na části jemnější. Tyto změny jsou nad hranicí viditelnosti, ale nejsou zvlášť vysoké. UV záření nepřineslo zásadní změny v barevnosti ani u jednoho pigmentu. Okrový pigment na jemné části je prakticky beze změny.

U akvarelu Horadam došlo k zřetelným změnám v barevnosti po uložení do klimatické komory. Barevnost u bílého pigmentu je výjimkou, ale modrá i okrová barva se změnila výrazně. Obě barvy výrazně zesvětlily. UV záření velice nepatrně pohnulo s barevností, barvy jsou prakticky podobné původnímu odstínu.

Vzorky arabské gumy jsou po osvětlení UV paprsky celkem nepozměněné. K mírným změnám došlo u modré barvy, ale nejsou patrné okem.

Klimatická komora nejvíce pozměnila barevnost modré barvy na jemné části vzorku, rozdíl je zřetelný v porovnání s hrubší částí, jejíž barevnost je blízká původní barevnosti. Modrá barva zesvětlila. Podobně je tomu tak i u okru. Jemnější část je více odlišná od původní barevnosti.

Vysvětlivky:

L = světlost (L = 0 černá až L = 100 bílá)

a = kartézská souřadnice, barevnost (-a = zelená; +a = červená)

b = kartézská souřadnice, barevnost (-b = modrá; +b = žlutá)

ΔE = barevná difference

Stárnutí vzorků:

komora pro simulaci stárnutí slunečním světlem

klimatická komora

referenční sada

M ě ř e n í b a r e v n o s t i p ř e d a p o s t á r n u t í, v č. b a r e v n ě d i f e r e n c e								
V z o r e k	O b l a s t	L e s k l á č á s t		P ř e d / p o s t á r n u t í	L	a	b	Δ E
		(L) / H r u b á č á s t (H)						
V a j e č n á t e m p e r a	b í l á	H	p ř e d	9 5 , 6	- 0 , 9	2 , 2	3 , 0	
		H	p o	9 5 , 4	- 1 , 3	5 , 2		
		L	p ř e d	9 3 , 2	0 , 2	4 , 8	1 , 7	
		L	p o	9 4 , 0	- 1 , 1	5 , 5		
	o k r o v á	H	p ř e d	6 1 , 7	1 7 , 9	4 6 , 9	1 7 , 3	
		H	p o	6 8 , 1	1 2 , 6	3 1 , 7		
		L	p ř e d	6 0 , 0	1 8 , 7	4 3 , 1	6 , 8	
		L	p o	6 5 , 3	1 5 , 3	4 0 , 6		
	m o d r á	H	p ř e d	3 2 , 2	2 2 , 8	- 5 7 , 9	2 1 , 3	
		H	p o	4 3 , 1	1 3 , 4	- 4 2 , 2		
		L	p ř e d	3 3 , 6	1 9 , 8	- 5 2 , 6	7 , 5	
		L	p o	3 7 , 6	1 5 , 9	- 4 7 , 6		
V a j e č n á t e m p e r a	b í l á	H	p ř e d	9 5 , 2	- 1 , 1	2 , 6	0 , 9	
		H	p o	9 5 , 6	- 1 , 7	2 , 0		
		L	p ř e d	9 3 , 4	- 0 , 5	5 , 2	3 , 4	
		L	p o	9 4 , 9	- 1 , 5	2 , 3		
	o k r o v á	H	p ř e d	6 0 , 8	1 8 , 4	4 7 , 3	6 , 2	
		H	p o	6 4 , 7	1 5 , 8	4 3 , 3		
		L	p ř e d	5 8 , 6	1 8 , 3	4 2 , 9	6 , 2	
		L	p o	6 2 , 9	1 5 , 2	3 9 , 6		
	m o d r á	H	p ř e d	3 0 , 2	2 5 , 4	- 5 9 , 6	4 , 6	
		H	p o	3 3 , 8	2 2 , 6	- 6 0 , 3		
		L	p ř e d	3 1 , 0	2 2 , 6	- 5 5 , 5	6 , 0	
		L	p o					

		L	p o	36,0	19,7	-57,2	
Vaječná tem pera	b ílá	H	p řed	95,2	-1,5	2,4	3,6
		H	p o	93,2	-1,0	5,3	
		L	p řed	93,0	-0,2	5,3	1,4
		L	p o	91,6	-0,1	5,6	
	o krov á	H	p řed	62,0	17,7	46,7	2,5
		H	p o	63,8	16,9	45,1	
		L	p řed	58,8	18,3	44,1	0,9
		L	p o	59,6	18,4	44,5	
	m od rá	H	p řed	31,9	22,5	-58,5	0,6
		H	p o	31,6	22,7	-58,0	
		L	p řed	29,3	23,2	-55,4	1,5
		L	p o	30,5	22,4	-55,1	
Prim a l A C 35	b ílá	H	p řed	95,6	-0,8	1,9	8,3
		H	p o	93,5	-1,0	9,9	
		L	p řed	95,5	-0,5	2,0	3,7
		L	p o	94,7	-1,5	5,5	
	o krov á	H	p řed	65,4	14,8	42,2	0,4
		H	p o	65,7	15,0	42,4	
		L	p řed	66,5	15,7	44,5	0,4
		L	p o	66,2	16,0	44,6	
	m od rá	H	p řed	31,9	23,7	-60,5	1,6
		H	p o	31,7	24,9	-61,6	
		L	p řed	32,7	24,2	-62,2	1,3
		L	p o	33,7	24,7	-62,9	
Prim a l A C 35	b ílá	H	p řed	95,0	-0,6	3,0	1,9
		H	p o	94,5	-1,0	4,8	
		L	p řed	95,1	-0,1	3,3	1,9
		L	p o	94,5	-1,0	4,9	
	o krov á	H	p řed	66,6	16,0	45,0	1,0
		H	p o	67,5	15,8	44,7	
		L	p řed	67,4	15,9	45,3	0,2
		L	p o	67,6	15,9	45,2	
	m od rá	H	p řed	33,1	24,0	-61,6	1,0
		H	p o	33,6	23,3	-61,0	
		L	p řed	33,2	24,9	-62,7	0,4
		L	p o	33,5	24,6	-62,7	
Prim a l A C 35	b ílá	H	p řed	95,3	-0,6	2,6	0,7
		H	p o	95,3	-0,8	3,3	
		L	p řed	95,2	-0,3	1,6	1,5
		L	p o	96,0	-1,3	0,8	
	o krov á	H	p řed	66,3	16,1	44,8	1,5
		H	p o	67,4	15,4	44,0	
		L	p řed	68,4	15,8	45,9	2,4
		L	p o	68,5	14,8	43,7	
	m od rá	H	p řed	31,8	23,4	-60,2	4,1
		H	p o	34,4	20,3	-59,6	

		L	p ř e d	3 2,2	2 3,3	-6 0,0	3,6
		L	p o	3 4,4	2 0,5	-5 9,3	
La ro pa l A 8 1	b í l á	H	p ř e d	9 3,3	-1,3	0,8	2,2
		H	p o	9 2,1	-0,7	2,5	
		L	p ř e d	9 1,8	-1,4	1,0	1,7
		L	p o	9 0,9	-0,8	2,3	
	o k r o v á	H	p ř e d	5 5,9	1 6,6	4 1,4	2,1
		H	p o	5 7,4	1 6,7	4 2,8	
		L	p ř e d	4 9,1	1 6,2	3 4,5	2,7
		L	p o	5 0,3	1 6,9	3 6,8	
	m o d r á	H	p ř e d	2 9,8	2 5,1	-6 0,4	1,3
		H	p o	2 9,1	2 6,0	-6 1,0	
		L	p ř e d	2 7,8	2 2,8	-5 2,6	2,3
		L	p o	2 7,7	2 4,8	-5 3,8	
La ro pa l A 8 1	b í l á	H	p ř e d	9 3,7	-1,2	0,5	1,1
		H	p o	9 4,7	-1,6	0,7	
		L	p ř e d	9 1,7	-1,2	1,0	0,6
		L	p o	9 1,1	-1,3	1,0	
	o k r o v á	H	p ř e d	6 2,8	1 5,4	4 3,2	2,6
		H	p o	6 4,4	1 4,2	4 1,6	
		L	p ř e d	5 0,1	1 6,0	3 5,3	3,6
		L	p o	5 2,0	1 6,5	3 8,3	
	m o d r á	H	p ř e d	3 1,1	2 4,7	-6 2,1	0,8
		H	p o	3 1,0	2 4,3	-6 1,4	
		L	p ř e d	2 6,5	2 5,2	-5 5,1	3,4
		L	p o	2 8,8	2 4,4	-5 7,5	
La ro pa l A 8 1	b í l á	H	p ř e d	9 3,5	-1,3	0,6	1,3
		H	p o	9 2,4	-1,1	1,2	
		L	p ř e d	9 0,9	-1,2	0,5	1,0
		L	p o	9 0,2	-1,3	1,2	
	o k r o v á	H	p ř e d	5 9,0	1 6,3	4 3,7	1,8
		H	p o	5 9,4	1 5,6	4 2,1	
		L	p ř e d	5 1,8	1 6,9	3 6,7	2,0
		L	p o	5 1,6	1 7,3	3 8,6	
	m o d r á	H	p ř e d	2 8,2	2 7,0	-6 1,7	1,7
		H	p o	2 8,5	2 5,7	-6 0,6	
		L	p ř e d	2 5,7	2 3,8	-5 1,9	0,6
		L	p o	2 5,8	2 4,0	-5 2,5	
K a s e i n	b í l á	H	p ř e d	9 6,3	-1,2	1,1	1,5
		H	p o	9 5,3	-1,3	2,2	
		L	p ř e d	9 4,2	-0,1	4,3	1,7
		L	p o	9 3,1	-0,7	5,4	
	o k r o v á	H	p ř e d	6 8,4	1 4,0	3 9,1	1,9
		H	p o	6 8,1	1 4,4	4 0,9	
		L	p ř e d	6 8,6	1 4,9	4 2,1	0,2
		L	p o	6 8,5	1 4,8	4 2,3	
	m o d r á	H	p ř e d	3 2,7	2 5,6	-6 3,3	0,3

		H	p o	32,5	25,8	-63,3	
		L	p řed	33,0	24,2	-61,5	1,8
		L	p o	31,9	25,4	-62,3	
K a s e i n	b ílá	H	p řed	95,5	-1,4	2,1	0,1
		H	p o	95,4	-1,5	2,1	
		L	p řed	92,9	-0,4	3,6	2,3
		L	p o	94,4	-1,0	2,0	
	o krová	H	p řed	68,2	14,7	42,5	0,7
		H	p o	67,5	14,8	42,5	
		L	p řed	67,3	15,6	46,2	0,4
		L	p o	67,4	15,8	45,9	
	m odrá	H	p řed	31,3	25,9	-62,9	2,0
		H	p o	31,4	24,7	-61,3	
		L	p řed	32,7	24,7	-62,5	3,7
		L	p o	34,7	22,0	-61,0	
K a s e i n	b ílá	H	p řed	95,3	-1,5	1,5	3,6
		H	p o	93,9	-1,0	4,8	
		L	p řed	93,3	-1,2	3,1	1,6
		L	p o	94,8	-1,5	3,7	
	o krová	H	p řed	68,0	14,3	42,8	3,6
		H	p o	68,4	13,6	39,3	
		L	p řed	67,4	15,9	46,4	3,7
		L	p o	67,9	14,4	43,0	
	m odrá	H	p řed	33,0	25,6	-64,1	18,7
		H	p o	42,3	17,0	-50,4	
		L	p řed	31,8	26,1	-63,0	0,7
		L	p o	32,3	25,7	-63,2	
K l u c e l G	b ílá	H	p řed	97,1	-1,1	2,4	4,1
		H	p o	95,1	-0,7	5,9	
		L	p řed	92,4	0,1	3,7	3,4
		L	p o	93,1	-0,7	6,9	
	o krová	H	p řed	64,8	16,5	45,5	5,2
		H	p o	66,8	14,8	41,0	
		L	p řed	64,2	18,0	45,6	6,4
		L	p o	67,8	15,1	41,2	
	m odrá	H	p řed	32,7	26,3	-64,3	1,8
		H	p o	34,3	25,6	-64,7	
		L	p řed	35,1	21,0	-58,3	6,5
		L	p o	40,7	19,0	-55,8	
K l u c e l G	b ílá	H	p řed	98,1	-1,1	3,1	1,6
		H	p o	97,5	-1,1	1,6	
		L	p řed	94,3	0,1	3,5	3,2
		L	p o	96,5	-1,0	1,5	
	o krová	H	p řed	66,0	15,9	44,4	1,2
		H	p o	66,3	15,3	43,4	
		L	p řed	64,3	17,5	44,9	0,9
		L	p o	64,5	17,1	44,1	

	m o d r á	H	p ř e d	34,2	24,8	-63,6	2,5
		H	p o	35,1	23,2	-61,9	
		L	p ř e d	34,1	23,8	-61,0	3,5
		L	p o	35,5	21,2	-59,1	
K l u c e l G	b í l á	H	p ř e d	96,6	-0,9	2,4	1,3
		H	p o	96,5	-1,2	3,7	
		L	p ř e d	94,9	-0,3	2,6	1,6
		L	p o	93,8	-0,8	3,7	
	o k r o v á	H	p ř e d	66,3	15,7	43,8	0,5
		H	p o	65,8	15,6	43,6	
		L	p ř e d	64,9	16,6	44,3	2,2
		L	p o	63,5	17,7	45,6	
	m o d r á	H	p ř e d	33,6	25,3	-64,0	0,2
		H	p o	33,8	25,3	-63,9	
		L	p ř e d	33,5	21,6	-57,1	3,1
		L	p o	33,4	23,4	-59,6	
A k v a r e l H o r a d a m	b í l á	H	p ř e d	91,2	-0,9	0,9	0,8
		H	p o	91,7	-1,1	1,5	
		L	p ř e d	91,8	-0,6	1,2	1,9
		L	p o	89,9	-0,8	1,5	
	o k r o v á	H	p ř e d	53,7	11,3	34,3	1,2
		H	p o	54,6	11,0	33,5	
		L	p ř e d	53,8	15,1	49,1	0,6
		L	p o	53,9	15,1	48,5	
	m o d r á	H	p ř e d	30,3	13,6	-49,3	0,9
		H	p o	30,4	14,0	-48,5	
		L	p ř e d	32,3	10,1	-56,0	1,9
		L	p o	33,4	8,6	-56,4	
A k v a r e l H o r a d a m	b í l á	H	p ř e d	91,7	-1,0	1,4	0,8
		H	p o	92,4	-1,1	1,8	
		L	p ř e d	91,0	-0,3	2,4	0,8
		L	p o	91,6	-0,4	2,9	
	o k r o v á	H	p ř e d	55,0	12,8	38,5	4,0
		H	p o	54,5	14,1	42,2	
		L	p ř e d	56,4	17,4	49,3	1,8
		L	p o	57,4	18,1	50,6	
	m o d r á	H	p ř e d	31,5	12,1	-50,0	2,7
		H	p o	30,0	13,6	-48,4	
		L	p ř e d	34,0	11,0	-50,4	2,4
		L	p o	32,0	12,0	-51,2	
A k v a r e l H o r a d a m	b í l á	H	p ř e d	91,1	-1,1	1,1	2,5
		H	p o	93,6	-1,3	1,3	
		L	p ř e d	90,4	-0,4	1,5	2,1
		L	p o	92,1	-0,6	2,7	
	o k r o v á	H	p ř e d	53,8	11,0	34,6	12,3
		H	p o	62,9	12,1	42,8	
		L	p ř e d	52,1	12,7	47,8	15,0
		L	p o				

		L	p o	66,9	12,2	45,6	
	m o d r á	H	p ř e d	35,0	9,2	-49,8	18,4
		H	p o	52,3	9,1	-56,0	
		L	p ř e d	35,3	8,0	-51,9	10,6
		L	p o	45,4	6,6	-54,7	
A r a b s k á g u m a	b í l á	H	p ř e d	95,8	-1,0	2,0	0,6
		H	p o	96,2	-0,7	2,3	
		L	p ř e d	95,5	-1,3	2,3	2,4
		L	p o	93,5	-0,5	3,3	
	o k r o v á	H	p ř e d	65,8	14,9	40,3	0,3
		H	p o	66,1	14,8	40,2	
		L	p ř e d	55,9	19,3	38,8	1,5
		L	p o	57,0	18,4	38,2	
	m o d r á	H	p ř e d	33,5	22,2	-60,1	2,9
		H	p o	34,6	23,4	-62,5	
		L	p ř e d	27,4	24,8	-55,6	3,9
		L	p o	30,3	24,2	-58,1	
A r a b s k á g u m a	b í l á	H	p ř e d	95,7	-1,2	1,6	3,9
		H	p o	94,7	-0,8	5,4	
		L	p ř e d	94,7	-1,1	1,9	2,8
		L	p o	97,0	-1,4	3,4	
	o k r o v á	H	p ř e d	65,5	15,1	40,3	2,1
		H	p o	67,5	14,7	39,8	
		L	p ř e d	59,9	19,5	41,1	6,6
		L	p o	65,5	16,9	43,5	
	m o d r á	H	p ř e d	31,9	25,1	-62,5	2,1
		H	p o	32,7	26,0	-64,2	
		L	p ř e d	26,3	26,2	-56,7	9,7
		L	p o	34,3	24,4	-61,9	
A r a b s k á g u m a	b í l á	H	p ř e d	96,3	-1,3	1,8	1,3
		H	p o	95,9	-1,2	3,0	
		H	p ř e d	95,1	-1,0	1,9	1,8
		H	p o	94,2	-1,3	3,4	
	o k r o v á	L	p ř e d	64,9	15,0	39,8	1,3
		L	p o	65,8	15,0	40,7	
		H	p ř e d	56,4	19,5	39,3	2,6
		H	p o	57,4	19,9	41,7	
	m o d r á	H	p ř e d	32,0	25,1	-62,8	0,5
		H	p o	31,8	25,5	-62,5	
		L	p ř e d	25,1	25,3	-54,8	2,0
		L	p o	26,4	25,7	-56,3	