FORUM / 2021 / ROČ. XI / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2021 / Vol. XI / No. 1
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2021
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

HODNOCENÍ PEVNOSTI SYSTÉMŮ PÓROVITÁ KERAMIKA – POJIVO PRO APLIKACE V RESTAURÁTORSKÉ PRAXI

Pavla Dvořáková[1] • Alexandra Kloužková[1] • Mária Kavanová[1] Miroslav Vokáč[2] • Ljuba Svobodová[3] • Irena Kučerová[1]

1 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
2 České vysoké učení technické v Praze – Kloknerův ústav
3 Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i.

doc. Ing. Alexandra Kloužková, CSc., působí na Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha, je zde garantem bakalářského studijního programu Konzervování a restaurování uměleckořemeslných děl. Zabývá se především tradičními keramickými materiály včetně jejich povrchových úprav. (alexandra.klouzkova@vscht.cz)

V současné době je k dispozici celá řada adheziv, kterými lze pojit keramické střepové hmoty. Jejich volba pro restaurátorské zásahy je dána především charakterem a stabilitou střepové hmoty, ale také požadovanou reverzibilitou a pevností vytvořeného spoje. Cílem práce bylo vytvořit postup hodnocení pevnosti spoje v systému pórovitá keramika – pojivo – pórovitá keramika, tak aby bylo možné jednotlivá pojiva objektivně porovnat z hlediska jejich pojivových schopností. Bylo vybráno jedenáct zástupců různých typů pojiv a charakterizovány jejich základní parametry. Modelové vzorky byly vytvořeny z běžných keramických surovin a následným výpalem vyrobeny tři typy pórovitých keramických hmot: barevná nestabilní, barevná stabilní a bílá stabilní vápenatá. Vzájemnou kombinací pórovitých střepových hmot (odpovídajících svými parametry archeologickému a historickému materiálu) a pojiv byly zhotoveny systémy simulující lepení v průběhu restaurátorského zásahu. Měření pevnosti ve čtyřbodém uspořádání reprezentovalo zatížení předmětu při manipulaci. Zvolená příprava modelových vzorků různých systémů a následné měření po 7 a 120 dnech umožnila porovnat pevnost čerstvých a starších spojů a charakter lomových ploch. Pro každý systém byla vyhodnocena nejvhodnější pojiva.
Klíčová slova: pórovitá keramika, lepení, pojiva, restaurování

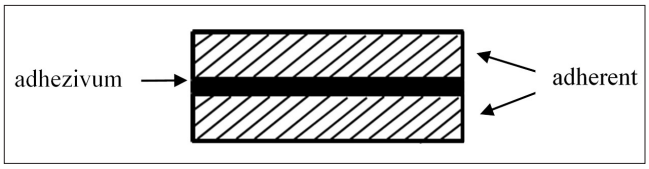
EVALUATION OF STRENGTH OF "POROUS CERAMICS - BINDER" SYSTEMS FOR APPLICATIONS IN RESTORATION PRACTICE
Currently, a number of adhesives are available to bond ceramic shards. The appropriate choice of adhesive for restoration intervention is determined primarily by the nature and stability of the ceramic shard, but also by the required reversibility and strength of the joint to be formed. The aim of the work was to create a procedure for evaluating the strength of the joint in the system porous ceramics – binder – porous ceramics, so that individual binders could be objectively compared in terms of their bonding abilities. Eleven representatives of different types of adhesives were selected and their basic parameters were characterized. Model samples were made from common ceramic raw materials and three types of porous ceramics were produced by subsequent firing: colour unstable ceramics, colour stable ceramics and white stable Ca-rich ceramics. Systems simulating the gluing phase during a restoration intervention were created by mutual combination of porous shard materials (corresponding in their parameters to archaeological and historical materials) and adhesives. The strength measurements in the four-point configuration represented the loading of the object during handling. The chosen preparation of model samples of different systems and subsequent measurements after 7 and 120 days made it possible to compare the strength of fresh made and aged joints and to study the character of fracture surfaces. The most suitable adhesives were determined for each system.
Keywords: porous ceramics, gluing, adhesives, restoration

Jedním ze stěžejních kroků restaurátorského zásahu u keramických materiálů je po očištění, vyhledání a popř. konsolidaci, lepení. V současné době výrobci nabízejí řadu adheziv a jejich volba je spojena především s podmínkami reverzibility restaurátorského zásahu a stabilitou keramického materiálu. Ta souvisí s procesem výroby keramického nálezu – vytvářením určujícím stupeň zhutnění a teplotou výpalu, dobou a způsobem používání a následným uložením v prostředí s proměnlivou vlhkostí, teplotou a často i pH (jedná se především o prostředí nálezových jímek a popř. depozitů). Nejvíce podléhá degradaci nízko a středně pálená pórovitá keramika, tj. keramika s teplotou výpalu do 1 000 °C, která ve své střepové hmotě obsahuje nestabilní nekrystalické zbytky po jílových minerálech [Kloužková, 2016]. Ty jsou hlavním zdrojem degradačních procesů tzv. rehydroxylace spojené s objemovou expanzí střepové hmoty vlivem vlhkosti (půdní i vzdušné), která s dalším působením okolního prostředí (např. krystalizační tlaky spojené s vznikem ledu v pórech, rekrystalizace sekundárních minerálů apod.) může vést až k destrukci střepové hmoty. Pórovitý nízko pálený střep tak může v průběhu uložení prodělat přeměnu od stabilního k nestabilnímu. Pro nestabilní artefakty lze pak použít pojiva umožňující ve zředěné formě i konzervování střepů [Pereira – Pugliesi, 2018]. V případě stabilních střepových hmot je limitujícím parametrem volby pojiva (kromě již uvedené reverzibility) pórovitost a s tím související hmotnostní nasákavost, protože u slinuté keramiky působí odlišné mechanismy pojení oproti pórovitému systému [Down, 2015]. Od vybraného adheziva je pak požadováno vytvoření spoje, jehož pevnost nepřesahuje pevnost restaurovaného materiálu, aby při jeho mechanickém namáhání nedošlo k poškození střepové hmoty, ale primárně k rozlomení spoje. Současně musí být spoj dostatečně pevný, aby udržel celý exponát i v případě velkých těžkých předmětů. Hodnocení takových spojů bývá poměrně subjektivní záležitostí. Proto je náplní tohoto příspěvku především vytvoření postupu hodnocení pevnosti spojů pórovitá keramika – pojivo – pórovitá keramika, sledování vlivu lepidel na samotný střep není cílem této publikace a bude probíhat následně.

TEORIE LEPENÍ

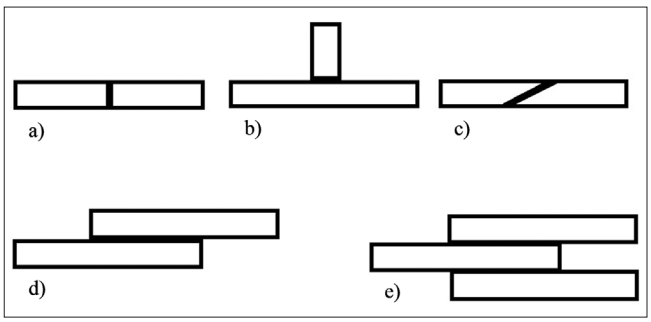
Princip lepení spočívá v působení sil mezi lepeným materiálem (adherent) a pojivem (adhezivum) viz Obr. 1. Souhrnně jsou tyto síly označovány jako adheze a koheze. Při adhezi působí mezi adhezivem a adherentem mechanické, fyzikální a chemické síly, které se vzájemně doplňují. Oproti tomu koheze je definovaná jako soudržnost hmoty adheziva neboli vnitřní pevnost adheziva [Down, 2015; Heidingsfeld, 2010a; Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; Online 1; Beran, 2013].

Mezi parametry ovlivňující pevnost samotného lepeného spoje patří [Beran, 2013; Klouda, 2002; Zelinger – Heidingsfeld – Kotlík – Šimůnková, 1987]:
- přilnavost adheziva k lepenému povrchu (adheze),
- vnitřní pevnost adheziva (koheze),
- smáčivost lepeného povrchu kapalným adhezivem,
- chemické složení, struktura a čistota lepeného povrchu,
- teplota a vlhkost prostředí i lepeného materiálu,
- použitý tlak a doba zatížení lepeného spoje,
- geometrie uspořádání spoje,
- pevnost (soudržnost) lepeného materiálu.



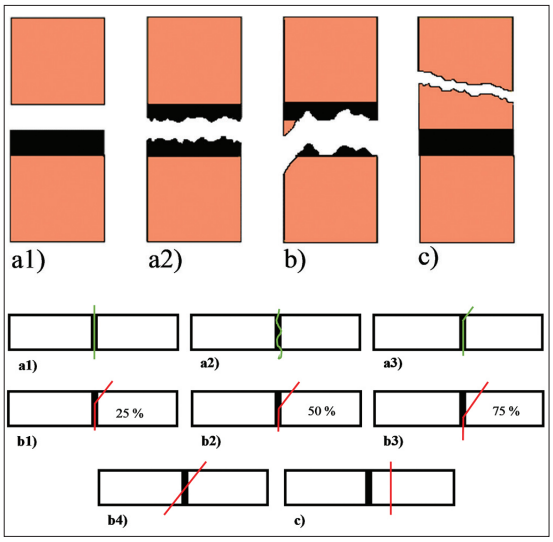
Obr. 1 Schéma spoje adherent–adhezivum / Adherent-adhesive bond scheme

Aby vznikl pevný spoj, je nezbytné, aby adhezivum v kapalné formě co nejlépe smáčelo povrch adherentu a jeho smáčecí úhel byl menší než 90°. Úhel smáčení závisí na struktuře a čistotě povrchu adherentu, a také na chemickém složení adheziva a adherentu a viskozitě adheziva [Down, 2015; Heidingsfeld, 2010a; Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; May – Jones, 2006].
Pevnost lepeného spoje ovlivňuje i uspořádání a směr namáhání spoje. Proto je nutná správná volba geometrického uspořádání, aby spoj dokázal co nejefektněji odolávat namáhání. Většinou je největší namáhání soustředěno do místa spoje, což vede například k lokálnímu či celkovému poškození filmu adheziva nebo adherentu. Lepené spoje jsou více odolné vůči namáhání v tahu a tlaku než namáhání ve smyku. Ke zjištění pevnosti spoje, a tedy i vhodné geometrii spoje, slouží mechanické zkoušky. Například spoje a), b), c) z obrázku (Obr. 2) se používají na zjištění pevnosti v tahu či ohybu. Oproti tomu spoje typu d), e) jsou názornější pro zjištění pevnosti ve smyku, či odlupování [Down, 2015; Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; Jairaja, 2019].



Obr. 2 Geometrické uspořádání spoje [a) tupý spoj; b) tupý spoj na ploše; c) zkosený spoj; d) přeplátovaný spoj; e) dvojnásobně přeplátovaný spoj] / Geometric design of the joint (a) butt joint; b) butt joint on the surface; c) bevelled joint; d) lap joint; e) double-lap joint

Typy a charakterizace lomů
Při namáhání lepených spojů tlakovým, tahovým, smykovým pnutím může dojít až k destrukci spoje. Porušení lepeného spoje lze rozdělit do čtyř základních variant (Obr. 3):
a) čistý lom:
   a1) čistý adhezní lom – jedná se o lom, kdy dochází k destrukci lepeného spoje v místě styku adherentu s adhezivem, aniž by byl porušen povrch adherentu, z restaurátorského pohledu se jedná o žádoucí typ lomu, protože nevede k další destrukci předmětu,
   a2) čistý kohezní lom v adhezivu – u tohoto typu lomu jsou adhezní síly podstatně vyšší než kohezní síly adheziva, tento typ lomu je z restaurátorského hlediska v pořádku, protože nedochází k destrukci předmětu,
b) smíšený lom – jedná se o nejčastější typ lomu, kdy lom je způsoben kombinací poruch v adhezní i kohezní vrstvě lepeného spoje,
c) čistý kohezní lom v adherentu – pevnost lepeného spoje je vyšší než pevnost samotného materiálu (adherentu) a dochází k lomu mimo oblast lepeného spoje a k destrukci lepeného materiálu.



Obr. 3 Schématické znázornění čtyř základních variant lomů systému adherent – adhezivum – adherent: a1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu), včetně znázornění různých variant lomů systému adherent – adhezivum – adherent [Down, 2015] / Schematic image of four basic bond failure options of adherent-adhesive-adherent system: a1) pure adhesive fracture; a2) cohesive fracture in the adhesive; b) mixed fracture; c) cohesive fracture in the adherent), including a representation of the different fracture variants of a system adherent-adhesive-adherent

V praxi může nastat situace, kdy se v rámci jednoho lomu (Obr. 3b) může jeho typologie měnit, většinou to souvisí s nehomogenitou jedné nebo druhé složky tzn. střepové hmoty nebo pojiva popř. jeho špatnou aplikací (chybějící místa ve spoji, nedokonalé přilnutí apod.). Někdy je širší spektrum typů trhlin dáno i popisem trhliny, zda je jednoduchá nebo rozvětvená směrem do adherentu – adheziva [Stape, 2021].

Adheziva používaná k restaurování pórovité keramiky
V současné době je na trhu velké množství adheziv, ale jen velmi malá část je vhodná pro lepení historické (archeologické) keramiky. U adheziv pro restaurování jsou sledovány především tyto vlastnosti:
- reverzibilita,
- stabilita (chemická i fyzikální),
- požadovaná pevnost a adheze k podkladu.

Mezi další požadavky patří estetický vzhled případně bezbarevnost, dále musí být šetrné vůči restaurovanému materiálu a odolné vůči stárnutí (za definovaných podmínek působení tepla a světla) včetně stability optických vlastností. Stále řešenou problematikou je uvolňování těkavých látek (VOC) z některých PVAC adheziv v souvislosti s chemickou nestabilitou restaurovaných nebo pomocných materiálů. Adheziva lze rozdělovat podle různých kritérií, například dle původu (přírodní, syntetické), dle chemické struktury nebo podle mechanismu vytvrzování. V starší české literatuře se setkáme především s dělením podle mechanismu vytvrzování na adheziva vsáknutím a vytěkáním

kapalné fáze, zchladnutím (tavná adheziva), nebo chemickou reakcí (například epoxidy) [Klouda, 2010; Zelinger – Heidingsfeld – Kotlík – Šimůnková, 1987; Heidingsfeld, 2010b].

Přírodní adheziva

Mezi přírodní adheziva (používaná pro keramické artefakty), dnes již historická, patří:

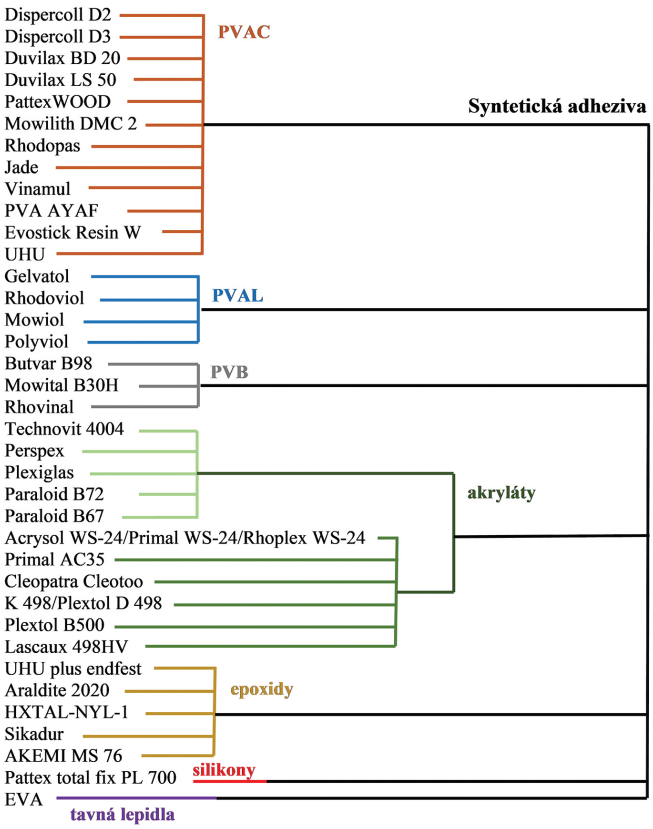
- polysacharidy – škroby, dextriny,
- proteiny – klih, želatina, kasein,
- přírodní pryskyřice – šelak.

Syntetická adheziva

V současné době, především v zahraniční literatuře, se jednotlivá adheziva dělí podle chemického složení (Obr. 4):

- **Polyvinylacetáty** (PVAC) – polyvinylacetátová adheziva se řadí do skupiny disperzních adheziv. V disperzních systémech je polymer přítomen ve formě velmi malých částic (0,1 až 1 µm), které jsou rozptýleny ve vodném prostředí. Aby nedocházelo k jejich koagulaci, používají se k jejich dispergaci povrchově aktivní látky a ochranné koloidy (například polyvinylalkohol). Součástí disperzí jsou i další látky – aditiva, která například upravují hodnotu pH a další uživatelské vlastnosti. PVAC je ve vodě nerozpustný, ale dochází k botnání. Rozpouští se v benzenu, toluenu, esterech, ketonech a chlorovaných uhlovodících. Výhodou tohoto typu pojiv je stálost na světle, elasticita, velmi dobrá přilnavost k povrchu a aplikovatelnost [Klouda, 2010; Kubička – Zelinger, 2004; Horie, 2010]. Z polyvinylacetátových komerčně dostupných adheziv se nejčastěji používají například Dispercoll D2 (D3), Duvilax BD 20, Pattex WOOD, Mowilith DMC 2, Rhodopas, Vinamul [Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; Horie, 2010; Buys – Oakley, 1993; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Warren, 1999; Alderson, 2016].
- **Polyvinylalkoholy** (PVAL) – adheziva na bázi polyvinylalkoholu jsou rozpustná ve vodě a tvoří čiré, bezbarvé roztoky. Vytvořený film adheziva je velmi stabilní při působení ultrafialového záření (oxidace) [Down, 2015; Heidingsfeld, 2010a; Heidingsfeld 2010b]. Mezi nejčastěji používaná PVAL adheziva v restaurování keramiky patří Gelvatol, Rhodoviol, Mowiol, Polyviol [Horie, 2010; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996].
- **Polyvinylbutyraly** (PVB) – pro většinu aplikací bývají změkčovány (dibutylftalát, dioktyftalát, trikresylfosfát atd.), jsou aplikovány ve formě disperzí. PVB jsou odolné vůči působní slunečního záření, kyslíku i ozonu. Mezi hlavní zástupce PVB adheziv patří například Butvar B98, Mowital B30H, Rhovinal [Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996].
- **Akryláty** – obsahují jako hlavní kopolymerační složku estery kyseliny akrylové (zvyšuje adhezi k řadě materiálů) a methakrylové. Výběrem monomerů lze ovlivnit pružnost a pevnost výsledných kopolymerů. Mezi nejčastěji používaná komerčně dostupná adheziva disperzního typu patří Lascaux 498HV, K498, Cleotoo, Plextol, Primal, v případě roztokových lepidel je to Paraloid B72 v acetonu, popř. toluenu nebo xylenu, a dále Paraloid B67 a další například Technovit 4004 [Down, 2015; Heidingsfeld, 2010b; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Acton, 2003; Tennent, 1999; Pereira, 2018; Moutinho, 2019].
- **Epoxidy** – jsou zástupcem chemicky tuhnoucích adheziv. Příprava epoxidového adheziva spočívá ve smíchání epoxidové pryskyřice s tvrdidlem. Protože vytvrzení epoxidových pryskyřic probíhá v stechiometrickém poměru, je nutné tvrdidlo dávkovat v přesně stanovém množství, jinak se vlastnosti spoje zhoršují. V extrémním případě k jeho vytvrzení vůbec nedojde [Kotlík, 2010]. Dobu vytvrzení lze zkrátit zvýšením teploty [Horie, 2010]. Při lepení pomocí epoxidových adheziv dochází k vytvoření takřka nereverzibilního spoje, proto jsou tato adheziva používána pouze při lepení velkých slinutých keramických nádob nebo na spoje, u kterých se nepředpokládá, že je bude nutné rozpojit. Po vytvrzení epoxidová pryskyřice není rozpustná, ale pouze botná v některých rozpouštědlech, takže je nutné ji odstranit ve zbotnalém stavu mechanicky. Výhodou těchto adheziv jsou jejich mechanické vlastnosti, dále odolnost vůči vlhkosti, rozpouštědlům, ředěným kyselinám a teplotám od –20 °C do +80 °C. V závislosti na typu však mohou být málo odolné vůči světlu [Klouda, 2002; Mleziva – Šňupárek, 2000]. Mezi nejznámější epoxidová adheziva řadíme HXTAL-NYL-1, Araldite 2020, Sikadur, AKEMI MS 76, UHU plus endfest [Down, 2015; Buys – Oakley, 1993; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Svobodová, 2010; Acton, 2003; Tennent, 1999; Koob, 2003].
- **Silikony (SI)** – základní strukturu tvoří siloxanové řetězce (-Si-O-Si-O-), které jsou svým charakterem velmi stabilní. Z tohoto důvodu je tento typ adheziva stálý při vysokých teplotách, odolný proti UV záření a chemickým vlivům [Kubička – Zelinger, 2004]. Příklad SI adheziva je Pattex total fix PL 700 [Buys – Oakley, 1993]. Mají dobrou adhezi k anorganickým materiálům, nanáší se ve formě past, ale podklad znečistí nízkomolekulárními silikonovými oleji, proto je jejich použití velmi omezené.

Další specifickou skupinou lepidel využívaných při restaurování keramiky (například k lepení dočasných spojů, které se následovně odstraní, nebo k lepení pórovitého střepu tlustostěnných nádob) jsou tavná adheziva, která se na lepený spoj nanáší ve formě taveniny. Jedná se o termoplastické polymery, u nichž dochází k vytvoření spoje jejich ochlazením. Většina komerčně dostupných tavných adheziv jsou nejčastěji kopolymery ethylen-vinylacetátu, polyamidy, termoplastické polyestery s přídavkem dalších aditiv (plniva, změkčovadla, stabilizátory), která upravují aplikační vlastnosti. Jejich velkou výhodou je, že tuhnou velmi rychle, což může být pro lepení některých keramických artefaktů velmi žádoucí [Heidingsfeld, 2010a; Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; Kubička – Zelinger, 2004; Svobodová, 2010].



Obr. 4 Histogram adheziv používaných k lepení pórovité keramiky [Acton, 2003; Down, 2015; Horie, 2010; Buys – Oakley, 1993; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Svobodová, 2010; Šňupárek – Formánek, 1979; Heidingsfeld, 2010a]
Histogram of adhesives used for bonding of porous ceramics

K tomu, aby se mohlo zhodnotit pevnost spojů keramický střep – pojivo – keramický střep, je poměrně problematické zvolit vhodné zatížení a uspořádání. Keramické materiály bývají testovány především ohybem, v případě pojiv to bývají zkoušky tahové a smykové. Pro restaurátorskou praxi je zásadní, aby pevnost spoje nepřesáhla pevnost keramiky a při mechanickém zatížení nedošlo k poškození ve střepu. Proto je důležité zabývat se hodnocením pojiv pro definované modelové systémy keramika – pojivo s provedením simulujícím restaurátorský zásah příslušného typu keramiky a zvolit takové provedení, které bude v souladu s předpokládaným následným zatížením a současně umožní porovnání získaných pevností.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce bylo vytvoření metodiky pro měření pevnosti lepeného spoje keramika – pojivo – keramika, která by umožnila hodnocení vhodnosti navržených pojiv pro lepení střepů pórovité keramiky z hlediska mechanických vlastností spoje v souladu s restaurátorskou etikou.

Charakterizace vybraných adheziv

Adheziva pro hodnocení stability spojů byla vybrána na základě literární rešerše a konzultace s odborníky z restaurátorské praxe v rámci Workshopu 2020 pořádaného na VŠCHT (pojivový systém Lascaux 498HV a Lascaux 303HV v poměru 3 : 1 byl vytvořen na základě doporučení kolegyň z restaurátorské laboratoře Muzea hlavního města Prahy). Jejich parametry deklarované výrobci v technických listech jsou stručně shrnuty v následující tabulce (Tab. 1).

Pro simulaci restaurátorských spojů byla vybrána tři v restaurátorské praxi nejčastěji používaná PVAC disperzní adheziva (Dispercoll D3, Duvilax BD 20, Pattex WOOD). Dále byla použita velmi často používaná adheziva: roztok 50 hm. % Paraloidu B72 (kopolymer ethylmethakrylátu s methylakrylátem 70 : 30) v acetonu a akrylátové disperze Lascaux 498HV, K498, Cleotoo a Plextol B500. Tavné lepidlo EVA bylo vybráno s ohledem na restaurátorskou praxi, kdy bývá používáno k lepení pórovitého střepu tlustostěnných nádob nebo dočasných spojů. Dále bylo testováno epoxidové adhezivum Araldite 2020, které se výjimečně volí pro lepení mechanicky namáhaných spojů stabilní méně pórovité a především slinuté keramiky. Toto adhezivum bylo použito k lepení střepové hmoty jak samostatně, tak i v kombinaci s Paraloidem B72 (roztok 20 hm. % v acetonu), který zde působil jako separátor mezi pojivem a střepovou hmotou.

Metody a přístroje použité pro hodnocení vybraných adheziv

U vybraných adheziv byly hodnoceny následující parametry.

Obsah sušiny

Stanovení obsahu sušiny v adhezivech probíhalo podle normy (ČSN EN 827 – Stanovení obsahu sušiny za smluvních podmínek a do konstantní hmotnosti). Bylo naváženo 1 ±0,1 g adheziva do váženky. Ta byla umístěna do sušárny vyhřáté na 105 ±1 °C po dobu 60 ±1 min. Výpočet obsahu sušiny byl proveden podle vztahu:

$$S_{sušiny} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad [\%], \qquad (1)$$

kde m_1 je hmotnost prázdné skleněné váženky [g], m_2 je hmotnost skleněné váženky s přesně definovaným množstvím adheziva před sušením [g], m_3 je hmotnost skleněné váženky s přesně definovaným množstvím adheziva po sušení [g].

Tab. 1 Základní parametry vybraných adheziv [Online 2–11] / Basic parameters of selected adhesives

	Dispercoll D3	Duvilax BD 20	Pattex WOOD	Paraloid B72	Lascaux 498HV/ Lascaux 303HV	K498	Cleotoo	Plextol B500	Araldite 2020	Tavné lepidlo EVA
složení	polyvinyl acetátová disperze	polyvinyl acetátová disperze	polyvinyl acetátová disperze	akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru etylmethakrylát – methyl akrylát	butylmethakrylátová disperze, zahuštěná kyselinou akrylovou	vodná disperze termoplastického akrylového polymeru	polymer akrylátová emulze	vodná disperze neiontového stabilizovaného termoplastického akrylového polymeru	dvousložková epoxidová pryskyřice	kopolymer stabilizovaného termoplastického ethylenu – vinylacetátu
množství tvrdidla [obj. %]	-	-	-	-	-	-	-	-	35 %	-
sušina [%]	52	min. 53,5	-	-	-	-	-	50	-	-
spotřeba [g/m²]	150–300	-	150	200–1500	-	-	-	-	-	-
MFT * [°C]	5	2	5	-	5 / 0	5–35	15	7	10	-
hustota [g/cm³]	-	-	1,1	-	1,0	0,9 – 1,1	-	1,07	1,1	0,97
viskozita [dPa.s]	20	30–80	-	-	50–100	> 5	-	25	1,5	170 při 180 °C
pH	3	3–6	3	-	8–9 / 8-9	9	-	9,5	-	-
otevřená doba [min]	7	-	max. 12	-	-	-	-	-	2–5	0,25
doba zasychání [s]	-	-	-	-	-	-	-	-		25
doba vytvrzení [hod]	3 ruční 24 strojní	-	24	-	-	-	2	-	16–25	-
zatížení (tlak) [kPa]	0,5	-	2- 200	-	-	-	-	-	20–200	-
doba zatížení [min]	-	-	15–20	-	-	-	-	-	-	-
šířka spoje [mm]	-	-	max. 0,25	-		-	-	-	0,05 - 0,1	-
Tg [°C]	-	-	30	40	13 / –31	-	-	-	39,5	-

*MFT – minimální filmotvorná teplota

Viskozita

Viskozita disperzních lepidel (Dispercoll D3, Duvilax BD 20, Pattex WOOD) a Paraloidu B72 (20 hm. % v acetonu) byla měřena pomocí vibračního viskozimetru Vibro Viscometr SV-10 (AND Company, Japonsko). Toto měření je založeno na studiu šíření nízkofrekvenčního vlnění s poměrně vysokou amplitudou v kapalině. Dynamická viskozita past byla měřena na přístroji HAAKE MARS III s použitím systému deska – deska.

pH

Orientační stanovení pH adheziv bylo provedeno pomocí indikátorových papírků (univerzální indikátorové papírky pH 0–12, Lach-Ner, s. r. o.). Podle normy ČSN EN 1245 bylo pH adheziv měřeno pomocí pH metru inoLab pH 720. Dále bylo měřeno pH adheziv pomocí titrační metody s použitím vhodných indikátorů z důvodu různorodosti jednotlivých adheziv. Indikátory testované pro měření hodnoty pH disperzních adheziv (Tab. 2), byly vybrány na základě nejprůkaznější změny barevnosti během zkušebních měření (měřeno 3x). Vodné roztoky disperzních adheziv byly titrovány roztokem NaOH (c = 0,01 mol/dm^3).

Tab. 2 Souhrn testovaných indikátorů pro měření pH / Summary of tested indicators for pH measurement

indikátor	indikované rozmezí pH	barevná změna
methylová oranž	3,2 – 4,4	červená – žlutá
bromkresolová zeleň	3,8 – 5,4	žlutá – modrá
methylová červeň	4,8 – 6,0	žlutá – červená
bromthymolová modř	6,0 – 7,6	žlutá – modrá
fenolová červeň	6,8 – 8,4	žlutá – červená
thymolová modř	8,0 – 9,6	žlutá – modrá
fenolftalein	8,2 – 10,0	bezbarvé – růžová

Kontaktní úhel

Měření kontaktních úhlů systému keramika–adhezivum probíhalo dle obecné metodiky v rovnovážném stavu. Kapka adheziva byla vytvořena samovolným odkápnutím ze skleněné tyčinky na vzorek pórovitého keramického střepu. K měření byly použity střepové hmoty modelových směsí (stabilní i nestabilní barevný střep a stabilní s podílem vápenaté složky). Vybraný keramický vzorek byl umístěn na temperované kovové desce (23 ±0,5 °C), která byla vyhřívána pomocí cirkulačního termostatu HL F32 (Julabo, Německo). Snímek kontaktního úhlu byl získán digitálním fotoaparátem propojeným s mikroskopem SZ51 (Olympus, Japonsko). K vyhodnocení výsledků byl použit program QuickPhoto INDUSTRIAL 3.0.

Výběr a příprava pórovitých střepových hmot

Na základě hodnocení střepových hmot archeologických nálezů byly vytvořeny dva typy modelových střepových hmot (Tab. 3). Vzorky těchto modelových hmot byly následně vypáleny na různé teploty, aby co nejlépe simulovaly pórovitý střep nestabilní (barevná hmota s teplotou výpalu 500 °C) i stabilní středně-pálený (barevná hmota s teplotou výpalu cca 900 °C resp. 1 000 °C pro bílý střep s podílem vápenaté složky).

Příprava střepových hmot, jejich mletí, homogenizace, lisování, sušení a výpal probíhaly reprodukovatelně standardní cestou přípravy tradičních keramických výrobků. Ze střepových hmot byly připraveny přesně definované vzorky s různorodou mikrostrukturou. Barevný pórovitý střep měl rozměry 10 × 2 × 1 cm a vápenatá hmota 10 × 2 × 0,5 cm.

Metody a přístroje použité k hodnocení vzorků střepových hmot a modelových systémů

U připravených modelových vzorků nízko pálených a středně pálených střepových hmot a různě kombinovaných systémů střepová hmota-pojivo byly hodnoceny různé parametry a vlastnosti pomocí níže uvedených metod.

Tab. 3 Typy pórovinového střepu / Different types of porous ceramic bodies

typ střepové hmoty	typ střepu	teplota výpalu [°C]	
pórovitá	nestabilní (S500)	500	
	stabilní (S900)	900	
vápenatá	stabilní (Ca1000)	1 000	

Stanovení základních parametrů keramických střepových hmot

Hodnoty jednotlivých parametrů (objemová hmotnost OH, hmotnostní nasákavost E, zdánlivá pórovitost P_{ap}, zdánlivá hustota d_{ap}) byly stanoveny pomocí Archimedovy metody a měření probíhalo podle evropské normy EN ISO 10545-3. Vysušené vzorky byly nejdříve zváženy a následně dvě hodiny vařeny v destilované vodě. Poté byly nechány 24 hodin ponořené ve vodě. Následovalo vážení pomocí hydrostatických vah, nejprve pod vodou a po lehkém otření vzorku i na vzduchu. Ze získaných hmotností byly následně zjištěny parametry pomocí těchto vztahů:

$$OH = \frac{m_s}{m_v - m_w} \cdot \rho_{H_2O} \quad [g \cdot cm^{-3}], \quad (2)$$

$$E = \frac{m_v - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%], \quad (3)$$

$$P_{ap} = \frac{m_v - m_S}{m_v - m_w} \quad [\%], \quad (4)$$

$$d_{ap} = \frac{m_S}{m_s - m_w} \cdot \rho_{H_2O} \quad [g \cdot cm^{-3}], \quad (5)$$

kde m_s je hmotnost vysušeného vzorku [g], m_v je hmotnost vzorku nasáklého vodou váženého na vzduchu [g], m_w je hmotnost vzorku nasáklého vodou váženého ve vodě [g] a ρ_{H_2O} je hustota vody při 21 °C [g.cm^{-3}] (ρ_{H2O} =0,9979948 g·cm^{-3}).

Skutečná pórovitost byla stanovena pomocí héliového pyknometru MICROMERITICS Pycnometer 1305.

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Ke stanovení prvkového složení ve formě oxidů archeologických i modelových vzorků byl použit plně automatický sekvenční XRF spektrometr ARL 9400 XP (Thermo ARL, Švýcarsko). Všechny vzorky byly analyzovány ve formě prášků. Tímto zařízením lze analyzovat i pevné materiály, tenké vrstvy a kapaliny. Přístroj je vybaven Rh lampou, 4 kW generátorem, 4 kolimátory, 6 krystaly (AX 20, TLAP, PET, Ge 111, LiF 200, LiF 220) plně automatickým goniometrem a dvěma detektory (proporcionální a scintilační). Získané údaje byly vyhodnoceny pomocí softwaru Winxrf.

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Mineralogické složení archeologických i modelových vzorků v práškové formě bylo identifikováno pomocí XRD difraktometru PANalytical X´Pert PRO (PANalytical, Nizozemí) s Cu rentgenovou lampou a 1D detektorem XCelerator s variabilní divergenční a detekovanou clonou. Pro vyhodnocení difraktogramů byl použit program X´Pert HighScore Plus 3.0 a databáze referenčních vzorků. Kvantitativní složení vzorků bylo určeno pomocí metody vnitřního standardu (ZnO).

Měření pevnosti (σ)

Měření pevnosti v ohybu bylo prováděno na univerzálním trhacím stroji FM 250 (vytvoření reálného lomu) a následně na trhacím stoji FPZ 100/1 (měření lepeného spoje) s řízenou počítačovou kontrolní jednotkou s digitalizovaným záznamem (Obr. 5).

Optická mikroskopie (OM)

K popisu struktury povrchu keramických materiálů a následných lomů byla použita metoda optické mikroskopie. K pozorování byl použit stereomikroskop Olympus SZX9 s fotoaparátem Canon EOS 1100D a jako vyhodnocovací program byl použit QuickPhoto INDUSTRIAL 3.0.

Infračervená spektrometrie (ATR)

K analýze vybraných adheziv byla použita metoda infračervené spektrometrie s reflexní technikou ATR. K měření byl použit spektrometr FTIR Nicolet iS50 s víceodrazovým diamantovým krystalem (rozlišení 4, počet skenů 64).

Postup hodnocení měření pevnosti lepeného spoje keramika–pojivo–keramika

Metody vyvinuté k hodnocení technických materiálů bývají s různými úpravami aplikovány na rozdílné typy historických materiálů [Raedel, 2016; Claussen, 2001; Moutinho, 2019; Stape, 2021; Young, 2002]. V případě měření pevnosti lepeného spoje v ohybu byla jako nejvhodnější metoda vybrána metoda čtyřbodého ohybu. Nejlépe simuluje tahové pnutí, ke kterému dochází ve střepové hmotě historické keramiky při uložení v depozitářích.

Příprava modelových vzorků

Příprava střepových hmot je popsána v předchozí části. Vzorky systémů keramika–pojivo–keramika byly připraveny slepením dvou půlek (předem zlomeného) keramického trámečku vybraným pojivem.

Optimalizace rychlosti zatěžování

V prvním kroku bylo nutné zjistit vhodnou rychlost zatěžování lepeného spoje. Byly vybrány čtyři rychlosti zatěžování (0,1; 0,5; 1 a 2 mm/min). Vzorky použité pro tento test byly zhotoveny slepením dvou půlek téhož trámečku polyvinylacetátovou disperzí – Dispercoll D3. Plocha lepeného spoje byla vytvořená řezem na pile CUTLAM 1. 1. LAM PLAN s diamantovým kotoučem, resp. přeříznutím vypáleného výlisku tak, aby se jednalo o rovný spoj s přesně definovanou plochou. Na základě vyhodnocených výsledů byla vybrána vhodná zatěžovací rychlost pro měření pevnosti lepeného spoje.

Kontrola vybrané rychlosti a proměření pevnosti lepidel

Pro kontrolu správnosti vybrané rychlosti zatěžování byla touto rychlostí proměřena všechna adheziva a opět byly použity modelové vzorky zhotovené z pórovitého stabilního střepu s přesně definovaným průřezem lomu – rovné plochy spoje.

Měření pevností vzorků s reálným lomem

Měření pevnosti spojů probíhalo na modelových vzorcích se spoji vytvořenými lepením simulovaných reálných lomů. Ty byly vyvolané pomocí tříbodého ohybu (Obr. 5a). Spoje vybraných adheziv a keramických modelových vzorků byly zatíženy čtyřbodým ohybem (Obr. 5b). Pevnost keramiky je často vyjadřována Weibullovým rozdělením, které pracuje s nezápornými náhodnými veličinami a patří mezi rozdělení extrémních hodnot [Malá, 2011; Menčík, 2017].

Weibullovo rozdělení se používá při posuzování spolehlivosti a je dáno normou ČSN EN 843-5. Hodnoty získané v experimentu byly seřazeny vzestupně a byla stanovena jejich pravděpodobnost porušení dle vzorce:

$$P_{fi} = \frac{i-0,5}{N}, \qquad (5)$$

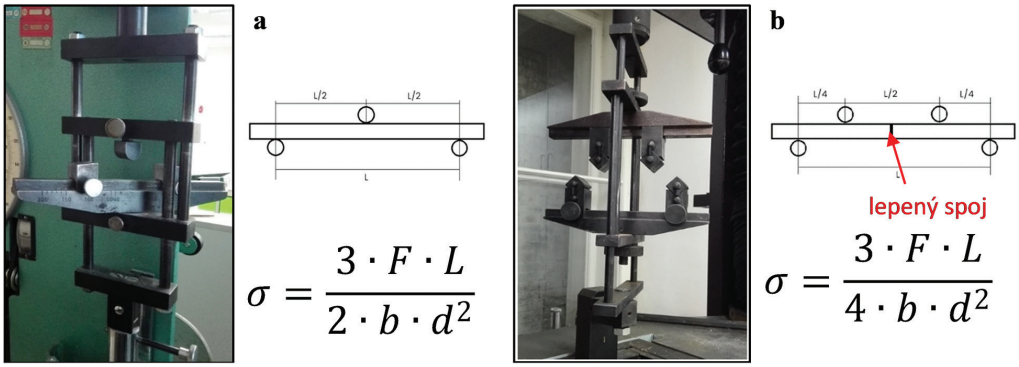
kde i je pořadí hodnot od nejnižší k nejvyšší, N je počet hodnot.

Interval spolehlivosti byl zvolen 90 %. Ve Weibullově diagramu byly hodnoty napětí vyneseny na ose x v logaritmované formě ($x = \ln \delta_{fi}$; δ_{fi} – naměřená pevnost). Na ose y byla vynesena pravděpodobnost ($y = \ln[\ln(1/(1 - P_{fi}))]$). Parametry statistiky byly získány pomocí metody maxima pravděpodobnosti dle zmíněné normy.

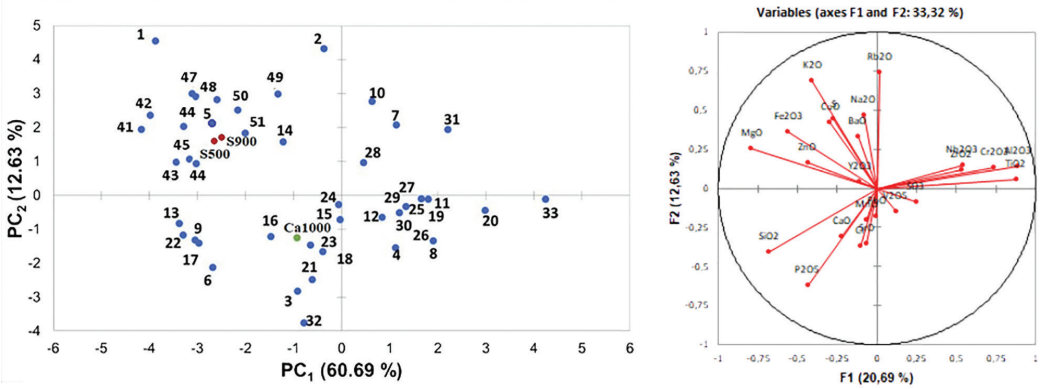
VÝSLEDKY A DISKUZE

Charakterizace modelových pórovitých střepových hmot

Na základě chemických (XRF) a mineralogických analýz (XRD) střepových hmot archeologických nálezů byly vytvořeny dva typy modelových pórovitých barevných střepových hmot nevápenatých S s teplotou výpalu 500 °C a 900 °C, tak aby byly zastoupeny oba typy (nízko pálené – nestabilní a středně pálené – stabilní) a vzorky z vápenaté keramiky vypálené na 1 000 °C označené Ca1000. Chemická složení reálných archeologických nálezů z hradčanských paláců včetně složení modelových vzorků S500, S900 a Ca1000 byla pro lepší ilustraci zpracována ve formě PCA diagramu (Obr. 6).



Obr. 5 Schéma zatížení vzorků: a – tříbodý ohyb (trhací stroj FM 250), b – čtyřbodý ohyb (trhací stroj FPZ 100/1) / Sample loading scheme: a - three-point bending (universal testing machine FM 250), b - four-point bending (FPZ 100/1 universal testing machine)



Obr. 6 PCA diagram historických a modelových směsí (červené body označují barevné vzorky S500 a S900, zelený bod je Ca1000) / PCA of historical and model mixtures (red dots indicate samples S500 and S900, green dot is Ca1000)

Hlavními krystalickými složkami keramických nálezů s teplotou výpalu bývá ostřivo ve formě křemene, neprotavených živců a popř. slídy, stejně tak je tomu u modelových barevných vzorků S500 a S900 (Tab. 4). U nestabilních střepů vypálených do teplot dehydroxylace jílových minerálů pak bývají identifikovány tyto jílové minerály ještě v primární formě (tj. vnesené surovinou), proto byl vzorek S500 připraven tak, aby obsahoval zbytky (2 hm. %) kaolinitu a muskovit (12 hm. %). V případě vzorku S900 už byla jílová složka přítomna výhradně ve formě nestabilní nekrystalické fáze (převážně metakaolinitu), u slíd probíhá dehydroxylace při vyšších teplotách, proto byla ve vzorku S900 ještě identifikována. U vápenaté střepové hmoty Ca1000 byl identifikován významný obsah anortitu vznikajícího rozkladem kalcitu s následnou reakcí s metakaolinitem. Část jílové složky po dehydroxylaci umožnila krystalizaci spinelu a následně mullitu, což jsou hlavní krystalické fáze keramiky vypálené na 1 000 °C a výše. Vedle krystalických fází je v každém vzorku přítomna i fáze amorfní obsahující zbytky po dehydroxylaci a popř. skelnou fázi vytvořenou ochlazením vznikajících tavenin (typické pro vyšší teploty výpalu).

Tab. 4 Mineralogické složení střepových hmot [hm. %] / Mineralogical composition of ceramic bodies [wt%]

vzorek	křemen	K-živec	Ca-živec	Na-živec	kaolinit	muskovit	mullit	hematit	amorf
S500	51	2	-	9	2	12	-	-	24
S900	44	1	-	9	-	1	-	1	43
Ca1000	50	-	19	-	-	-	2	-	29

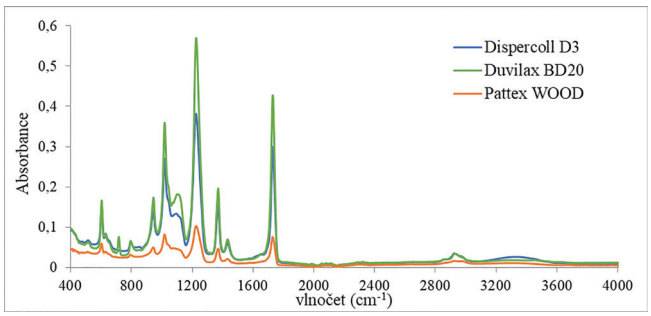
Charakterizace střepových hmot pomocí základních parametrů prokázala parametry typické pro tyto druhy keramiky (Tab. 5). U pórovité střepové hmoty dochází k mírnému poklesu pórovitosti s teplotou výpalu. U vápenaté střepové hmoty tohoto složení dochází k podstatnému zvýšení hmotnostní nasákavosti a pórovitosti se stoupající teplotou výpalu. Výrazné zvýšení hodnoty obou pórovitostí souvisí s rozkladem kalcitu, kdy vznikají póry a dochází k uvolňování plynných produktů. Vápenatá složka tak zůstává ve střepu ve formě volného CaO nebo se podílí na krystalizaci gehlenitu a anortitu. Vápenaté hmoty vykazují vyšší pórovitost, přestože mají vyšší teplotu výpalu (důsledek rozkladu kalcitu), což je předurčuje k použití pojiv vhodných pro výrazně pórovité systémy.

Tab. 5 Charakterizace střepových hmot – hmotnostní nasákavost E, objemová hmotnost OH, zdánlivá pórovitost P_{ap}, a zdánlivá hustota d_{ap} a skutečné pórovitosti P_s / Characterization of model ceramic bodies - determination of water absorption E, bulk density OH, apparent porosity P_{ap}, apparent relative density dap and true porosity P_s

vzorek	E [hm. %]	OH [g.cm^{-3}]	Pap [%]	d_v [g. cm^{-3}]	P_s [%]
S500	14,62	1,91	27,93	2,751	30,57
S900	12,64	1,97	24,98	2,771	28,91
Ca1000	17,16	1,81	31,20	2,751	34,21

Charakterizace adheziv

K analýze adheziv byla použita infračervená spektrometrie. Při vyhodnocení naměřených spekter byl u PVAC disperzí identifikován polyvinylacetát, polyvinylalkohol a voda (Obr. 7). Žádné další složky nebyly identifikovány, výrobci Duvilaxu BD 20 a Pattexu WOOD uvádí další složky (například emulgátory), jejichž obsahy jsou pravděpodobně pod mezí detekce přístroje.



Obr. 7 Naměřené IR spektrum polyvinylacetátových (PVAC) disperzí / IR spectra of polyvinyl acetate (PVAC) dispersions

Stanovení obsahu sušiny je zásadním parametrem kapalných adheziv, u disperzních adheziv obsahuje nejmenší podíl sušiny Duvilax BD 20 a K498, naopak nejvíce sušiny má Cleotoo a Dispercoll D3. U disperzí zahrnuje stanovený podíl sušiny jak samotný polymer, tak i všechna aditiva. Oproti tomu u roztoků Paraloidu B72 naměřená hodnota sušiny udává podíl samotného polymeru v roztoku.

Tab. 6 Stanovení sušiny, dynamické viskozity a pH adheziv / Determination of conventional solids content, dynamic viscosity and pH of adhesives

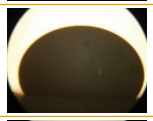
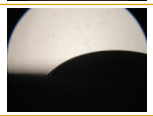
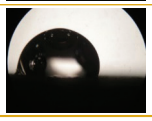
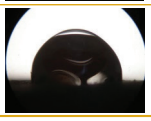
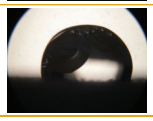
adhezivum	$S_{sušina}$ [%]	viskozita η [mPa·s]	hodnota pH		
			(pH papírky)	(pH metr)	titrace
Dispercoll D3	50	2620	4–5	4,00	4,24 ± 0,04
Duvilax BD 20	44	146	5–6	4,15	3,89 ± 0,03
Pattex WOOD	50	1945	4	2,49	3,47 ± 0,10
Paraloid B72 (20 hm. % roztok v acetonu)	26	3675	-	-	-
Paraloid B72 (50 hm. % roztok v acetonu)	55	-	-	-	-
Lascaux 498HV	42	-	6–7	9,23	9,79 ± 0,04
K498	41	623	6–7	8,71	8,98 ± 0,06
Cleotoo	51	4300	5–6	7,99	8,23 ± 0,09
Plextol B500	49	146	6–7	9,11	9,86 ± 0,07

Při měření viskozity pomocí vibračního viskozimetru SV-10 vykazoval Dispercoll D3 největší viskozitu z polyvinylacetátových disperzních adheziv, což souvisí s výše uvedeným nejvyšším podílem sušiny ve hmotě. Naopak nejmenší viskozitu vykazovalo adhezivum Duvilax BD 20. U akrylátových disperzí byla naměřena největší viskozita u adheziva Cleotoo, která má opět nejvyšší podíl sušiny ve hmotě. U roztoku Paraloidu B72 o vyšších koncentracích než 20 hm. % nebylo možné touto metodou viskozitu změřit. Totéž platí o adhezivech Lascaux 498HV a Lascaux 303HV, která jsou vyráběna ve formě lepicích past. Následně byla měřena dynamická viskozita na přístroji HAAKE MARS III s použitím systému deska–deska. Všechna vybraná adheziva se chovají jako nenewtonské kapaliny (pseudoplastické kapaliny), u polyvinylacetátových disperzí Dispercoll D3 a Pattex WOOD je viditelné výrazné reopektické chování, adhezivo Lascaux HV498 vykazuje chování tixotropní.

Z výsledků měření pH různými metodami vyplývá, že všechny polyvinylacetátové disperze mají nízké pH**,** nejnižší má disperze Pattex WOOD, jejíž hodnota pH se pohybovala v rozmezí 2,5–3,5 podle metody měření. Oproti tomu u akrylátové disperze Lascaux 498HV byla naměřena hodnota pH 9,8, která se výrazněji liší od hodnoty uvedené v technickém listu (pH 8,5). Rozdíly naměřených a uvedených hodnot pH v technických listech mohou být způsobeny jinou metodou měření či nehomogenitou jednotlivých adheziv.

Měření kontaktních úhlů systému keramika – adhezivum probíhalo dle obecné metodiky v rovnovážném stavu a pořízení snímku pro následné vyhodnocení smáčecího úhlu (Tab. 7) proběhlo až po ustálení rovnováhy, což znamená, že snímky byly pořízeny v delším časovém intervalu v závislosti na adhezivech.

Tab. 7 Naměřené úhly smáčení u systému keramika–pojivo–keramika / Measured wetting angles for ceramics-adhesive-ceramics system

adhezivum	S500		S900		Ca1000	
	úhel smáčení [°]	obrazová dokumentace	úhel smáčení [°]	obrazová dokumentace	úhel smáčení [°]	obrazová dokumentace
Dispercoll D3	138,0 ±12,1		138,6 ±7,7		125,9 ±10,2	
Duvilax BD 20	51,7 ±3,1		64,8 ±17,4		56,0 ±4,6	
Pattex WOOD	141,8 ±11,5		144,5 ±6,1		125,4 ±3,7	
Araldite 2020	23,4 ±5,5		24,5 ±1,5		43,5 ±9,6	
Paraloid B72 20 hmot. % roztok v acetonu	104,7 ±12,2		96,9 ±12,8		108,2 ±11,1	

U disperzí byl pořizovací čas stejný, proto bylo možné hodnoty kontaktních úhlů mezi sebou porovnávat. V případě epoxidového adheziva Araldite 2020 však k ustálení rovnováhy nedošlo, protože docházelo k velmi rychlému vsáknutí adheziva do hmoty střepů. U Paraloidu B72 (20 hm. % roztok v acetonu) docházelo k vytvoření velkého množství bublin uvnitř kapky, z tohoto důvodu trvalo delší dobu, než došlo k ustálení rovnováhy. Odchylky v naměřených hodnotách byly způsobeny časovou prodlevou, strukturou povrchu a vysokou pórovitostí jednotlivých střepových hmot i odparem rozpouštědla. U adheziv Lascaux 498HV a Paraloid B 72 (50 hm. % roztok v acetonu) nebylo možné změřit úhel smáčení z důvodu vysoké viskozity. Výsledky měření jasně ukázaly, že standardní metodika měření úhlu smáčení, tedy měření po ustálení rovnováhy, není pro pórovitý keramický materiál zcela vhodná. Nicméně i přesto tyto výsledky dávají v souvislosti s dalším měřením informaci o chování adheziv na povrchu keramického střepu.

Hodnocení pevnosti lepeného spoje keramika–pojivo–keramika

Při vytváření metody pro měření pevnosti lepeného spoje byla nejdříve určena vhodná rychlost zatěžování tohoto systému. Pro modelové systémy tvořené lepením vzorků S900 s rovnými přesně definovanými plochami polyvinylacetátovou disperzí – Dispercoll D3 byly vybrány čtyři rychlosti zatěžování (0,1; 0,5; 1 a 2 mm/min). Na základě vyhodnocených výsledků (Tab. 8) byla vybrána vhodná zatěžovací rychlost pro měření pevností lepených spojů 1 mm/min, která měla vhodné průběhy zatěžování a nejnižší odchylku.

Tab. 8 Naměřené pevnosti lepeného spoje pomocí čtyřbodého ohybu při různých rychlostech zatěžování s rovnou plochou / Measured strengths of the joint using four-point bending at different loading speeds with a flat surface

rychlost [mm/min]	pevnost [MPa]	odchylka [MPa]
0,1	3,36	0,63
0,5	5,03	0,97
1	5,27	0,31
2	5,54	0,35

Pro ověření vhodnosti vybrané rychlosti zatěžování 1 mm/min byla proměřena všechna testovaná adheziva. Opět pro možnost objektivního porovnání byly k vytvoření modelových systémů použity vzorky s přesně definovaným průřezem lomu – rovné plochy spoje (Tab. 9).

Tab. 9 Hodnoty pevností střepových hmot a systému stabilní střep S900 s definovaným průřezem a všech vybraných adheziv s rychlostí měření 1 mm/min metodou čtyřbodého ohybu Strength values of ceramic model samples and the stable coloured shard S900 with a defined cross-section and all selected adhesives with a loading speed of 1 mm per min by four-point bending method

samotná keramická část		pevnost σ [MPa]	odchylka [MPa]
střepová hmota	S500	4,96	0,80
	S900	10,01	0,80
	Ca1000	15,05	0,40
systém pojivo – střepová hmota S900			
typ pojiva	Dispercoll D3	5,19	0,85
	Duvilax BD 20	2,81	0,22
	Pattex WOOD	2,12	0,16
	Paraloid B72	6,43	0,38
	Araldite 2020 + Paraloid B72 (20 hm. % v acetonu)	5,73	0,70
	Tavné lepidlo EVA	1,57	0,46

Následné měření už probíhalo na vzorcích se spoji, simulující slepení reálného lomu vyvolaného zatížením vzorku tříbodým ohybem (Obr. 5a). Vzorky byly slepeny vybranými adhezivy a spoje byly zatíženy pomocí čtyřbodého ohybu (Obr. 5b). Všechny systémy s různými kombinacemi keramiky (S500, S900 a Ca1000) a pojiva byly lámány sedm dnů po slepení a druhá sada vzorků po 120denním uložení v klimaboxu (55 ±3 % RH a 21 ±2 °C).

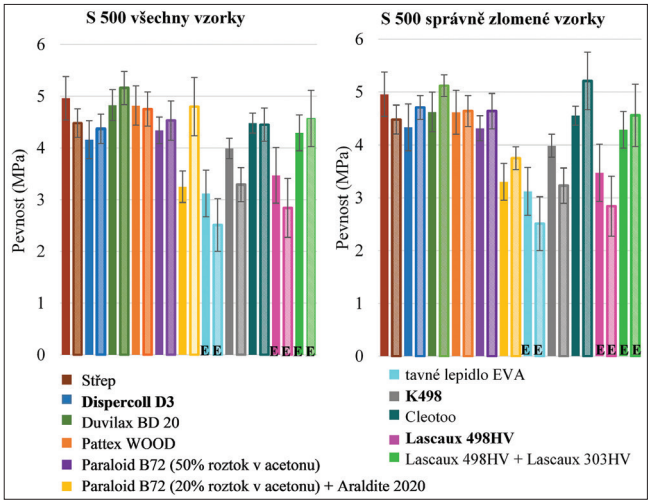
Všechny vypočtené hodnoty pevností lepených spojů jsou uvedeny ve sloupcovém grafu (Obr. 8–10 a 12 vlevo), první sada má sloupce plné, druhá (měřená po 120 dnech) šrafované. Zvýšené hodnoty pevností druhé sady vzorků lze vysvětlit v určitých mezích interdifúzí řetězců adheziva a adherentu, případně i odtěkáním zadržené vody nebo rozpouštědla.

Následně byly vyloučeny hodnoty pevností vzorků s lomy mimo lepenou plochu spoje (jednalo se o čistý kohezní lom v adherentu) a smíšené lomy také. Hodnoty pevností bez vyloučených vzorků jsou uvedeny v dalších částech příslušných grafů (Obr. 8–10 a 12 vpravo). Označení E na patě sloupů značí elastické chování spoje, kdy nedošlo v systému ke křehkému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku ve spoji.

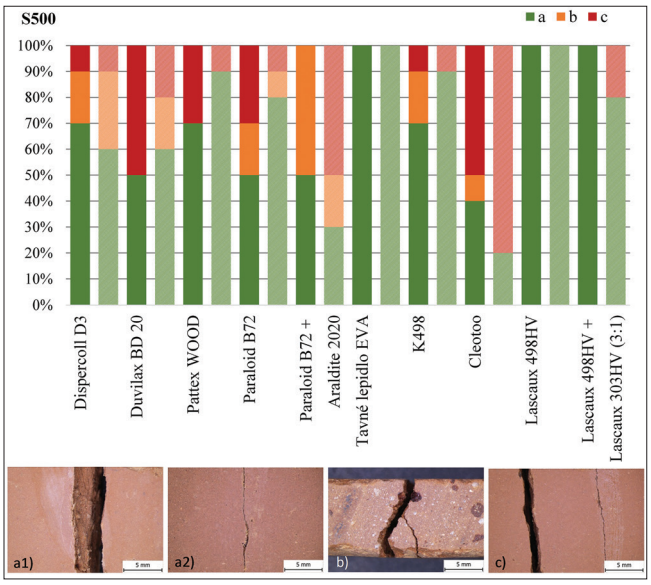
Další grafy (Obr. 9, 11 a 13) znázorňují vyhodnocení typologie lomů včetně vybraných snímků lomových ploch. Postup hodnocení vhodnosti pojiva pro příslušný typ střepu probíhal v těchto krocích:

1) hodnocení lomů resp. vyloučení všech „nesprávných" lomů dle Obr. 3 (například Obr. 9),
2) výpočet průměrné pevnosti ze všech vzorků (například Obr. 8 vlevo),
3) výpočet průměrné pevnosti s vyloučením vzorků dle prvního bodu (například Obr. 8 vpravo).

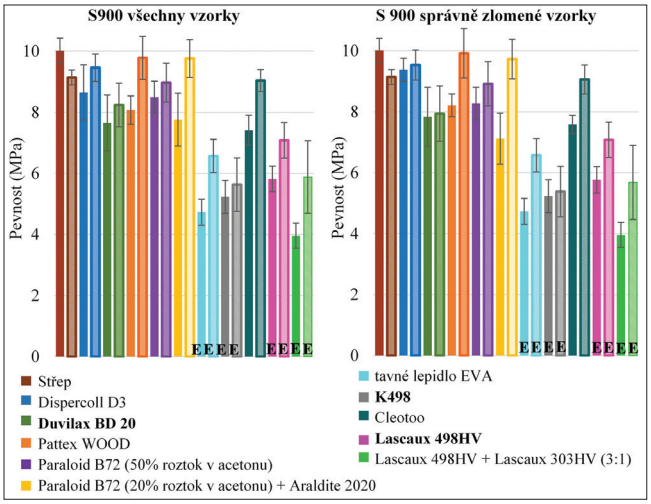
Jako vhodná pojiva pro daný typ střepové hmoty byla navržena ta, která vytváří spoje chovající se „správně" z restaurátorského hlediska, což znamená, že pevnost spoje nepřesahuje pevnost střepové hmoty a porušení spojů probíhá správným způsobem. Z naměřených dat a lomových ploch vyplývá, že nejvhodnější adheziva pro lepení nestabilního cihlářského střepu z hlediska pevností spoje jsou adheziva K498 a Lascaux 498HV (akrylátové disperze). Pevnosti spojů dalších adheziv (Dispercoll D3, Pattex WOOD, Paraloid B72 – 50 hm. % v acetonu a kombinace Lascaux 498HV + Lascaux 303HV popř. Araldite 2020 v kombinaci s Paraloidem B72 (20 hm. % v acetonu)) jsou obdobné jako pevnost samotné střepové hmoty, proto nejsou zcela vhodné pro lepení tohoto typu střepu (v předchozí závorce odpovídá pořadí adheziv jejich sestupné vhodnosti použití, proto je na Obr. 8 zvýrazněn Dispercoll D3). Jiná situace nastane, pokud jsou nestabilní střepy před slepením konsolidovány. Konsolidací zředěnými adhezivy lze zvýšit pevnost keramického nestabilního stárnutého střepu o několik desítek procent (v rozmezí od 15 % pro Lascaux HydroGrund až po 45 % pro materiály s vysokým úhlem smáčení například Duvilax BD 20). Tímto impregnačním zásahem se pevnost stárnutého střepu zvýší minimálně na původní hodnotu pevnosti vzorku po výpalu a pro slepení pak mohou být použita pojiva, která vytvářejí pevnější spoje.



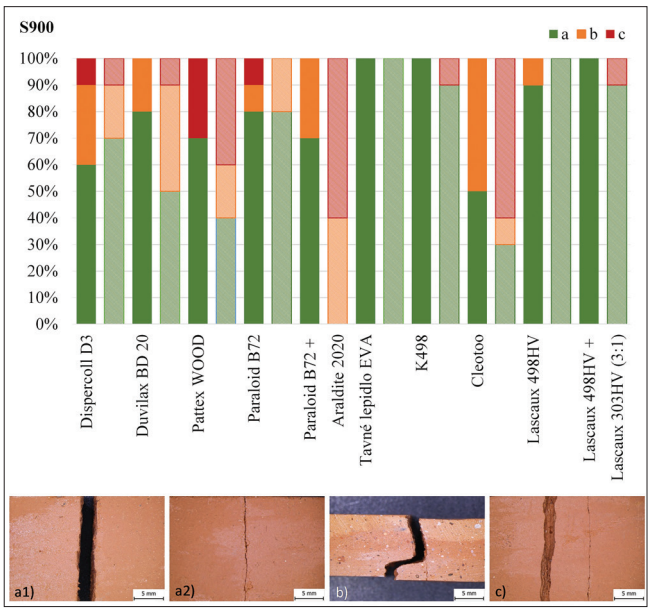
Obr. 8 *Grafy vypočtených pevností systému nízkoteplotně pálené barevné střepové hmoty (S500) se všemi testovanými adhezivy, kde šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu. Vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomen viz typologie lomu. Označení E na patě sloupů značí elastické chování spoje, kdy nedošlo v systému ke křehkému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku ve spoji / Graphs of the strength of the joint of coloured porous unstable ceramic body (S500) system with all tested adhesives, where the hatched columns indicate the samples after 120 days of storage in a climate box. On the left are the strength values for all samples regardless of the type of fracture, in the right graph the strength values were performed only samples with a pure adhesive fracture see the fracture typology. The label E on column bottoms indicates the elastic behaviour of the joint, when the model sample was deflected in the joint during the measurement*



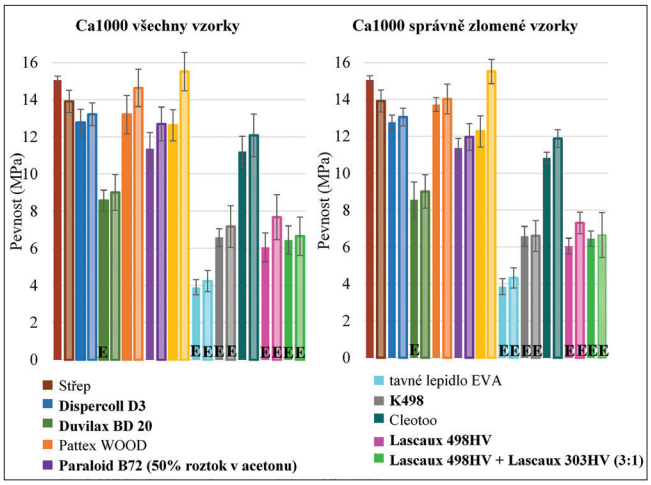
Obr. 9 *Graf srovnání zastoupení typů lomů systému pórovitý nízkoteplotně pálený barevný střep (S500 bez stabilizace) – testovaná adheziva (stárnuté vzorky jsou šrafované). Ve spodní liště jsou znázorněny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu na obr. 3, tj.: a1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu / Graph comparing the representation of fracture types of coloured porous unstable shard (S500) system - tested adhesives (samples after 120 days of storage are hatched). The lower bar shows the individual types of fractures on model samples according to the schema in Fig. 3, i.e.: a1) pure adhesive fracture; a2) cohesive fracture in the adhesive; b) mixed fracture; c) cohesive fracture in the adherent)*



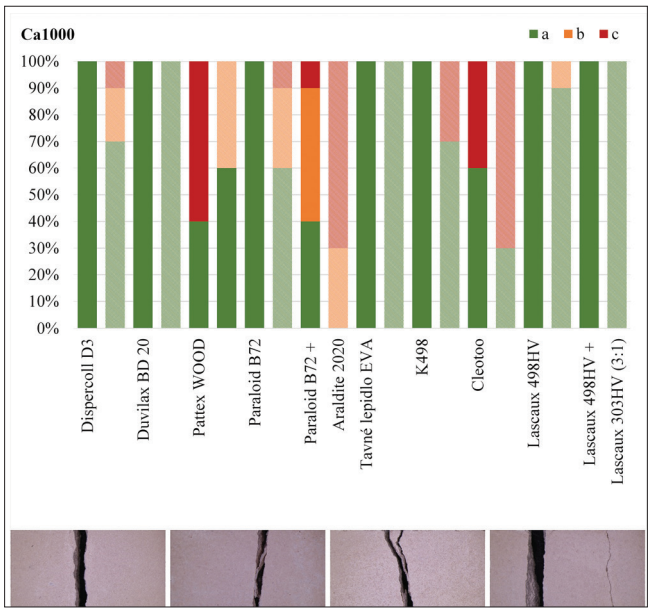
Obr. 10 *Grafy vypočtených pevností systému stabilní středně pálené barevné střepové hmoty (S900) se všemi testovanými adhezivy, kde šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu. Vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomen viz typologie lomu. Označení E na patě sloupů značí elastické chování, kdy nedošlo v systému ke klasickému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku / Graphs of strength of the joint of coloured porous stable ceramic body (S900) system with all tested adhesives, where the hatched columns indicate the samples after 120 days of storage in a climate box. On the left are strength values for all samples regardless of the type of fracture, in the right graph strength values were performed only samples with a pure adhesive fracture see the fracture typology. The label E on the column bottoms indicates the elastic behaviour of the joint, when the model sample was deflected in the joint during the measurement*



Obr. 11 *Graf srovnání zastoupení typů lomů systému stabilní středně pálené barevné střepové hmoty (S900) – testovaná adheziva (stárnuté vzorky jsou šrafované). Ve spodní liště jsou znázorněny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu na Obr. 3, tj.: a1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu / Graph comparing the representation of fracture types of coloured porous stable shard (S900) system - tested adhesives (samples after 120 days of storage are hatched). The lower bar shows the individual types of fractures on model samples according to the schema in Fig. 3, i.e.: a1) pure adhesive fracture; a2) cohesive fracture in the adhesive; b) mixed fracture; c) cohesive fracture in the adherent)*

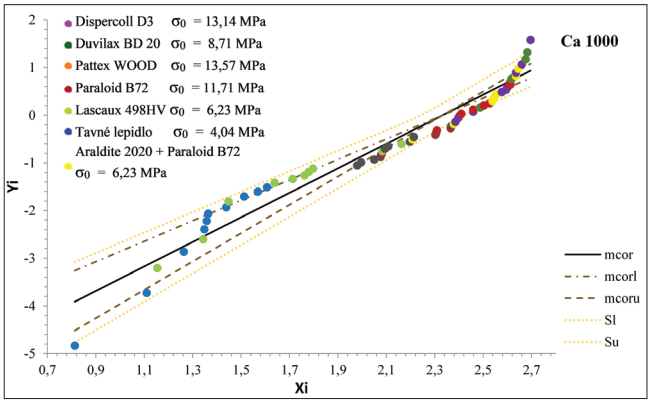


Obr. 12 *Grafy vypočtených pevností systému stabilní vápenaté střepové hmoty (Ca1000) se všemi testovanými adhezivy, kde šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu. Vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomem – viz typologie lomu. Označení E na patě sloupů značí elastické chování, kdy nedošlo v systému ke klasickému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku Graphs of strength of the joint of white stable Ca-rich ceramic body (Ca1000) system with all tested adhesives, where hatched columns indicate samples after 120 days of storage in a climate box. On the left are strength values for all samples regardless of the type of fracture, in the right graph strength values were performed only samples with a pure adhesive fracture see fracture typology. The label E on the column bottoms indicates the elastic behaviour of the joint, when the model sample was deflected in the joint during the measurement*

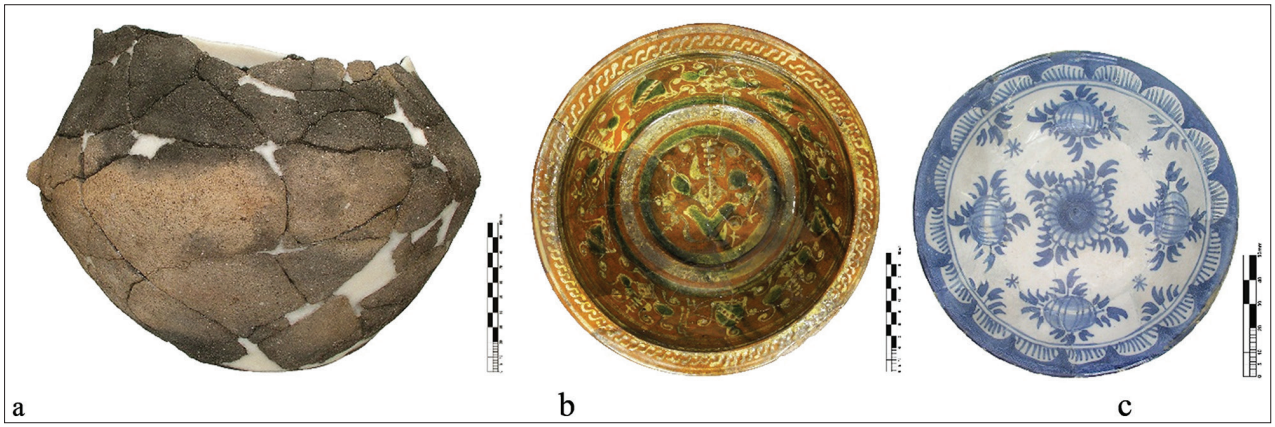


Obr. 13 *Graf srovnání zastoupení typů lomů systému stabilní vápenatá hmota (Ca1000) – testovaná adheziva (stárnuté vzorky jsou šrafované). Ve spodní liště jsou znázorněny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu na Obr. 3, tj.: a1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu / Graph comparing the representation of fracture types of white stable Ca-rich ceramic body (Ca1000) system - tested adhesives (samples after 120 days of storage are hatched). The lower bar shows the individual types of fractures on model samples according to the schema in Fig. 3, i.e.: a1) pure adhesive fracture; a2) cohesive fracture in the adhesive; b) mixed fracture; c) cohesive fracture in the adherent)*

K lepení stabilní pórovité keramiky cihlářského typu jsou vhodnými adhezivy z hlediska pevnosti spojů disperze (Lascaux 498HV, K498 a například Duvilax BD 20, kombinace Lascaux 498HV + Lascaux 303HV (3 : 1)), Paraloid B72, tavné lepidlo EVA. Ostatní testovaná adheziva se pevností lepeného spoje přibližovaly pevnosti keramického střepu. Disperzní adhezivum Duvilax BD 20 velmi dobře smáčelo povrch střepu a došlo k vytvoření poměrně pevného křehkého spoje, který se v části vzorků porušil za místem nasáknutí mimo lepený spoj. Všechna testovaná disperzní adheziva (kromě Pattex WOOD, Cleotoo) jsou vhodná pro lepení stabilního vápenného střepu (s uvedeným parametry a mineralogickým složením, tj. bez volného CaO) z hlediska naměřených hodnot pevností lepeného spoje. Dále se jako vhodná adheziva jeví roztok Paraloidu B72, Lascaux 498HV a kombinace Lascaux 498HV + Lascaux 303HV (3 : 1).



Obr. 14 *Weibullovo rozdělení – nestárnuté vzorky stabilní středně pálené vápenaté hmoty / Weibull distribution of samples of white stable Ca-rich ceramic body*



Obr. 15 Restaurované předměty různých typů pórovitých střepových hmot: a) nestabilní b) stabilní barevná c) stabilní vápenatá / Restored objects of various types of porous ceramic body: a) unstable b) stable coloured c) stable calcareous

Hodnoty pevností pro všechny pojené systémy byly také vyhodnoceny Weibullovou statistikou. Pro názorné zjednodušení je zde uveden (Obr. 14) společný diagram zobrazující rozdělení hodnot pevnosti 7denních spojů vzorků Ca1000 (stabilní středně pálená vápenatá keramika). Je patrné, že nejnižší míru spolehlivosti pro tento typ střepů vykazovaly vzorky s tavným lepidlem a Lascaux 498HV, také u ostatních systémů barevné pórovité keramiky S500 a S900 vykazovala tato dvě lepidla nejnižší míru spolehlivosti.

Aplikace vybraných pojiv pro tři typy střepových hmot odpovídající modelovým vzorkům byla následně provedena na keramických archeologických nálezech:

- adhezivo K498 bylo aplikováno na nestabilní keramický nález (lokalita Tismice, mladší doba kamenná, cca 6000–4000 př. n. l.),
- adhezivo Lascaux 498HV bylo aplikováno na stabilní barevnou střepovou hmotu (Berounské zboží cca 1550–1630, Salmovský palác, č.186/IV),
- adhezivo Paraloid B72 (30% roztok v acetonu) bylo aplikováno na stabilní fajáns (Bayreuth 18. st., PHY č. i. 587).

ZÁVĚR

Byl navržen postup hodnocení pevnosti spojů systému pórovitá keramika – pojivo – pórovitá keramika, který se sestává z dvou částí: specifické přípravy modelových vzorků (s přesně definovanými parametry střepové hmoty a mineralogickým složením) a měření pevností se sledováním charakteru lomu spoje.

Prvním krokem byl výběr typu keramického střepu, který simuloval restaurovaný materiál. Volbou surovin a následným zpracováním byly připraveny tři typy pórovitých střepových hmot: S500 – nestabilní barevná s teplotou výpalu 500 °C, S900 – pórovitá stabilní s teplotou výpalu 900 °C a Ca1000 – stabilní vápenatá s teplotou výpalu 1 000 °C. Simulace poškození keramických střepů byla provedena tříbodým ohybem vzorků připravených ve tvaru trámečků (rozměry vzorků barevných byly 10 × 2 × 1 cm, vápenatých 10 × 2 × 0,5 cm). Vzájemnou kombinací tří střepových hmot a 11 adheziv (zástupci disperzí PVAC, PVB, akrylátů, epoxidů a tavných lepidel) byly vytvořeny modelové systémy, které byly namáhány tahem za ohybu ve čtyřbodém uspořádání. Zhodnocení výsledků měření pevnosti a charakteru lomů prokázalo vhodnost určitých pojiv pro různé typy střepů. Ve většině případů byly spoje nestabilní střepové hmoty typu S500 příliš pevné a při zátěži docházelo k lomu v keramické části. Pokud jsou však tyto střepy před lepením konsolidovány, je spektrum vhodných pojiv širší. Obecně jsou u pórovitých stabilních materiálů s nižší pevností typu S900 vhodnější systémy s elastickým chováním spojů, kdy při mechanickém zatížení nedojde k destrukci celého předmětu. Tato pojiva však vytvářejí spoje méně pevné a problematická bývá u některých z nich i jejich aplikovatelnost. Proto bývají volena pojiva dosahující pevnosti spoje blízké mechanické pevnosti střepových hmot. V případě pevnějších výrazně pórovitých hmot typu Ca1000 je pak škála vhodných pojiv z hlediska pevností spojů (zahrneme-li i křehký lom) opět širší. Cílem předložené práce nebylo studovat dlouhodobý vliv pojiv na střep, ale prokázat, že navržená metoda je vhodná pro vzájemné porovnání pevnosti spojů a umožňuje volbu pojiva pro příslušný keramický střep. Vybraná pojiva (K498, Lascaux 498HV, Paraloid B72) byla následně aplikována v restaurátorské praxi při pojení archeologických keramických nálezů s různým typem střepových hmot.

PODĚKOVÁNÍ

Práce proběhla v rámci řešení projektu NAKI II DG18P02OVV028 „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců – Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“.

LITERATURA

- ACTON, L. – SMITH, N. *Practical Ceramic Conservation*, The Crowood Press Ltd, 2003. ISBN 1-86126-483-6.
- ALDERSON, S. – DOWN, J. L. – MAINES, CH. A. – WILLIAMS, R. S. – YOUNG, G. S. Potential substitutes for discontinued poly(vinyl acetate) resins used in conservation. *Journal of American Institute for Conservation*, 2016, vol. 3, no. 58, s. 158–179.
- BERAN, R. *Základ teorie lepení* [online]. Poradenské centrum společnosti LEAR, a. s, 2013. [cit. 14. 4. 2020]. Dostupný z www: <http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/lepeni/Teorie_lepeni%20_%20LEAR.pdf>.
- BRIŠ, P. – KUBĚNA, J. – ŠTRKAŇ, J. *Lepení v praxi*. 1. vyd. Praha: Grada, 2017. ISBN 978-80-271-0247-1.
- BUYS, S. – OAKLEY, V. *Conservation and Restoration of Ceramics*. Surrey: St. Edmundsbury Press Lt, 1993. ISBN 0-7506-3219-4.
- CLAUSSEN, N. *"The Art of Ceramic" The Blend of Art and Science in Technology*, TECHNA Srl, 2001. ISBN 88-86538-31-6.
- ČSN EN 827. *Lepidla – Stanovení obsahu sušiny za smluvních podmínek a do konstantní hmotnosti*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 8 s.
- ČSN EN 1245. *Lepidla – Stanovení pH*. Praha: Český normalizační institut, 2011. 12 s.
- ČSN EN ISO 10545-3 (725110). *Keramické obkladové prvky – Část 3: Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a objemové hmotnosti*. Praha: Český normalizační institut, 2018. 16 s.
- ČSN EN 843–5: *Speciální technická keramika – Mechanické vlastnosti monolitické keramiky při pokojové teplotě – Část 5: Statistická analýza*. Praha: Český normalizační institut, 2007. 40 s.
- DOWN, J. L. – MACDONALD, M. A. – TÉTREAULT, J. – WILLIAMS, S. R. Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute – an evaluation of selected poly(vinylacetate) and acrylic adhesives. *Studies in Conservation*, 1996, vol. 41, no. 1, s. 19–44.

- DOWN, J. L. *Adhesive Compendium for Conservation.* Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2015. ISBN 978-0-660-20319-5
- HEIDINGSFELD, V. *Lepení a lepidla*. Sborník přednášek z odborného semináře STOP 12. 2010. s. 6–13.
- HEIDINGSFELD, V. *Disperzní lepidla a lepivé tmely*. Sborník přednášek z odborného semináře STOP 12. 2010. s. 15–17.
- HORIE, V. *Materials for Conservation – Organic consolidants, adhesives and coatings*. 2. vyd. Oxford: Routledge, 2010. ISBN 978-0-75-066905-4.
- JAIRAJA, R. – NAIK, G. Single and dual adhesive bond strength analysis of single lap joint between dissimilar adherends, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, vol. 92, s. 142-153.
- KLOUDA, P. *Fyzikální chemie*. 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- KLOUŽKOVÁ, A. – ZEMENOVÁ, P. – KOHOUTKOVÁ, M. – MAZAČ, Z. Ageing of fired-clay ceramics: Comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age. *Applied Clay Science*, 2016, vol 119, no. 2, s. 358–364.
- KOOB, S. Tips and tricks with epoxy and other casting and molding materials. AIC Objects Specialty Group Postprints. 2003, vol. 10, s. 158–172.
- KOTLÍK, P. *Nenasycené polyestery a epoxidové pryskyřice*. Sborník přednášek z odborného semináře STOP 12. 2010. s. 41–46.
- KOTLÍK, P. Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays. *Journal of Cultural Heritage*, 2014, vol. 15, no. 1, s. 44–48.
- KUBIČKA, R. – ZELINGER, J. *Výkladový slovník malířství, grafika, restaurátorství*. Praha: Grada, 2004. ISBN: 80-247-9046-7.
- MALÁ, I. *Vybrané kapitoly z teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky*. 2. vyd. Praha: Oeconomica, 2011, 167 s. ISBN 978-80-245-1829-9.
- MAY, E. – JONES, M. *Conservation Science Heritage Materials.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2006.
- MENČÍK, J. *Úvod do experimentální analýzy.* 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2017, 140 s. ISBN 978-80-7560-066-0.
- MLEZIVA, J. – ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 978-80-85920-72-7.
- MOUTINHO, S. – COSTO, C. – CERQUEIRA, Â. – ROCHA, R. – VELOSA, A. Geopolymers and polymers in the conservation of tile facades, *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 197, s. 175-184.
- PEREIRA, M. A. S. – PUGLIESI, R. Penetration of the consolidant Paraloid ® B-72 in Macuxi indigenous ceramic vessels investigated by neutron tomography, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*, 2018, vol. A 889, s. 118–121.
- RAEDEL, M. – FELDMANN, I. – BUECKER, M. – KOEMMLING, A. – SCHMIDT, S. Testing bulked adhesives for the Restoration of Stained-Glass Windows. *Glass and Ceramic Conservation* 2016, 2016, s. 155–163.
- SVOBODOVÁ, L. *Restaurování archeologických keramických nádob z polykulturního pohřebního areálu Vliněves 1999–2007*. Konference konzervátorů-restaurátorů. Uherské Hradiště, 2010.
- ŠŇUPÁREK, J. – FORMÁNEK, L. *Vodné disperze syntetických polymerů*. Praha: Nakladatelství technické literatury, n. p., 1979.
- TENNENT, N. H. *The Conservation of Glass and Ceramic*, Maney – Heritage, 1999. ISBN 1-873936-18-4.
- WARREN, J. *Conservation Of Earth Structures*, Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 075064191-6.
- WARREN, J. *Conservation Of Brick*, Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 075063091-4.
- YOUNG, CH. – ACKROYD, P. – HIBBERD, R. – GRIT, S. The mechanical behaviour of adhesives and gap fillers for re-joining panel paintings. National Gallery technical bulletin, 2002, vol. 23, s. 83–96. ISSN 0140-7430.
- ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha: Academia Praha, 1987.

ONLINE ZDROJE

- [Online 1] Slovníček pojmů. Lepidla online.cz. [cit. 2. 4. 2020]. Dostupný z www: <https://www.lepidla-online.cz/slovnicek-pojmu>.
- [Online 2] Technický list Dispercoll D3. Dostupný z https://www.druchema.cz/z145-dispercoll-d3-s-aplikatorem.
- [Online 3] Technický list Duvilax. Dostupný z https://www.denbraven.cz/download/duvilax-bd-20-technicky-list/?wpdmdl=18771&refresh=5cd5624d010b31557488205.
- [Online 4] Technický list Pattex WOOD. Dostupný z http://www.pattex.cz/content/uac/pattex-responsive/czech-republic/www/cs/products/wood/wood-waterproof/_jcr_content/par/product-details/step_by_step/par/download_fc3e/file.res/tl-pattex-wood-super-3.pdf
- [Online 5] Technický list Paraloid B72. Dostupný z http://www.krustashop.cz/fotky27369/fotov/_ps_1598Technicky-list---Paraloid-B72.pdf.
- [Online 6] Technický list Lascaux 498HV. Dostupný z https://shop.kremerpigments.com/media/pdf/81002e.pdf
- [Online 7] Technický list tavné lepidlo Lascaux 303HV. Dostupný z https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/mediums-binders-glues/81000-lascaux-acrylic-glue-303-hv.html
- [Online 8] Technický list Araldite 2020. Dostupný z https://polyestershoppen.nl/download/araldite-2020-epoxylijm/araldite-2020-datasheet-183.pdf
- [Online 9] Technický list tavné lepidlo EVA. Dostupný z https://sklep.semicon.com.pl/shop2/klej-a22075-300-eva-termotopliwy-w-sztyfcie-%C3%B812mm-dlugosc-20cm-przezroczysty-o-krotkim-czasie-wiazania,p3317,c1005?lang_id=3
- [Online 10] Technický list tavné lepidlo K498. Dostupný z https://shop.kremerpigments.com/us/shop/mediums-binders-glues/76000-dispersion-k-498.html
- [Online 11] Technický list tavné lepidlo Cleotoo. Dostupný z http://www.colles-cleopatre.com/en/212-cleotoo-500-gr.html