FORUM / 2022 / ROČ. XII / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2022 / Vol. XII / No. 2
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, 2022
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

HODNOCENÍ PEVNOSTI SPOJE SLINUTÁ KERAMIKA-ADHEZIVUM PRO APLIKACE V RESTAURÁTORSKÉ PRAXI

Pavla Dvořáková[1] • Alexandra Kloužková[1] • Mária Kolářová[1] Jiří Kubásek[1] • Ljuba Svobodová[2]

1 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
2 Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i.

Ing. Pavla Dvořáková je absolventkou studijních programů Anorganické nekovové materiály a Konzervování-restaurování objektů kulturního dědictví na VŠCHT Praha se specializací na keramiku. V rámci doktorského studia se zaměřuje na příčiny poškození v keramických materiálech. (pavla.dvorakova@vscht.cz)

Pro lepení poškozené slinuté keramiky, tj. kameniny a porcelánu, je na současném trhu k dispozici mnoho adheziv. K restaurátorskému zásahu lze zvolit jen ty, u kterých lze zajistit vhodnou pevnost a reverzibilitu vytvořeného spoje. Cílem příspěvku bylo navázat na práce zabývající se vytvořením postupu hodnocení pevnosti spoje v systému pórovitá keramika-pojivo-pórovitá keramika, tak aby bylo možné jednotlivá adheziva objektivně porovnat z hlediska jejich pojivových schopností i pro slinuté materiály. Byli vybráni čtyři zástupci různých typů adheziv a charakterizovány jejich základní parametry. Modelové vzorky tvořily hmoty typu kameninové dlažby a tvrdého porcelánu. Lomy porcelánových a kameninových vzorků byly vyvolány zatížením tříbodým ohybem. Vzájemnou kombinací střepových hmot a pojiv byly zhotoveny systémy simulující lepení v průběhu restaurátorského zásahu. Měření pevnosti ve čtyřbodém uspořádání reprezentovalo zatížení předmětu při manipulaci, transportu a popřípadě uložení. Zvolená příprava modelových vzorků různých systémů a následné měření po 7 a 120 dnech umožnila porovnat pevnosti čerstvých a starších spojů a charakter lomových ploch. Pro každý systém byla vyhodnocena nejvhodnější adheziva a příliš vysoká pevnost spojů vedoucí k lomu v porcelánu byla eliminována použitím separační vrstvy.
Klíčová slova: keramika, pevnost, adhezivo, restaurování

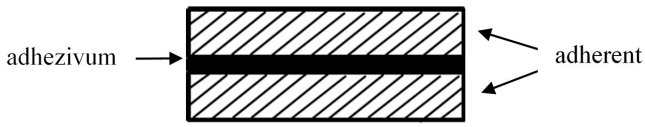
EVALUATION OF BOND STRENGTH BETWEEN SINTERED CERAMICS AND ADHESIVE FOR APPLICATIONS IN RESTORATION PRACTICE
Many adhesives for bonding of damaged sintered ceramics, i.e. stoneware and porcelain, are available on the market today. However, only those adhesives that can ensure appropriate strength and reversibility of the bond formed can be selected for restoration intervention. The aim of this paper was to objectively compare individual adhesives in terms of their bonding abilities for sintered materials based on the procedure for evaluating the bond strength for the porous ceramic-adhesive-porous ceramic system which had been developed in preceding works. Four representatives of different types of adhesives were selected and their basic parameters were characterised. The model samples consisted of materials such as stoneware tiles and hard porcelain. Fractures of the porcelain and stoneware samples were induced by a three-point bending test. Mutual combination of ceramic body materials and adhesives was used to create systems simulating bonding during the restoration intervention. The strength measurements in the four-point bending configuration simulated the strain on the object during handling, transport, and possible storage. The selected preparation of model samples of different systems and the subsequent measurements after 7 and 120 days made it possible to compare the strength of new and aged bonds and the character of fracture surfaces. The most suitable adhesives were evaluated for each system. Excessive flexural bond strength which can lead to fracture in porcelain was eliminated by the use of separation layers.
Key words: ceramics, strenght, adhesive, restoration

Při restaurátorském zásahu na stabilních slinutých keramických artefaktech je hlavním úkonem lepení. V současné době výrobci nabízejí řadu adheziv, která jsou vhodná pro keramiku s minimální pórovitostí, typu kameniny a porcelánu. Jejich volba pro použití v restaurátorské praxi je spojená především s požadovanou pevností vytvořeného spoje a jeho reverzibilitou. V případě stabilních střepových hmot je limitujícím parametrem volby adheziva (kromě uvedené reverzibility) pórovitost střepu a s tím související hmotnostní nasákavost, protože u slinuté keramiky působí odlišné mechanismy pojení oproti pórovitému systému [Down, 2015]. Předchozí publikace byla zaměřená na volbu adheziv pro nestabilní a stabilní pórovité materiály bez nebo s vápenatou složkou [Dvořáková a kol., 2021]. I v případě stabilní slinuté keramiky musí být zvoleno takové adhezivum, které vytvoří spoj dosahující vhodné pevnosti. Mohou nastat dva krajní případy, spoj bude příliš pevný nebo naopak nebude dosahovat potřebné mechanické stability. Pokud je spoj příliš pevný, může dojít při zatížení k nežádoucímu lomu přímo ve střepové hmotě restaurovaného předmětu například tenkostěnného porcelánu. Problematika dostatečné pevnosti spojů je typická u velkých exponátů (resp. udržení velké hmoty exponátu) například u velkých těžkých kameninových zásobnic.

TEORIE LEPENÍ, TYPY A CHARAKTERIZACE LOMŮ SYSTÉMU KERAMIKA-ADHEZIVUM

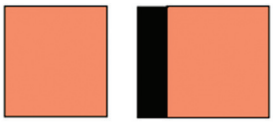
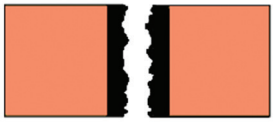
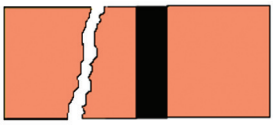
Teorie lepení byla popsána v první části o hodnocení pevnosti systémů pórovitá keramika-adhezivum pro aplikace v restaurátorské praxi [Dvořáková a kol., 2021]. Zde je stručně shrnuta základní terminologie (obr. 1):

- v průběhu lepení dochází k působení sil mezi lepeným materiálem (adherentem) a adhezivem,
- adheze – působení mechanické, fyzikální a chemické síly, mezi adherentem a adhezivem,
- koheze – soudržnost hmoty adheziva neboli vnitřní pevnost adheziva [Down, 2015; Heidingsfeld, 2010a; Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; Online 1; Beran, 2013].



Obr. 1 Schéma spoje adhezivum-adherent / Adhesive-adherent bond scheme

Tab. 1 Čtyři základní varianty lomů systému adherent-adhezivum-adherent / Four basic variants of bond failures of the adherent-adhesive-adherent system

Typ lomu	Schéma lomu	Popis lomu
a1) Čistý lom nepravý spoj		K destrukci lepeného spoje dochází v místě styku adherentu s adhezivem, z restaurátorského pohledu se jedná o žádoucí typ lomu – nevede k další destrukci předmětu.
a2) Čistý kohezní lom v adhezivu		U tohoto typu lomu jsou adhezní síly vyšší než kohezní síly adheziva, z restaurátorského hlediska je lom 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), dochází k lomu mimo oblast lepeného spoje a k destrukci lepeného předmětu.

Zásadní vliv na pevnost lepeného spoje mají: přilnavost adheziva k lepenému povrchu (adheze), vnitřní pevnost adheziva (koheze), smáčivost lepeného povrchu kapalným adhezivem, chemické složení obou složek, struktura a čistota lepeného povrchu, teplota a vlhkost prostředí i lepeného materiálu, použitý tlak a doba zatížení lepeného spoje, geometrie uspořádání spoje a pevnost (soudržnost) lepeného materiálu [Beran, 2013; Klouda, 2002; Zelinger – Heidingsfeld – Kotlík – Šimůnková, 1987; May – Jones, 2006].

Při měření pevnosti lepeného spoje je nutná správná volba geometrického uspořádání spoje, aby co nejefektivněji odolával mechanickému zatížení. Neméně důležitý je směr zatěžování spoje. Obecně jsou lepené spoje více odolné vůči namáhání v tlaku a tahu než zatížení ve smyku. Pro keramiku se používá při hodnocení mechanických vlastností především měření pevnosti v ohybu (příprava vzorků pro měření v tahu je poměrně náročná). Porušení lepeného spoje lze rozdělit do čtyř základních variant. Podle místa porušení se jedná o čistý lom na rozhraní adhezivum-střep (resp. adhezivum-adherent), čistý kohezní lom v adhezivu, čistý kohezní lom v adherentu a smíšený lom (tab. 1). Z restaurátorského hlediska jsou v případě porušení spoje preferovány první dva typy lomu [Down, 2015; Dvořáková a kol., 2021].

Při zatěžování může dojít ke změně typologie lomu, příčinou bývá nehomogenita jedné nebo druhé složky, tzn. střepové hmoty nebo adheziva, popř. špatná aplikace vedoucí k chybějícím místům ve spoji a k nedokonalému přilnutí apod. U smíšeného lomu se někdy uvádí podíl lomu (procenta plochy) v kohezní vrstvě lepeného spoje z celkové lomové plochy.

Adheziva používaná k restaurování slinuté keramiky

Obecně jsou u adheziv pro použití v restaurátorské praxi sledovány především tyto vlastnosti:

- reverzibilita,
- stabilita (chemická i fyzikální),
- požadovaná pevnost a adheze k podkladu,
- estetický vzhled,
- bezbarevnost/barevnost,
- stabilita optických vlastností,
- musí být šetrné vůči restaurovanému materiálu,
- odolnost proti stárnutí (za definovaných podmínek působení tepla a světla).

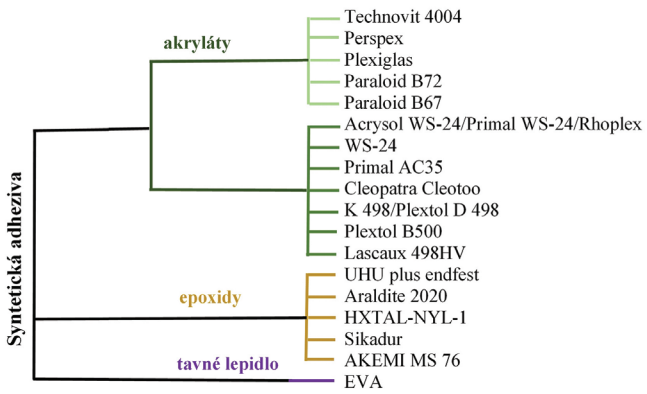
Adheziva lze rozdělovat podle různých kritérií: původu (přírodní, syntetické), chemické struktury (funkční skupiny) nebo mechanismu vytvrzování. Ve starší české literatuře se uvádí členění podle mechanismu vytvrzování na adheziva tuhnoucí odpařením kapalné fáze (popř. vsáknutím kapalné fáze do materiálu), zchladnutím (tavná adheziva) nebo chemickou reakcí (pryskyřice) [Dvořáková a kol., 2021].

V současné době, se jednotlivá adheziva rozdělují především podle chemického složení (obr. 2), mezi vhodná pro slinutou keramiku lze zařadit:

Akrylátová adheziva obsahují jako hlavní kopolymerační složku estery kyseliny akrylové (zvyšuje adhezi k řadě materiálů) a metakrylové, volba monomeru určuje pružnost a pevnost výsledného kopolymeru. U disperzních systémů se používají emulgátory, které mají velmi nízké povrchové napětí, a proto výsledná adheziva velmi dobře smáčí povrch předmětů. Mezi nejčastěji používaná komerčně dostupná adheziva disperzního typu patří Lascaux 498HV, K498, Cleotoo, Plextol a Primal. V případě roztokových lepidel je to Paraloid B72 v acetonu, popřípadě toluenu nebo xylenu, a dále Paraloid B67 a další například Technovit 4004 [Down, 2015; Heidingsfeld, 2010b; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Acton – Smith, 2003; Tennent, 1999; Pereira – Pugliesi, 2018; Moutinho, 2018].

Epoxidová adheziva tuhnou v důsledku chemické reakce. Pro lepení se často užívají z této skupiny adheziva, která obsahují ve svém řetězci epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Příprava epoxidového adheziva spočívá ve smíchání epoxidové pryskyřice s tvrdidlem. Vytvrzení epoxidových pryskyřic probíhá ve stechiometrickém poměru, proto je nutné tvrdidlo dávkovat v přesně stanovém množství, jinak se vlastnosti spoje výrazně zhoršují. V extrémním případě k jeho vytvrzení vůbec nedojde [Kotlík, 2010]. Dobu vytvrzení lze zkrátit zvýšením teploty, nikoliv přidáním většího množství tvrdidla [Horie, 2010].

Vytvořené spoje jsou tvrdé a mají vysokou mechanickou pevnost, která je často vyšší než pevnost keramického střepu. Při lepení pomocí epoxidových adheziv dochází u některých kombinací slinutý materiál-adhezivum k vytvoření téměř nereverzibilního spoje (resp. problematicky odstranitelného, na což upozorňuje i jistý výrobce). Proto jsou tato adheziva používána především při lepení velkých keramických nádob nebo na spoje, u kterých se nepředpokládá budoucí rekonzervace (například pro mechanicky poškozený tlustostěnný porcelán a kameninu bez chybějících střepů, tzn. bez nutnosti zapracování doplňků a dohledávání chybějících střepů) popř. exteriérové umístění slinuté keramiky. Po vytvrzení epoxidová pryskyřice není rozpustná, ale lze ji nabotnat v některých rozpouštědlech a pak následně mechanicky odstranit. Tato adheziva dosahují velmi pevných spojů a mají dobrou odolnost vůči vlhkosti, rozpouštědlům, ředěným kyselinám a teplotám od –20 °C do +80 °C. Některá však vykazují nižší odolnost vůči světlu [Klouda, 2002; Mleziva – Šňupárek, 2000]. Míru žloutnutí epoxidových adheziv lze ovlivnit přísadami či samotnou strukturou epoxidu. Pro restaurátorskou praxi byl speciálně vyvinut velice stálý a odolný epoxid HXTAL NYL-1 [Gómez-Sánchez – Agnini – Bridarolli – Rolland – Kunz – Röhrs – Harrivelle – Casanova – Simon – Calparsoro-Forcada, 2021].



Obr. 2 Histogram adheziv používaných k lepení slinuté keramiky [Dvořáková a kol., 2021; Acton – Smith, 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 sintered ceramics [Dvořáková et al., 2021; Acton – Smith, 2003; Down, 2015; Horie, 2010; Buys – Oakley, 1993; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Svobodová, 2010; Šňupárek – Formánek, 1979; Heidingsfeld, 2010a]

Dalšími epoxidovými adhezivy používanými v restaurátorské praxi jsou Araldite 2020, Sikadur, AKEMI MS 76, UHU plus endfest [Down, 2015; Buys – Oakley, 1993; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Svobodová, 2010; Acton – Smith, 2003; Tennent, 1999; Koob, 2003].
K lepení dočasných rychle tuhnoucích spojů, které se následovně odstraní (podpůrné lepení například u velkých předmětů), lze také použít tavná adheziva. Nanášejí se na lepený spoj ve formě taveniny a většina komerčních adheziv obsahuje polyamidy, kopolymery ethylen-vinylacetátu nebo termoplastické polyestery s přídavkem dalších aditiv. Těmi jsou například plniva, změkčovadla a stabilizátory, kterými se upravují především aplikační vlastnosti [Heidingsfeld, 2010a; Briš – Kuběna – Štrkaň, 2017; Kubička – Zelinger, 2004; Svobodová, 2010].
V první fázi vývoje metodiky pro hodnocení pevností spojů lepené keramiky byly použity systémy s pórovitým střepem [Dvořáková a kol., 2021]. Na modelových vzorcích pórovitých střepů (stabilních, nestabilních, s/bez Ca složky) byl reálný lom simulován zatížením pomocí tříbodového ohybu a po lomu bylo provedeno lepení testovanými adhezivy. Následné zatížení simulující mechanické poškození bylo provedeno čtyřbodovým ohybem a vytvořené lomy byly posouzeny jak z hlediska dosažených pevností, tak typologie. Následně byla adheziva navržená pro konkrétní typ střepové hmoty úspěšně aplikována v restaurátorské praxi. Cílem předložené práce bylo provést hodnocení obdobným způsobem v systémech slinutý střep-adhezivum-slinutý střep a následně zhodnotit stabilitu vytvořených spojů z hlediska mechanických vlastností a typologii simulovaných lomů z pohledu restaurátorské etiky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Volba adheziv

Na základě publikovaných údajů [Down, 2015; Horie, 2010; Down – MacDonald – Tétreault – Williams, 1996; Gómez-Sánchez – Agnini – Bridarolli – Rolland – Kunz – Röhrs – Harrivelle – Casanova – Simon – Calparsoro-Forcada, 2021; Svobodová, 2011] a konzultace s odborníky z restaurátorské praxe, v rámci workshopu zaměřeného na tuto problematiku, byla ze škály komerčních produktů vybrána dvě akrylátová (Paraloid B72, Cleotoo) a dvě epoxidová adheziva (HXTAL NYL-1, Araldite 2020). Parametry jednotlivých adheziv deklarované výrobci v technických listech jsou stručně shrnuty v následující tabulce (tab. 2). 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).

Viskozita

Viskozita disperzního lepidla Cleotoo a Paraloidu B72 (10 a 30 hm. % v acetonu) byla měřena pomocí vibračního viskozimetru Vibro Viscometr SV-10 (AND Company, Japonsko). Měření je založeno na sledování šíření nízkofrekvenčního vlnění s poměrně vysokou amplitudou v kapalině.

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 HI 5222 (Hanna Instruments Czech, s. r. o.).

Příprava modelových vzorků

Na základě hodnocení střepových hmot archeologických nálezů byly použity dva typy modelových střepových hmot – kameninové dlažby a tvrdého porcelánu. Rozměry vzorků byly pro kameninu 1 cm x 0,6 cm x 10 cm a pro porcelán 0,6 cm x 0,3 cm x 9 cm. Vzorky byly nařezány na pile CutLam 1.1 s vodním chlazením, po nařezání byly vzorky omyty v destilované vodě a vysušeny (105 °C, 24 h). U připravených modelových vzorků slinutých střepových hmot a různě kombinovaných systémů střepová hmota-adhezivum byly hodnoceny různé parametry a vlastnosti pomocí níže uvedených metod:

Rentgenová fluorescenční analýza

Chemická složení archeologických i modelových vzorků v práškové formě byla stanovena pomocí plně automatického sekvenčního XRF spektrometru Performix (Thermo ARL, Švýcarsko) s Rh lampou, 4,2kW generátorem, čtyřmi kolimátory, šesti krystaly (AXBeB, AX03, PET, Ge 111, LiF 200, LiF 220) a dvěma detektory (proporcionální a scintilační). Získané údaje byly vyhodnoceny pomocí softwaru UNIQUANT integrovaného do softwaru Oxsas.

Tab. 2 Základní parametry vybraných adheziv [Online 2–5] / Basic parameters of selected adhesives [Online 2–5]

Složení	Paraloid B72	Cleotoo	Araldite 2020	HXTAL NYL-1
	akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru ethylmethakrylát – methyl akrylát	polymer akrylátová emulze	dvousložková epoxidová pryskyřice	dvousložková epoxidová pryskyřice
Množství tvrdidla [obj. %]	-	-	35	-
Spotřeba [g.m^{-2}]	200–1500	-	-	-
MFT * [°C]	-	15	10	10
Hustota [g.cm^{-3}]	-	-	1,1	-
Viskozita [dPas]	-	-	150	180–250
pH	-	-	-	12,3
Otevřená doba [min]	-	-	2–5	-
Doba vytvrzení [hod]	-	2	16–25	-
Zatížení (tlak) [kPa]	-	-	20–200	-
Šířka spoje [mm]	-	-	0,05–0,1	-
Tg [°C]	40	-	39,5	-

*MFT – minimální filmotvorná teplota

Rentgenová difrakční analýza (XRD)
Mineralogické složení archeologických i modelových vzorků bylo identifikováno pomocí práškového difraktometru X'Pert[3] Powder (PANalytical, Nizozemí) s Cu rentgenovou lampou a 1D detektorem PIXCEL s variabilní divergenční 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).

Stanovení základních parametrů keramických střepových hmot
Parametry střepových hmot (objemová hmotnost OH, hmotnostní nasákavost E, zdánlivá pórovitost P_{ap}, zdánlivá hustota d_{ap}) byly stanoveny podle evropské normy EN ISO 10545-3. Postup spočívá ve zvážení vzorků pomocí hydrostatických vah v různém stavu: vysušeném, mokrém po 2 hodinách varu a 24 hodinách ponoru – nejprve pod vodou a pak po lehkém otření vzorku i na vzduchu.

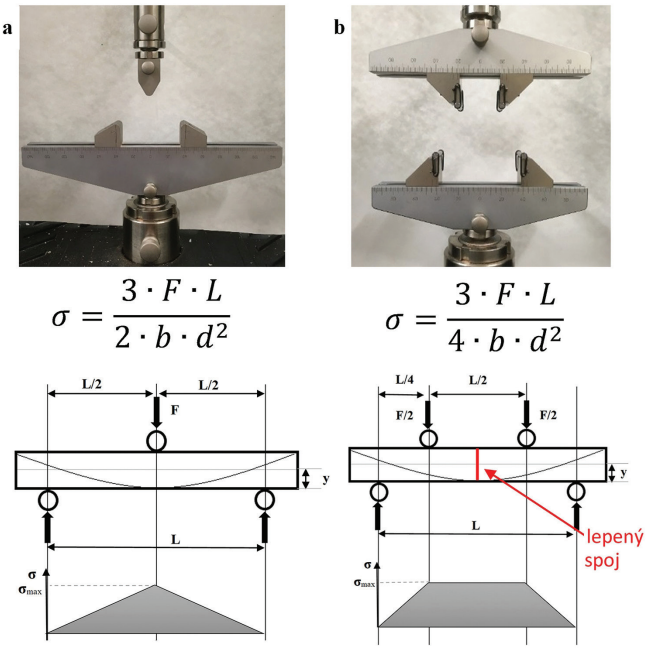
Měření pevnosti samotné keramiky (σ)
Měření pevnosti samotné keramiky bylo provedeno v tříbodovém uspořádání (obr. 3a), dle normy pro keramické materiály na univerzálním zkušebním stroji MTS Model E43.504.

Optická mikroskopie (OM)
Povrch keramických materiálů a modelové lomy byly hodnoceny světelnou mikroskopií. K pozorování byl použit stereomikroskop Olympus SZX9 s fotoaparátem Canon EOS 1100D a ke zpracování snímků vyhodnocovací program QuickPhoto INDUSTRIAL 3.0.

Měření pevnosti lepeného spoje slinutá keramika-adhezivum
Vzorky systémů keramika-adhezivum-keramika byly zhotoveny „restaurováním" zlomených trámečků po zatížení tříbodovým ohybem. Modelové vzorky s vyvolanými lomy byly slepeny vybranými adhezivy (viz obr. 3a). K hodnocení pevnosti lepeného spoje v ohybu byla použita metoda čtyřbodého ohybu (obr. 3b), protože nejlépe simuluje tahové pnutí, ke kterému dochází ve střepové hmotě historické keramiky při manipulaci, transportu i uložení v depozitářích. Prvním krokem byla optimalizace rychlosti zatěžování, která spočívala v aplikaci čtyř rychlostí zatěžování (0,5; 1; 2 a 5 mm.min^{-1}). Vzorky použité pro tento test byly zhotoveny slepením dvou půlek téhož trámečku (typ kamenina) epoxidovým adhezivem – Araldite 2020 a akrylátovým adhezivem – Paraloid B72. 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.
Následně bylo provedeno měření pevnosti spojů čtyřbodým ohybem na modelových vzorcích se spoji vytvořenými lepením simulovaných reálných lomů vyvolaných tříbodým ohybem.
Při posuzování spolehlivosti se používá Weibullovo rozdělení, které je definováno normou ČSN EN 843-5. Hodnoty získané v experimentu byly seřazeny vzestupně a byla stanovena pravděpodobnost jejich porušení dle vzorce:

$$P_{fi} = \frac{i-0,5}{N}\ , \qquad (1)$$

přičemž *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 ($x = ln\sigma_{fi}$; σ_{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.



Obr. 3 *Schéma zatížení vzorků: vlevo – tříbodý ohyb, vpravo – čtyřbodý ohyb (F je odečtená zatěžující síla při destrukci vzorku [N], L je vzdálenost podpěr [mm], b je šířka tělíska [mm] a d je výška tělíska [mm]) / Sample loading scheme: on the left – three-point bending configuration, on the right – four-point bending configuration (F means the maximum force applied [N], L is the support span length [mm], b is the width of the sample [mm] and d is the thickness of the sample [mm])*

VÝSLEDKY A DISKUZE

Charakterizace archeologických a modelových slinutých střepových hmot
K vytvoření modelových systémů byly použity porcelánové (P) a kameninové (K) vzorky, jejichž chemické (XRF) a mineralogické (XRD) složení bylo obdobné historickým střepovým hmotám (tab. 3a, 3b). Hlavními krystalickými fázemi uvedených vzorků byly křemen a mullit, další mírně převažující částí střepové hmoty byla amorfní složka (tab. 4).

Tab. 3a *Chemické složení modelových hmot – hlavní oxidy v hm. % / Chemical composition of model ceramic bodies – main oxides in wt%*

Hlavní oxidy	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2
Porcelánová konvička na mléko	0,7	0,3	28	66	2,9	1,8	0,15
Kameninové lékárenské nádobky	0,3	0,4	33	59	2,5	0,4	2,39
Model – porcelán	0,8	0,16	27	67	4,0	0,4	0,13
Model – kamenina	5,0	0,9	19	72	1,9	0,6	0,20

Tab. 3b *Chemické složení modelových hmot – vedlejší oxidy v hm. % / Chemical composition of model ceramic bodies – admixtures in wt %*

Vedlejší oxidy	P_2O_5	MnO	Fe_2O_3	SrO	Rb_2O	ZrO_2	BaO	PbO
Porcelánová konvička na mléko	0,10	-	1,57	0,02	0,02	0,06	0,08	0,07
Kameninové lékárenské nádobky	0,01	-	0,37	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04
Model – porcelán	0,08	-	0,60	0,02	0,02	0,02	0,11	0,04
Model – kamenina	0,10	0,01	0,50	-	-	0,03	0,02	-

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

Vzorek	Amorfní fáze	Krystalická fáze
Porcelánová konvička na mléko	cca 60	převažuje mullit, stopy cristobalitu
Kameninové lékárenské nádobky	cca 55	převažuje mullit, křemen, stopy rutilu
Model – porcelán	57	převažuje mullit, křemen
Model – kamenina	55	převažuje křemen, mullit

Charakterizace střepových hmot pomocí základních parametrů prokázala parametry typické pro tuto slinutou historickou keramiku (tab. 5). Zcela zásadní pro volbu modelových střepových hmot byla jejich homogenita, která je u archeologických nálezů velmi problematická. Aby bylo možné změřit mechanické vlastnosti je nutná reprodukovatelná příprava systému keramika-adhezivum-keramika, pokud by střepové hmoty nebyly homogenní, docházelo by k porušení přednostně v nehomogenitách, a ne ve spojích.

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

Vzorek	E [hm. %]	OH [g.cm^{-3}]	Pap [%]	d_{ap} [g.cm^{-3}]
Porcelánová konvička na mléko	0,22 ± 0,05	2,32 ± 0,01	0,49 ± 0,34	2,27 ± 0,01
Kameninové lékárenské nádobky	0,49 ± 0,09	2,40 ± 0,02	1,18 ± 0,20	2,43 ± 0,02
Porcelán	0,04 ± 0,02	2,37 ± 0,02	0,08 ± 0,06	2,38 ± 0,01
Kamenina	0,49 ± 0,12	2,30 ± 0,01	1,12 ± 0,28	2,33 ± 0,01

Charakterizace adheziv

U vybraných adheziv byly stanoveny základní parametry – stanovení obsahu sušiny u kapalných adheziv, viskozita a pH. U roztoků akrylátového adheziva Paraloid B72 naměřená hodnota sušiny udává podíl samotného polymeru v roztoku a jednalo se o kontrolu správného hmotnostního podílu namíchaného adheziva. Pomocí vibračního viskozimetru SV-10 byla změřena dynamická viskozita pouze u akrylátových adheziv. Prvotní orientační stanovení pH adheziv bylo provedeno pomocí indikátorových papírků (univerzální indikátorové papírky pH 0–12, Lach-Ner, s.r.o.). Následně bylo pH adheziv měřeno pomocí pH metru HI 5222.

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 [mPas]	Hodnota pH	
			(pH papírky)	(pH metr)
Paraloid B72 (10 hm. % roztok v acetonu)	11	3273	7–8	*
Paraloid B72 (30 hm. % roztok v acetonu)	27	3697	7–8	*
Cleotoo	51	4300	5–6	7,99
HXTAL NYL-1	97	*	10–11	10,08
Araldite 2020	96	*	10–12	11,78

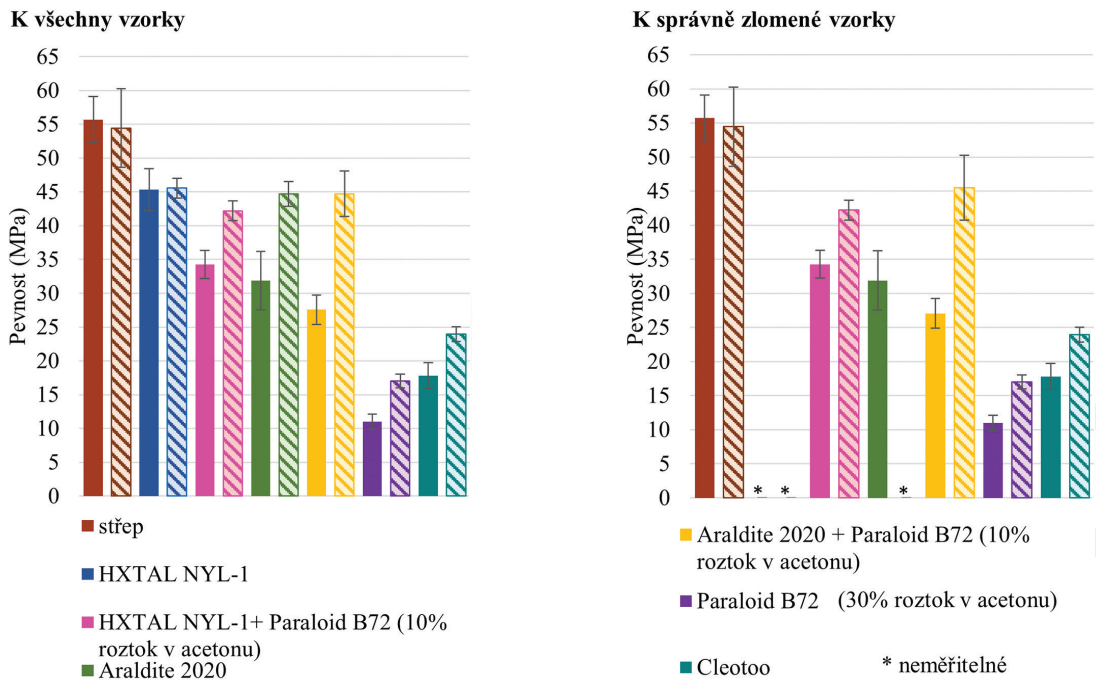
* nebylo možné stanovit

Hodnocení pevnosti lepeného spoje slinutý střep-adhezivum

Nejdříve byla stanovena vhodná rychlost zatěžování na modelových systémech vytvořených lepením vzorků kameniny s rovnými přesně definovanými plochami epoxidovým adhezivem Araldite 2020 a akrylátovým adhezivem Paraloid B72 (30 hm. % v acetonu). Ze čtyř rychlostí zatěžování (0,5; 1; 2; a 5 mm.min^{-1}) byla na základě výsledků (tab. 7) vybrána rychlost 1 mm.min^{-1} (měla vhodné průběhy zatěžování a nízkou odchylku).

Tab. 7 *Naměřené pevnosti lepeného spoje pomocí čtyřbodého ohybu při různých rychlostech zatěžování s rovnou plochou / Measured strengths of the flat surface bond using four-point bending at different loading speed of loading*

Rychlost [mm.min^{-1}]	Araldite 2020 pevnost [MPa]	Paraloid B72 pevnost [MPa]
0,5	41,77 ± 9,90	8,98 ± 1,85
1	44,11 ± 7,43	7,33 ± 1,15
2	37,32 ± 6,86	9,78 ± 2,54
5	31,75 ± 8,22	10,94 ± 3,64

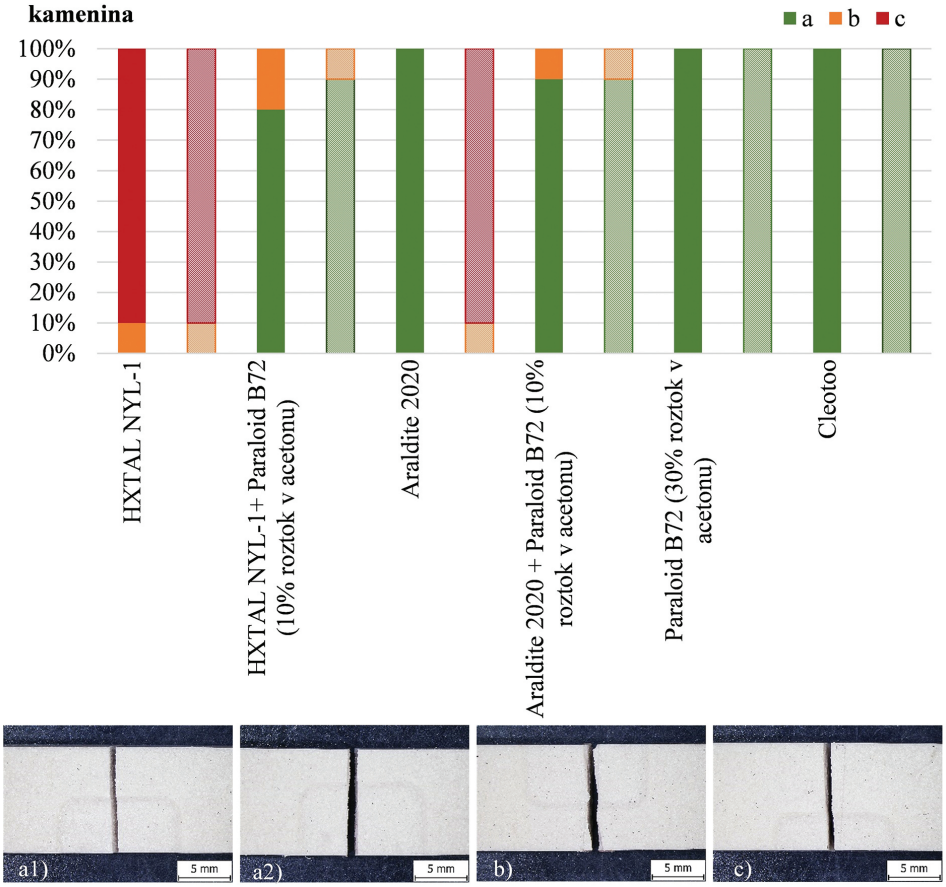


Obr. 4 *Grafy vypočtených pevností systému stabilní střepové hmoty – kamenina se všemi testovanými adhezivy, šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu, vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomem viz typologie lomu / Graphs presenting the strength of the bond of stable ceramic body – stoneware with all tested adhesives, the hatched columns indicate the samples after 120 days of storage in a climate box, on the left – strength values for all samples regardless of the type of fracture, on the right – only samples with a pure fracture were included in the calculation of strength values, see fracture typology*

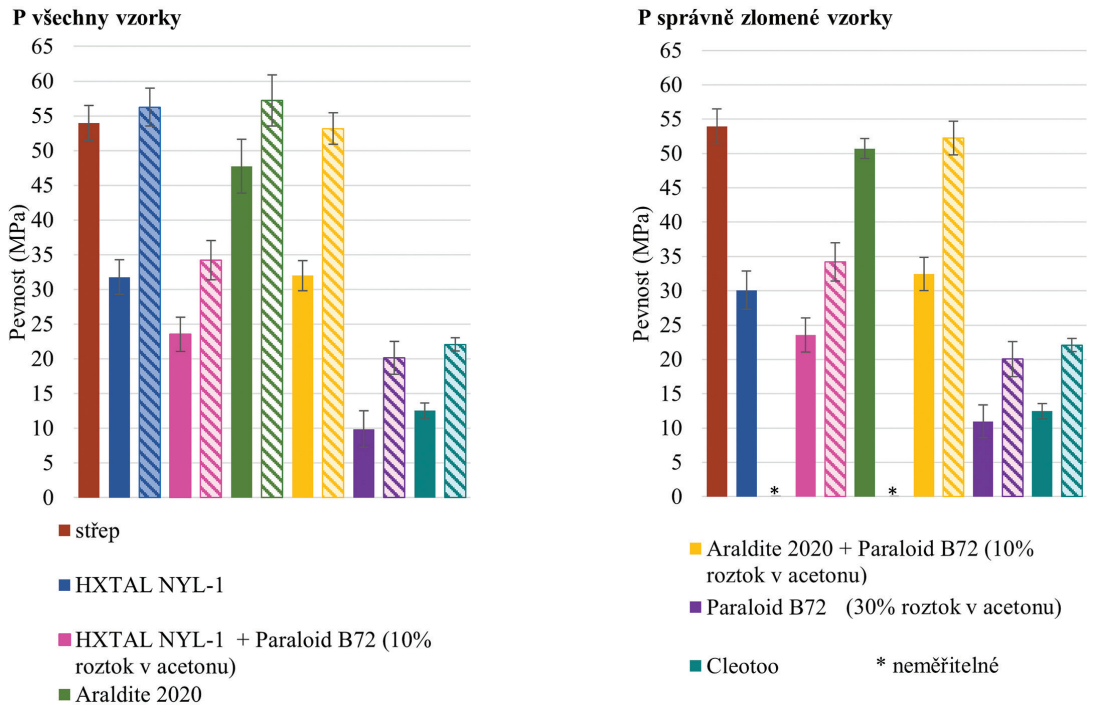
Měření pevností spojů simulujících slepení reálného lomu (vyvolaného tříbodým ohybem vzorku (obr. 3a)) proběhlo zatížením spojů čtyřbodým ohybem (obr. 3b). Všechny systémy s různými kombinacemi keramiky (K, P) a adheziva byly lámány sedm dnů po slepení a druhá sada vzorků po 120denním uložení v klimaboxu (55 ± 3 % RH a 21 ± 2 °C). Všechny vypočtené hodnoty pevností lepených spojů jsou uvedeny ve sloupcových grafech (obr. 4–7), první sada má sloupce plné, druhá (měřená po 120 dnech) šrafované. Následující grafy uvádí typologii jednotlivých lomů dle tab. 1.

Bylo prokázáno, že testovaná adheziva na bázi epoxidových pryskyřic: HXTAL NYL-1 a Araldite 2020 poskytují velmi pevné spoje. Při jejich porušení docházelo ve většině případů k lomu mimo lepené spoje, při použití Araldit převažovalo porušení v adherentu nebo se jednalo o smíšené lomy. V případě adheziva HXTAL NYL-1 docházelo k porušení zcela nevhodným čistě kohezním lomem, tento lom se stal typickým i pro Araldite 2020 po 120denním stárnutí. Snížení „nežádoucí" pevnosti spojů a změny jejich typologie bylo dosaženo separací lomových ploch (separátor byl aplikován mezi střepovou hmotu a epoxidovou pryskyřici). Trendy byly pro obě střepové hmoty obdobné, ale u slinutého porcelánu vzhledem k „tenkostěnným" vzorkům byla příliš vysoká pevnost spojů velmi výrazná. K navýšení pevnosti spojů obou epoxidů po 120 dnech došlo vlivem dodatečného vytvrzení (propojením jednotlivých molekul do prostorové polymerní sítě). Účinek tohoto procesu byl také snížen separací, například lepený spoj vytvořený kombinací Araldit 2020 a Paraloidu B72 vykazoval cca poloviční pevnosti oproti hodnotám samotné střepové hmoty – kameniny (obr. 4) a k lomu docházelo pouze v oblasti lepeného spoje (obr. 5). V případě porcelánu byla separací výrazně snížena pevnost HXTAL NYL-1 spoje (obr. 6) a porušení probíhalo převážně čistým lomem typu 1a (tab. 1, obr. 7). Z tohoto důvodu se tato kombinace jeví jako nejvhodnější způsob lepení slinutého střepu při použití epoxidů.

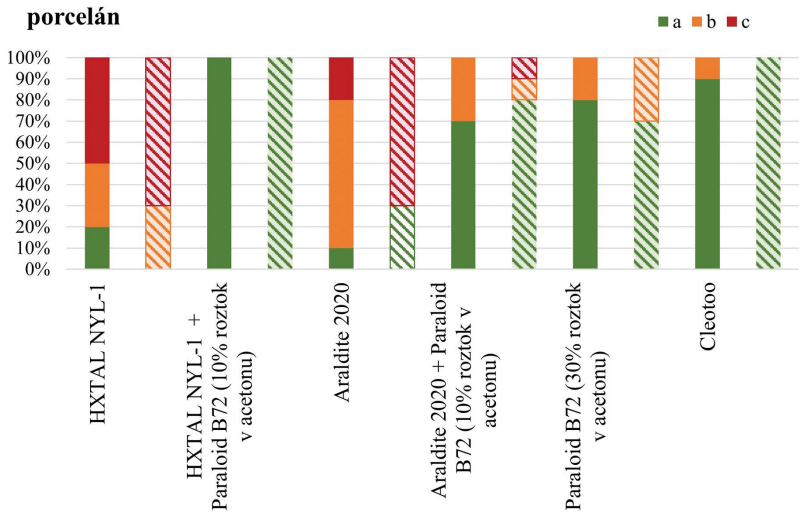
Z hlediska pevnosti a charakteru lomu jsou k lepení slinuté keramiky vhodnými adhezivy také akryláty jak polymer akrylátová emulze Cleotoo, tak akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru ethylmethakrylát – methyl akrylát Paraloid B72. V případě použití adheziva Paraloid B72 (30hm. % roztok v acetonu) byly vytvořeny velmi pružné spoje s cca 20% pevností oproti pevnosti samotné střepové hmoty. Tato pevnost však může být v případě velkých těžkých předmětů nedostatečná (velké vázy, hodinové skříně apod.), rovněž je problematické pro exteriérové umístění zahradní keramiky. Při použití akrylátové disperze Cleotoo byla zaznamenána výrazně lepší zpracovatelnost i pevnost lepeného spoje.



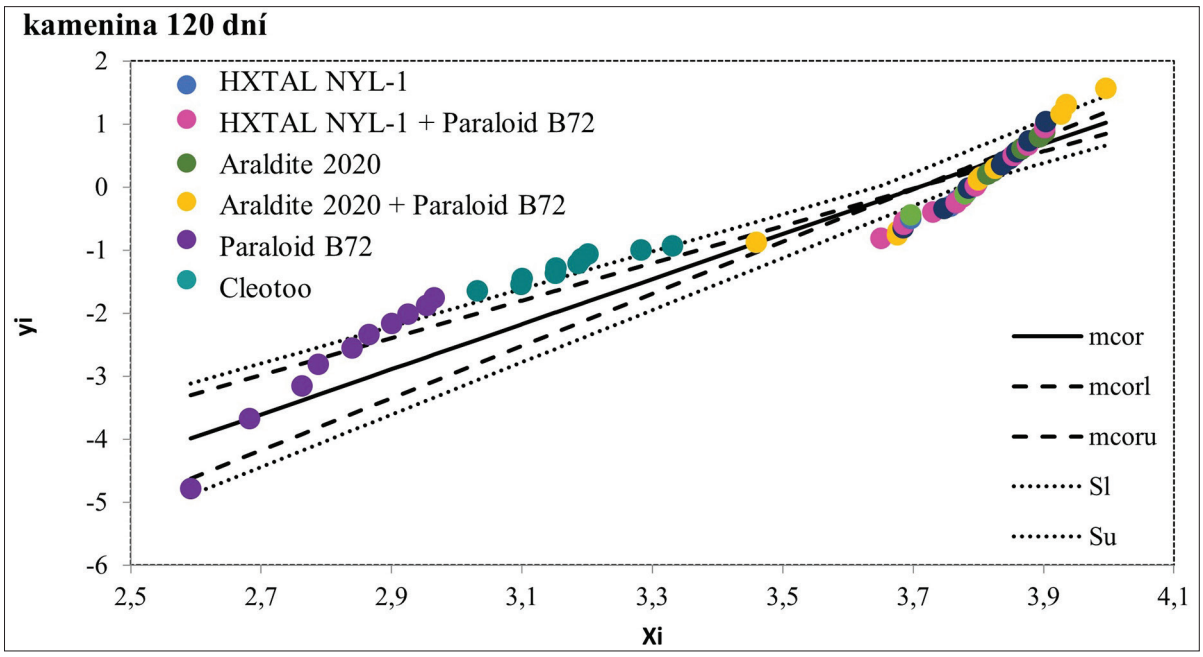
Obr. 5 *Graf srovnání zastoupení různých typů lomů systému slinutý střep (kamenina) – testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafované), typologie lomů je barevně označena dle barevných čtverečků ve vrchní liště a odpovídá jednotlivým lomům, jejichž ukázka na modelových vzorcích dle schématu v tab. 1 je ve spodní části grafu 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 individual fracture types of stable ceramic body (stoneware) - tested adhesives (samples after 120 days of storage are hatched), the types of fractures are colour-coded according to the coloured squares in the top bar and correspond to individual bond failures, an example of model samples according to the scheme in Fig. 1, i.e.: a1) pure adhesive fracture; a2) cohesive fracture in the adhesive; b) mixed fracture; c) cohesive fracture in the adherent*



Obr. 6 *Grafy vypočtených pevností systému stabilní střepové hmoty – porcelán se všemi testovanými adhezivy, 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 / Graphs presenting the strength of the bond of stable ceramic body – porcelain with all tested adhesives, the hatched columns indicate the samples after 120 days of storage in a climate box, on the left – strength values for all samples regardless of the type of fracture, on the right – only samples with a pure fracture were included in the calculation of strength values, see fracture typology*



Obr. 7 *Graf srovnání zastoupení typů lomů systému slinutý střep (porcelán) – testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafované), typologie lomů je dána barevným označením uvedeným ve vrchní části lišty: a) zelená obsahuje oba typy lomů a1 + a2, typ b) oranžová, c) červená / Graph comparing the representation of fracture types of stable ceramic body (porcelain) – tested adhesives system (samples after 120 days of storage are hatched), the types of fractures are colour-coded according to the coloured squares in the top bar and correspond to individual bond failures: a - green contains both types of fractures a1 + a2; type b - orange; c – red*



Obr. 8 Weibullovo rozdělení – vzorky kameniny / Weibull distribution – stoneware samples

Grafické zpracování statistického vyhodnocení Weibullova rozdělení pro naměřené pevnosti (obr. 8) prokázalo nižší míru spolehlivosti systémů s akrylátovými adhezivy oproti systémům s epoxidovým.

Aplikace vybraných adheziv v restaurátorské praxi

Pozitivně hodnocená adheziva byla následně použita při restaurování archeologické kameniny a historického porcelánu, konkrétně se jednalo o ko-re zásahy tří předmětů:

- ✓ rekonzervaci kameninové lékárenské nádobky z nálezů z Pražského hradu – adhezivem byl roztok 30 hm. % Paraloidu B72 v acetonu (obr. 9a),
- ✓ restaurování porcelánové konvičky na mléko z produkce Míšenské porcelánky – adhezivem byl HXTAL NYL-1 se separací roztokem 10 hm. % Paraloidu B72 v acetonu (obr. 9b),
- ✓ restaurování polokameninové zoomorfní nádoby adhezivem Cleotoo (obr. 9c).

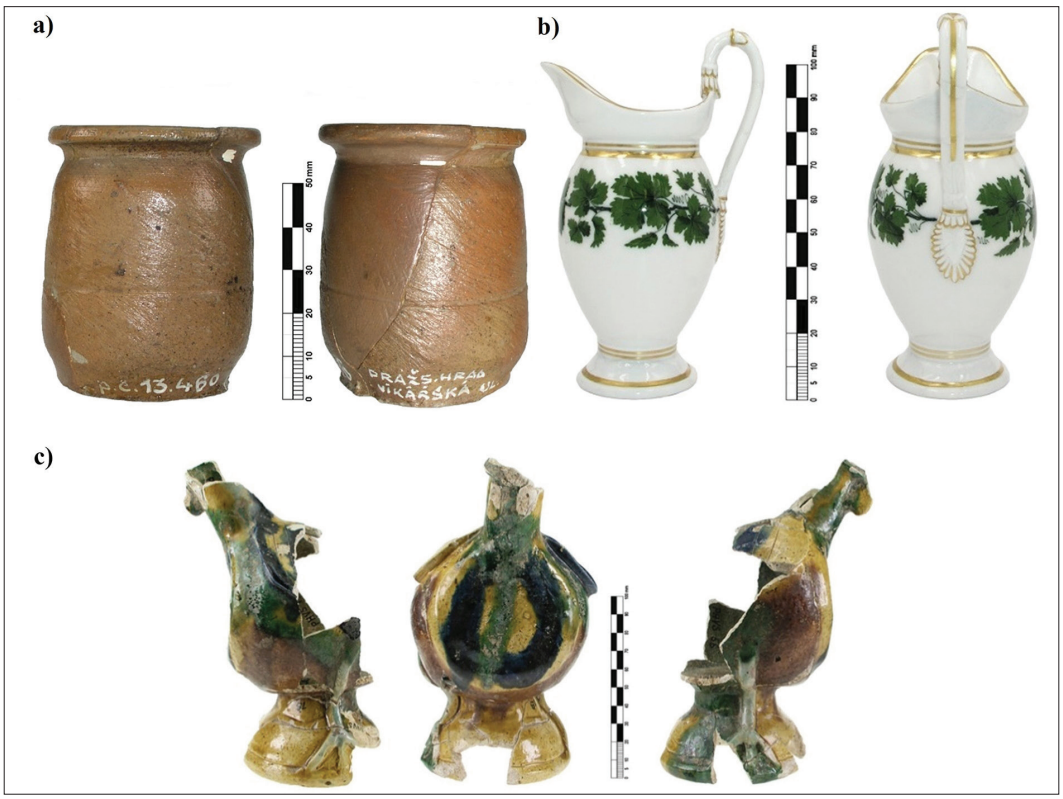
U tří adheziv vybraných pro restaurování výše uvedených artefaktů jsou následně stručně shrnuty poznatky související s jejich aplikovatelností.

Disperzní adheziva lze aplikovat různými postupy (štětcem, špejlí, injekční stříkačkou, dávkovačem apod.). Při zjištění odchylky při lepení keramických artefaktů umožňují velmi snadné korekce nahřátím (například horkovzdušnou pistolí, fénem) z bezpečné vzdálenosti cca 10 mm, bez ztráty pevnosti. Po nahřátí jsou spoje elastické a nepraskají. Doba ztuhnutí spoje se pohybuje v řádu hodin, podle teploty v laboratoři, velikosti lepené plochy a počtu lepených fragmentů. K případnému odstranění adheziva lze opět použít nahřátí lepeného spoje, které se stane pružným a rozebíratelným. Další možností je použít dostatečné provlhčení spoje teplou vodou s následným oddělením jednotlivých částí lepeného spoje popř. lze použít organická rozpouštědla. V prezentovaném příkladu byly vyhledané fragmenty zoomorfní konvičky (obr. 9c) postupně lepeny tenkou vrstvou adheziva nanášenou na jednu stranu lomu, zalícovány a fixovány za pomocí kolíčků či svěrek v bedně s pískem až do vytvrdnutí adheziva. Námi použité akrylátové adhezivum Cleotoo má při samotném nanášení narůžovělou barvu, tudíž jsou případné přetoky zřejmé a ihned odstranitelné. Po vyschnutí adheziva se mění barva na transparentní a esteticky nijak nenarušuje restaurovaný předmět.

Roztoková adheziva používaná zejména u poloslinutých a slinutých, tenkostěnných artefaktů neglazovaných i opatřených glazurou (obr. 9) mají velkou výhodu v možnosti přípravy různých koncentrací adheziva podle charakteru střepového materiálu. Vedle vhodného zředění je třeba zvolit i odpovídající druh ředidla. Na hrany střepů se roztoková adheziva nanáší nejlépe štětcem (popř. párátkem, injekční stříkačkou) a přetoky a odstranění adheziva se provádí rozpouštědly. Lékárenská nádobka (obr. 9a) byla slepená 30hm. % roztokem Paraloidu B72 v acetonu a přetoky adheziva byly průběžně odstraňovány tamponem namočeným v acetonu. Po slepení každého spoje byla nádobka ponechána minimálně 1 hodinu v tzv.„mrtvé“ poloze pro zajištění pevnosti a přesnosti lepeného spoje.

Epoxidová adheziva se osvědčila zejména u slinutých glazovaných keramických hmot vyžadujících kompletní rekonstrukci. Praktické je nanést na lomy střepů spíše méně adheziva (například skleněnou tyčinkou, akupunkturní jehlou, silikonovým štětcem), protože jinak vytvoří přetoky a zvětší lom. Střepy je pak nutné dokonale přitisknout a stlačit k sobě. Přetoky je vhodné raději odstraňovat po vytvrzení, například ostrým skalpelem, žiletkou. Chemické dočišťování s sebou nese vedlejší rizika, jako je nevytvrzení pryskyřice, její zakalení nebo snížení pevnosti lepeného spoje. U prezentované mlékovky (obr. 9b) byl použit HXTAL NYL-1 se separací hran roztokem 10 hm. % Paraloidu B72 v acetonu, pro zajištění snadného dekomponování v budoucnosti. Je zcela zásadní dodržování rozdělávacího poměru podle návodu výrobce a přesné navážení obou složek. Práce s HXTAL NYL-1 je poměrně náročná zejména vzhledem k jeho nízké viskozitě (praktické je nechat namíchané adhezivum minimálně hodinu odstát, tím dojde i k odstranění bublin) a velmi dlouhé vytvrzovací době (v našem případě pět dnů). Musí se dávat pozor, aby epoxid ze spojů nevytékal. Během vytvrzování musí být chráněn i vlastní lepený exponát před posunem spojů, zaprášením atp. Před vlastním lepením byla mlékovka sesazena „na sucho“ pomocí neviditelné pásky SCOTCH® MAGIC INVISIBLE. Po vytvrzení adheziva došlo k odstranění pásky navlhčením deionizovanou vodou a jemným strhnutím špičkou skalpelu.

V případě nutnosti rozpojení spoje se využije oddělení v trvalé separační vrstvě (většinou Paraloid B72) přímým působením rozpouštědla, použitého při rozdělávání Paraloidu B72 na potřebnou koncentraci, popř. lze použít mechanické oddělení po zahřátí spoje.



Obr. 9 *Restaurované předměty různých typů slinutých střepových hmot: a) tenkostěnná kamenina, b) porcelán, c) zoomorfní nádoba*
Restored objects of various types of sintered ceramic bodies: a) thin wall stoneware, b) porcelain, c) zoomorphic vessel

ZÁVĚR

K hodnocení adheziv pro slinuté keramické materiály byl použit postup hodnocení pevnosti spojů systému pórovitá keramika-adhezivum--pórovitá keramika založený na přípravě modelových vzorků a měření jejich pevností včetně charakterizace lomů spoje. Byly připraveny modelové vzorky, které simulovaly archeologickou kameninu a historický porcelán. Ty byly následně zlomeny a jejich „restaurováním" vybranými adhezivy vytvořeny spoje, jejichž mechanická stabilita byla hodnocena tahovým zatížením v ohybu ve čtyřbodém uspořádání. Hodnocení výsledků měření pevnosti a charakteru lomů po 7 a 120 dnech prokázalo, že v případě epoxidových systémů (HXTAL NYL-1, Araldite 2020) dochází k vytvoření poměrně pevných a po vytvrzení adheziv až příliš pevných spojů. Tyto spoje se při zatížení porušují převážně z restaurátorského hlediska nejméně vhodným způsobem, čistým kohezním lomem v adherentu. Použitím separátoru (Paraloid B72) byla snížena pevnosti spojů až o 40 %, respektive na 50 % hodnoty pevnosti střepové hmoty (systém kombinující porcelán a HXTAL NYL-1). V případě použití akrylátových pojiv bylo dosaženo pevností výrazně nižších a k porušení došlo vždy čistým lomem (převažuje lom nepravého spoje, ojediněle čistý kohezní lom v adhezivu). Bylo prokázáno, že uvedený postup složený z definované přípravy vzorků a stanovení podmínek měření je vhodný k hodnocení pevnosti spojů a hodnocení typů lomů slinutých materiálů. Cílem předložené práce nebylo studovat dlouhodobý vliv adheziv na střep, ale prokázat, že navržená metoda je vhodná pro vzájemné porovnání pevnosti spojů a umožňuje volbu adheziva pro příslušný keramický střep. Vybraná adheziva (Paraloid B72, HXTAL NYL-1 a Cleotoo) byla následně aplikována v restaurátorské praxi při lepení archeologické kameniny, polokameniny a historického porcelánu. Součástí stručné prezentace tří restaurátorských zásahů je uvedení poznatků o aplikovatelnosti vybraných pojiv, které byly zvoleny dle typologie archeologických/historických střepů a pevností modelových spojů a typů lomů. Pro tenkostěnnou kameninu byla zvolena akrylátová pryskyřice (30 hm. % Paraloid B 72), pro polokameninu akrylátová disperze (Cleotoo) a pro tenkostěnný porcelán (HXTAL NYL-1) s trvalou separací lomů akrylátovou pryskyřicí (roztokem 10 hm. % Paraloidu B72 v acetonu).

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.
- BERAN, R.: Základ teorie lepení [online]. Poradenské centrum společnosti LEAR, a. s, 2013. [cit. 14. 4. 2019].
- http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/lepeni/Teorie_lepeni%20_%20LEAR.pdf
- BRIŠ, P. – KUBĚNA, J. – ŠTRKAŇ, J.: *Lepení v praxi*. 1st ed. Praha: Grada, 2017. ISBN 978-80-271-0247-1.
- DOWN, J. L.: *Adhesive Compendium for Conservation.* Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2015. ISBN 978-0-660-20319-5.
- 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*, 41, 1996, s 19–44.
- DVOŘÁKOVÁ, P, – KLOUŽKOVÁ, A. – KAVANOVÁ, M. – VOKÁČ, M. – SVOBODOVÁ, L. – KUČEROVÁ, I. Hodnocení pevnosti systémů pórovitá keramika-pojivo pro aplikace v restaurátorské praxi. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 11, 2021, s. 122–133. ISBN 987-80-87896-98-3.
- GÓMEZ-SÁNCHEZ, E. – AGNINI, E. – BRIDAROLLI, A. – ROLLAND, R. – KUNZ, S. –RÖHRS, S. – HARRIVELLE, C. – CASANOVA, E. – SIMON, S. – CALPARSORO-FORCADA, E. Evaluation of the solubility and colour changes of artificially and naturally aged adhesives for the conservation of ceramics and glass. *Studies in Conservation*, 2021, 1–19.
- HEIDINGSFELD, V. Disperzní lepidla a lepivé tmely. *Sborník přednášek z odborného semináře STOP* 12, 2010a, s 15–17.

- HEIDINGSFELD, V. Lepení a lepidla, *Sborník přednášek z odborného semináře STOP* 12, 2010b, s. 6–13.
- HORIE, V. *Materials for conservation – Organic consolidants, adhesives and coatings*. 2nd . Oxford: Routledge, 2010. ISBN 978-0-75-066905-4.
- KLOUDA, P. *Fyzikální chemie 2*. Ostrava : Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- 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*, 15, 2014, s 44–48.
- KUBIČKA, R. − ZELINGER, J. *Výkladový slovník malířství, grafika, restaurátorství*, Praha: Grada, 2004. ISBN: 80-247-9046-7.
- MAY, E. −JONES, M. Conservation Science Heritage Materials. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2006.
- MLEZIVA, J. – ŠŇUPÁREK, J. Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 978-80-85920-72-7.
- MOUTINHO, S. – COSTO, C. – CERQUERIRA, 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.
- SVOBODOVÁ, L. Restaurování archeologických keramických nádob z polykulturního pohřebního areálu Vliněves 1999–2007. *Konference konzervátorů-restaurátorů*. Uherské Hradiště, 2010.
- SVOBODOVÁ, L. Zásady restaurování slinuté keramiky. *Zpravodaj STOP: časopis Společnosti pro technologie ochrany památek* 13(1), 2011, s 26–35. ISSN 1212-4168.
- 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.
- ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮVKOVÁ, E. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha: Academia Praha, 1987.

ONLINE ZDROJE

- [Online 1] Slovníček pojmů. Lepidla online.cz [online]. [cit. 25. 4. 2019]. Dostupné z: https://www.lepidla-online.cz/slovnicek-pojmu.
- [Online 2] Technický list Paraloid B72. Dostupné z: http://www.krustashop.cz/fotky27369/fotov/_ps_1598Technicky-list---Paraloid--B72.pdf.
- [Online 3] Technický list tavné lepidlo Cleotoo. Dostupné z: http://www.colles-cleopatre.com/en/212-cleotoo-500-gr.html
- [Online 4] Technický list Araldite 2020. Dostupné z: https://polyestershoppen.nl/download/araldite-2020-epoxylijm/araldite--2020-datasheet-183.pdf
- [Online 5] Technický list HXTAL NYL-1. Dostupné z: https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/972502_SDS.pdf