



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE  
TENKÝCH BARIÉROVÝCH VRSTEV**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THIN BARRIER  
LAYERS

**AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE**

ABRIDGEMENT OF DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Lucie Blahová

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2018



## Obsah

1	TEORETICKÝ ÚVOD DO PROBLEMATIKY .....	4
1.1	Koroze kovů.....	4
1.2	Ochrana kovů proti korozi .....	4
1.3	Tenké vrstvy.....	4
1.4	Konzervace kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev .....	5
1.5	Charakterizace tenkých vrstev .....	6
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	7
2.1	Použité substráty .....	7
2.2	Depozice vrstev .....	7
3	VYBRANÉ VÝSLEDKY .....	9
3.1	Bariérové vlastnosti.....	9
3.2	Morfologie povrchu a jeho složení .....	12
3.3	Koloristická měření.....	16
3.4	Odstranění dvouvrstvy .....	17
3.5	UV stabilita .....	19
4	ZÁVĚR.....	23
5	LITERATURA .....	26
6	ŽIVOTOPIS.....	28
7	ABSTRAKT .....	30
8	ABSTRACT .....	31
9	PUBLIKACE.....	32

# 1 TEORETICKÝ ÚVOD DO PROBLEMATIKY

## 1.1 KOROZE KOVŮ

Koroze kovů je definována jako destruktivní a nechtěný proces napadení kovu způsobený fyzikálně-chemickými interakcemi kovu a prostředí vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami. Koroze kovů je z termodynamického hlediska naprosto přirozeným důsledkem způsobu jejich zpracování, při kterém je z přírodních minerálů a rud připraven energeticky bohatý produkt, který zpravidla není v prostředí stabilní a samovolně podléhá korozi, při níž se oxidací a uvolněním energie vrací do stabilnějšího stavu s méně uspořádanou strukturou.<sup>1,2</sup> Pro kovové materiály je koroze téměř vždy procesem elektrochemickým, při kterém kov oxiduje za vzniku iontů a uvolňování elektronů z materiálu anody. Současně probíhá redukce na povrchu katody, v níž jsou spotřebovány elektrony generované anodou.<sup>3</sup>

## 1.2 OCHRANA KOVŮ PROTI KOROZI

Existuje několik možností, jak zabránit vzniku koroze nebo alespoň minimalizovat její postup. K prevenci koroze lze využít její elektrochemickou podstatu v rámci anodické a katodické ochrany kovu. Hojně využívanou antikorozi ochranou je povlakování kovu korozi odolnou vrstvou, čímž je vytvořena fyzikální bariéra vůči potenciálně agresivnímu prostředí.

V antikorozi ochraně se lze setkat i s inteligentními povlaky, které mimo výborných bariérových vlastností mohou spontánně reagovat na podněty díky vestavěným mechanismům, a tak jsou velkým přínosem v inhibici koroze. Jedná se např. o povlaky samoregenerační, protihnílné (antifouling), samočisticí nebo monitorující korozi.<sup>4</sup>

Povrchová úprava povlakováním jako způsob antikorozi ochrany je jedna z používaných cest i u konzervace kovových archeologických artefaktů. V dnešní době se za tímto účelem asi nejčastěji využívají laky na bázi akrylátových či methakrylátových polymerů pod komerčním názvem Paraloidy spolu v kombinaci s mikrokrytalickými vosky.<sup>5</sup> Současně jsou používány i inhibitory koroze – taniny<sup>6</sup> v případě železa a benzotriazol<sup>7</sup> pro měď a její slitiny.

## 1.3 TENKÉ VRSTVY

Ochranné povlaky na kovových materiálech bývají nátěry, které mají tloušťku v řádu stovek mikrometrů. Stejněho, ale i podstatně lepšího výsledku, lze dosáhnout povlakem ve formě tenké vrstvy o tloušťce v řádu nanometrů. Tenkou vrstvou definujeme jako těleso, jehož jeden rozměr (tloušťka) je výrazně menší než ostatní dva rozměry, a svými vlastnostmi (mechanickými, tepelnými, elektrickými či optickými) se výrazně liší od kompaktního materiálu téže látky. Odlišné vlastnosti jsou způsobeny jinou výslednicí sil působící na atomy materiálu. Zatímco v objemu

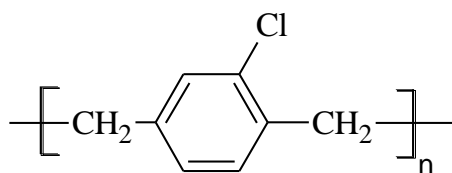
materiálu jsou síly působící na každý jeden atom v rovnováze, na povrchu materiálu již síly vyrovnané nejsou a jejich výslednice směřuje do materiálu. Přiblíží-li se dvě povrchové vrstvy k sobě, tento efekt se ještě umocňuje. V současné době existují široké možnosti použití tenkých vrstev – v elektrotechnickém průmyslu, strojírenství, energetice, dekorační technice atd.

Původní výzkum v oblasti tenkých bariérových vrstev je úzce spjat s vesmírným výzkumem, kdy se začaly komponenty vesmírných stanic exponované agresivnímu prostředí chránit depozicí tenkých anorganických či polymerních bariérových vrstev.<sup>8</sup> Bariérové vrstvy jsou v dnešní době hojně využívány v různých průmyslových odvětvích, jako jsou obalové materiály na potraviny<sup>9</sup>, mikroelektronika<sup>10</sup> nebo antikorozi ochrana<sup>11</sup>. Jejich další možnou aplikací je antikorozi povlak jako nový, efektivnější způsob konzervace kovových archeologických předmětů kulturního dědictví.

#### **1.4 KONZERVACE KOVOVÝCH ARTEFAKTŮ POMOCÍ TENKÝCH VRSTEV**

Stávající postupy konzervace kovových artefaktů jsou poměrně náročné časově i na lidské zdroje, navíc ochrana získaná konvenčními konzervačními prostředky není úplně vyhovující. Tyto nedostatky lze do značné míry minimalizovat nahrazením standardního konzervačního povlaku tenkou bariérovou vrstvou, která musí splňovat množství specifických požadavků. Měla by být dlouhodobě stabilní bez nutnosti další údržby, ale zároveň jednoduše odstranitelná pro potřeby následných testů. Vrstva by měla co nejméně měnit barevný vzhled předmětu a její aplikace by měla být neškodná. Účinný antikorozi povlak musí fungovat jako dobrá difúzní bariéra vůči kyslíku, vlhkosti a korozivním činitelům z prostředí. Způsob přípravy by měl být nenáročný, proveditelný na předmětech různých tvarů a velikostí i na površích částečně či zcela pokrytých korozními produkty.

Jako prekurzor pro přípravu takovéto tenké bariérové vrstvy byl vybrán polymer parylen. Parylen je komerční název skupiny polymerů poly-*p*-xylylenu. V poslední době patří k jedněm z nejpoužívanějších polymerů vyráběných metodou chemické depozice z plynné fáze. Díky svým vlastnostem jako je např. chemická odolnost, biokompatibilita, vynikající bariérová schopnost nebo tvorba konformního povlaku bez defektů, má široké spektrum uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích od zapouzdření součástek v mikroelektronice<sup>12</sup> až po povlakování náhrad v biomedicíně<sup>13</sup>. Pro náš výzkum na poli konzervace kovových artefaktů jsme zvolili parylen C (Obr. 1), který vykazuje velmi nízkou propustnost vůči vlhkosti a korozivním plynům, vyznačuje se výbornou transparentností ve viditelném spektru, vytváří konformní povlak bez defektů a navíc je komerčně dobře dostupný.<sup>14</sup> Vrstvy z parylenu byly pro konzervátorské účely již použity. Firma Speciality Coating Systems využila parylen pro stabilizaci papírových předmětů, které byly vyzvednuty z vraku Titaniku, nebo židovských náboženských textů, které přestály holocaust.<sup>15</sup> Parylenem byly chráněny i různé archivní materiály a papírové muzejní artefakty.<sup>16</sup>



**Obr. 1:** Strukturní vzorec parylenu C

Problémem parylenu je kvůli chemické inertnosti jeho odstranění. Tuto komplikaci jsme se rozhodli řešit aplikací rozpustitelné mezivrstvy připravené z laku Laksilu mezi chráněný kov a tenkou vrstvu parylenu. Laksil je komerčně dostupný, bezbarvý, speciální silikon-akrylátový lak vhodný pro aplikaci na kovy. Lak sám o sobě disponuje dobrými bariérovými vlastnostmi, je dlouhodobě stabilní, vhodný i do agresivního prostředí a má zvýšenou odolnost vůči UV záření. Hlavní složkou laku je rozpouštědlo – směs izomerů xylenu, netěkavá část sestávající se z akrylových polymerů a silikonové pryskyřice tvoří minimálně 35 hm% z celkového podílu. Vrstva z Laksilu je i po vytvrzení rychle rozpustná v xylenu. Laksil byl již v minulosti použit jako ochranný nátěr venkovních monumentů, a to konkrétně bronzového pomníku 2. odboje na pražském Klárově<sup>17</sup>. Vlastnosti laku Laksil je možné vylepšit přidáním nanočástic, čímž je vytvořena nanokompozitní vrstva. Jako plnivo lze využít různé nanočástice siliky, které jednak zaručují zachování transparentnosti vrstvy, jednak lze o jejich využití pro vylepšení vlastností silikon-akrylátových pryskyřic již nalézt zmínky v literatuře<sup>18</sup>.

## 1.5 CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV

Fyzikálně-chemické vlastnosti dvouvrstvy Laksil/parylen jsou stanovovány celou řadou analytických metod. Pomocí korozních testů a měření rychlosti propustnosti kyslíku jsou kvantifikovány bariérové vlastnosti vrstev. Rastrovací elektronová mikroskopie a mechanická profilometrie přináší informace o morfologii povrchu a tloušťce vrstev. Koloristická měření ukazují, do jaké míry mění vrstvy barevný vzhled předmětu. Energodisperzní rentgenová spektrometrie a termogravimetrická analýza umožňuje vyhodnotit úspěšnost odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen. UV stabilita vrstev je zkoumána po UV ozáření vrstev ultrafialovo-viditelnou spektrometrií z hlediska změny jejich barvy a infračervenou spektrometrií jsou identifikovány strukturální změny.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 POUŽITÉ SUBSTRÁTY

V počáteční fázi práce byly jako substráty pro depozice kvůli vysoké historické hodnotě reálných artefaktů využívány modelové vzorky kovů, se kterými se můžeme nejčastěji setkat u kovových archeologických nálezů. Jednalo se o železné, měděné, bronzové a mosazné plechové čtverce o rozměrech 50x50x1 mm. Po optimalizaci depozičního procesu byly experimenty prováděny i na zrezivěném železném noži, který reprezentoval reálný. Kvůli speciálním požadavkům některých analytických metod byly pro depozici vrstev použity i jiné substráty než pouze kovové. A to konkrétně mikroskopická podložní sklíčka o rozměrech 75x25x1 mm, křemíkové destičky o rozměrech 10x10x0,6 mm, PP fólie o rozměrech 70x70x0,04 mm.

### 2.2 DEPOZICE VRSTEV

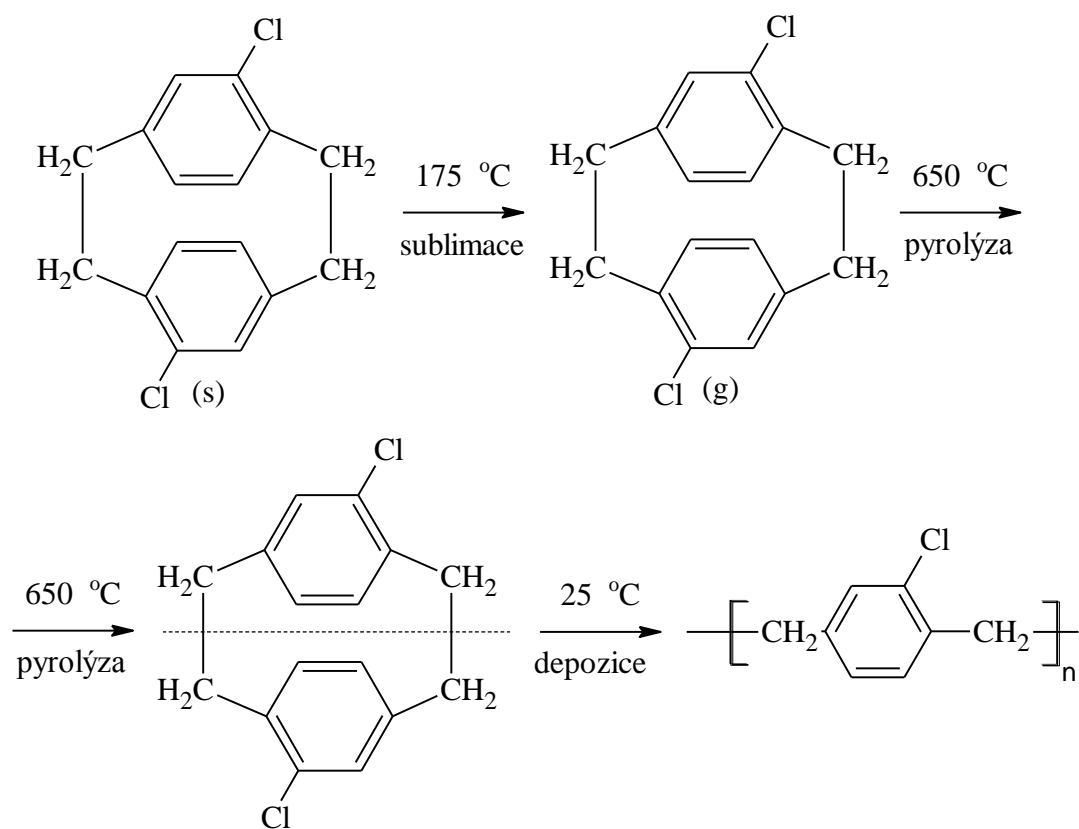
#### 2.2.1 Příprava dvouvrstvy Laksil/parylen

Vnitřní část dvouvrstvy Laksil/parylen byla připravena z laku Laksil. Lak je ideálně naředěn z výroby. Na substráty byla vrstva Laksilu nanášena ponorem. Její tloušťka byla dostatečná již po jednom namočení. Lak byl zcela vytvrzen za cca 8 hodin od nanesení.

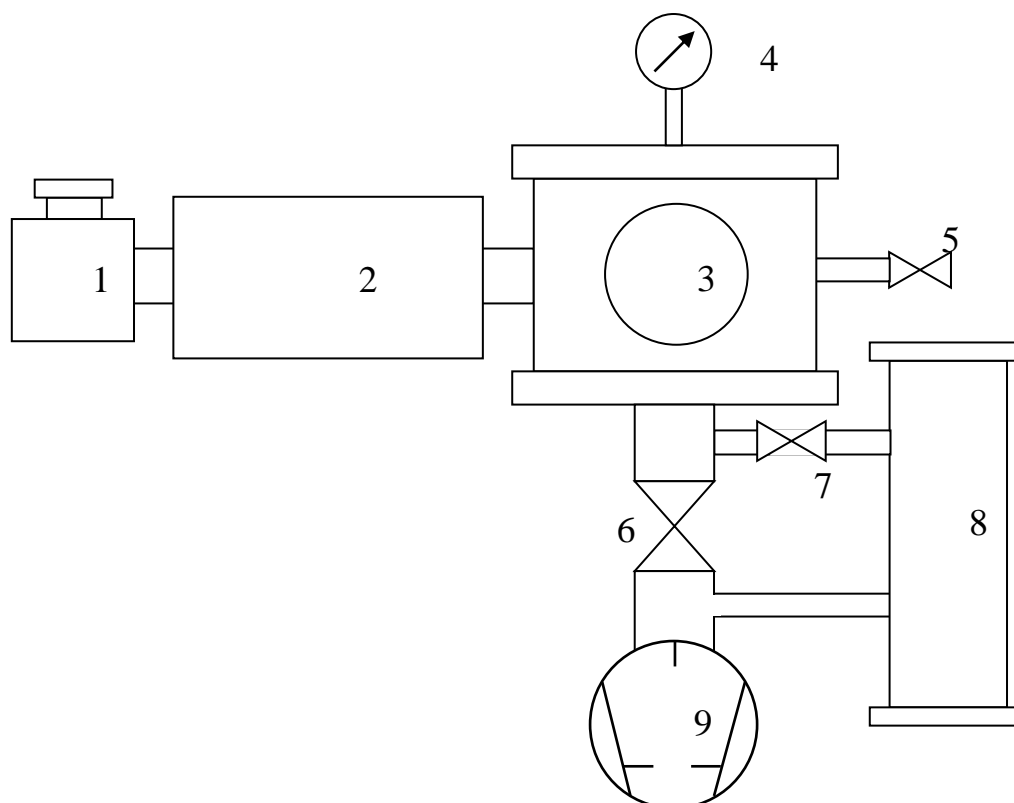
Vnější část dvouvrstvy je tvořena parylenem C, který je připraven nízkotlakou CVD metodou – modifikovaným Gorhamovým procesem (viz. Obr. 2). Prekurzor pro depozici je komerčně dostupný bílý prášek dimeru [2,2]-*p*-cyklofanu substituovaný chlorem. Aparatura pro depozici (Obr. 3) se skládá z vypařovací komory, pyrolytické trubice, depoziční komory, vymrazovací nádoby a vakuového systému. Prášek prekurzoru je umístěn do vypařovací komory, kde je sublimován při teplotě v rozmezí 135–175 °C. Plynný prekurzor se dostává do pyrolytické komory, která je vyhřívána na 690 °C. Zde je dimer rozložen na reaktivní monomer, který dále pokračuje do depoziční komory, kde je adsorbován za laboratorní teploty na substrát a vytváří kompaktní vrstvu polymeru parylenu C. Tlak je po celou dobu depozice udržován vakuovým systémem do 10 Pa.

#### 2.2.2 Příprava konzervátorského povlaku

Pro srovnání vlastností dvouvrstvy Laksil/parylen s konvenčním konzervátorským povlakem byly ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně připraveny modelové železné a mosazné vzorky povlakované Paraloidem B72 a mikrokrytalickým voskem Revaxem. Substráty byly nejprve ošetřeny 10% roztokem Paraloidu B72 v xylenu. Tento roztok byl aplikován dvakrát ponořením a homogenizován štětcem. Po vytvrzení laku byl na polovinu vzorků aplikován mikrokrytalický vosk Revax, který by rozetřen bavlněnou látkou, na druhou polovinu vzorků byla nadeponována vrstva parylenu.



**Obr. 2:** Příprava parylenu C modifikovaným Gorhamovým procesem



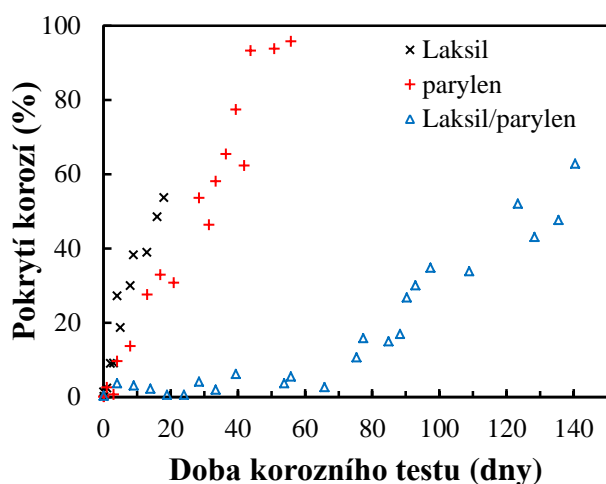
**Obr. 3:** Schéma aparatury pro přípravu vrstev z parylenu C; 1 – vypařovací komora, 2 – pyrolytická trubice, 3 – depoziční komora, 4 – manometr, 5 – zavzdušňovací ventil, 6 – hlavní čerpací ventil, 7 – vedlejší čerpací ventil, 8 – vymrazovací nádoba, 9 – rotační olejová vývěva

### 3 VYBRANÉ VÝSLEDKY

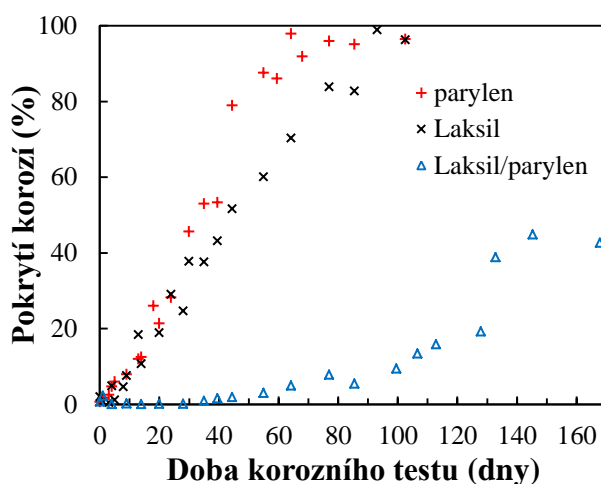
#### 3.1 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI

##### 3.1.1 Korozní testy

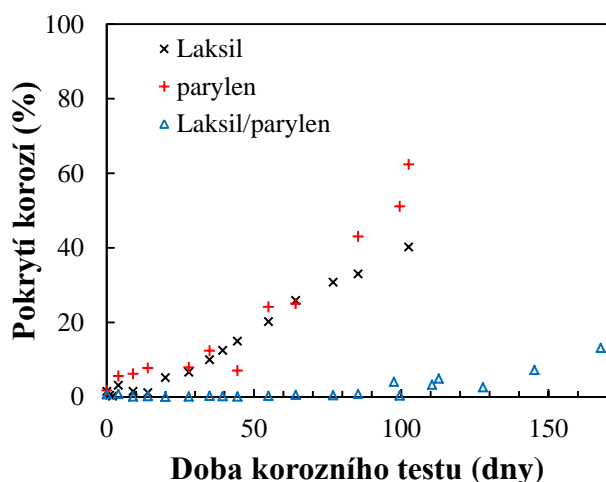
V rámci korozních testů byly modelové kovové vzorky povlakované ochrannými vrstvami vystaveny vysoce korozivnímu prostředí solné mlhy, stoprocentní vlhkosti a teplotě 35 °C v korozní komoře dle normy ČSN EN ISO 9227<sup>19</sup>. Průběh testů byl v pravidelných intervalech dokumentován fotograficky a většina pořízených fotografií byla zpracována obrazovou analýzou, pomocí které byly spočítány plochy vzorku zasažené korozí, která se barevně lišila od nezkorodované části kovového substrátu. Výsledky jsou pak prezentovány ve formě závislosti procentuálního pokrytí vzorku korozí na době korozního testování. Na obrázcích 4, 5, 6 a 7 jsou znázorněny výsledky samotných vrstev Laksilu, parylenu (5 μm) a dvouvrstvy Laksil/parylen nanesených na železných, mosazných, bronzových a měděných kovových substrátech.



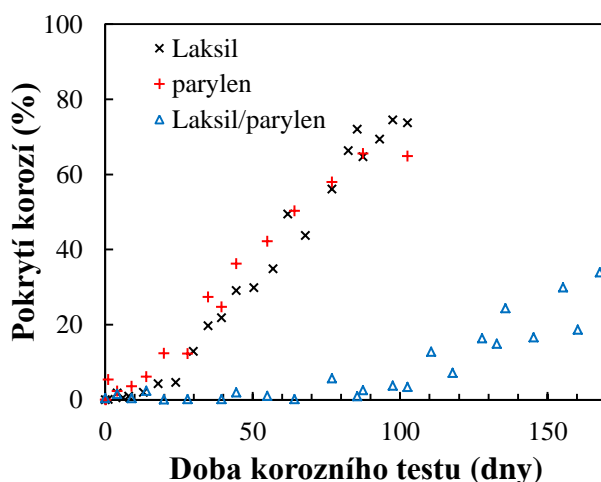
Obr. 4: Vývoj korozie na povlakovaných modelových vzorcích ze železa



Obr. 5: Vývoj korozie na povlakovaných modelových vzorcích z mosazi



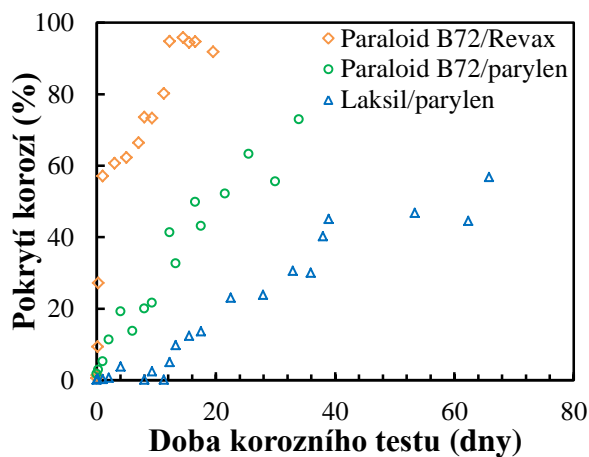
Obr. 6: Vývoj korozie na povlakovaných modelových vzorcích z bronzu



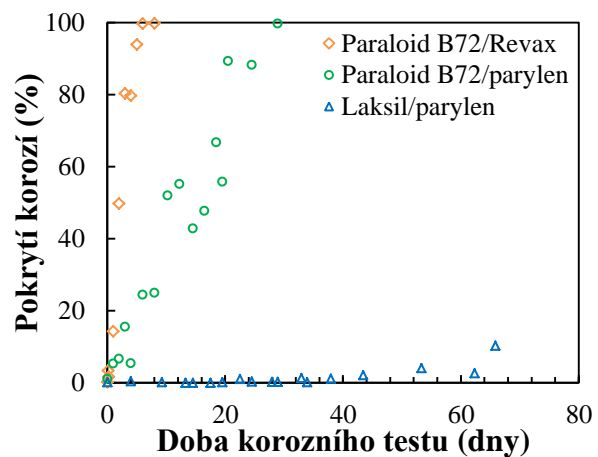
Obr. 7: Vývoj korozie na povlakovaných modelových vzorcích z mědi

V grafech vidíme, že samotné vrstvy Laksilu a parylenu se na kovových substrátech chovaly dosti podobně. Přestože významně snížily rychlost koroze, jejich bariérové vlastnosti nejsou vynikající. Na železe (Obr. 4) se první známky koroze objevily po čtyřech dnech korozního testování a následný rozvoj koroze měl rychlý průběh. Na mosazi (Obr. 5) si bodové koroze můžeme všimnout po několika dnech v korozní komoře, ale následný rozvoj koroze byl pozvolnější, po třech měsících testování byly vzorky kompletně potažené pasivační vrstvou. Obdobných výsledků dosahovaly i na bronz a mědi (Obr. 6; resp. Obr. 7), postup koroze byl však zpomalen razantněji a pasivační vrstva pokrývala za tři a půl měsíce testování dvě třetiny povrchu měděných vzorků, v případě bronzu dokonce jen polovinu povrchu vzorků.

Oproti tomu dvouvrstva Laksil/parylen velmi výrazně zvyšuje korozní ochranu všech použitých substrátů. Než vůbec došlo k barevné změně povlakovaných vzorků, uplynuly tři měsíce korozního testování v případě železa a více než tři a půl měsíce v případě kovů s obsahem mědi. Nicméně i po objevení prvních známek bodové koroze byla její následná propagace velmi pomalá. Po pěti a půl měsících korozního testování nebylo korozní vrstvou pokryto ani 50 % povrchu použitých substrátů (s výjimkou železa).



Obr. 8: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích ze železa



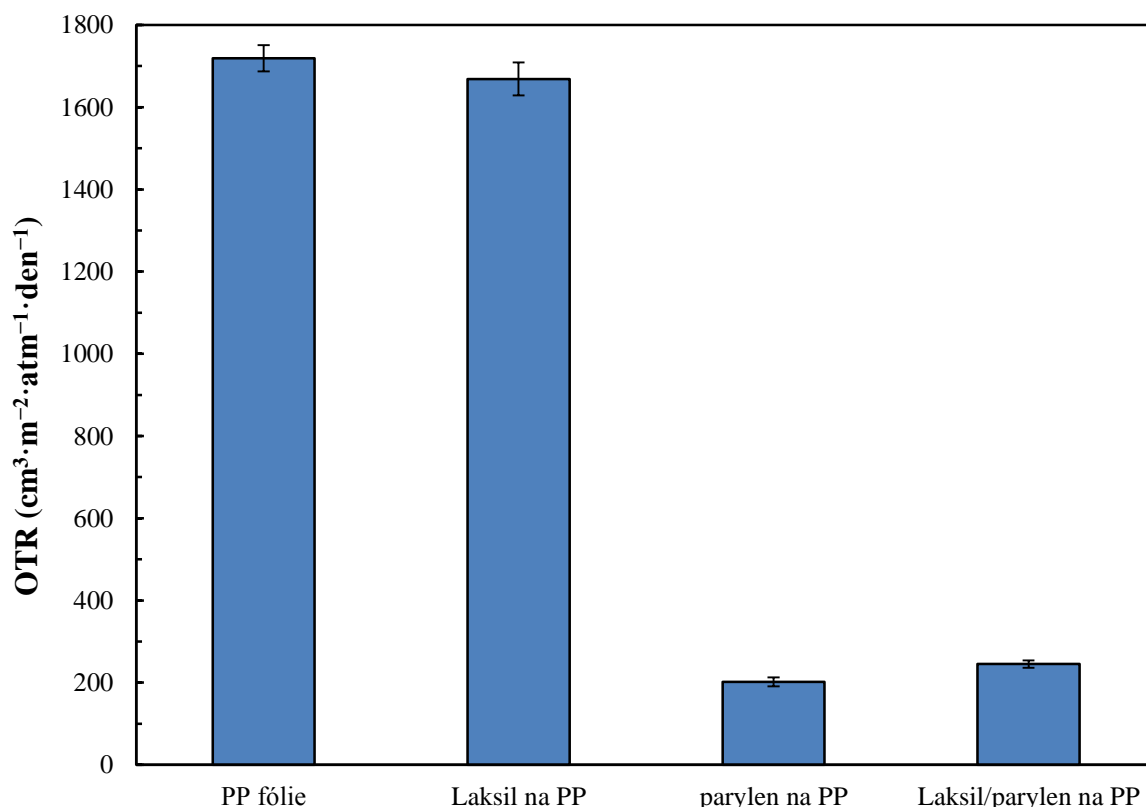
Obr. 9: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích z mosazi

Antikorozní vlastnosti dvouvrstvy Laksil/parylen byly následně srovnávány s konvenčním konzervátorským povlakem složeným z laku Paraloïd B72 a mikrokrystalického vosku Revaxu. Současně byly zkoumány i bariérové vlastnosti Paraloïdu B72 v kombinaci s parylenem. Výsledky obrazové analýzy těchto korozních testů na železe a mosazi jsou uvedeny v grafech na Obr. 8 a 9. Substráty s povlakem Paraloïd B72/Revax začaly korodovat v podstatě okamžitě po vložení do korozní komory a koroze se po povrchu vzorků šířila velmi rychle. Paraloïd B72 v kombinaci s parylenem poskytoval lepší bariérovou ochranu než konzervátorský povlak, ale tato ochrana je srovnatelná se samotnou parylenovou vrstvou. Mnohem lepších výsledků bylo dosaženo dvouvrstvou Laksil/parylen, přestože tloušťka použité parylenové vrstvy byla méně než poloviční ve srovnání s předchozím případem. Na železe sice došlo k propagaci koroze, ale za měsíc a půl testu byla

pokryta pouze polovina povrchu železných vzorků. Na mosazných substrátech se výraznější známky bodové koroze objevily po dvou měsících korozního testování a šířily se jen velmi pomalu.

### 3.1.2 Rychlost propustnosti kyslíku

Kyslík lze považovat za jeden z hlavních korozních činitelů. Zabráníme-li kyslíku v kontaktu s kovovým materiálem, účinně tím zpomalíme rozvoj koroze. Toho lze docílit nanesením bariérové vrstvy na kov. Jaký objem kyslíku prodifunduje plochou vrstvy lze změřit metodou OTR. OTR byla měřena pro vrstvy z Laksilu, parylenu a dvouvrstvu Laksil/parylen. Tyto vrstvy nejsou samonosné, proto musely být nanесeny na vhodné médium – PP fólii o tloušťce 40  $\mu\text{m}$ . Získané výsledky (Obr. 10) nám pak říkají, o kolik se snížila propustnost PP fólie pro kyslík po nanесení vrstev. Propustnost nepovlakované PP fólie je přibližně  $1700 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$ , nanесením vrstvy Laksilu byla tato hodnota snížena jen nepatrně. Naopak nadeponování vrstvy parylenu snížilo propustnost PP fólie pro kyslík 8,5 krát na cca  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$ . Hodnota OTR dvouvrstvy Laksil/parylen byla překvapivě o něco vyšší než v případě samotného parylenu. Vysoká hodnota pro Laksil i zvýšení propustnosti pro dvouvrstvu Laksil/parylen oproti parylenu samotnému si vysvětlujeme tím, že Laksil v sobě obsahuje více než 50 hm% xylenu, který pravděpodobně naleptal PP fólii a tak zhoršil její bariérové vlastnosti jako takové.

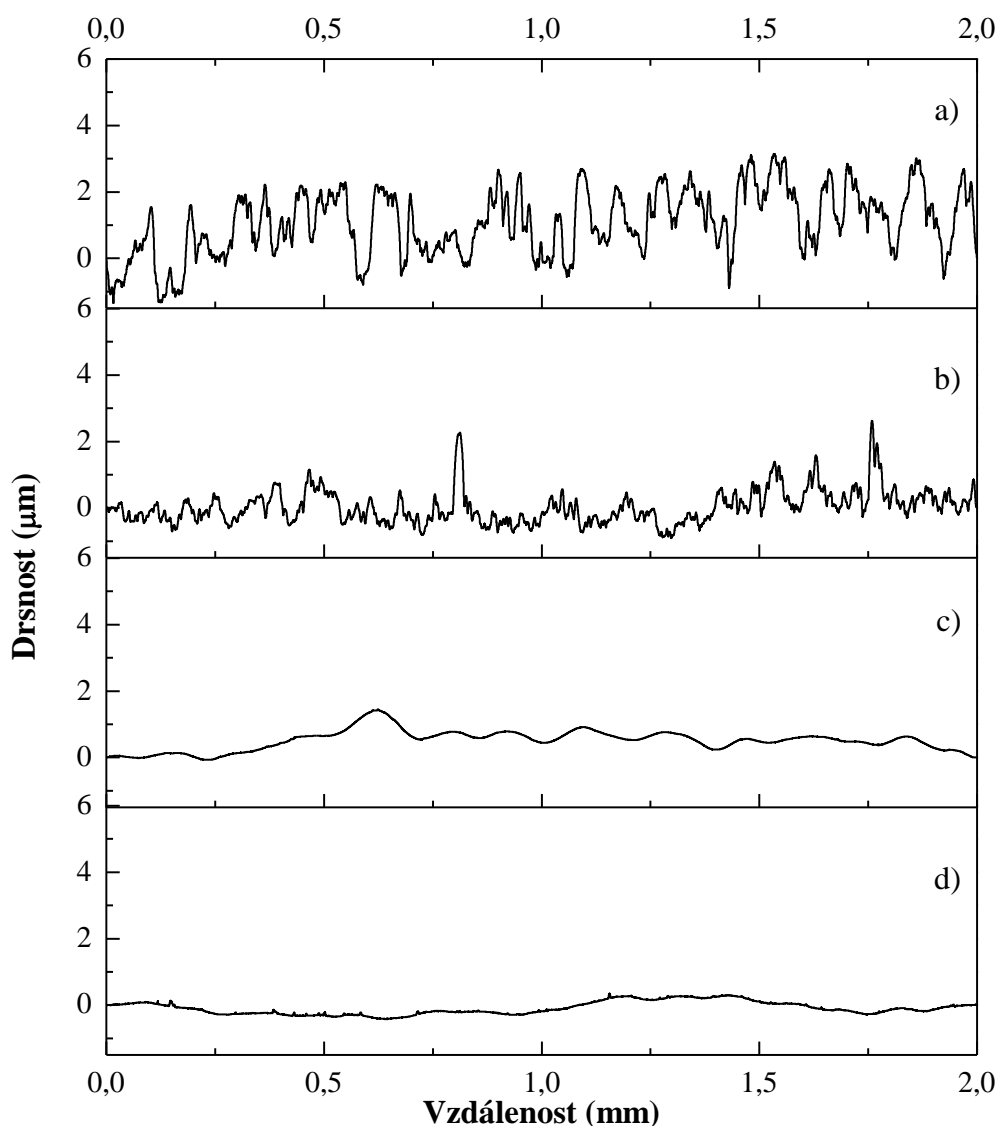


Obr. 10: OTR pro PP fólii a na ni nanесené vrstvy

## 3.2 MORFOLOGIE POVRCHU A JEHO SLOŽENÍ

### 3.2.1 Mechanická profilometrie

Pomocí mechanické profilometrie byly měřeny tloušťky vrstev po depozicích. Tloušťka vrstvy parylenu je dána množstvím použitého prekurzoru a dobou depozice. Vrstvy parylenu byly připravovány o tloušťkách 2 a 5  $\mu\text{m}$  a profilometrií byly po každé depozici tyto tloušťky pouze kontrolovány, aby byla zaručena reprodukovatelnost výsledků. Vrstvy z Laksilu byly nanášeny ponorem, protože tak by byly aplikovány i v konzervátorské praxi. Tloušťka laksilové vrstvy po jednom namočení je  $(37,8 \pm 6,9) \mu\text{m}$ . Konzervátorský povlak Paraloid B72/Revax byl připraven ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně. Ačkoli byl povlak na všech vzorcích připravován stejným způsobem, výrazně se lišila jeho tloušťka jednak mezi jednotlivými vzorky, jednak význačně měnila i jeho tloušťka v rámci jednoho vzorku. Celková průměrná tloušťka konzervátorského povlaku byla sice 33,9  $\mu\text{m}$ , ale s odchylkou 20,3  $\mu\text{m}$ .



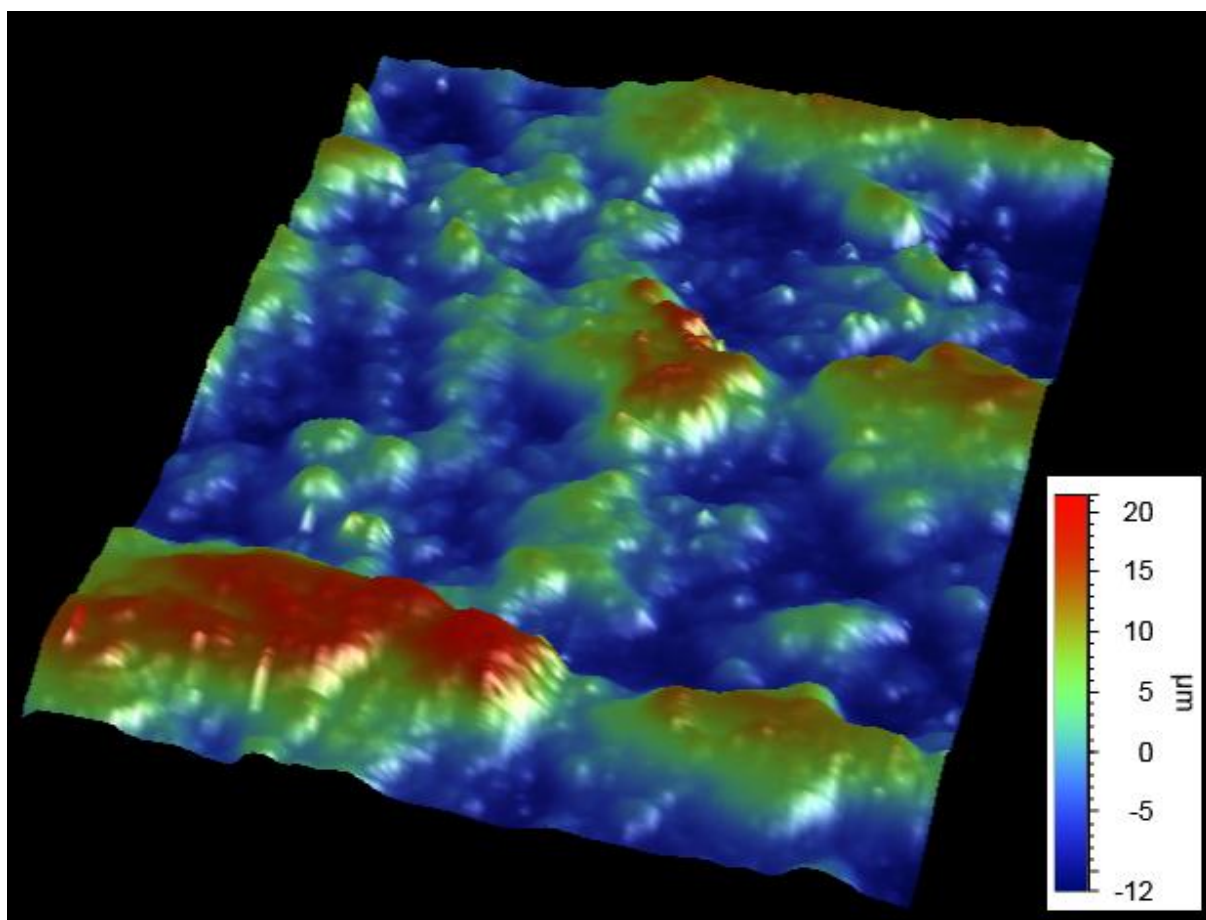
**Obr. 11:** Drsnost povrchu a) čistého železného substrátu; b) vrstvy parylenu nanesené na železný substrát; c) vrstvy Laksilu nanesené na železný substrát; d) dvouvrstvy Laksil/parylen nanesené na železný substrát

Profilometrie byla také využita k popsání drsnosti povrchu jak substrátů, tak na ně nanesených vrstev. Obr. 11 znázorňuje typickou drsnost povrchu modelového železného substrátu a drsnost povrchu na něj nanesených vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen a v Tab. 1 jsou shrnuty jejich parametry drsnosti. Je zřejmé, že železný povrch sám o sobě je dosti drsný. Průměrná vzdálenost mezi nejvyššími výstupky a nejhlubšími prohlubněmi,  $P_z$ , je v tomto případě přibližně 1,7  $\mu\text{m}$  a průměrná aritmetická výška profilu  $P_a \approx 0,5 \mu\text{m}$ . Parylen nanesený na tento drsný povrch ho poměrně přesně kopíruje, jeho parametr  $P_z$  je dokonce ještě vyšší. Vrstva Laksilu je naopak schopná účinně vyrovnat nerovný povrch substrátu a její parametry drsnosti jsou potom velmi nízké. Pokud nadeponujeme parylenovou vrstvu na železný substrát srovnaný laksií, výsledná dvouvrstva Laksil/parylen se vyznačuje velmi hladkým povrchem bez defektů ( $P_a \approx 0,1 \mu\text{m}$  a  $P_z \approx 0,6 \mu\text{m}$ ). Schopnost Laksilu srovnat nerovný povrch substrátu je velmi důležitá, protože tento hladký povrch je pak reprodukován parylenem a nedochází k defektům. Tato synergie pak hraje zásadní roli ve vynikající bariérové a antikorozi funkci dvouvrstvy Laksil/parylen, o kterých jsme se mohli přesvědčit v kap. 3.1.1.

**Tab. 1:** Parametry drsnosti profilu čistého železného substrátu a na něj nanesených vrstev ( $P_a$  – průměrná aritmetická výška;  $P_q$  – střední kvadratická odchylka;  $P_z$  – maximální výška;  $P_p$  – maximální výška výstupků;  $P_v$  – maximální hloubka prohlubně;  $P_{sk}$  – šikmost;  $P_{ku}$  – špičatost)

	<b>Železo</b>	<b>Parylen</b>	<b>Laksil</b>	<b>Laksil/parylen</b>
$P_a$ ( $\mu\text{m}$ )	0,46	0,34	0,01	0,10
$P_q$ ( $\mu\text{m}$ )	0,52	0,47	0,02	0,13
$P_z$ ( $\mu\text{m}$ )	1,70	3,10	0,07	0,56
$P_p$ ( $\mu\text{m}$ )	0,70	2,30	0,03	0,35
$P_v$ ( $\mu\text{m}$ )	1,00	0,76	0,04	0,21
$P_{sk}$ (-)	-0,25	1,90	-0,52	0,84
$P_{ku}$ (-)	1,80	8,60	2,60	2,80

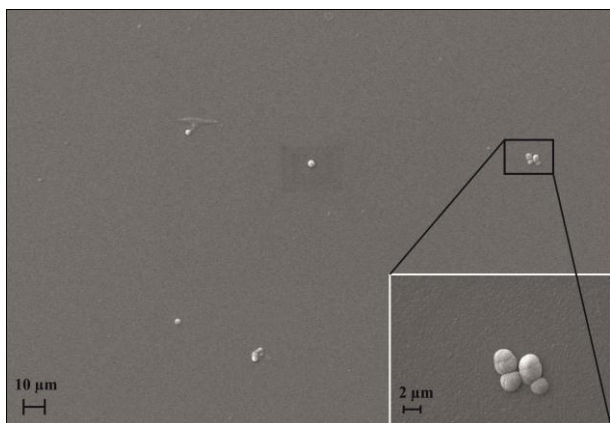
Zabývali jsme se i drsností povrchu konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax. Svrchní část povlaku je tvořena mikrokrystalickým voskem Revaxem, jehož drsnost by tudíž měla být měřena profilometrem. Už z měření tloušťky konzervátorského povlaku víme, že se jedná o vrstvy nehomogenní. Profily povrchu vypovídali o tom, že vosk je značně hrubý, nerovný a hrbolatý. Navíc se často stávalo, že vosk nepokryval celý povrch substrátu kontinuálně, ale vyskytoval se pouze lokálně, což demonstruje Obr. 12 z 3D mapování povrchu tohoto povlaku. Tmavě modrá nejhlubší místa obrázku reprezentují lak Paraloid B72, na kterém se místy objevují výstupky vosku znázorněné barvou od žluté po červenou reprezentující výškový rozdíl až 32  $\mu\text{m}$ .



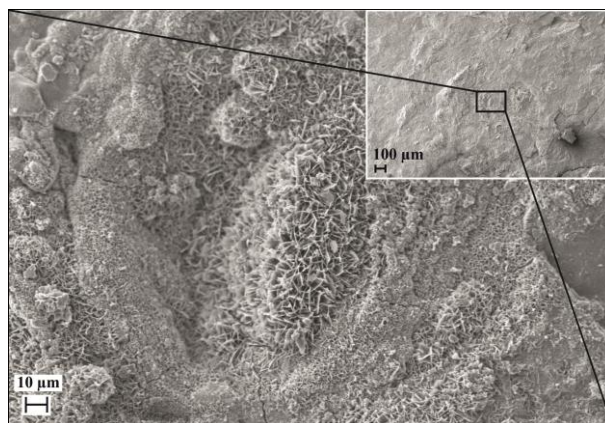
Obr. 12: 3D mapování povrchu konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax

### 3.2.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

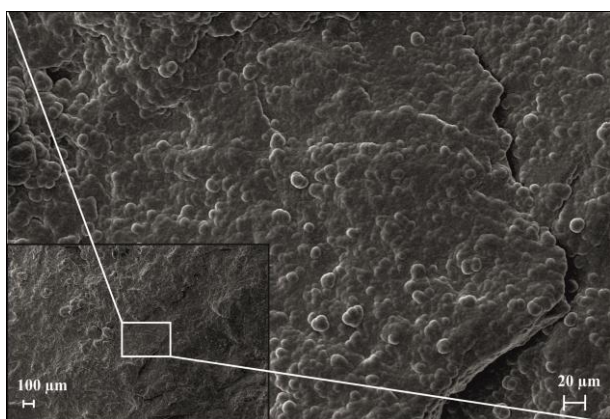
Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) byl zkoumán povrch jak použitých substrátů, tak na ně nanesených vrstev. Na Obr. 13 je zobrazen povrch parylenové vrstvy nanesené na křemíkovou destičku, který je stejně jako křemíková destička sama o sobě hladký a homogenní bez viditelných defektů. Místo si na něm můžeme všimnout částic tvořených parylenem vzniklých při polymerizaci prekurzoru již v objemu. Tyto částice se objevují zřídka, nezasahují do vnitřní struktury parylenové vrstvy a nemají tudíž vliv na její vlastnosti. Snímek na Obr. 14 ilustruje typický povrch zkorodovaného železného předmětu, který je členitý, drsný a porézní. Nadeponujeme-li parylenovou vrstvu na takto nerovný povrch, tak ho tato tenká vrstva poměrně přesně reprodukuje (viz Obr. 15), což může vést k neúplnému pokrytí předmětu vrstvou nebo k defektům ve vrstvě. Pokud však nanese na zkorodovaný artefakt vrstvu z laku Laksil, dochází ke srovnání členitého povrchu (viz Obr. 16). Laksilová vrstva se pak vyznačuje velmi hladkým povrchem a kompletně, bez defektů pokrývá celý povrch chráněného předmětu, což je základním předpokladem pro dobrou antikorozi funkci povlaku.



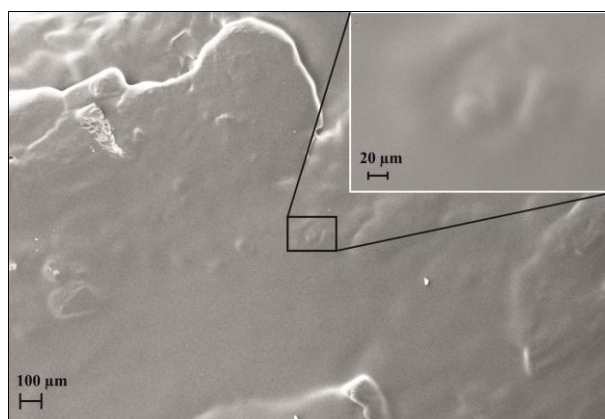
**Obr. 13:** Snímek povrchu parylenové vrstvy na křemíkové destičce



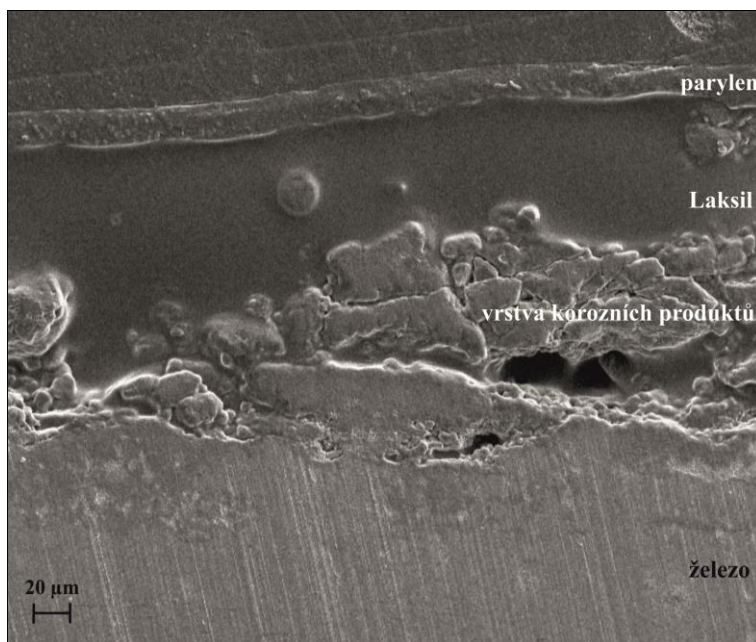
**Obr. 14:** Snímek povrchu zkorodovaného železného artefaktu



**Obr. 15:** Snímek povrchu parylenové vrstvy na zkorodovaném artefaktu



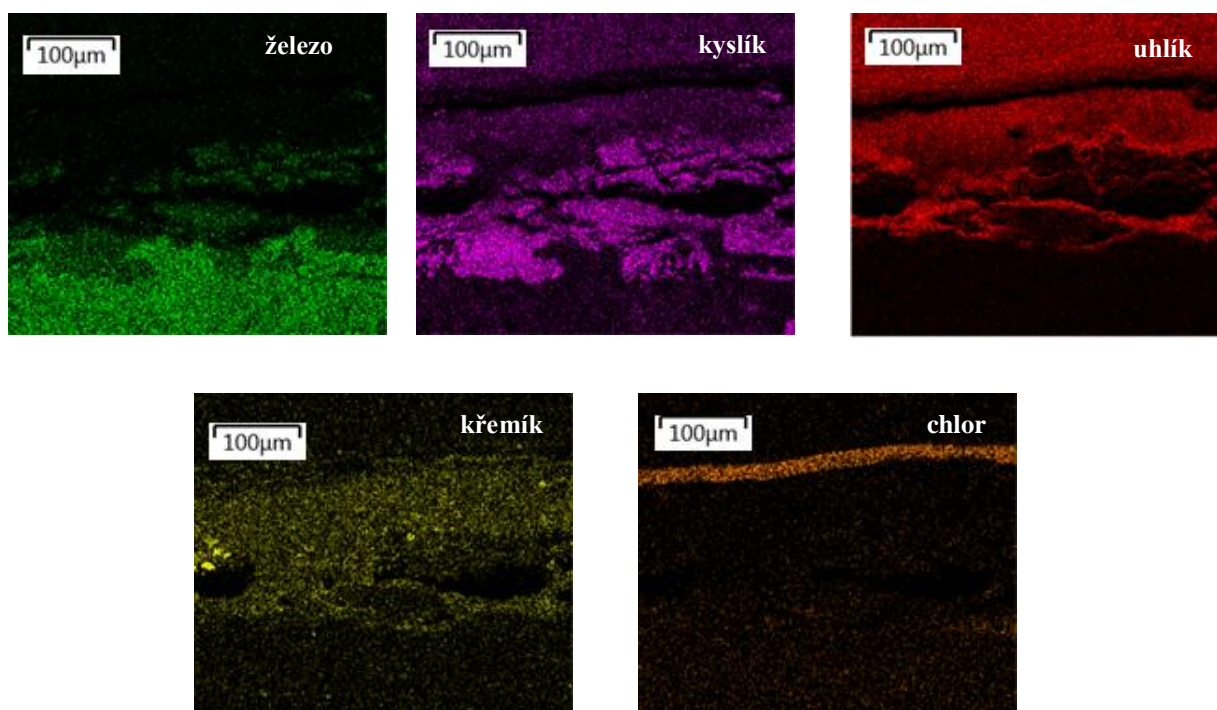
**Obr. 16:** Snímek povrchu laksilové vrstvy na zkorodovaném artefaktu



**Obr. 17:** Řez zkorodovaným artefaktem povlakovaným dvouvrstvou Laksil/parylen

Schopnost dvouvrstvy Laksil/parylen zcela a bez defektů pokrýt i drsný substrát je potvrzena na řezu povlakovaným zkorodovaným artefaktem (Obr. 17).

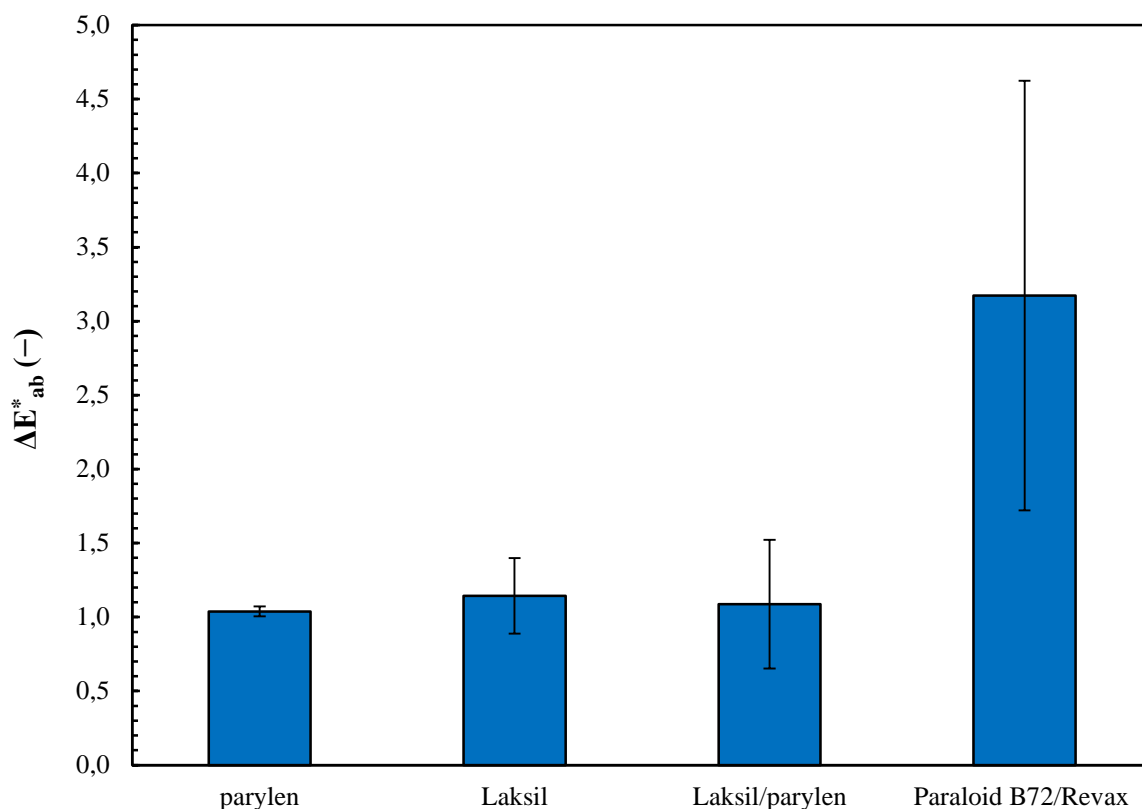
Z prvkového složení řezu (Obr. 18) můžeme s určitostí odvodit, z jakých částí se řez skládá. Postupujeme-li od spodní části řezu nahoru, vidíme, že v nejspodnější části řezu je obsaženo téměř výhradně železo, což značí kovové jádro artefaktu. Železo je v menší míře zastoupeno i v následující části řezu reprezentující korozní produkty – oxidy a oxidhydroxidy železa. Kyslík se s výjimkou parylenové vrstvy objevuje v rámci celého řezu, ale nejvíce je ho právě ve vrstvě korozních produktů. Uhlík spolu s křemíkem jsou hlavními reprezentanty vrstvy ze silikon-akrylátového laku Laksilu. Měli bychom si povšimnout, že lak se dostává i do porézní struktury vrstvy korozních produktů, čímž ji zpevňuje, což je jev dozajista žádoucí zejména u artefaktů s málo zachovalým kovovým jádrem. Opět vidíme, že vrstva Laksilu vyrovnává členitý povrch předmětu a na ni nadeponovaná vrstva parylenu, jednoznačně určená pomocí chloru v ní obsaženém, je hladká, bez defektů a plní bariérovou funkci. Závěry vyvozené z těchto snímků korespondují s výsledky získanými měřeními drsnosti povrchů v rámci profilometrie.



Obr. 18: Prvkové složení řezu povlakovaným artefaktem rozdělené podle jednotlivých prvků

### 3.3 KOLORISTICKÁ MĚŘENÍ

Jeden ze základních požadavků na konzervační je, aby co možná nejméně měnil barevný vzhled chráněného artefaktu. Do jaké míry tento požadavek splňují námi použité vrstvy, jsme zjišťovali pomocí koloristických měření dle normy ISO 11664-4<sup>20</sup>. Výstupem těchto měření byla barevná odchylka  $\Delta E^*_{ab}$ , která reprezentuje rozdíl mezi dvěma barevnými stimuly – pro nás objekt před nanesením a po nanesení ochranného povlaku. Koloristická měření byla provedena s vrstvami nanesenými na skleněných substrátech. Nepovlakované sklo sloužilo jako reference a povlakovaná skla s ním byla srovnávána. Všechna skla byla měřena proti bílému standardu. Výsledky z těchto měření jsou uvedeny v grafu na Obr. 19.



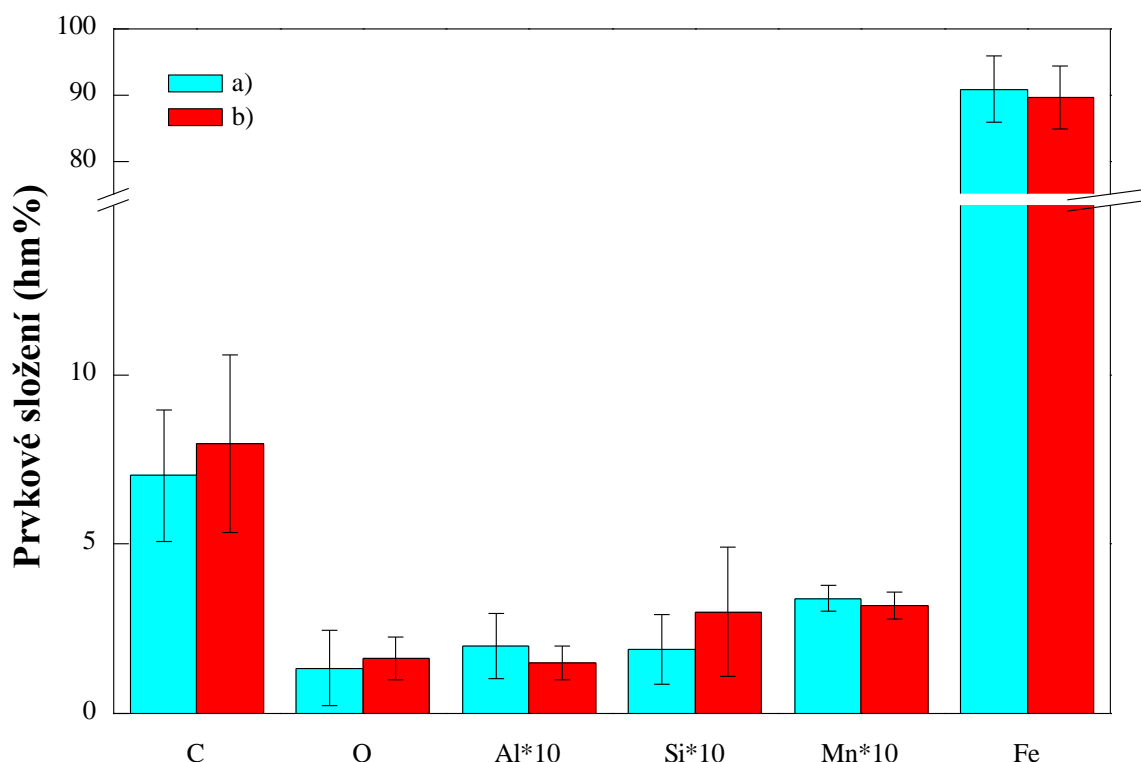
**Obr. 19:** Barevná odchylka způsobená nanesenými vrstvami

Rozdíly mezi barevnými změnami způsobenými jednotlivými vrstvami Laksilu a parylenu a dvouvrstvou Laksil/parylen byly pouze minimální. Ve všech případech byla barevná odchylka velmi nízká, a to mírně vyšší než 1. Vezmeme-li v potaz i chybové úsečky stanovení, atakovala barevná odchylka nejvýše hodnotu 1,5 v případě dvouvrstvy Laksil/parylen. Tyto téměř zanedbatelné hodnoty jsou plně akceptovatelné pro účely konzervování archeologických předmětů, protože barevná odchylka do hodnoty 2 je definována jako „rozpoznatelná jen zkušeným okem“. Velmi dobrá transparentnost nadeponovaných vrstev byla posléze potvrzena i pomocí UV-Vis spektrometrie, kde vrstvy z Laksilu i parylenu vykazovaly téměř nulovou absorpci ve viditelné oblasti elektromagnetického záření. Oproti tomu barevná odchylka způsobená konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax byla více než dvojnásobná. Její průměrná hodnota byla vyšší než 3 a chyba tohoto stanovení navíc dosahovala téměř poloviny této hodnoty. Takovouto barevnou odchylku definujeme jako „střední“ až „velkou“. Z tohoto zjištění by se dalo usuzovat, že tento běžně používaný konzervátorský povlak není příliš vhodný, pokud chceme u chráněného předmětu zachovat barevnou věrohodnost.

### 3.4 ODSTRANĚNÍ DVOUVRSTVY

#### 3.4.1 Energodisperzní rentgenová spektrometrie

Energodisperzní rentgenová spektrometrie (EDX) byla využita pro stanovení prvkového složení povrchu modelového železného vzorku před nanesením dvouvrstvy Laksil/parylen a opět po jejím následném odstranění (viz Obr. 20).

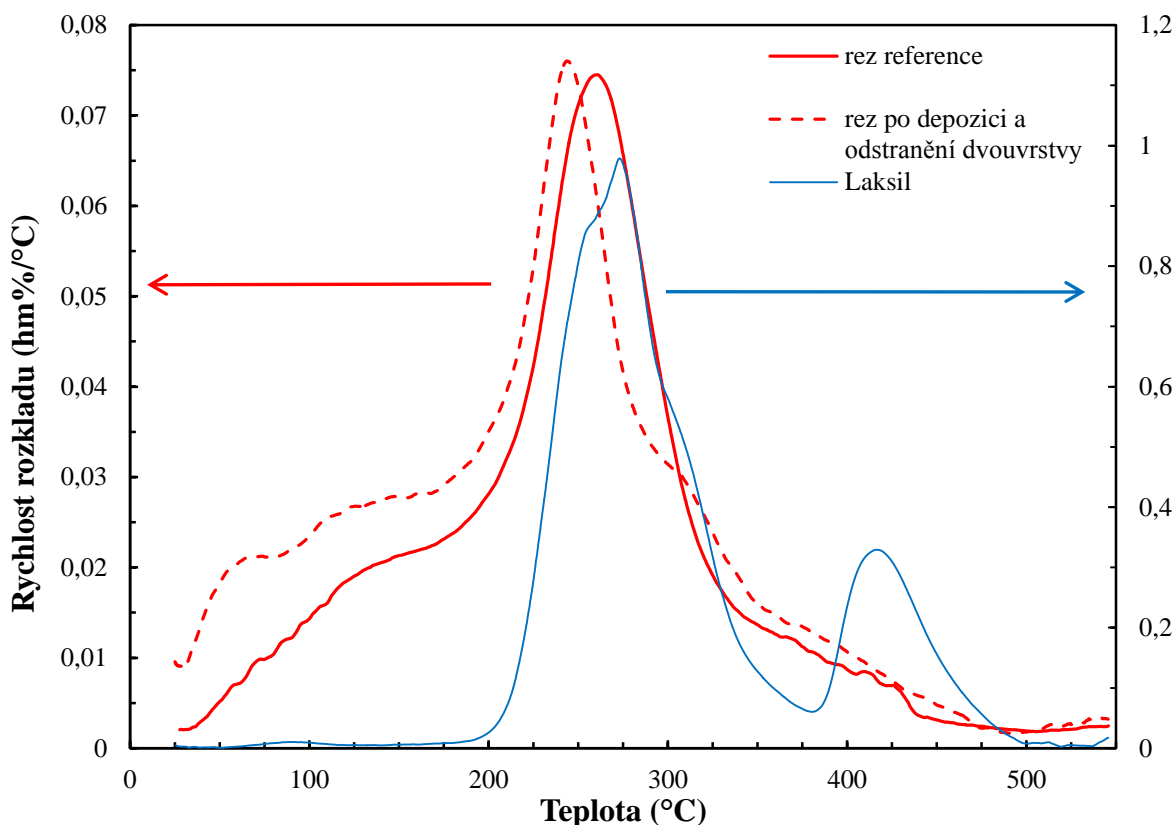


**Obr. 20:** Prvkové složení povrchu železného modelového vzorku a) před nanesením dvouvrstvy; b) po nanesení dvouvrstvy a jejím odstranění

Můžeme si všimnout mírného nárůstu v obsahu uhlíku a kyslíku, což by mohlo indikovat zbytky laku z ochranné dvouvrstvy Laksil/parylen. To však nemůžeme tvrdit s určitostí, protože neznáme původ těchto prvků. Na vzorek se mohly dostat i jiným způsobem, např. mohlo po odstranění dvouvrstvy dojít na substrátu k sorpci částic. Navíc není rozdíl mezi složením povrchu před depozicí a po odstranění vyšší než chyba měření. Obsahy hliníku, křemíku a manganu jsou téměř na spodní hranici detekčního limitu použité metody a nemají proto velkou vypovídající hodnotu. Abychom mohli vyhodnotit úspěšnost odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen korektně, provedli jsme další testování pomocí termogravimetrické analýzy s využitím reálného železného artefaktu.

### 3.4.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrickou analýzu (TGA) byla využita pro potvrzení úspěšného odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen z chráněného předmětu. Pro tuto analýzu jsme zvolili jako substrát reálný zkorodovaný artefakt, abychom prokázali bezezbytkového odstranění i v případě takto členitého a hrubého povrchu. Vycházeli jsme z předpokladu, že lak je teplem degradovatelný až do jeho úplného rozkladu, na rozdíl od železa, u kterého by vlivem teploty nemělo docházet k výraznějšímu úbytku hmotnosti. Pro provedení měření jsme nejprve ze zkorodovaného artefaktu mechanicky odstranili malé množství rzi. Stejně jsme postupovali i po nanesení dvouvrstvy na artefakt a jejím odstranění. Dále jsme ze skleněného substrátu seškrábali kousky vytvrzeného laku Laksilu.



Obr. 21: Srovnání termogravimetrických křivek

Termogravimetrická křivka vytvrzeného laku Laksil a termogravimetrické křivky rzi ze železného artefaktu před nanesením dvouvrstvy a rzi po depozici dvouvrstvy a jejím odstranění jsou zobrazeny v grafu na Obr. 21. V grafu je vynesena závislost první derivace hmotnosti vzorku na teplotě kvůli lepšímu rozlišení. Je z něj patrné, že se Laksil začal intenzivně rozkládat při teplotě kolem 200 °C, po dosažení teploty 470 °C byl již lak bezezbytku zdegradován. V jeho křivce rychlosti rozkladu si můžeme povšimnout dvou výrazných vrcholů na teplotě 273 °C a 415 °C. Hmotnost železné rzi postupně klesala v rozmezí od cca 100 °C do 400 °C, přičemž se její hmotnost snížila zhruba o 10 %. Tento pokles hmotnosti byl pravděpodobně způsoben odplyňováním vzorku a uvolňováním krystalické vody.

Srovnáme-li křivky rzi před povlakováním a rzi po depozici dvouvrstvy a jejím odstranění, neshledáme mezi nimi žádné význačné rozdíly. Pokud by ve rzi byly obsaženy zbytky laku Laksil, viděli bychom znatelný rozdíl mezi referenční rychlostí rozkladu rzi a rychlostí rozkladu rzi po odstranění při teplotách charakteristických pro Laksil. Žádný takovýto rozdíl však nelze zaznamenat. Můžeme tudíž odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen považovat za téměř stoprocentně úspěšné i z členitého a porézního povrchu zkorodovaného předmětu.

### 3.5 UV STABILITA

Absorpce UV záření pak může vést k degradaci polymerních materiálů a tím ke zhoršení jejich mechanických vlastností, což má za následek zrychlené stárnutí

a snížení životnosti vrstev. Proto nás zajímalo, jaký vliv má na vrstvy z Laksilu a parylenu a tím i na dvouvrstvu Laksil/parylen dopad UV záření.

Je známo, že parylen neabsorbuje viditelné světlo, ale dochází u něj k absorpci UV záření. Mechanismus tohoto fotooxidačního procesu byl podrobně popsán Berou<sup>21</sup>. Zahrnuje oxidaci methylenových skupin skrz abstrakci vodíku, což může vést ke štěpení polymerních řetězců a rozbití aromatického kruhu. Laksil je podle deklarace výrobce vůči UV záření odolný, v dostupných zdrojích však nebyly na toto téma nalezeny bližší informace. Za účelem vyhodnocení UV stability vrstev byly vzorky povlakované Laksilem, parylenem i dvouvrstvou Laksil/parylen vystaveny UV záření v komoře Q-Sun Xe-1 ( $0,68 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  při 340 nm). Barevné změny vrstev byly nejprve zjišťovány UV-Vis spektrometrií a strukturní změny ve vrstvách byly zkoumány infračervená spektrometrií s Fourierovou transformací (FTIR).

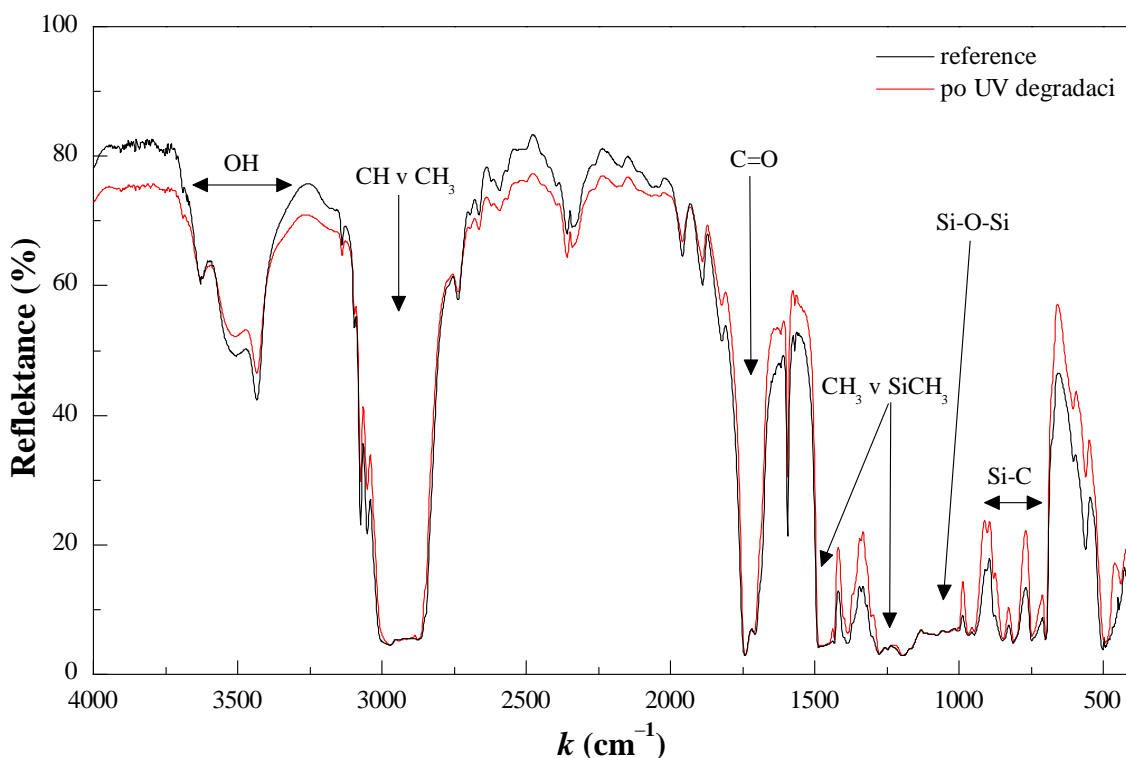
UV-Vis spektra vrstev Laksil a parylen byla snímána mezi 350 až 800 nm. Oba druhy látek vykazovaly před UV expozicí téměř nulovou absorpci ve viditelné oblasti elektromagnetického záření. Díky tomu jsou neexponované vrstvy charakteristické transparentností a bezbarvostí ve viditelné části spektra. V UV-Vis spektru Laksilu jsme nezaznamenali žádné výrazné změny ani po devíti dnech UV expozice. Oproti tomu u parylenu vlivem UV záření postupně narůstala absorpce v UV oblasti. Spolu se zvyšující se absorpcí docházelo posléze k posunu absorpčního pásu k vyšším vlnovým délkám až do viditelného spektra, v důsledku čehož byly parylenové vrstvy již po jednom dni UV ozařování viditelně zbarveny do žluta.

### 3.5.1 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

FTIR byla provedena na vrstvách Laksilu a parylenu metodou zeslabeného úplného odrazu. FTIR spektra byla snímána v rozsahu  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  před a po UV expozici.

Srovnáme-li ve FTIR spektru Laksilu (Obr. 22) referenční a degradační křivku, nenalezneme žádné nově vzniklé píky a ani intenzita stávajících se neliší, spektra jsou téměř totožná. Tato skutečnost jasně potvrdila, že Laksil je proti UV záření odolný a jeho vlivem u něj nedochází k žádným markantním strukturním změnám.

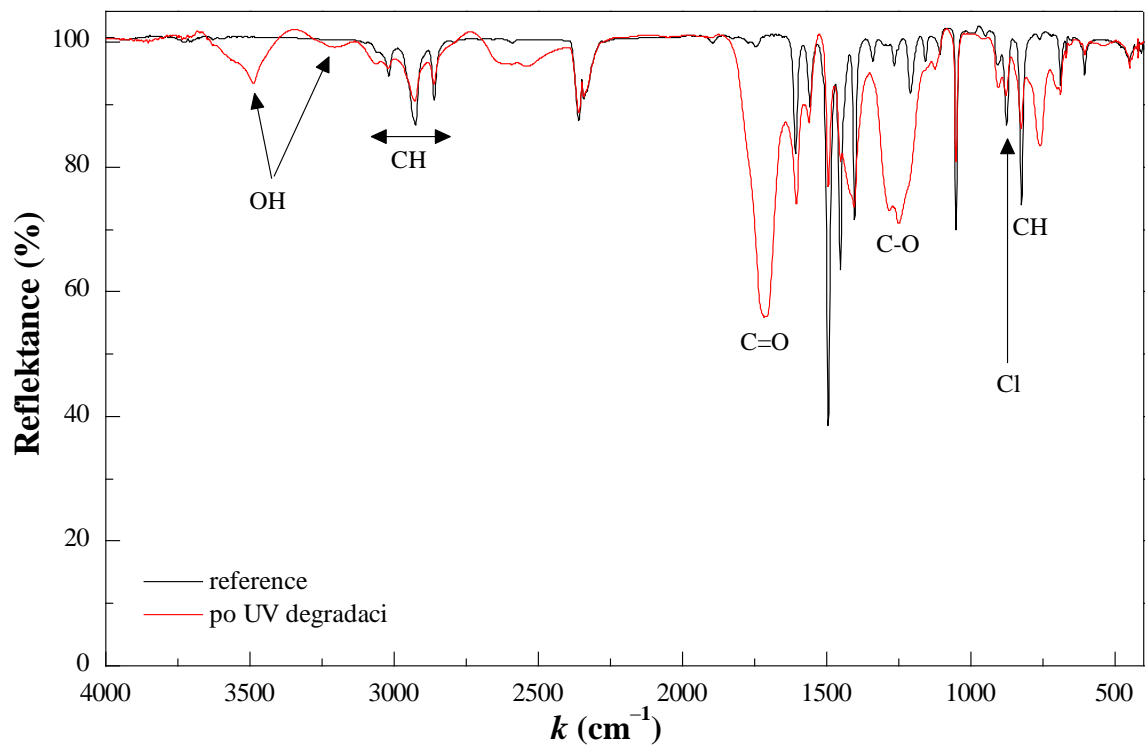
Ve spektru Laksilu můžeme identifikovat pásy příslušející následujícím vibracím: valenční vibrace OH v rozsahu  $3700\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ ; valenční vibrace C-H ve skupině  $\text{CH}_3$  v rozmezí  $3100\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ ; valenční vibrace esteru C=O na vlnočtu  $1800\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ ; asymetrická deformační vibrace  $\text{CH}_3$  ve skupině Si- $\text{CH}_3$  v rozpětí  $1490\text{--}1420 \text{ cm}^{-1}$ ; symetrická deformační vibrace  $\text{CH}_3$  ve skupině Si- $\text{CH}_3$  na  $1330\text{--}1130 \text{ cm}^{-1}$ ; valenční vibrace Si-O-Si v rozsahu  $1130\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$  a valenční vibrace Si-C spolu s deformační kyvadlovou vibrací  $\text{CH}_3$  v rozmezí  $890\text{--}690 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>22</sup>



Obr. 22: FTIR spektra vrstvy Laksilu po 9 dnech UV expozice

Referenční křivka ve FTIR spektru parylenu (Obr. 23) reprezentuje typické FTIR spektrum parylenu C. Pásky vyskytující se mezi  $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  patří valenční vibraci C-H v benzenovém jádru ( $3020\text{ cm}^{-1}$ ) a methylenových skupinách ( $2925$  a  $2860\text{ cm}^{-1}$ ). V oblasti  $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  odpovídající deformační mimorovinné vibraci C-H v aromatických sloučeninách se vyskytují píky na  $875$  a  $825\text{ cm}^{-1}$  náležící disubstituovanému fenylovému kruhu; pás na  $875\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro substituci tohoto kruhu chlorem.

Po UV expozici se ve FTIR spektru parylenu rapidně zvýšila intenzita vibrací příslušejících skupinám obsahujícím kyslík. Nejvýraznější změnu můžeme pozorovat na vlnótu  $1705\text{ cm}^{-1}$ , kde se objevil pás valenční vibrace C=O. Také vzrostla intenzita píků lokalizovaných v oblasti od  $1300$  do  $1100\text{ cm}^{-1}$  náležících valenční vibraci C-O a deformační vibraci C-O-H. Pásky, které se objevily kolem  $3485$  a  $3220\text{ cm}^{-1}$ , souvisejí s vibrací OH skupiny v alkoholech a karboxylových kyselinách. Kromě toho byly pozorovány dva pásky na  $1610$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$  svědčící o modifikacích v substitucích benzenového jádra, během kterých ztrácí aromatické kruhy svou symetrii. Podobně pás na  $760\text{ cm}^{-1}$  indikuje vznik monosubstituovaného benzenového jádra. Částice zodpovědné za žluté zbarvení parylenové vrstvy jsou pravděpodobně konjugované polyfenylové systémy vzniklé rekombinací z fenylových radikálů po přímém štěpení vazeb.<sup>21,23,24</sup>



Obr. 23: FTIR spektra vrstvy parylenu po 4 dnech UV expozice

## 4 ZÁVĚR

Tématem této dizertační práce bylo vyvinout a charakterizovat povlak založený na tenké bariérové vrstvě, jenž by sloužil ke konzervaci kovových archeologických předmětů, neboť stávající způsoby ochrany těchto předmětů kulturního dědictví nevyčísitelné hodnoty nejsou v mnoha ohledech dostačující a vyhovující. Námi předkládaný inovativní způsob konzervace v sobě vhodně kombinující téměř všechny vlastnosti vyžadované po ideálním konzervačním povlaku, mezi něž patří zejména: dobrá bariérová funkce, transparentnost, dlouhodobá stabilita, ale zároveň i jednoduchá odstranitelnost.

Jako materiál pro depozici tenké vrstvy splňující většinu těchto požadavků byl vybrán polymer parylen, který byl připravován pomocí modifikované chemické depozice z plynné fáze (CVD). Problémem však bylo jeho přímé odstranění, což jsme se rozhodli řešit nanesením rozpustné mezivrstvy mezi chráněný kov a tenkou vrstvou parylenu. Naším požadavkům nejlépe vyhovovala vrstva připravená ze silikon-akrylátového laku Laksilu, která byla nanášena ponorem a i po vytvrzení byla rozpustná v xylenu. V rámci práce byla tedy optimalizována depozice dvouvrstvy Laksil/parylen, která byla následně charakterizována řadou analytických metod s ohledem na vlastnosti požadované po konzervátorském povlaku.

Hlavní část práce se zabývala bariérovými vlastnostmi vrstev. Stěžejní při jejich zjišťování byly korozní testy, v nichž byly povlakované modelové kovové vzorky vystaveny vysoce agresivnímu prostředí solné mlhy v korozní komoře. Samotné vrstvy Laksilu i parylenu měly poměrně dobré bariérové vlastnosti a významně snížili rychlost rozvoje koroze. Korozní ochrana poskytnutá dvouvrstvou Laksil/parylen byla vynikající. První známky koroze se na takto povlakovaných substrátech objevily po více než třech měsících v korozní komoře. Nicméně i poté byla propagace koroze velmi pomalá; po pěti a půl měsících korozního testování nebylo korozní vrstvou pokryto ani 50 % povrchu testovaných substrátů. Bariérové vlastnosti vrstev byly kvantifikovány pomocí měření rychlosti propustnosti kyslíku (OTR). Kvůli provedení tohoto měření museli být vrstvy nanесeny na polypropylenovou (PP) fólii o tloušťce 40  $\mu\text{m}$ . Hodnota OTR pro vlastní fólii byla přibližně  $1700 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$ , nanesením dvouvrstvy Laksil/parylen byla tato hodnota významně snížena na cca  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$ .

Zásadní vliv na bariérové vlastnosti měla samozřejmě tloušťka vrstev, která byla měřena pomocí mechanické profilometrie. Vrstvy parylenu byly připravovány o tloušťkách 2 a 5  $\mu\text{m}$  a jejich tloušťka byla řízena příslušným množstvím prekurzoru použitého při depozici. Vrstva Laksilu dosahovala po jednom ponoření  $\approx 38 \mu\text{m}$ . Profilometrií byla také zkoumána drsnost povrchů jak použitých substrátů, tak na ně nanesených vrstev. Povrch modelového železného vzorku byl sám o sobě dosti drsný ( $P_z \approx 1,7 \mu\text{m}$  a  $P_a \approx 0,5 \mu\text{m}$ ). Na něj nanesený parylen poměrně přesně kopíroval tento drsný povrch. Naopak Laksil byl schopný účinně vyrovnat nerovný povrch substrátu a jeho parametry drsnosti byly potom velmi nízké. Pokud jsme nadeponovali parylenovou vrstvu na železný povrch srovnaný laksilovou vrstvou,

výsledná dvouvrstva Laksil/parylen se vyznačovala velmi hladkým povrchem bez defektů ( $P_a \approx 0,1 \mu\text{m}$  a  $P_z \approx 0,6 \mu\text{m}$ ). Tento synergický efekt Laksilu a parylenu je pak zodpovědný za vynikající bariérové vlastnosti dvouvrstvy Laksil/parylen, protože u parylenové vrstvy připravené na hladkém povrchu nedocházelo na rozdíl od téže vrstvy na nesené na hrubém povrchu ke tvorbě defektů a mohla plně plnit svou bariérovou funkci.

Závěry vyvozené z profilometrie byly potvrzeny i pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Jako substráty pro nanášení vrstev byly v tomto případě využity i části originálního artefaktu – železného nože. Na řezech reálným artefaktem povlakovaným dvouvrstvu Laksil/parylen jsme se přesvědčili, že nanesení Laksilu nejen hladce srovnalo i tento velmi členitý povrch, ale Laksil byl navíc schopen vyplnit porézní strukturu vrstvy korozních produktů, čímž ji zpevnil.

Na základě koloristických měření byla stanovena barevná odchylka  $\Delta E_{ab}^*$  způsobená vrstvami. Ve všech případech byla velmi nízká, a to mírně vyšší než 1. Takováto  $\Delta E_{ab}^*$  definována jako „rozpoznatelná jen zkušeným okem“.

Úspěšnost odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen byla nejprve zkoumána pomocí energodisperzní rentgenová spektrometrie (EDX) na modelových železných vzorcích. Metodou bylo stanoveno prvkové složení povrchu železného substrátu před nanesením dvouvrstvy Laksil/parylen a opět po jejím následném odstranění. Po odstranění dvouvrstvy se mírně zvýšil obsah uhlíku a kyslíku na povrchu substrátu, což by mohlo indikovat zbytky laku Laksilu. Tyto prvky se však na substrát se mohly dostat i jiným způsobem, např. mohlo po odstranění dvouvrstvy dojít na substrátu k sorpci částic. Abychom mohli vyhodnotit úspěšnost odstranění korektně, provedli jsme další testování pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) s využitím reálného železného artefaktu. Analýze byla podrobena rez z artefaktu před nanesením dvouvrstvy Laksil/parylen a rez z artefaktu po jejím odstranění, stejně tak jako vytvrzený Laksil. Mezi termogravimetrickou křivkou rzi před povlakováním a rzi po depozici dvouvrstvy a jejím odstranění nebyly shledány žádné význačné rozdíly. Pokud by rez obsahovala zbytky Laksilu, musely by se tyto křivky lišit při teplotách charakteristických pro Laksil. Odstranění dvouvrstvy můžeme tedy považovat za téměř stoprocentně úspěšné i z členitého a porézního povrchu zkorodovaného předmětu.

Byla studována i UV stabilita vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen. U parylenu docházelo vlivem UV záření k degradační fotooxidaci, která se projevovala viditelným žloutnutím těchto vrstev. Oproti tomu Laksil prokázal vůči UV záření velmi dobrou odolnost, nebylo u něj prokázáno ani snížení transparentnosti ve viditelné části spektra, ani se nepotvrdily změny v jeho struktuře.

Za účelem vylepšení mechanických a bariérových vlastností byly do Laksilu přidávány nanočástice pyrogenní siliky CAB-O-SIL EH-5 a dentálního skla GM39923 UF0,4. Přídavek námi vybraných nanočástic však nepřinesl očekávané zlepšení bariérových vlastností, proto jsme tento směr výzkumu dále nerozvíjeli.

Aby byl výzkum ucelený, bylo nutné porovnat relevantní vlastnosti navrhované dvouvrstvy Laksil/parylen s konvenčním konzervátorským povlakem skládajícím se

z akrylátového laku Paraloidu B72 a mikrokrystalického vosku Revaxu. Konzervátorský povlak byl připraven ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně jimi běžně používaným postupem. V korozních testech se substráty povlakované konzervátorským povlakem chovaly téměř, jako by na nich žádná ochranná vrstva nebyla. Začaly korodovat v podstatě okamžitě po vložení do korozní komory a koroze se po povrchu vzorků šířila velmi rychle. Tloušťku tohoto povlaku bylo komplikované určit, protože byl značně nehomogenní a drsný, ale pohybovala se mezi 19–50  $\mu\text{m}$ . Problémem také bylo, že mikrokrystalický vosk Revax nepokrýval celý povrch substrátu kontinuálně, ale vyskytoval se pouze místy. Barevná odchylka způsobená povlakem Paraloid B72/Revax se značně lišila v různých místech povlaku, což úzce souvisí s nehomogenitou povlaku. Průměrně dosahovala hodnoty 3,2, což je barevná odchylka hodnocená jako „střední“. Pod vlivem UV záření Paraloid B72 dle dostupné literatury degraduje a zbarvuje se do žluta obdobně jako parylen. Oproti konzervátorskému povlaku dvouvrstva Laksil/parylen poskytovala excelentní bariérovou ochranu, byla homogenní s definovanou tloušťkou a hladkým povrchem bez defektů a jí způsobená barevná odchylka byla třikrát menší. Z výše zmíněného jasně vyplývá, že dvouvrstva Laksil/parylen by byla vhodnou a účinnou náhradou používaného konzervačního povlaku Paraloid B72/Revax při konzervaci kovových archeologických artefaktů. Lak Laksil je běžně dostupný, jediným problémem by mohlo být nanášení parylenu, pro které je třeba specializovaná depoziční aparatura. Její pořizovací náklady však nejsou až tak vysoké, nebo lze depozice parylenu realizovat externě.

Během práce jsme narazili na několik témat, které jsme již dále nerozvíjeli, ale mohla by být zajímavá pro další výzkum. Předně vylepšení vlastností dvouvrstvy Laksil/parylen vytvořením nanokompozitu buď z Laksilu, nebo z parylenu je určitě směrem, kterému má smysl se věnovat. Je třeba nalézt plnivo, které tyto požadavky naplní a zároveň zachová dosažené žádoucí vlastnosti. Dále bylo zjištěno, že lak Laksil vykazoval po 10% naředění odlišné vlastnosti odporující trendu. Toto chování jsme nebyli schopni vysvětlit a bylo by vhodné se na ně zaměřit v dalším výzkumu.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> CALLISTER, William. *Materials science and engineering: an introduction*. 7th ed. New York: John Wiley, 2007, 832 p. ISBN 978-047-1736-967.
- <sup>2</sup> BENEŠOVÁ, Jaroslava et al. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. Vyd. 1. Brno: Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace, 2011, 648 s. ISBN 978-808-6413-709.
- <sup>3</sup> ROBERGE, Pierre. *Corrosion engineering: principles and practice*. New York: McGraw-Hill, 2008, 754 p. ISBN 978-0-07-148243-1.
- <sup>4</sup> ULAETO, Sarah B. et al. Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. *Progress in Organic Coatings*. 2017, **111**, 294-314. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.013.
- <sup>5</sup> CHIANTORE, Oscar and Massimo LAZZARI. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*. 2001, **42**(1), 17-27. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00327-X.
- <sup>6</sup> POKORNÝ, Petr a Jan STOULIL. Tanátování a stabilizace korozních produktů železa. *TriboTechnika*. 2013, **6**(2), 50-51. ISSN 1338-0524.
- <sup>7</sup> FINŠGAR, Matjaž and Ingrid MILOŠEV. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*. 2010, **52**(9), 2737-2749. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.05.002.
- <sup>8</sup> KLEIMAN, J. I. et al. Protective coatings for LEO environments in spacecraft applications. *Surface and Coatings Technology*. 1995, **76-77**(1-3), 827-834. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02497-2.
- <sup>9</sup> MAĆKIW, Elżbieta et al. The Impact of Plasma-modified Films with Sulfur Dioxide, Sodium Oxide on Food Pathogenic Microorganisms. *Packaging Technology and Science*. 2015, **28**(4), 285-292. DOI: 10.1002/pts.2104.
- <sup>10</sup> BERNOULLI, Daniel et al. Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition. *Thin Solid Films*. 2013, **548**, 157-161. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.09.055.
- <sup>11</sup> ZHENG, ShunXing and JinHuan LI. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2010, **54**(2), 174-187. DOI: 10.1007/s10971-010-2173-1.
- <sup>12</sup> LEE, Hyungsuk and Junghyun CHO. Development of Conformal PDMS and Parylene Coatings for Microelectronics and MEMS Packaging. In: *Electronic and Photonic Packaging, Electrical Systems Design and Photonics, and Nanotechnology*. 2005, p. 279-283. DOI: 10.1115/imece2005-82955.

- <sup>13</sup> ZIEŚLIK, Monika et al. Engineering of bone fixation metal implants biointerface – Application of parylene C as versatile protective coating. *Materials Science and Engineering: C*. 2012, **32**(8), 2431-2435. DOI: 10.1016/j.msec.2012.07.018.
- <sup>14</sup> MENG, E., P. LI and Y. TAI. Plasma removal of Parylene C. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2008, **18**(4). DOI: 10.1088/0960-1317/18/4/045004.
- <sup>15</sup> SCS Hall of Fame. *Specialty Coating Systems* [online]. 2014 [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: [http://scscoatings.com/about/hall\\_of\\_fame.aspx](http://scscoatings.com/about/hall_of_fame.aspx)
- <sup>16</sup> HUMPHREY, Bruce. The Application of Parylene Conformal Coating Technology to Archival and Artifact Conservation. *Studies in Conservation*. 1984, **29**(3), 117-123. DOI: 10.2307/1506013.
- <sup>17</sup> Realizace našemi barvami. *Biopol* [online]. 2006 [cit. 2018-01-30]. Dostupné z: <http://www.biopol.cz/editor-s-choice/item/77-realizace-na%C5%A1emi-barvami>
- <sup>18</sup> LIAO, Yuan et al. Improving the aging properties of silicone-acrylate copolymers nanocomposites for encapsulation of outdoor exposed stone substrates. In: *Proceedings of SPIE*. Bellingham: SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2009. DOI: 10.1117/12.838376.
- <sup>19</sup> ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- <sup>20</sup> ČSN EN ISO 11664-4. *Kolorimetrie - Část 4: Kolorimetrický prostor CIE 1976 L\*a\*b\**. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.
- <sup>21</sup> BERA, M. et al. Comparison of the photodegradation of parylene C and parylene N. *European Polymer Journal*. 2000, **36**(9), 1765-1777. DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00259-1.
- <sup>22</sup> O'LENICK, Anthony J. *Methods in Silicone Chemistry. Silicones for personal care*. 2nd ed. Carol Stream, Ill.: Allured Pub., 2008, p. 371-375. ISBN 978-1-932633-36-8.
- <sup>23</sup> FORTIN, J.B. and T.-M. LU. Ultraviolet radiation induced degradation of poly-para-xylylene (parylene) thin films. *Thin Solid Films*. 2001, **397**(1-2), 223-228. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01355-4.
- <sup>24</sup> BERA, M. et al. Photooxidation of poly(para-xylylene). *European Polymer Journal*. 2000, **36**(9), 1753-1764. DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00258-X.

## 6 ŽIVOTOPIS

Ing. Lucie Blahová

### OSOBNÍ INFORMACE

**Datum narození:** 15. 11. 1988  
**Trvalé bydliště:** Ostrov nad Oslavou 35, 59445  
**Přechodné bydliště:** Stinná 45, 61800 Brno  
**Telefon:** 736 252 912  
**E-mail:** xcblahoval@fch.vut.cz; lucyblahova@centrum.cz

### VZDĚLÁNÍ

2013–dosud **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**  
Doktorský obor: Fyzikální chemie  
Současný stav studia: úspěšně složená státní doktorská zkouška, dopsaná dizertační práce na téma Příprava a charakterizace tenkých bariérových vrstev

2011–2013 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**  
Magisterský obor: Spotřební chemie  
Diplomová práce na téma Plazmochemická příprava a charakterizace tenkých vrstev na bázi hexamethylidisiloxanu

2008–2011 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**  
Bakalářský obor: Spotřební chemie  
Bakalářská práce na téma Charakterizace plazmatu pro vytváření tenkých organokřemíkových vrstev z hexamethylidisiloxanu

2004 – 2008 **Gymnázium, Žďár nad Sázavou**  
Obor: Všeobecně vzdělávací

### DALŠÍ VZDĚLÁNÍ, KURZY A ŠKOLENÍ

2017 Vakuové vývěvy a čerpací systémy  
2016 Materiály a konstrukční díly pro vakuovou techniku  
2015 Základní kurz první pomoci  
9/2014 – 1/2015 Pracovní stáž na Univerzitě Komenského v Bratislavě  
2013 Kurz základů vědecké práce

### PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

4/2017 – dosud Masarykova univerzita, Středoevropský technologický institut  
**Odborný pracovník**  
Výzkum plazmové polymerace a modifikace plastů pomocí atmosférických výbojů – diagnostika plazmatu a analýza materiálů

- 11/2015 – 12/2017 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická  
**Technický pracovník pro chemické analýzy**  
 Optická emisní spektroskopie a hmotnostní spektroskopie výbojů  
 v plynných směsích a zpracování experimentálních dat
- 10/2014 – 12/2016 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická  
**Technik pro plazmovou chemii**  
 Samostatná výzkumná a vývojová činnost v oblasti generace ozonu  
 Vedení studentů nižší formy studia
- 10/2014 – 12/2015 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická  
**Technik pro depoziční procesy**  
 Výzkumná činnost v oblasti depozice tenkých bariérových vrstev pro  
 ochranu kovových archeologických předmětů  
 Depozice polymerních vrstev a jejich charakterizace

## DOVEDNOSTI A SCHOPNOSTI

- Řidičský průkaz skupina B
- Jazyková vybava anglický jazyk – pokročilý  
 německý jazyk – Goethe-Zertifikat B1  
 ruský jazyk – základy
- Práce s PC MS Office – pokročilý uživatel  
 Origin Lab  
 ChemSketch
- Zájmy četba fantasy a sci-fi literatury, ruční práce, fitness, zvířata

## 7 ABSTRAKT

V dnešní době jsou pro konzervaci kovových archeologických artefaktů nejčastěji využívány kombinace různých akrylových pryskyřic a mikrokrystalických vosků, jejichž vlastnosti však nejsou v mnoha ohledech dostačující a vyhovující. Cílem této dizertační práce je proto vyvinout konzervační systém zohledňující nové poznatky na poli pokročilých materiálů a technologií posledních let. Nejslibněji se jeví založit konzervační povlak na tenké bariérové vrstvě, která musí splňovat následující požadavky: dobrá bariérová funkce vůči kyslíku, vlhkosti a dalším korozním činitelům; transparentnost kvůli zachování barevného vzhledu předmětu; dále dlouhodobá stabilita, ale zároveň jednoduchá odstranitelnost.

Jako materiál vhodný pro tento účel je vybrán polymer parylen C, který je připravován modifikovanou chemickou depozicí z plynné fáze. Odstranitelnost parylenu je zajištěna rozpustnou mezivrstvou ze silikon-akrylátového laku Laksilu, jež je nanášena mezi chráněný kov a vrstvu parylenu. V rámci práce jsou stanovovány fyzikálně-chemické charakteristiky dvouvrstvy Laksil/parylen, které jsou posléze srovnány s konvenčním konzervátorským povlakem složeným z akrylového laku Paraloidu B72 a mikrokrystalického vosku Revaxu. Korozní testy v solné mlze prokazují vynikající bariérové schopnosti dvouvrstvy Laksil/parylen. Drsnost povrchu měřená profilometrií a morfologie povrchu zobrazená SEM popisuje synergii mezi vrstvou Laksilu a parylenu, která ústí v excelentní bariérovou a antikorozní funkci dvouvrstvy. Dvouvrstva nemění barevný vzhled předmětu, což je určeno koloristickými měřeními. EDX a TGA potvrzují úspěšnost úplného odstranění dvouvrstvy a tím zajištění reverzibility konzervátorského zásahu.

## 8 ABSTRACT

Combinations of different acrylic resins and microcrystalline waxes are most often used for conservation and preservation of metallic archaeological artefacts most often used these days. However, their properties are not sufficient and satisfactory in many ways. The aim of this doctoral thesis therefore is to develop a conservation system which will draw on the new knowledge gained in the field of advanced materials and technologies in recent years. A conservation coating based on a thin barrier film appears most promising. The conservation coating must fulfil following requirements: good barrier function against oxygen, humidity and other corrosive agents; transparency because of colour appearance preservation; long term stability and easy removability.

Parylene C polymer was chosen as suitable material for this purpose. It was prepared via modified chemical vapour deposition. Parylene removability was ensured through the soluble interlayer made of Laksil silicone-acrylic lacquer which was applied between protected metallic object and parylene thin film. The physical and chemical characteristics of Laksil/parylene bilayer were determined and then compared with the conventional conservation coating composed of Paraloid B72 acrylic resin and Revax microcrystalline wax. The corrosion tests in salt spray showed excellent barrier properties of Laksil/parylene bilayer. The surface roughness measured by the profilometry and the surface morphology shown by the SEM displayed the synergic effect between Laksil and parylene layer which leads to exceptional barrier and anticorrosion function of Laksil/parylene bilayer. The colouristic measurements found out that the bilayer does not change appearance of item, in terms of colour. The EDX and TGA confirmed almost entirely successful removal of bilayer and thus the reversibility of conservation treatment is enabled.

## 9 PUBLIKACE

### Články v odborných časopisech

- BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PEKÁREK, J.; TKACZ, J.; MENČÍK, P.; KRČMA, F. Parylene based removable bilayer for the corrosion protection of metallic archaeological artefacts – odesláno
- PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Barrier SiO<sub>2</sub>-like coatings for archaeological artefacts preservation. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 768, no. 1, p. 012013-1-012013-6 . ISSN: 1742-6588.
- PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Vrstvy na bázi parylenu C a Laksilu pro konzervování archeologických nálezů. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2015, roč. 2015, č. 1, s. 66-68. ISSN: 1805-0050.
- KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; GRAHAM, W.; GROSSMANNOVÁ, H.; HLOCHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVÁ, D.; KELSEY, C.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; PROCHÁZKA, M.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; VAŠÍČEK, M.; VEVERKOVÁ, R.; ZMRZLÝ, M. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, vol. 565, no. 1, p. 012012-1-012012-10. ISSN: 1742-6596.
- BLAHOVÁ, L.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. *Pulse mode in plasma polymerization of hexamethyldisiloxane*. Chemické Listy 105. Chemické listy. Brno: 2011. p. 901-902. ISSN: 0009-2770.

### Články ve sbornících

- BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts Using Parylene Based Removable Barrier Coating*. Proceedings of EUROCORR 2016. Montpellier: European Corrosion Society, 2016. p. 1-9.
- HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Parylene C and SiO<sub>x</sub> bilayers for archaeological artefacts preservation. In *Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2015, Book of Contributed Papers*. Brno: Masarykova univerzita, 2015. p. 33-36. ISBN: 978-80-210-8053-9.
- BLAHOVÁ, L.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; KRČMA, F. *Removable Parylene Based Barrier Multilayers for Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. Proceedings of EUROCORR 2015. Graz: Graz University, 2015. p. 18-523-01-18-523-10. ISBN: neuvedeno.

- BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014. p. 187-192. ISBN: 978-80-214-5078-3.
- PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Thin Film Deposition of HMDSO for Barrier Applications in Archaeology. In *Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*. Belgrade: 2014. p. 218-221. ISBN: 978-86-7762-600-6.
- KLÍMA, M.; SOMER, J.; BLAHOVÁ, L.; PROCHÁZKA, M.; SZENDIUCH, I. Usage of Low-Temperature Co-Fired Ceramic In Hermetic Packaging. Advances in Electronic System Integration - Book of Abstracts 37th International Spring Seminar on Electronics Technology. 2014. p. 99-103. ISBN: 978-3-934142-49-7.
- PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of SiO<sub>2</sub>-Like Films: Monitoring and Optimization of the Process. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. p. 405-408. ISBN: 978-80-214-4644-1.
- KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *VII Conference Plasma Physics and Plasma Technology - Contributed papers*. Minsk: 2012. p. 561-564. ISBN: 978-985-7055-01-2.
- KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports*. Beograd: 2012. p. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.