

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Brno, 2018

Ing. Lucie Blahová



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

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lucie Blahová

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Ing. Lucie Blahová**
Studijní program: Fyzikální chemie
Studijní obor: Fyzikální chemie
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název dizertační práce:

Příprava a charakterizace tenkých bariérových vrstev

Zadání dizertační práce:

Primárním cílem disertační práce je příprava inovativních antikoročních multivrstevnatých povlaků pro použití v konzervaci kovových archeologických objektů při respektování všech konzervátorských požadavků. K dosažení tohoto cíle je nutné naplnit následující dílčí úkoly:

1. Vyberte vhodné materiály pro tvorbu tenkých bariérových vrstev.
2. Optimalizujte proces přípravy vrstev.
3. Charakterizujte připravené vrstvy z hlediska bariérových vlastností.
4. Charakterizujte připravené vrstvy z hlediska optických vlastností.
5. Charakterizujte připravené vrstvy z hlediska morfologie povrchu.
6. Vyhodnoťte úspěšnost odstranění připravených vrstev.

Termín odevzdání dizertační práce: 30.4.2018

Ing. Lucie Blahová
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.3.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Každý rok do muzejních sbírek přibývá velké množství archeologických nálezů, a to i díky rozvoji moderních technologií, které jejich nacházení usnadňují, jako jsou např. detektory kovů. Tyto předměty je nutné urychleně zakonzervovat, aby nedocházelo k jejich nevratnému znehodnocení či zničení a bylo je možné dále studovat, restaurovat, vystavovat a v neposlední řadě zachovat pro další generace. Pro konzervaci kovových artefaktů jsou v dnešní době nejčastěji využívány kombinace různých akrylových pryskyřic a mikrokrystallických 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; dlouhodobá stabilita, ale zároveň jednoduchá odstranitelnost; možnost nanášení na více předmětů zároveň a přijatelná finanční náročnost aplikačního procesu.

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 je nejprve optimalizován proces nanášení dvouvrstvy Laksil/parylen a posléze jsou stanovovány její fyzikálně-chemické charakteristiky, které jsou poté srovnány s konvenčním konzervátorským povlakem složeným z akrylátového laku Paraloid B72 a mikrokrystallického vosku Revax. S ohledem na nároky kladené na konzervační povlak nás u dvouvrstvy Laksil/parylen zajímají zejména její bariérové vlastnosti, optické vlastnosti, morfologie povrchu, UV stabilita a do jaké míry je možné ji odstranit.

Nejužitečnější metodou pro popis bariérových vlastností povlaků bylo korozní testování. V rámci korozních testů byly povlakované kovové vzorky vystaveny vysoce korozivní atmosféře solné mlhy o koncentraci $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, teplotě $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a 100% vlhkosti (ČSN EN ISO 9227). Vzorky povlakované systémem Paraloid B72/Revax začaly korodovat v podstatě ihned po vložení do korozní komory a korozní vrstva se po jejich povrchu šířila velmi rychle. Oproti tomu dvouvrstva Laksil/parylen prokázala vynikající bariérové schopnosti, kdy se na takto povlakovaných vzorcích objevily první známky koroze po více než třech měsících korozního testování.

Drsnost povrchu měřená profilometrií a morfologie povrchu zobrazená SEM dokumentovala synergii mezi vrstvou Laksilu a parylenu, která ústí v excelentní bariérovou a antikorozní funkci dvouvrstvy. Vrstva Laksilu je totiž schopná účinně vyrovnat nerovný povrch substrátu díky své vysoké tloušťce. Navíc zpevňuje povrch předmětu, který je u řady archeologických nálezů tvořen inkrustačními vrstvami korozních produktů s velmi proměnlivou mechanickou pevností. Parylenová vrstva nadeponovaná na povrch vyrovnaný laksií kopíruje tento hladký povrch a neobjevují se v ní defekty. Parylenová vrstva tak může maximálně plnit svou bariérovou funkci. Profilometrie také ukázala, že povrch konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax je hrubý a nehomogenní

pravděpodobně kvůli jeho způsobu nanášení. Navíc bylo prokázáno, že svrchní vrstva tvořená mikrokrystalickým voskem Revax nepokrývala celý povrch substrátu kontinuálně, ale vyskytovala se pouze lokálně, což značně zpochybňuje smysl použití vosku jako součásti antikoročního povlaku.

Koloristickými měřeními bylo určeno, že dvouvrstva Laksil/parylen téměř nemění barevný vzhled předmětu. Jí způsobená barevná odchylka (ČSN EN ISO 11664-4) se pohybovala kolem jedné, což je hodnota hodnocená jako „rozpoznatelná jen zkušeným okem“. Povlak Paraloid B72/Revax způsobil barevnou odchylku větší než 3 (definovaná jako „střední“ až „velká“), která se navíc kvůli nehomogenitě povlaku notně lišila na různých místech povlakovaného předmětu.

Dvouvrstva Laksil/parylen je odstranitelná díky rozpustitelnosti Laksilu v xylenu. Pro umožnění přístupu rozpouštědla k laku je nutné opatrně narušit svrchní vrstvu parylenu. Úspěšnost odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen byla nejprve potvrzena na modelových železných vzorcích pomocí EDX, kterou bylo stanoveno prvkové složení povrchu železného substrátu před nanesením dvouvrstvy Laksil/parylen a opět po jejím následném odstranění. Následně byla prokázána možnost úplného odstranění i ze zkorodovaného povrchu reálného artefaktu metodou TGA, v rámci které byly porovnány termogravimetrické křivky rzi z artefaktu před nanesením dvouvrstvy a rzi z artefaktu po jejím odstranění s termogravimetrickou křivkou Laksilu. Úprava dvouvrstvou Laksil/parylen je tedy plně reverzibilní.

Kvůli vyhodnocení dlouhodobé stability byly vrstvy vystaveny UV záření. U parylenu docházelo vlivem UV expozice k fotooxidaci, při které byly oxidovány jeho methylenové skupiny abstrakcí vodíku, což vyústilo až ve štěpení polymerního řetězce i aromatického kruhu. Tato degradace se projevovala viditelným žloutnutím vrstev parylenu. Podobně po vystavení UV záření degraduje a žloutne i Paraloid B72. Oproti tomu Laksil prokázal vůči UV záření velmi dobrou odolnost, pomocí UV-Vis u něj nebyla zjištěna snížená transparentnost ve viditelné části spektra a FTIR spektra nepotvrdila žádné prokazatelné změny v jeho struktuře. Pro další výzkum se jeví zajímavě vyvinutí trojvrstvého systému, ve kterém by byla dvouvrstva Laksil/parylen vhodně doplněna svrchní vrstvou z materiálu zabraňujícího UV degradaci parylenu.

Klíčová slova

bariérové vrstvy, parylen, konzervační povlak, kovové artefakty, odstranitelnost, antikoroční ochrana

Abstract

Museum collections increase in large numbers of archaeological finds every year. It is also caused thanks to the recent development of modern technologies which facilitate their findings (e.g. metal detectors). It is necessary to quickly conserve these historical items to prevent their irreversible damage or destruction and to enable their further studying, restoration, exhibition and also preservation for next generations. Combinations of different acrylic resins and microcrystalline waxes are most often used for the conservation and preservation of metallic archaeological artefacts these days. However, their properties are not sufficient and satisfactory in many ways. Therefore, the aim of this doctoral thesis is to develop a conservation system which will draw on the new knowledge gained in the field of advanced materials and technologies during last years. A conservation coating based on a thin barrier film appears the most promising. The conservation coating must fulfil particularly following rather contradictory requirements: good barrier function against oxygen, humidity and other corrosive agents; transparency because of colour appearance preservation; long term stability and easy removability; possibility to apply to more objects at the same time and reasonable financial requirements of a deposition process.

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 the protected metallic object and the parylene thin film. Initially, the deposition process of Laksil/parylene bilayer was optimized, then its physical and chemical characteristics were determined and eventually, they were compared with the conventional conservation coating composed of Paraloid B72 acrylic resin and Revax microcrystalline wax. Regarding to the demands of the conservation coating, we were interested especially in barrier properties, optical properties, surface morphology, UV stability and removability of Laksil/parylene bilayer.

The most useful method for description of coating barrier properties was corrosion testing in which coated metallic samples were exposed to highly corrosive environment of salt spray (made of 50 g·l⁻¹ brine), 100% humidity and temperature of 35 °C (ISO 9227). The substrates coated by the Paraloid B72/Revax coating started to corrode almost immediately after placing in to the corrosion chamber and they were covered by corrosion completely really quick. In the contrary, the Laksil/parylene bilayer showed excellent barrier properties; samples treated this way sustained unchanged in the corrosion chamber for almost three months.

The surface roughness measured by profilometry and surface morphology scanned by SEM illustrated the synergy between Laksil and parylene layer which leads to the exceptional barrier and anticorrosion function of bilayer. The Laksil layer is able to flatten out rough surface of a substrate. Furthermore, it can toughen the item surface which is, in case of a number of archaeological findings, created by corrosion product layers with variable mechanical strength. Thereon deposited parylene film becomes smooth and defect free and can act as a good diffusion barrier. The profilometry also showed that the surface of Paraloid B72/Revax coating is rough and inhomogeneous probably due to its application way. Moreover, it was found out that the Revax wax does not cover the entire surface of substrate

but it appears only locally. This fact cast seriously doubt on the meaning of Revax usage as a part of the anticorrosion coating.

The colouristic measurements confirmed that the Laksil/parylene bilayer does not almost change the appearance of protected item, in terms of colour. The caused colour difference (ISO 11664-4) ranged around 1 which value is defined as “perceivable only for experienced observers”. On the other hand, the Paraloid B72/Revax coating was responsible for the colour difference higher than 3 (appraised as “medium” or even “high”). Furthermore, this colour difference differed significantly on different areas of the coated substrates because of coating inhomogeneity.

The Laksil/parylene bilayer is removable thanks to the Laksil solubility in xylene. It is necessary to carefully scratch the outer parylene film to enable access of xylene solvent to the lacquer. The successful removal of Laksil/parylene bilayer was first confirmed by the EDX on metallic iron samples. Within the analysis, the elemental compositions of raw iron sample surface before the bilayer deposition and again after its consequent removal were evaluated. Afterwards, the possibility of bilayer complete removal even from a corroded surface of the original artefact was proved by TGA through the comparison of the thermogravimetric curve of raw iron rust and the thermogravimetric curve of this rust after the bilayer deposition and removal. Thus the conservation treatment can be considered fully reversible.

The tested layers were exposed to UV radiation in order to determine their long term stability. As result of UV exposure, parylene underwent the photooxidation which involved the oxidation of methylene groups through the hydrogen abstraction resulting in the chain scissions and the cleavage of aromatic rings. The photodegradation manifested itself by noticeable yellow colouration of parylene films. Similar, Paraloid B72 degrades and turns to yellow after UV irradiation. In contrast, Laksil showed very good resistance against UV radiation; UV-Vis spectroscopy did not find out any decrease of transparency in the visible region and FTIR spectra demonstrated no verifiable structure changes after 9 days of UV exposure. For further research, it seems interesting to develop three-layer system in which the Laksil/parylene bilayer would be suitably complement by an outer layer made of a material preventing UV degradation of parylene.

Keywords

barrier layers, parylene, conservation coating, metallic artefacts, removability, anticorrosion protection

BLAHOVÁ, L. *Příprava a charakterizace tenkých bariérových vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 155 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu své práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. a svému školiteli-specialistovi Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D., kteří mi ochotně poskytli nedocenitelné rady jak při návrhu experimentů, tak při interpretaci získaných výsledků. Poděkování také patří mým kolegům, Ing. Jakubu Horákovi a Ing. Michalu Procházkovi, Ph.D., za skvělou spolupráci a nezištnou pomoc při realizaci experimentů. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Michalu Hrabalovi, Ing. Lukáši Omastovi a Ing. Jakubu Tkaczovi, Ph.D. za provedení specifických analýz a Ing. Janu Pekárkovi, Ph.D. za realizaci depozic parylenu.

Za spolupráci bych chtěla poděkovat pracovníkům Technického muzea v Brně, dále pak kolegům z Centra materiálového výzkumu a Centra SIX, jež umožnili realizaci některých měření.

V neposlední řadě patří velký dík mé rodině a zejména mému příteli Ondrovi, který mi byl obrovskou oporou po celou dobu mého studia a neustále mě motivoval k dokončení této práce.

Část výzkumu byla podpořena z Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) Ministerstva kultury DF11PO1OVV004 s názvem Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů.

Obsah

1	Úvod do problematiky	13
2	Teoretická část	15
2.1	Koroze kovů	15
2.1.1	Termodynamická podstata koroze	15
2.1.2	Elektrochemická podstata koroze	16
2.1.3	Pasivita kovů	16
2.1.4	Korozní prostředí	17
2.1.5	Mechanismy koroze na vybraných kovech	17
2.2	Ochrana kovů proti korozi	20
2.2.1	Katodická ochrana	20
2.2.2	Ochranné povlakování	21
2.2.3	Konzervování kovových archeologických artefaktů	23
2.3	Tenké vrstvy	27
2.3.1	Bariérové vrstvy	28
2.3.2	Způsoby přípravy tenkých vrstev	28
2.4	Konzervace kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev	30
2.4.1	Parylen	30
2.4.2	Tvrdé vrstvy	34
2.5	Konzervace kovových artefaktů pomocí polymerní kompozitní vrstvy	35
2.5.1	Matrice	35
2.5.2	Kompozity vyztužené částicemi	37
2.5.3	Metody zpracování nanokompozitů	39
2.5.4	Nanokompozitní povlaky	39
2.6	Propustnost a difúze	42
2.6.1	Fickův první a druhý zákon	42
2.6.2	Difúze tenkou vrstvou	44
2.7	Charakterizace tenkých vrstev	45
2.7.1	Morfologie povrchu a jeho složení	45
2.7.2	Optické vlastnosti	47
2.7.3	Bariérové vlastnosti	49
2.7.4	Tepelná stabilita	51
3	Experimentální část	52

3.1	Použité látky a materiály	52
3.1.1	Kovové substráty	52
3.1.2	Ostatní substráty.....	52
3.1.3	Rozpustná mezivrstva	53
3.1.4	Nanočástice	53
3.2	Nanášení vrstev	55
3.2.1	Příprava dvouvrstvy Laksil/parylen	55
3.2.2	Příprava konzervátorského povlaku.....	56
3.3	Příprava nanokompozitů z Laksilu.....	58
3.4	Použité analytické metody.....	60
3.5	Dean-Dixonův test (Q-test)	61
4	Výsledky a diskuze	62
4.1	Výběr rozpustné mezivrstvy.....	62
4.2	Bariérové vlastnosti.....	63
4.2.1	Korozní testy.....	63
4.2.2	Rychlost propustnosti kyslíku.....	71
4.2.3	Difúzní koeficienty nanesených vrstev	76
4.3	Morfologie povrchu a jeho složení.....	79
4.3.1	Mechanická profilometrie	79
4.3.2	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	89
4.4	Koloristická měření	93
4.5	Odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen	96
4.5.1	Energodisperzní rentgenová spektrometrie.....	96
4.5.2	Termogravimetrická analýza	97
4.6	UV stabilita.....	100
4.6.1	Ultrafialovo-viditelná spektrometrie.....	100
4.6.2	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací.....	102
4.6.3	Koloristická měření vrstev po UV ozáření	104
4.6.4	UV stabilita Paraloidu B72	105
5	Závěr	107
6	Seznam symbolů a zkratk.....	111
7	Literatura.....	113
8	Publikační a prezentační činnost.....	122

9	Přílohy.....	126
---	--------------	-----

1 Úvod do problematiky

Interakce s různými typy prostředí má ve většině materiálů za následek postupné degradační pochody. Kovy podléhají destruktivnímu a nechtěnému procesu koroze, kvůli kterému u nich dochází ke ztrátě materiálu, což vede ke značnému zhoršení jejich funkčních vlastností. Z termodynamického hlediska je koroze kovů naprosto přirozeným důsledkem způsobu jejich zpracování. Vzhledem k tomu, že v přírodě je možné v ryzím stavu najít pouze nepatrný zlomek kovů, je nutné je vyrábět z rud. Takto vzniklý produkt je vysoce energetický a koroze je způsobem, jak tuto přebytečnou energii uvolnit a vrátit se do stabilnějšího stavu blízkého původní rudě. Z elektrochemického pohledu je koroze oxidačně-redukčním procesem. Materiál anody je při něm oxidován a zároveň probíhá redukce katody, při které se spotřebovávají elektrony generované anodou.

Kvůli svým vnějším projevům je koroze kovů značným problémem, se kterým se do určité míry musí potýkat většina oborů lidské činnosti. Způsobů, jak korozi zabránit, existuje mnoho, žádný se však nedá označit za stoprocentní. S rozvojem nových materiálů a technologií se však možnosti antikorozi ochrany stále vyvíjí a zdokonalují. V dnešní době je nejčastějším způsobem této ochrany povlakování, kterým je vytvořena fyzikální bariéra mezi chráněným kovem a korozními činiteli ve vnějším prostředí. Ve speciálních aplikacích bývá povlak realizován tenkou vrstvou, která má nejen bariérové vlastnosti, ale může povrch chráněného materiálu obohatit i o další funkce, jako je např. samovolné zacelení defektů, samovolné čištění, superhydrofobita, tvrdost a odolnost vůči poškrábání a podobně. Výhody spojené s použitím tenkých bariérových vrstev je možné uplatnit i v odvětví zabývajícím se konzervací a uchováním kovových archeologických předmětů. S využitím tenkých vrstev lze vyvinout nový, efektivnější způsob ochrany těchto nedocenitelných předmětů kulturního dědictví a tak je zachovat pro příští generace.

Stávající postupy konzervace kovových artefaktů jsou poměrně náročné časově i na lidské zdroje. Navíc ochrana získaná konvenčními konzervačními prostředky není plně vyhovující. Za účelem konzervace jsou dnes běžně používány inhibitory koroze (taniny v případě železa a benzotriazol pro měď a její slitiny) v kombinaci s ochranným povlakem skládajícím se z akrylátového laku Paraloid B72 a mikrokrystallických vosků. Cílem této práce je proto vyvinout antikorozi povlak založený na tenké bariérové vrstvě, jež by mohl tradiční konzervační povlaky nahradit či vhodně doplnit.

Povlak použitý na ochranu kovových artefaktů musí splňovat množství specifických požadavků. Obecně by měl být dlouhodobě stabilní bez nutnosti další údržby, ale zároveň jednoduše odstranitelný pro potřeby následných testů a opětovných konzervátorských zásahů. Vrstva by měla co nejméně měnit barevný vzhled předmětu a její aplikace by měla být neškodná jak pro artefakt, tak pro konzervátora. Účinný antikorozi povlak musí fungovat jako dobrá difúzní bariéra vůči kyslíku, vlhkosti a dalším 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 vrstvy vhodné pro konzervaci archeologických předmětů byl na základě předchozího výzkumu vybrán polymer parylen. Parylen je komerční

název skupiny polymerů poly-*p*-xylylenu. V poslední době patří k jednomu z nejpoužívanějších polymerů vyráběných metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). 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 až po povlakování náhrad v biomedicině. Pro náš výzkum na poli konzervace kovových artefaktů jsme zvolili chlorovaný derivát – parylen C, který vykazuje velmi nízkou propustnost vůči vlhkosti a korozivním plynům, vyznačuje se výbornou transparentností ve viditelném spektru a navíc je komerčně dobře dostupný. Vzhledem k chemické inertnosti parylenu je ale problémem jeho odstranění. Tuto komplikaci jsme se rozhodli řešit depozicí rozpustitelné mezivrstvy připravené ze silikon-akrylátového laku Laksilu mezi chráněný kov a tenkou vrstvu parylenu. Dále jsme se zabývali možnostmi vylepšení bariérových vlastností takto připravené dvouvrstvy Laksil/parylen. Jako nejvhodnější přístup se nám jevilo přidání nanočástic do Laksilu, čímž je po aplikaci roztoku na substrát vytvořena nanokompozitní vrstva. Jako plnivo byly zkoušeny 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.

Tato dizertační práce se tedy zaměřuje nejprve na optimalizaci depozičního procesu dvouvrstvy Laksil/parylen (popř. nanokompozitní vrstvy silika/Laksil) tak, aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností dvouvrstvy z hlediska požadavků na ideální konzervační povlak pro kovové archeologické artefakty. Abychom tyto vlastnosti potvrdili, je posléze nutné připravenou dvouvrstvu charakterizovat celou řadou analytických metod. Velká pozornost je věnována zejména stanovení bariérových a optických vlastností, morfologii povrchu, UV stabilitě a samozřejmě i vyhodnocení úspěšnosti odstranění dvouvrstvy.

Daná problematika je rozsáhlá a kombinuje v sobě poznatky z různých oborů. Každému aspektu je v práci věnován dostatečný prostor, jednotlivá témata se ovlivňují a navzájem prolínají. Teoretická část je koncipována tak, aby i člověku bez odborných znalostí umožnila alespoň základní porozumění danému tématu. Teorie začíná obecnými informacemi týkajícími se koroze kovů a antikorozi ochrany, poté pokračuje kapitolami zabývajícími se tenkými vrstvami a možnostmi konzervace archeologických předmětů. Celou teorii zaštiťuje kapitola věnovaná difúzi, protože ta je řídicím jevem propustnosti vrstvou a tím pádem i zásadním parametrem pro antikorozi ochranu. Teoretická část je uzavřena seznámením s principy analytických metod použitých pro charakterizaci vrstev.

Experimentální část seznamuje čtenáře zejména se způsobem nanášení a depozice vrstev. V části věnující se výsledkům a diskuzi jsou rozebrány provedené analýzy vrstev a zdůvodněny z nich učiněné závěry. 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 strukturní změny.

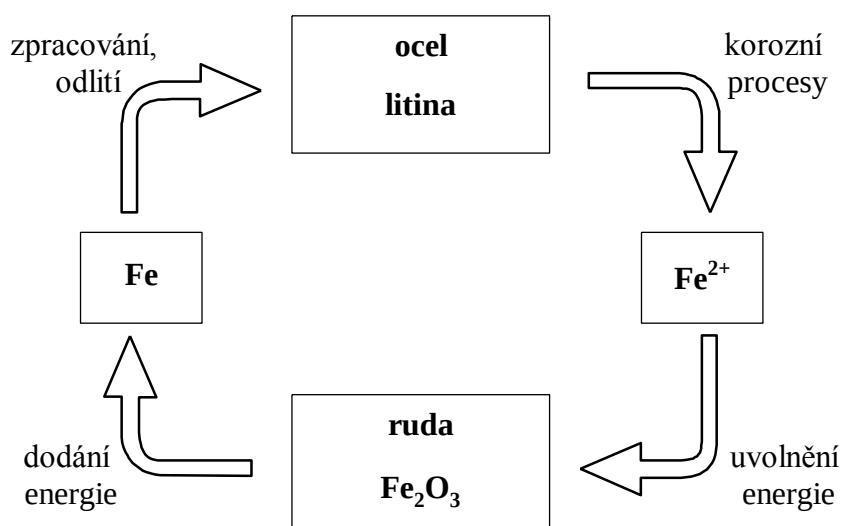
2 Teoretická část

2.1 Koroze kovů

U většiny materiálů dochází v určité míře k nějakému druhu interakcí s velkým množstvím rozmanitých prostředí. Takovéto interakce často znehodnocují materiál v důsledku zhoršení jeho mechanických vlastností (např. tažnost a pevnost) a dalších fyzikálních vlastností. Mění také jeho vzhled. Mechanismus degradace je odlišný pro různé druhy materiálů. U kovů dochází ke skutečné ztrátě materiálu rozpouštěním (korozí), nebo vytvořením nekovové vrstvy (oxidací).¹ Koroze 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.^{1,2}

2.1.1 Termodynamická podstata koroze

Lidé používají kovy již nejméně deset tisíc let. Mezi kovy, které lidé znali velmi dávno, patří ty, jež bylo možné najít v přírodě v ryzím stavu. Pro využití kovů v širším měřítku se je však lidé museli naučit vyrábět z rud.² Aby bylo možné vyrobit kov z přírodních minerálů a rud, je nezbytné dodání určitého množství energie.¹ Vzniká tak energeticky bohatý produkt, kov v oxidačním stupni nula, 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. Přeměňuje se na korozní produkty, které jsou vzhledem i složením blízké původní rudě.^{1,2} Tento cyklus lze dobře demonstrovat na železe (Obr. 1).



Obr. 1: Schéma životního cyklu železa

2.1.2 Elektrochemická podstata koroze

Pro kovové materiály je koroze téměř vždy procesem elektrochemickým, protože probíhá v elektricky vodivém prostředí – elektrolytu, nejčastěji ve vodě, půdě nebo vlhké atmosféře. Elektrochemická reakce je definována jako chemická reakce zahrnující přenos elektronů z jedné chemické formy na jinou.¹

Koroze je důsledkem oxidace nebo degradace kovu, při níž dochází ke vzniku iontů a uvolňování elektronů z materiálu anody. Současně musí probíhat redukce na povrchu katody, v níž jsou spotřebovávány elektrony generované anodou. Anodické a katodické reakce musí probíhat zároveň a stejnou rychlostí. Celkovou korozní reakci pak můžeme shrnout např. pro zinek do rovnice (1)



Avšak to, co běžně považujeme za korozní proces, je možné pozorovat pouze v oblastech, které slouží jako anody.³ Ve skutečných podmínkách není povrch kovů nikdy zcela homogenní, a proto probíhá dílčí anodická a katodická reakce alespoň s částečnou lokalizací přednostně na určitých místech povrchu.⁴

2.1.2.1 Anodická reakce

Již bylo řečeno, že korodující kov představuje anodu. Uvažujeme-li obecný kov M o valenci n , může u něj dojít k oxidaci podle následující rovnice (2)



ve které se kov M stává pozitivně nabitým iontem M^{n+} a uvolní se n elektronů e^- .¹ Hodnota n závisí primárně na druhu kovu. Některé kovy, jako například stříbro, jsou jednomocné, zatímco jiné (železo, titan, uran,...) jsou vícemocné a mohou se vyskytovat v oxidačním stupni až +6.³

2.1.2.2 Katodická reakce

Elektrony generované z oxidovaného kovu musí být využity k redukci. Je-li kov vystaven kyselému prostředí, které obsahuje vysokou koncentraci vodíkových iontů, dochází k redukci těchto iontů za současného uvolnění plynného vodíku podle rovnice (3)¹



Tato reakce probíhá v široké škále kovů a kyselin včetně kyseliny chlorovodíkové, sírové, chloristé, fluorovodíkové, mravenčí i v jiných silných kyselinách.³

Jsou možné i další redukční reakce v závislosti na prostředí, ve kterém se korodovaný kov nachází.¹ Velmi častou katodickou reakcí je redukce kyslíku, protože kyslík je přítomen v atmosféře, a tudíž i v roztocích atmosféře vystavených.³ Výsledným produktem takovéto redukce je v případě kyselých prostředí voda, nebo hydroxylový aniont OH^- v případě neutrálních a zásaditých roztoků. Méně často nastává redukce kovových iontů do nižšího oxidačního stavu, popř. může dojít k vyloučení samotného kovu a jeho depozici.^{1,3}

2.1.3 Pasivita kovů

Některé běžně aktivní kovy a slitiny ztrácí za určitých podmínek svou chemickou reaktivitu a stávají se extrémně inertními. Tento jev nazývaný pasivita můžeme pozorovat např. na chromu, mědi, niklu, titanu, hliníku a mnoha jejich slitinách. Toto pasivní chování vyplývá ze

vzniku vysoce přilnavé a velmi tenké vrstvy oxidu na povrchu kovu, která slouží jako ochranná bariéra proti další korozi v daném prostředí.¹ Zákonitosti dějů ve velmi tenkých oxidových vrstvách nestechiometrického a s časem proměnného složení, s polovodivým charakterem jsou značně komplikované. Předpokládá se, že ochranný účinek je dán funkcí pasivní vrstvy jako bipolární membrány, která brání průniku aniontů z elektrolytu do kovu a kationtů kovu do elektrolytu.²

2.1.4 Korozní prostředí

Na vznik a průběh korozních pochodů působí celá řada faktorů. Při korozním procesu se jen zřídka uplatňuje pouze jediný vliv, ale i jediný činitel může ovlivňovat několik pochodů, které přímo či nepřímo souvisí s průběhem koroze. Někdy je obtížné určit, který z působících činitelů se projeví jako rozhodující pro průběh koroze za daných podmínek.⁴

Vlivy působící na korozní proces lze rozdělit do několika skupin. Patří sem stav daného materiálu, korozní prostředí a vlivy spojené s konstrukcí materiálu. Z velké míry je korozní systém ovlivněn právě prostředím, ve kterém proces probíhá.⁴ Korozní prostředí zahrnují atmosféru, vodné roztoky, půdy, kyseliny, zásady, rozpouštědla, makro i mikroorganismy a v neposlední řadě i lidské tělo.¹

Atmosférická koroze je jistě nejviditelnější ze všech korozních procesů³ a je zodpovědná za největší ztráty¹. Vlhkost obsahující rozpuštěný kyslík je primárním korozním činidlem, ale svou roli mohou hrát i další látky, jako jsou např. sloučeniny síry nebo chlorid sodný. Zejména to platí pro mořské prostředí, které je vysoce korozivní kvůli přítomnosti chloridů. Pro atmosférické aplikace bývají běžně využívány slitiny hliníku a mědi a pozinkovaná ocel, které jsou vůči tomuto typu koroze relativně odolné.¹

Uvažujeme-li vodu jako korozní prostředí, je nutné si představit nejen chemicky čistou vodu, ale především nejrůznější slabě koncentrované vodné roztoky s obsahem látek, které se do vody dostávají při jejím koloběhu v přírodě a průmyslu.² Mořská voda obsahuje přibližně 3,5 % soli, dále pak některé minerály a organické látky. Obecně je proto podstatně korozivnější než voda sladká. Pro použití ve sladkých vodách je zpravidla vhodná ocel, hliník, měď, mosaz a některé nerezové oceli. Vysokou odolností proti korozi ve slané vodě se vyznačují titan, mosaz, některé bronzy, slitiny mědi s niklem a slitiny niklu, chromu a molybdenu.¹

Korozní aktivita v půdách je ovlivněna širokou škálou složek, ze kterých jsou půdy tvořeny, ale bez přítomnosti vlhkosti by korozní napadení kovových materiálů v půdě bylo zcela bezvýznamné. Pro korozi je proto velmi důležitá schopnost půdy vodu zadržovat nebo propouštět. Půdy pro vodu propustné nejsou tak agresivní jako ty, které vodu vážou.² Pro použití u podzemních konstrukcí se jeví jako nejekonomičtější litina a hladké uhlíkové oceli.¹

2.1.5 Mechanismy koroze na vybraných kovech

Protože se v této práci zaměřujeme na možnosti konzervování kovových artefaktů, z nichž byla valná většina vyrobena ze železa nebo mědi a jejich slitin, přiblížíme zde ve stručnosti korozní mechanismy spojené právě s těmito kovy.

2.1.5.1 Železo

Železo a jeho slitiny vystavené působení atmosféry se pokrývají slabou vrstvičkou oxidů s železem v oxidačním stupni Fe^{2+} a Fe^{3+} .²

Je-li v prostředí přítomna voda, dochází v katodickém ději k redukci kyslíku na katalyticky aktivním povrchu oxidovaného kovu za vzniku hydroxylových iontů (4)



Mohou však být vytvářeny i jiné reakční produkty jako peroxidy, superoxidy a radikály. Na anodě dochází k několika korozním reakcím, jejichž výsledkem je vytvoření železnatých iontů Fe^{2+} a uvolnění elektronů (5)⁵



V přítomnosti vody obsahující rozpuštěný kyslík železnaté ionty dále hydrolyzují a v závislosti na pH roztoku může dojít až k vysrážení hydroxidu železnatého $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Při pH vyšším než 6 dochází k rychlé oxidaci a hydrolýze $\text{Fe}(\text{OH})_2$ za vzniku hydroxidu železitého $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (6)



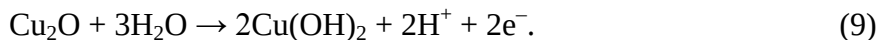
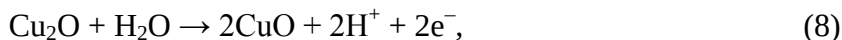
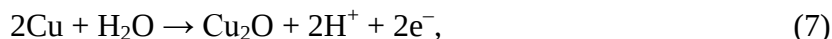
který se časem mění na jeden z oxidhydroxidů železa – červenohnědý goethit $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ či oranžový lepidokrocit $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$. Tyto oxidhydroxidy jsou hlavní složkou červenohnědé rzi na železe.^{1,2}

V běžných podmínkách však nemá vznikající vrstva oxidů a oxidhydroxidů železa ochranný charakter, a proto železo koroduje velmi rychle.²

2.1.5.2 Měď a její slitiny

Měď a její slitiny se po vystavení atmosférickým vlivům pokrývají slabou vrstvičkou oxidů obsahujících měď v oxidačním stupni Cu^+ nebo Cu^{2+} . Vrstva těchto korozních produktů bývá často nazývána patinou.²

Měď nekoroduje v neoxidačním kyselém prostředí. V téměř neutrálních a mírně alkalických roztocích se na čisté mědi tvoří korozní produkty Cu_2O , CuO a $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Nejdříve se tvoří Cu_2O (kuprit) (7), který je následně oxidován na CuO (tenorit) (8) nebo na $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (9):⁶



Pasivační vrstva mědi má duplexní strukturu, vnitřní vrstva se skládá z oxidů mědi a vnější z hydroxidů mědi. Oxidy mědi jsou stabilní pouze v zásaditém pH, v kyselých roztocích může docházet k zdršňování jejich povrchu za vzniku Cu^+ nebo Cu^{2+} kationtů. Měďné kationty mohou navíc podléhat disproportionaci podle rovnice (10)⁶



V alkalickém prostředí s vysokým obsahem příslušné soli se mohou tyto kationty srážet v podvojně soli: bazické sírany, bazické chloridy a bazické uhličitany. Vznikající kompaktní vrstva korozních produktů má ochranný charakter, a tak je korozní rychlost mědi a jejích slitin v běžných podmínkách výrazně snížena.²

Bronz je binární slitina mědi a cínu. Korozní procesy, jimž podléhá bronz, jsou velmi podobné korozním procesům mědi. I patina bronzu se obvykle skládá ze dvou vrstev. Vnější

vrstva je bohatá na cín, obsahuje oxidy cínu a hydratované a hydroxylové sloučeniny mědi jako hydroxyuhličitany, hydroxykřemičitany nebo hydroxysířany dle povahy korozního prostředí. Vnitřní vrstva je charakteristická nižším poměrem cínu ku mědi než vrstva vnější a obsahuje především hydroxidy a oxidy mědi.⁷ Zejména u bronzu (méně často i u mosazi a mědi) se vyskytuje tzv. nemoc bronzů, která může být definována jako proces interakce nantokitu (CuCl), jenž je součástí vrstvy patiny, s vlhkostí a vzduchem, což má za následek korozi podkladové slitiny a může vést až k její celkové destrukci. Produkty této reakce jsou zásadité chloridy měďnaté formou připomínající prášek světle zelené barvy.⁸

Mosaz je slitina mědi a zinku s obsahem mědi minimálně 50 %. Mosaz je náchylná ke koroznímu procesu známému jako odzinkování, jehož vliv vzrůstá se zvyšujícím se obsahem zinku v mosazi. Během odzinkování dochází k selektivnímu rozpouštění zinku současně s rozpouštěním mědi a zinku následovaným zpětnou depozicí mědi. Odstranění zinku má za následek vznik porézní vrstvy.^{9,10}

2.2 Ochrana kovů proti korozi

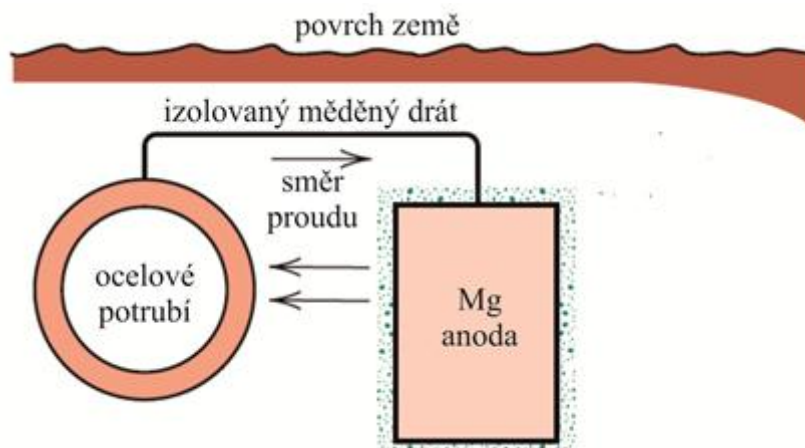
Koroze kovů je značným problémem. Je odhadováno, že přibližně 5 % z příjmu průmyslově vyspělých zemí je vynaloženo na prevenci koroze a na údržbu nebo výměnu kovových materiálů poškozených nebo zničených v důsledku korozního procesu.¹ Existuje několik možností, jak zabránit vzniku koroze nebo alespoň minimalizovat její postup. Antikorozní ochrana začíná již výběrem kovu vhodného pro danou aplikaci, ale i odolného danému koroznímu prostředí. Na výskyt koroze může mít pozitivní vliv vhodné konstrukční řešení. Dále lze i přímo ovlivnit korozní prostředí, buď odstraněním látek, které řadíme mezi hlavní korozní činitele, nebo přidáním inhibitorů koroze, které umožní vznik pasivační vrstvy na povrchu kovu. Hojně využívanou antikorozní ochranou je povlakování kovu korozi odolnou vrstvou. K prevenci koroze lze také využít její elektrochemickou podstatu v rámci anodické a katodické ochrany kovu.

2.2.1 Katodická ochrana

Katodická ochrana je jedním z nejefektivnějších prostředků prevence proti korozi, v mnohých případech lze korozi zcela zabránit. Základním principem všech technik katodické ochrany je zastavení nežádoucí anodické korozní reakce aplikací opačného elektrického proudu, který polarizuje lokální anody na potenciál lokálních katod, čímž dojde k obrácení polarity korozního článku.^{1,3}

První z technik katodické ochrany je založena na galvanickém článku. Kov, který chceme chránit, je vodivě spojen s méně ušlechtilým kovem, který bývá nazýván obětovaná anoda. Ta pak oxiduje a podléhá korozi místo chráněného kovu. Jako obětované anody jsou využívány kovy s nízkým elektrodovým potenciálem, jako např. zinek, hořčík a hliník. Tento způsob ochrany je relativně levný, anody se snadno instalují a mohou být použity bez vnějšího zdroje elektrického napětí (Obr. 2).^{1,3}

Další druh katodické ochrany využívá vloženého proudu z externího zdroje stejnosměrného napětí. Záporný pól stejnosměrného zdroje je připojen ke konstrukci, která má být chráněna, a ta se tak stává katodou a přestává korodovat. Kladný pól zdroje je spojen s inertní anodou. Tento typ ochrany bývá často používán ve spojení s ochrannými povlaky.^{1,3}



Obr. 2: Příklad použití katodické ochrany na podzemním potrubí s obětovanou anodou z hořčíku¹

2.2.2 Ochranné povlakování

Nejstarší zmínky o povlakování povrchů pocházejí již ze starověku. První doklad o povlakování jako ochraně materiálu lze vysledovat až k Egypťanům, kteří za tímto účelem používali laky kolem roku 4000 před naším letopočtem. Ochranné povlaky později využívali Řekové i Římané, ještě starší povlakované artefakty jsou známy z Číny.³

Použití povlaku jako fyzikální bariéry vůči potenciálně agresivnímu prostředí je jedna z nejčastěji používaných metod ochrany materiálů.³ Aby mohl antikorozi povlak správně plnit svou funkci, musí se vyznačovat několika vlastnostmi. Musí mít dobrou adhezi k substrátu, musí být odolný, dostatečně pružný a houževnatý, aby odolal nárazům a popraskání a uchoval si svůj vzhled, i když je vystaven namáhání, bobtnání nebo povětrnostním vlivům. Účinnost a životnost ochranného povlaku je dána jednak jeho složením, dále pak závisí na typu a předúpravě chráněného kovového povrchu, vytvrzení povlaku a jeho tloušťce, adhezi mezi povlakem a substrátem, stejně tak jako na vlivech vnějšího prostředí.⁵

Pro ochranu kovů jsou používány všechny ze tří základních druhů povlaků: organické (barvy, pryskyřice, laky), anorganické (emaily, skla, konverzní povlaky) i kovové.³ Výsledný antikorozi systém se však obvykle sestává z více vrstev z různých typů povlaků s odlišnými vlastnostmi a funkcemi. Typický ochranný povlak do vysoce koroziního prostředí se skládá ze základního povlaku, několika mezivrstev a svrchního povlaku. Základní povlak chrání kovový substrát před korozi a musí zajistit dobrou přilnavost k tomuto substrátu. Mezivrstvy mají obecně za úkol vystavět tloušťku povlaku a bránit proniknutí agresivních částic k povrchu substrátu. Zajišťují také adhezi mezi základním a svrchním povlakem. Svrchní povlak určuje barvu a lesk celého povrchu a měl by být odolný vůči vlivům vnějšího prostředí.⁵

Antikorozi povlaky lze dělit podle mechanismu, jímž chrání kov proti korozi. Tyto tři základní efekty jsou bariérový, inhibiční a galvanický. Bariérová ochrana je reprezentována antikoroziním systémem s nízkou propustností pro kapaliny, plyny a ionty, který zabraňuje transportu činitelů způsobujících korozi k povrchu kovového substrátu. Inhibičního efektu může být dosaženo pasivací povrchu substrátu chemicky konverzní vrstvou tvořenou nerozpustnými komplexy kovů a/nebo přidavkem inhibičních pigmentů do povlaku. Galvanického efektu využívá „obětovaná“ ochrana, kterou rozumíme úmyslnou korozi elektrochemicky aktivnějšího kovu, jenž je elektricky v kontaktu s chráněným substrátem a koroduje místo něho.⁵

2.2.2.1 Inteligentní antikorozi povlaky

Inteligentní povlaky jako např. samoregenerační, protihníobné (antifouling – nátěr pro ochranu trupu lodi před růstem vodních organismů), samočistící nebo monitorující korozi umí spontánně reagovat na podněty díky vestavěným mechanismům, proto mohou být velkým přínosem v inhibici koroze. Jedná se pak o povlaky, které obsahují mimo jiná aditiva i inhibitory koroze a vykazují vynikající bariérové vlastnosti spolu s odolností proti poškrábání, *in situ* regenerací, superhydrofobicitou, superoleofilitou, vysokou optickou transmisí, tepelnou stabilitou, odolností vůči silným kyselinám atd. Zároveň také mohou vykazovat charakteristickou odezvu na jeden či více vnějších stimulů, mezi které patří světlo,

špína, změny pH, teplota, agresivní kapaliny, bio-nečistoty, náraz nebo únava materiálu. To vede k prodloužené životnosti jak povlaků, tak chráněných kovových materiálů. Většina takovýchto povlaků je vyvinuta v synergii s inhibitory, aby bylo opravdu zajištěno zlepšení antikoročních vlastností, zatímco se usiluje o další žádoucí vlastnosti. Novinkou posledních let jsou polymerní nanokompozitní vrstvy navrhované právě tak, aby kombinovaly účinky organických polymerů (pružnost a odolnost vůči vodě) a anorganických nanoplniv (tvrdost a propustnost).¹¹ Více se o nich lze dočíst v kap. 2.5.4.2.

Inteligentní odezva povlaku může být spuštěna jak vnějším, tak vnitřním stimulem. Je-li iniciován vnější podnět, signál je přijat materiálem a vyvolá chemický nebo fyzikální proces. Signál, který spouští odezvy uvnitř povlaku a modifikuje jeho objemové vlastnosti, je označován jako vnitřní stimul. Takto se chovají samoregenerační nebo korozi monitorující povlaky. Vnější stimul pochází ze signálů, jejichž reakce mění povrchové charakteristiky povlaku ve vztahu k prostředí, jak můžeme vidět u protihnilobných a samočisticích povlaků. Zvýšené efektivity lze pak dosáhnout, pokud do inteligentního povlaku včleníme jak aktivní, tak pasivní komponenty, což zaručuje rychlou odezvu např. na změny teploty, pH nebo salinity či na škrábance a trhliny, které se objeví v povlaku.¹¹

Korozi monitorující povlaky jsou většinou citlivé na zvýšení pH, se kterým je spojená redukce kyslíku následující po oxidační korozi reakci. Tyto povlaky obsahují barviva nebo sloučeniny, které mění barvu nebo fluoreskují v reakci na vysoké pH. Zároveň jsou v nich obsaženy antikoroční látky a přísady v mikrokapslích, které jsou uvolněny v případě potřeby.¹¹

Samoregenerační povlaky získáme začleněním aktivního inhibitoru do stávajícího polymerního povlaku. Z povlaku jsou tyto inhibitory postupně uvolňovány v místě narušení, kde vytvoří ochrannou vrstvu adsorpcí na obnažené ploše kovu nebo slitiny.¹¹

Protihnilobné povlaky jsou používány na materiály trvale vystavené vodě, na kterých v průběhu času rostou nežádoucí biologické struktury. V mikroměřítku se jedná o různé druhy bakterií nebo rozsivky, které vytvářejí slizovitou vrstvu. V makroměřítku k povrchu pod vodou přirůstají svijonožci, mechovci, řasy atd. Protihnilobné povlaky buď obsahují biocidní složku, která je uvolněna, je-li třeba, nebo se skládají z hydrofobních struktur umožňujících oddělení bioznečišťovatele prouděním vody, či z hydrofilních struktur zabráňujících připojení bionečistoty.¹¹

Samočisticí povlaky využívají k odstranění povrchových nečistot buď svého hydrofobního, nebo hydrofilního efektu. Z povrchu s hydrofobní úpravou jsou odváděny kapičky vody spolu s každou znečišťující látkou. Hydrofobicita povrchu se zvyšuje s jeho drsností, protože po ponoření povlaku dochází k zachycení vzduchu v prohlubních povrchu, což vede k jeho přirozené izolaci od korozivních iontů v prostředí. Hydrofilní povlaky jsou čištěny pomocí fotokatalýzy. Jejich hlavní složkou je TiO_2 , který absorbuje ultrafialové (UV) záření, což vede ke vzniku OH radikálů. Ty oxidují organickou hmotu, která je posléze z povrchu odplavena vodou. Samočisticí povlaky mohou také obsahovat biocidní nanočástice s řízeným uvolňováním.¹¹

2.2.3 Konzervování kovových archeologických artefaktů

Lidstvo se již od pradávna snaží uchovávat kovové předměty kulturního dědictví a zabránit jejich korozi. V dávných časech byly za tímto účelem používány nátěry z živočišných tuků, včelího vosku, želatiny, rostlinných olejů a různých jílových minerálů. Tyto nátěry chránící proti korozi můžeme považovat za první funkční povlaky.¹²

Co se týče novodobého pojetí konzervování kovových artefaktů, dostáváme se až do období 19. století, kdy se zvyšuje zájem veřejnosti o archeologické nálezy a je nutné zpracovat velké množství kovových předmětů z právě odkrytých nalezišť. V posledních letech je podporována snaha zefektivnit konzervaci předmětů kulturního dědictví s využitím nejnovějších vědeckých poznatků, které jsou získávány úzkou spoluprací muzeí a vědeckých výzkumných pracovišť.

V současnosti je při konzervaci kovových archeologických předmětů zpravidla využíván jeden ze dvou odlišných přístupů, jejichž použití se odvíjí od zachovalosti kovového jádra artefaktu. Je-li kovové jádro z velké části zachováno, přistupuje se k odstranění vrstev korozních produktů včetně inkrustací. U předmětů značně zkorodovaných s nepatrnými zbytky kovového jádra se korozní produkty zachovávají a stabilizují desalinací – odstraněním chloridových iontů, jež jsou v daných podmínkách primárními stimulatory koroze. Artefakty ošetřené oběma postupy je nutné dále chránit před vnějšími vlivy, aby bylo zabráněno následné korozi. Toho lze dosáhnout preventivní konzervací, kdy je předmět umístěn v definované a kontrolované atmosféře, která nepodporuje rozvoj koroze, což je v dnešní době upřednostňovaný způsob ochrany.

Další z používaných cest je povrchová úprava předmětu povlakováním. Většinu druhů antikorozních povlaků popsanych na začátku kapitoly 2.2.2., lze využít i pro konzervaci kovových archeologických předmětů. Jedná se o různé organické nátěrové hmoty a konzervační prostředky, anorganické nekovové a konverzní povlaky připravené pasivací², patinováním¹³, fosfátováním¹⁴, brynýrováním¹⁵, smaltováním¹⁶, používané jsou i kovové povlaky¹⁷, mezi něž patří povlaky žárové, elektrolytické, galvanoplastické atd.

2.2.3.1 Konzervační prostředky

Pro dlouhodobou konzervaci artefaktů, jak pouze stabilizovaných, tak s povrchovou úpravou v podobě organického nátěru či kovové vrstvy, je nutné ještě aplikovat svrchní ochrannou vrstvu. Z výše zmíněných antikorozních povlaků se pro tyto finální úpravy velmi často využívají organické konzervační prostředky.

Ochranné povlaky z konzervačních prostředků by měly být průhledné a bezbarvé, chránit kovy proti vlhkosti, být bez pórů a trhlin, pružné a pevné, chemicky stálé a inertní ke kovovému podkladu², s dobrou adhezí k materiálu a jednoduše odstranitelné. Aplikují se nejčastěji nátěrem nebo ponořením. Odolnost zajišťují filmy o tloušťce minimálně 250 μm, tudíž je nutné povlakování několikrát opakovat a posléze i obnovovat v závislosti na podmínkách uložení a stavu objektu. Mezi konzervační prostředky se obecně řadí konzervační oleje, vosky, vazelíny, emulze, snímací laky, snímací hmoty apod. Pro konzervování historických předmětů je nejčastěji používán včelí vosk a mikrokrystalické vosky, ochranné laky a zejména jejich různé kombinace.²

Vosky

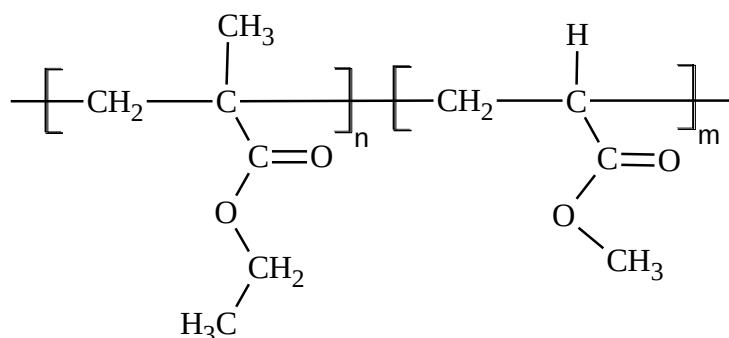
Vosky nejsou z konzervátorského pohledu jednotná skupina látek, ale jsou obecně chápány jako sloučeniny s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem, a to uhlovodíky, kyseliny, alkoholy i estery. Většina vosků obsahuje sloučeniny s nasycenými řetězci, což jim zaručuje dobrou chemickou stabilitu. Pro povrchovou úpravu kovů se tradičně užívají živočišné a rostlinné vosky (včelí vosk, lanolin, karnaubský vosk), i minerální a syntetické (parafin, mikrokrytalický vosk, ozokerit, ceresin, montánní vosk).²

Většina průmyslových konzervačních vosků je vyráběna na bázi mikrokrytalických vosků, případně jejich směsí. Mikrokrytalické vosky se získávají jako frakce při destilaci ropy z uhlovodíků o vyšší molekulové hmotnosti, které mají tendenci k tvorbě velmi malých krystalků. Obsahují převážně lineární nasycené uhlovodíky, ale i značnou část větvených a cyklických uhlovodíků. Jejich bod tání leží v rozmezí 60–90 °C. Dobře se mísí s ostatními vosky a lze je použít ve formě emulzí.²

Ochranné laky

Lak je tvořen filmotvornou složkou (pojivem) a rozpouštědlem, jehož odpařením vzniká na povrchu artefaktu povlak z pojivové složky. Jako pojiva jsou používány především vysychavé oleje nebo přírodní či syntetické pryskyřice a polymery, složky se často kombinují.²

V dnešní době se ke konzervaci asi nejčastěji využívají laky na bázi akrylátových či methakrylátových polymerů – kopolymery esterů kyseliny akrylové a methakrylové. Pryskyřice založená na poly(buthylmethakrylátu) se začala používat již na konci 30. let 20. století jako ochranný lak na obrazy, v pozdějších letech byly vyvinuty pokročilejší polymery tohoto typu, které jsou pro konzervaci užívány dodnes. Jedná se zejména o kopolymery methylakrylátu, methylmethakrylátu, ethylakrylátu a butylakrylátu. Tyto produkty uvedla na trh firma Rohm and Haas pod komerčním názvem Paraloidy.¹⁸ Z nich je jako povlak pro ochranu historických a archeologických artefaktů na bázi železa a mědi nejběžněji využíván Paraloid B72 (Obr. 3), což je kopolymer methylakrylátu a ethylmethakrylátu, v kombinaci s mikrokrytalickými vosky.¹⁹



Obr. 3: Strukturní vzorec Paraloidu B72 (n:m = 2:1)

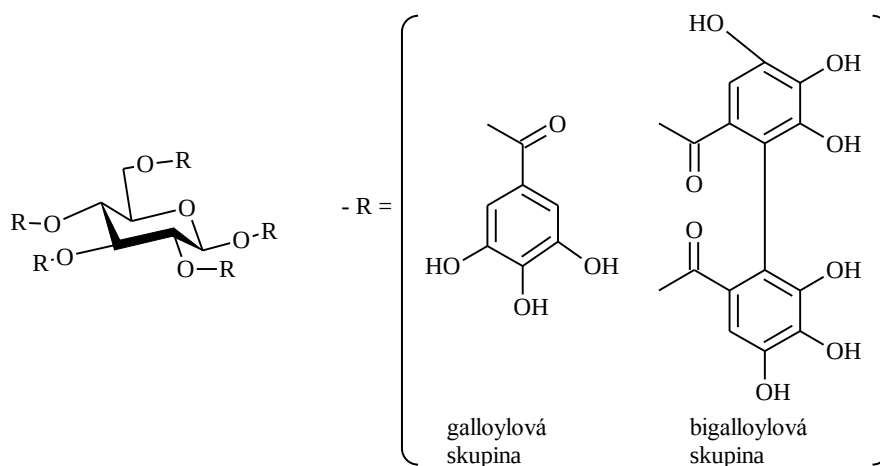
2.2.3.2 Specifika železa

Korozní produkty železa a jeho slitin mají až 30× větší objem než původní materiál, jsou rozpustné a znečišťují okolí. V případě, že nelze před aplikací povrchových ochranných vrstev tyto vrstvy zcela odstranit, protože by to vedlo k rozpadu předmětu bez kovového

jádra, provádí se stabilizace přilnavých vrstev korozních produktů. K tomu jsou využívány stabilizátory rzi, většina z nich je založena na bázi taninu a/nebo kyseliny fosforečné.²

Tanátování

Tanátové konverzní povlaky jsou nedocenitelnými pomocníky všech archeologů, restaurátorů a muzeologů, ve snaze o stabilizaci nestálých korozních produktů železa a zachování vypovídající hodnoty archeologických nálezů. Taniny (třísloviny) jsou polyfenolické monomery či oligomery rostlinného původu skládající se ze sacharidu, na který jsou esterifikací navázány monomery kyseliny gallové (Obr. 4). Jejich schopnost vázat ionty těžkých kovů a tvořit s nimi komplexy chelátového typu byla prokázána již v roce 1936. Vodné roztoky taninu v aplikačních přípravcích obsahují ještě menší množství etanolu (zvýšení smáčivosti) a kyseliny orthofosforečné kvůli úpravě pH na hodnoty přibližně 2,2–2,4, při kterých probíhá reakce s korozními produkty nejrychleji.²⁰



Obr. 4: Příklad hydralyzovatelných taninů²¹

Mechanismus stabilizace korozních produktů je založen na jednoduchém principu tvorby málo rozpustných komplexů taninu s ionty železa. Roztok taninu redukuje korozní produkty do nižšího oxidačního stavu a vytváří komplex s dvojmocným železem – tanát železnatý. V dalším kroku jsou dvojmocné komplexy oxidovány vzdušným kyslíkem na trojmocné – tanát železitý, resp. komplexní chelátové sloučeniny taninu a železa, které jsou stabilnější, méně rozpustné a kovalentně spojené s kovovým základem.²⁰

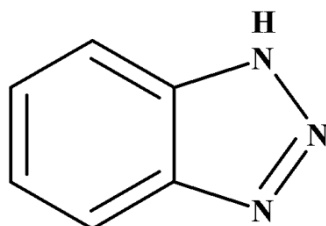
Vzniklá stabilizovaná vrstva tanátu železa poskytuje oproti původnímu zkorodovanému povrchu, za podmínek vhodného uložení, dlouhodobou ochranu ošetřených artefaktů proti korozním procesům a může být vhodným základem pro následující úpravu konzervačními nátěrovými hmotami. Mezi nesporné nevýhody tohoto procesu stabilizace patří nízká stabilita povlaku ve vlhkém prostředí. Důvodem pro používání tanátů v konzervování/restaurování je optické sjednocení vzhledu předmětu²⁰, je tak však ztracena informace o původním vzhledu kovového artefaktu, protože výsledná vrstva tanátu je neprůhledná s temně modrou až černou barvou (viz Obr. 5).



Obr. 5: Vzhled modelového železného vzorku před tanátováním (vlevo) a po tanátování (vpravo)

2.2.3.3 Specifika mědi a jejích slitin

Korozní produkty mědi a jejích slitin vytvořené dlouhodobou expozicí v málo agresivních prostředích jsou stabilní a tvoří pasivní ochranné vrstvy, které se obvykle dále nestabilizují.² Jako efektivní inhibitor koroze na mědi a jejích slitinách je již od roku 1947 úspěšně využívána heterocyklická organická sloučenina 1,2,3-benzotriazol (BTA; Obr. 6), a to i za účelem ochrany předmětů archeologické a historické hodnoty. Ochranná bariérová vrstva skládající se z komplexu mědi a BTA vzniká ponořením předmětu do roztoku BTA v etanolu. Dochází tak k pasivaci povrchu kovu, čímž je zabráněno nežádoucím povrchovým reakcím. Výsledný komplex je nerozpustný ve vodě i v mnoha organických rozpouštědlech.⁶



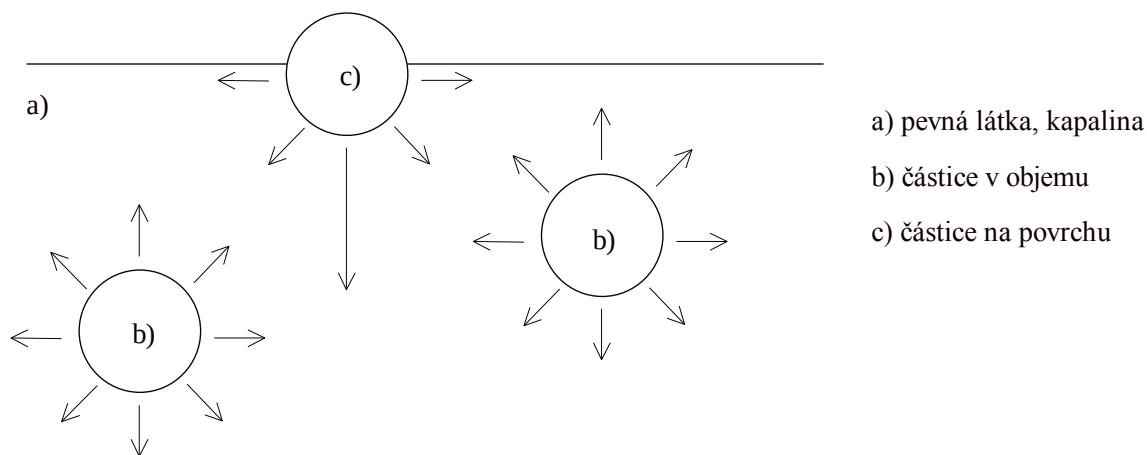
Obr. 6: Strukturní vzorec BTA

2.3 Tenké vrstvy

Ochranné povlaky na kovových materiálech bývají často nátěry, které mají tloušťku v řádu stovek mikrometrů, aby vůbec mohlo být dosaženo požadované ochranné funkce. Stejněho, ale v mnoha případech i podstatně lepšího výsledku, lze dosáhnout povlakem ve formě tenké vrstvy o tloušťce několik desítek až stovek nanometrů. Tenké vrstvy jsou již řadu desetiletí využívány v mnoha průmyslových odvětvích k povrchové úpravě materiálů; modifikací povrchu obohacují materiál o nové vlastnosti a funkce.

První použití technologie tenkých vrstev spadá už do starověku. Již staří Egypťané využívali velké tvárnosti zlata, která jim ho umožňovala roztepat do mimořádně tenkých plátků, jimiž pak byly zlaceny sochy a další artefakty. Zlato zde hrálo roli jednak dekorační, jednak ochrannou díky své odolnosti vůči chemické degradaci. O vysoké úrovni dovednosti dosažené ve zpracování zlata svědčí i to, že se nám mnoho takto upravených artefaktů dochovalo až dodnes. Z Egypta se posléze toto umění rozšířilo do celého starověkého světa.²² Pro moderní vědu byly tenké vrstvy znovu objeveny na konci 19. století, kdy zájem vědců vzbudily neobvyklé vlastnosti depozitů na stěnách skleněných výbojek.²³ Od 30. let 20. století se tenké vrstvy postupně začínají uplatňovat v různých průmyslových aplikacích.

Tenké vrstvy jsou žádané díky svým unikátním vlastnostem, které vyplývají z jejich struktury. Tenkou vrstvu definujeme jako těleso, jehož jeden rozměr je výrazně menší než ostatní dva rozměry. Tloušťka takovéto vrstvy je zanedbatelná vzhledem k jejím ostatním rozměrům. Spodní hranice rozsahu tloušťky tenkých vrstev je pevně dána monoatomárními vrstvami o tloušťce v desetinách nanometru, horní hranice je podstatně spornější. Většina odborníků považuje vrstvu za tenkou do 10 μm a obecně lze říct, že vrstva je tenká, pokud se svými vlastnostmi 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 (Obr. 7). Přiblíží-li se dvě povrchové vrstvy k sobě, tento efekt se ještě umocňuje. Tenké vrstvy se pak liší od kompaktního materiálu svými mechanickými, tepelnými, elektrickými i optickými vlastnostmi. Je však třeba si uvědomit, že nanesením tenké vrstvy měníme pouze povrchové vlastnosti materiálu, jeho objemové vlastnosti zůstávají zachovány.



Obr. 7: Působení sil na atomy v objemu a povrchové vrstvě materiálu

V současné době existují široké možnosti použití tenkých vrstev – v elektrotechnickém průmyslu, strojírenství, energetice, dekorační technice atd. Například velmi tvrdé vrstvy TiN_x , TiAlN_x a DLC (diamond-like carbon) se nanášejí na řezné nástroje (vrtáky, frézky, pilky), což až několikanásobně prodlužuje jejich životnost a zrychluje výrobu. Optické vrstvy se používají např. k antireflexnímu pokrytí čoček, na interferenční filtry a k nanesení reflexních vrstev na zrcadla. Kovovými vrstvami (Al, Au, Cu) se tvoří třeba kontakty na polovodičích.²⁴ Elektricky vodivé transparentní vrstvy jsou využívány v optoelektronice jako elektrody na solárních článcích, jako součásti dotykových panelů a displejů z tekutých krystalů²⁵ nebo ke svádění nežádoucího elektrostatického náboje z nevodivých ploch. Bariérové vrstvy díky své nízké propustnosti plynů chrání materiály před vlivy vnějšího prostředí a mohou tak být použity i jako antikoroziční vrstvy.²⁶

2.3.1 Bariérové vrstvy

Původní výzkum v oblasti tenkých bariérových vrstev je úzce spjat s výzkumem vesmírným, který prodělal prudký rozvoj v 70. letech 20. století. Všechny komponenty vesmírných stanic a satelitů na nízké oběžné dráze Země jsou ovlivněny jejími destruktivními vlivy. Polymerní materiály jsou vystaveny oxidujícímu prostředí atomárního kyslíku, ultrafialovému záření, prudkým změnám teploty, což ústí v zdrsňování jejich povrchu a úbytek hmotnosti. To vede k ireverzibilní degradaci optických, tepelných, elektrických i mechanických vlastností materiálu. Zejména atomární kyslík má na používané polymerní materiály devastující vliv. Pro vyřešení tohoto problému lze exponovaný povrch chránit depozicí tenké anorganické či polymerní bariérové vrstvy.^{27,28}

Poznatky v oboru bariérových vrstev získané ve vesmírném výzkumu jsou v dnešní době hojně využívány v různých průmyslových odvětvích, jako jsou obalové materiály na potraviny²⁹, mikroelektronika³⁰ nebo antikoroziční ochrana³¹. Další možná aplikace bariérových tenkých vrstev je antikoroziční povlak jako nový, efektivnější způsob konzervace kovových předmětů kulturního dědictví.

2.3.2 Způsoby přípravy tenkých vrstev

Nejčastěji používané metody přípravy tenkých vrstev lze rozdělit do tří základních skupin: depozice z roztoku, fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) a chemická depozice z plynné fáze (CVD). Dále je vypsán jejich stručný přehled.

Depozice z roztoku využívá rozpuštění látky pro přípravu tenké vrstvy v těkavém rozpouštědle. Poté, co je roztok nanesen na povrch ošetřovaného materiálu, se rozpouštědlo odpaří a na povrchu zůstane tenký film dané látky. Mezi roztokové metody řadíme nanášení ponorem (dip coating)³², rotační nanášení (spin coating)³³ a techniku stírání (blade coating)³⁴.

Mezi roztokové metody lze zařadit i přípravu vrstev sol-gel procesem. Metoda je souborem operací, které zahrnují sol-gel přechod roztoku nebo solu na gel. Roztok nebo sol (stabilní suspenze koloidních částic) obsahující požadovaný oxidický nebo neoxidický prekurzor často dopovaný různými látkami je nanesen na substrát rotačně či ponorem. Roztok či sol podléhá během přechodu řadě hydrolytických a polymeračních reakcí a stává se tuhým porézním gelem. Následně se čistí žiháním při vysoké teplotě.³⁵

Při metodě PVD je nejprve terčik z materiálu, ze kterého chceme připravit tenkou vrstvu, převeden do plynné fáze, buď termicky (vakuové napařování), nebo rozprášením ionty inertního plynu (naprašování). Následně páry kondenzují na povrchu substrátu a vytvářejí tak tenkou vrstvu.³⁶ Podstata tohoto typu depozice je pouze fyzikální, nemělo by docházet k žádným chemickým reakcím.

Oproti tomu při metodě CVD dochází k chemické reakci reaktivních sloučenin prekursoru s molekulami pracovního plynu. Heterogenní reakcí pak vzniká na povrchu substrátu produkt ve formě požadované tenké vrstvy. CVD metodou lze připravit široká škála různých vrstev, ale její značnou nevýhodou je vysoká teplota při depozici. Nelze ji proto použít při povlakování teplotně citlivějších materiálů, protože by mohlo dojít k jejich degradaci.³⁷ Nevýhody spojené s CVD do značné míry řeší obdoba této metody s využitím plazmatu. Plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD, PACVD) využívá energie plazmatu pro iniciaci chemických reakcí. Elektrony s vysokou energií se sráží s plynnými prekurzory, dochází k jejich ionizaci a disociaci, čímž vznikají vysoce reaktivní částice, které vytváří tenkou vrstvu na substrátu za podstatně nižších teplot než při konvenčních CVD technikách.³⁸

2.4 Konzervace kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev

Konzervační prostředky a postupy byly popsány v kapitole 2.2.3. Tyto látky, a zejména jejich různé kombinace, jsou dnes v konzervátorství kovových archeologických předmětů běžně využívány, i když ne všechny jejich vlastnosti jsou pro tento účel ideální.

Mnohé konzervátorské povlaky jsou sice transparentní, ale mohou být lehce zbarvené (např. včelí vosk), čímž je měněn optický vzhled předmětu. Některé používané konzervační prostředky (např. tanát) nejsou průhledné vůbec, takže se informace o původním vzhledu artefaktu pro účely vystavování úplně ztrácí. Bariérové vlastnosti běžně používaných vrstev, kterými je podmiňována antikorozi ochrana, nejsou právě nejlepší i přes poměrně velkou tloušťku vrstev (v desítkách až stovkách mikronů). Pro dosažení této tloušťky je navíc nutné nanášení ochranného prostředku několikrát opakovat, což zvyšuje časovou náročnost celého konzervačního procesu. Ochranné vrstvy se často aplikují nátěrem, což má za následek malou homogenitu, zejména pak nižší tloušťku na hranách a vystouplých částech předmětu. Problematická mohou být i organická rozpouštědla, která se tak začleňují do konzervačního procesu. Nevýhodou konzervátorských povlaků je také jejich nízká odolnost vůči teplotám, už kolem 30 °C mohou některé vosky i jiné konzervační prostředky začít měknout. Problémem bývá i úplná odstranitelnost konzervačního povlaku, která je nutná kvůli následným analýzám a zkouškám.

Nedostatky popsané v odstavci výše lze do značné míry minimalizovat nahrazením standardního konzervačního povlaku tenkou bariérovou vrstvou. Ideální tenká vrstva využitá ke konzervačním účelům by měla splňovat několik specifických požadavků. Obecně by měla být dlouhodobě stabilní bez nutnosti dalších zásahů a zároveň snadno odstranitelná, aby bylo umožněno budoucí testování a opětovné ošetření předmětu. Ochranná vrstva by měla být transparentní ve viditelné části spektra a neměla by měnit původní optický vzhled artefaktu z hlediska barvy. Efektivní antikorozi povlak by navíc měl fungovat jako dobrá difúzní bariéra vůči kyslíku, vlhkosti a atmosférickým polutantům, jako jsou např. chloridové ionty, které podporují rychlou korozi kovů. Aplikace vrstvy by měla být neškodná jak pro konzervátora, tak pro životní prostředí. Povlak by mělo být možné snadno nanést na předměty různých typů, velikostí a struktury. Měl by také mít dobrou adhezi i k částečně nebo zcela zkorodovaným povrchům.^{19,39} Při jeho přípravě nesmí být překročena teplota, která by mohla poškodit povlakované kovové artefakty.

V posledních letech je díky rozvoji na poli pokročilých materiálů a technologií velká pozornost v tomto odvětví věnována inovativním vrstvám s vynikajícími bariérovými vlastnostmi a dlouhodobou stabilitou. Výzkumy se zejména zaměřují na sol-gel povlaky⁴⁰ nebo polymerní vrstvy připravené PECVD⁴¹. V této práci byl jako materiál pro konzervaci kovových předmětů kulturního dědictví splňující většinu požadavků uvedených výše na základě rešerše vybrán parylen.

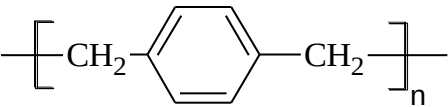
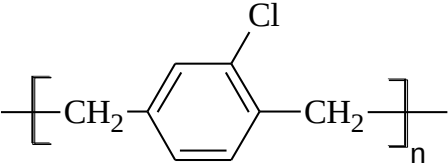
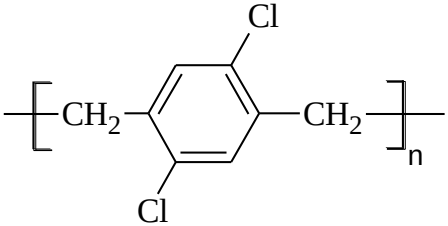
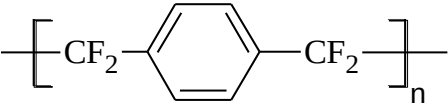
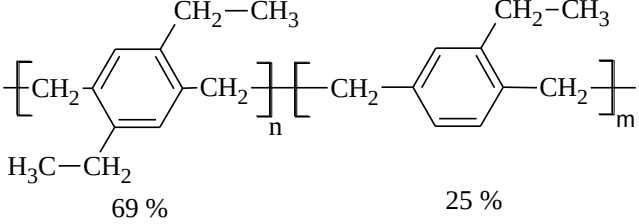
2.4.1 Parylen

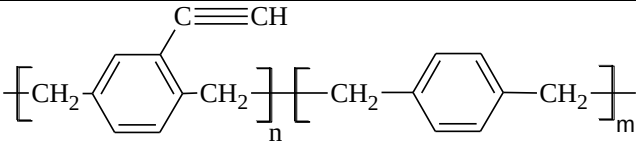
Parylen je komerční název pro skupinu polymerů – poly-*p*-xylylenů (viz Tab. 1). Depozice parylenu byla poprvé pozorována Szwarcem v roce 1947, kdy tento polymer tvořil jeden z produktů vznikajících při vakuové termální dekompozici (pyrolýze) *p*-xylynu. Szwarc

dokázal, že látka zodpovědná za vznik polymeru z plynné fáze při dekompozici je *p*-xylylen.⁴² Později vymyslel Gorham efektivnější způsob depozice vycházející z prekursoru di-*p*-xylylenu ([2,2]-*p*-cyklofanu). Zjistil totiž, že di-*p*-xylylen se při vakuové pyrolyze v plynné fázi kvantitativně štěpí na dvě molekuly *p*-xylylenu. Molekula *p*-xylylenu pak spontánně polymerizuje za vzniku vysokomolekulárního lineárního poly-*p*-xylylenu (parylenu).⁴³ Parylen je komerčně dostupný od roku 1965, kdy firma Union Carbide vyvinula CVD polymerizační postup podle Gorhama.⁴⁴

Dnes patří parylen mezi nejznámější tenkovrstvé polymery připravené metodou CVD. Je používán v širokém rozsahu aplikací, zvláště pak v biomedicíně díky biokompatibilitě a biostabilitě, chemické a dielektrické bariérové ochraně⁴⁵ a v mikroelektronice za účelem ochranného zapouzdření různých elektronických součástek⁴⁶. Přestože existuje více než dvacet různých typů parylenů, pouze čtyři jsou běžně dostupné: parylen N, C, D a AF4 (viz Tab. 1). Pro ochranu kovových archeologických předmětů byl jako vhodný kandidát vybrán derivát parylen C, protože se vyznačuje výbornými bariérovými vlastnostmi, chemickou inertností, transparentností, vytváří konformní povlak bez defektů a je dobře komerčně dostupný.⁴⁴ Vybrané charakteristiky parylenu C jsou shrnuty v Tab. 2.

Tab. 1: Vybrané typy parylenů

Druh parylenu	Strukturní vzorec
Parylen N	
Parylen C	
Parylen D	
Parylen AF4	
Parylen E ⁴⁷	

Parylen X ⁴⁸	
-------------------------	--

Vrstvy z parylenu byly pro ochranu předmětů kulturního dědictví použity již dříve. V 90. letech 20. století využila firma Speciality Coating Systems povlakování parylenem pro úspěšnou stabilizaci papírových předmětů (časopisů, palubních lístků, jmenovek ze zavazadel), které byly po téměř 80 letech vyzvednuty z vraku Titaniku. Podobně zachránila před rozpadem židovskou modlitební knihu a prvních pět knih Starého zákona známých Židům jako Tóra, které přestály holocaust.⁴⁹ Parylenem byly chráněny i různé archivní materiály a papírové muzejní artefakty.⁵⁰

Tab. 2: Vybrané vlastnosti parylenu C⁵¹

Vlastnost	Hodnota
Youngův modul (GPa)	2,8
Pevnost v tahu (MPa)	69
Mez kluzu (MPa)	55
Propustnost pro plyny (cm ³ ·mm·m ⁻² ·den ⁻¹ ·atm ⁻¹)*	
N ₂	0,4
O ₂	2,8
CO ₂	3,0
H ₂	43,3
Propustnost pro vodní páru (g·mm·m ⁻² ·den ⁻¹ ·atm ⁻¹)**	0,36
Teplota tání (°C)	290
Dielektrická konstanta	3,1 (1 kHz)
Index lomu	1,639 (23 °C)

* při 25 °C

** při 37 °C a 90% vlhkosti

2.4.1.1 Odstranění parylenu

Při aplikaci parylenu na papírové předměty kulturního dědictví pravděpodobně nebylo počítáno s jeho pozdějším odstraněním. Chceme-li ho však použít ke konzervaci kovových artefaktů, je jeho odstranitelnost podmínkou z důvodů průběžných analýz a zkoušek předmětu, případně budoucích konzervátorských zásahů.

Parylen je ale chemicky inertní, což značně znesnadňuje jeho odstranění. Pod svou teplotou tání je odolný téměř vůči všem chemickým rozpouštědlům. Při teplotě 150 °C se rozpouští v chloronaftalenu a benzoyl benzoátu. Je možné ho odleptat v kyslíkovém plazmatu.⁴⁴ Při těchto metodách by ovšem hrozilo nevratné poškození archeologických předmětů. V pracích Senkeviche sice najdeme informace o derivátech parylenu, které by mohly být rozpustné v běžných rozpouštědlech díky funkcionalizaci fenylového kruhu opakující se parylenové jednotky dostatečně velkou boční skupinou (např. ethylenovou skupinou – parylen E⁴⁷,

parylen X⁴⁸ (Tab. 1), *tert*-buthylovou a fenylethylylovou skupinou⁵²), nejedná se však zatím o komerčně dostupné produkty, tudíž by jejich příprava byla finančně velmi náročná.

Přímé odstranění parylenu z kovových předmětů kulturního dědictví je tudíž poměrně komplikované. Tento problém lze vyřešit depozicí snadno odstranitelné mezivrstvy, která je nanesena mezi chráněný kov a tenkou vrstvou parylenu. V rámci rozsáhlé rešerše bylo pro tuto aplikaci zvažováno více než 40 různých filmotvorných látek, které byly buď přímo rozpustitelné v běžném rozpouštědle, nebo byly rozpustné po expozici UV zářením. Co se týče rozpustitelných látek, jednalo se např. o různé organokřemičitany⁵³, polyamidy⁵⁴, polyimidy⁵⁵ nebo polyarylenethery⁵⁶. Většina těchto látek však není komerčně dostupná a jejich syntéza je poměrně komplikovaná, proto se pro naši aplikaci příliš nehodí. Jako látky rozpustné po UV ozáření byly uvažovány polymethylmethakrylát (PMMA)⁵⁷, modifikovaný polystyren (PS)⁵⁸, polyvinylchlorid (PVC)⁵⁸ a polyethylen (PE)⁵⁹, různé pozitivní fotorezisty⁶⁰ a komerčně dostupné laky (i tradičně používaná konzervátorská akrylátová pryskyřice Paraloid B72 (kap. *Ochranné laky*)). S několika vybranými látkami byly provedeny laboratorní testy, zejména byla zkoumána jejich schopnost formovat transparentní vrstvy, jejich bariérové vlastnosti, funkčnost v kombinaci s parylenem a možnosti odstranění. V těchto experimentech dopadl jednoznačně nejlépe silikon-akrylátový lak Laksil. Náš ochranný povlak se tedy ve výsledku skládal z dvouvrstvy Laksil/parylen.

Tab. 3: Vybrané fyzikální vlastnosti Laksilu

Vlastnost	Hodnota	Dle normy
Propustnost CO ₂	$s_D > 50$ m (nízká)	EN 1062-6
Propustnost pro vodní páru	$s_D < 5$ m; třída I (propustná)	EN ISO 7783-1
Rychlost pronikání vody	$w < 0,1$ kg·m ⁻² ·h ^{-0,5} (nízká)	EN 1062-3
Odtrhová zkouška [*]	> 2 MPa	EN 1542
Přilnavost ^{**} – mřížková zkouška	min. stupeň 1	EN ISO 2409 ^{***}
Tvrdost	$> 15\%$ (kyvadlo Persoz; 20 °C)	EN ISO 1522
Dynamická viskozita	> 30 s (Fordův pohárek; d = 4mm)	EN ISO 2431
Lesk	min. 50 GU (pololesk; úhel měření 60°)	EN ISO 2813

* ocel, beton, osinkocement

** ocel, Al, Zn, Cu a sklo

*** Norma rozlišuje šest klasifikačních stupňů přilnavosti 0–5, kde 0 je nejlepší přilnavost.

s_D – ekvivalentní difúzní tloušťka

w – koeficient nasákavosti

GU – jednotka lesku

Laksil je komerčně dostupný, bezbarvý, speciální silikon-akrylátový lak vhodný pro aplikaci na kovy. Lak sám o sobě disponuje dobrými bariérovými vlastnostmi (deklarovaná hodnota korozní odolnosti je C3 dle normy ČSN EN ISO 12944-2), je dlouhodobě stabilní (po 2000 hodinách umělého stárnutí nevykazuje žádné puchýře, trhliny ani odlupování), dle vyjádření výrobce odolává povětrnostním vlivům, je vhodný i do agresivního prostředí, má zvýšenou odolnost vůči UV záření, je atestován pro trvalý styk s pitnou vodou, potravinami i na úpravu dětských hraček. Vybrané vlastnosti Laksilu jsou uvedené v Tab. 3. 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. Lak je ideálně naředěn z výroby, pro případné doředění je možné využít xylen nebo ředidlo S 6005. Nanášení je možné provádět nátěrem, pro aplikaci na kovových artefaktech je však vhodnější metoda nanášení ponorem, případně i s aplikací sníženého tlaku pro umožnění penetrace laku do porézního materiálu. Vrstva z Laksilu je i po vytvrzení rychle rozpustná v xylenu. Xylen nemá žádný negativní vliv na ošetřovaný kov.

Laksil byl již v minulosti použit jako ochranný nátěr venkovních monumentů, a to konkrétně bronzového pomníku 2. odboje na pražském Klárově⁶¹. V literatuře⁶² se také můžeme dočíst o použití silikon-akrylátových pryskyřic pro ochranu předmětů kulturního dědictví, např. pro ochranu kamenných památek vystavených venkovnímu prostředí.

2.4.2 Tvrdé vrstvy

Depozice tvrdých vrstev jako svrchního povlaku na parylenovou vrstvu byla zvažována z důvodu zvýšení mechanické odolnosti celé bariérové dvouvrstvy. Jako vhodné tvrdé vrstvy se jevíly DLC a SiO_x vrstvy, které byly již v několika pracích^{41,63} studovány pro aplikaci v konzervátorství díky svým bariérovým vlastnostem.

Jak SiO_x , tak DLC vrstvy jsou připravovány metodou PECVD. Jako prekurzory pro výrobu SiO_x vrstev jsou v technologické praxi využívány různé organokřemičitany. Konkrétně je za tímto účelem v poslední době často používán hexamethyldisiloxan (HMDSO). Pracuje-li se s depoziční směsí s vysokým obsahem kyslíku, výsledné vrstvy mají vysoce anorganický charakter, svým složením si blíží SiO_2 .⁶⁴ Pro přípravu DLC vrstev je využívána depoziční směs s metanem.⁶⁵

Oba typy vrstev jsou do tloušťky několika desítek nanometrů transparentní, bezbarvé a mají výborné bariérové vlastnosti. Jedná se o vrstvy hladké bez bodových defektů, velmi tvrdé a inertní. Jako značná nevýhoda se však ukázala křehkost vrstev, která úzce souvisí s jejich tvrdostí a která vyústila až v praskání vrstvy zvláště na členitých substrátech nebo substrátech s výrazně jinou teplotní roztažností než materiál vrstvy. Problémem také může být teplota, které jsou vystaveny konzervované kovy při plazmochemické depozici. Navíc je PECVD metoda poměrně nákladná z finančního hlediska kvůli přístrojovému vybavení, proto jsme od použití takto připravených vrstev pro konzervaci kovových artefaktů upustili.

2.5 Konzervace kovových artefaktů pomocí polymerní kompozitní vrstvy

Kapitola 2.2.2.1 nás seznamuje s možnostmi využití funkčních povlaků k antikorozi ochraně kovů. Tyto povlaky jsou ve většině případů tvořeny polymerními nanokompozity. Proto jsme se rozhodli tento trend v antikorozi ochraně sledovat a pokusili jsme se takto zkvalitnit ochranné vlastnosti dvouvrstvy Laksil/parylen. Jako ideální se jeví využití laku Laksil jako základu pro kompozit, jehož aplikace by mohla vyústit ve vylepšení jak bariérových, tak mechanických vlastností dvouvrstvy. Současně však bylo nutné zachovat transparentnost a odstranitelnost vrstvy.

V první řadě bychom měli upřesnit, co chápeme pod termínem kompozit. Za kompozit je obecně považován každý vícefázový materiál, který specificky kombinuje vlastnosti jednotlivých fází tak, že dosahuje podstatně lepších, unikátních vlastností ve srovnání s jednotlivými složkami. Tohoto synergického efektu je dosaženo účelným spojením dvou nebo více různých materiálů, které jsou chemicky odlišné a oddělené zřetelným rozhraním.¹

Mnoho kompozitních materiálů se skládá pouze ze dvou fází – matrice a disperzní fáze. Matrice je spojitá a obklopuje disperzní fázi – plnivo. Vlastnosti kompozitu jsou pak závislé na vlastnostech jednotlivých složek, jejich relativním množství a geometrii disperzní fáze, což znamená tvar částic, jejich velikost, distribuci a orientaci. Důležitý je stupeň adheze dispergovaných částic k materiálu matrice a také způsob výroby. Pro tvorbu vysoce pevných kompozitů je rozhodující rovnoměrné a úplné smáčení plniva matricí během vzniku kompozitu. Kompozitní materiály můžeme rozdělit do tří hlavních skupin: vyztužené částicemi, vyztužené vlákny a strukturní kompozity.^{1,66} Z aplikačního hlediska jsou pro nás zajímavé kompozity vyztužené částicemi, proto se jim budeme věnovat blíže.

2.5.1 Matrice

Jako polymerní matrice jsou využívány polymerní pryskyřice, jejichž úlohou je spojit jednotlivé částice plniva dohromady kvůli rozložení zatížení, pokrýt částice za účelem snížení abraze, působit jako přenosové médium smyku a poskytnout pevný materiál k vyplnění prázdného prostoru mezi částicemi. Kritické faktory pro matici jsou modul pružnosti, prodloužení při přetržení, vztah mezi napětím a deformací (křehkost, elasticita, plasticita atd.), množství vakancí, koeficient teplotní roztažnosti.⁶⁶ Z jednoho typu matrice je přidáním různého plniva možno vyrobit materiály s diametrálně odlišnými vlastnostmi, což umožňuje připravit kompozit pro danou aplikaci na míru.

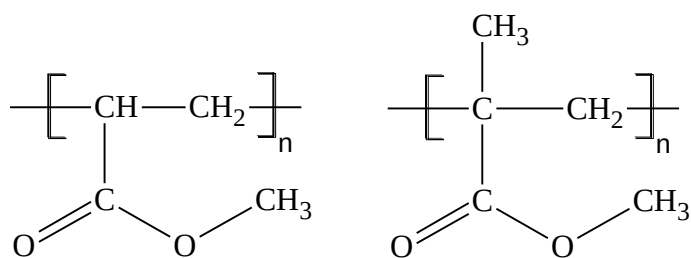
Polymerní pryskyřice rozdělujeme na dva základní typy: termoplasty a termosety. Termoplasty, mezi které patří např. polystyren (PS), polypropylen (PP), polyethylen (PE), polykarbonát (PC), polyethylentereftalát (PET), jsou tuhé látky, jež měknou a tečou nad teplotou charakteristickou pro daný polymer a po ochlazení opět přejdou do pevného skupenství. Jsou tvořeny velmi dlouhými makromolekulami, které jsou vzájemně spojeny pouze slabými interakcemi (van der Waalsovy síly, vodíkové můstky,...), což toto chování umožňuje.⁶⁷ Výhodou termoplastů je vysoká houževnatost a tepelná stabilita. Mezi termosety řadíme epoxidy, polyimidy, nenasycené polyestery, melaminy či fenolformaldehydové pryskyřice. Jsou obvykle tvořeny relativně malými molekulami, které jsou dodávány ve formě

viskózní tekutiny. Posléze jsou vytvrzeny chemickou reakcí po absorpci záření nebo po přidání katalyzátoru či iniciátoru za pokojové nebo zvýšené teploty. Během vytvrzení jsou tvořeny chemické vazby mezi jednotlivými malými molekulami, což vede ke vzniku třídímenzionální polymerní sítě. Díky tomu nelze vytvrzený termoset převést zahřátím zpět do tekutého stavu, což zvyšuje jeho odolnost vůči tečení za vysokých teplot. Proto jsou pro přípravu kompozitů většinou využívány termosety, s termoplasty se můžeme setkat spíše na poli částicových kompozitů.^{66,67}

2.5.1.1 Silikon-akrylátové pryskyřice

Lak Laksil, který jsme chtěli použít jako matrici pro přípravu nanokompozitní vrstvy, je tvořen silikon-akrylátovou pryskyřicí. Proto bychom si měli blíže specifikovat tento typ látek, charakterizovat samostatně silikonové a akrylátové pryskyřice a zdůvodnit jejich společné použití jako kopolymeru.

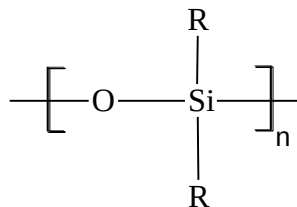
Akrylátové pryskyřice jsou polymery akrylových a methakrylových esterů (Obr. 8). Pro jejich přípravu může být využíváno velké množství monomerů, protože kyselinu akrylovou a methakrylovou je možné esterifikovat různými alkoholy. Mezi nejběžnější akryláty patří methyl, ethyl, *n*-buthyl a 2-ethylhexyl akrylát. Methakryláty zahrnují methyl, ethyl, buthyl methakrylát a estery vyšších alkoholů. Jsou ceněny zejména díky svým filmtvorným a optickým vlastnostem – průhlednosti, průsvitnosti a povrchovému lesku. Vyznačují se vysokou tvrdostí povrchu, která může být zvětšena přidáním nanočástic siliky. Kvůli lepší kompatibilitě mohou být tyto nanočástice povrchově modifikovány trialkoxysilany. Výsledný nanokompozit vykazuje výrazné zlepšení odolnosti vůči otěru. Obecně však vykazují akryláty nízkou odolnost vůči vodě, nedostatečně odolávají i povětrnostním podmínkám a jejich mechanické vlastnosti jsou často závislé na teplotě. Akrylátové pryskyřice jsou často využívány jako hybridní pryskyřice v kombinaci s uretany, epoxidy a také silikony.^{68,69}



Obr. 8: Příklady akrylátových pryskyřic – polymethylakrylát (vlevo); polymethylmethakrylát (vpravo)

Silikony (polysiloxany) jsou tvořeny polymerními řetězci ze střídavě se opakujícího křemíku a kyslíku (Obr. 9). Tato siloxanová struktura je činí chemicky odlišnými od typických organických polymerů, jejichž základem je uhlíková kostra. Lze od nich však očekávat podobné chování, protože jak křemík, tak uhlík jsou řazeny do 4. skupiny periodické tabulky. Spojení Si-O vazby v silikonech je podobné opakující se anorganické struktuře, která se přirozeně vyskytuje v křemičitých minerálech, jako je např. křemen, sklo a písek, důsledkem čehož jsou vynikající vysokoteplotní vlastnosti silikonových kaučuků, stejně tak jako jejich inertnost vůči vnějším vlivům jako jsou ozón, chemikálie, povětrnostní vlivy nebo elektromagnetické záření. Silikony mohou být připraveny v různých formách od olejů, přes kaučuky a mazadla po tvrdé i měkké povlaky a pryskyřice. Tato rozmanitost je možná díky

široké škále silanů, siloxanů a jejich derivátů, které lze použít při syntéze silikonů jako monomery. Polymerní síť silikonů se nevyznačuje velkou mechanickou pevností, té je dosaženo interakcí polymeru s plnivem. Nejlepšího vyztužení lze dosáhnout použitím pyrogenní siliky. Ze silikonové pryskyřice lze připravit transparentní povlaky s vysokou transmitancí, které jsou vysoce hydrofobní, mají dobrou odolnost vůči teplotě a povětrnostním podmínkám.^{70,71}



Obr. 9: Obecný vzorec polysiloxanů

Za účelem zlepšení rozmanitých fyzikálních a chemických vlastností se zajímavě jeví modifikace akrylátů silikony, které je dosaženo vícestupňovou emulzní polymerací. V silikon-akrylátových pryskyřicích se pak kombinují žádoucí výhody obou materiálů a zároveň se do určité míry kompenzují problémy s nimi spojené jako je vyšší cena silikonů nebo špatná tepelná stabilita akrylátů a jejich nízká odolnost vůči vodě. Silikon-akryláty mají tedy vynikající odolnost vůči teplotě, UV degradaci, povětrnostním vlivům a vlhkosti, jsou vysoce flexibilní s dobrou přilnavostí k povrchu. Jejich mechanické vlastnosti jsou však limitovány nízkou povrchovou energií a nedostatečnou pevností silikonů. Efektní je přidavek silikonů do 25 hm%. S dále se zvyšujícím přídavkem silikonu se sice zvyšuje voděodolnost a odolnost vůči nárazu, ale snižuje se stabilita, tvrdost a pevnost vrstvy v tahu.^{69,72} Mechanické vlastnosti lze vylepšit stejně jako v případě silikonů samotných plnivem, dobrých výsledků ve zlepšení adheze, mechanických vlastností a odolnosti lze dosáhnout přidáním nanosiliky díky její vysoké pevnosti, malým rozměrům, povrchovému efektu a výborné odolnosti.⁷³ Takovýto nanokompozit s nízkým obsahem nanosiliky (do 4 hm%) byl testován pro konzervaci venkovních kamenných památek a jeho ochranné vlastnosti byly výrazně vyšší ve srovnání s prostým silikon-akrylátem, ale i Paraloidem B72 – běžně používanou akrylátovou konzervátorskou pryskyřicí.⁶²

2.5.2 Kompozity vyztužené částicemi

Plníme-li kompozity velkými částicemi (cca nad 0,5 μm⁶⁷), nelze hovořit o interakcích na atomární nebo molekulární úrovni, lze je popsat spíše pomocí mechaniky kontinua. U většiny takovýchto kompozitů je částicová fáze tvrdší a tužší než matrice. Částice mají tendenci omezovat pohyb matrice ve svém okolí. Matrice v podstatě převede část působícího napětí na částice, a tak se mezi nimi zatížení rozdělí. Stupeň vyztužení nebo zlepšení mechanického chování závisí na síle vazby na rozhraní matrice-částice¹ a samozřejmě na obsahu částic v matrici. Významnější efekt se projevuje až u polymerů s více než 40 obj% plniva.⁶⁷

Disperzně zpevněné kompozity obsahují obvykle mnohem menší částice, zpravidla s průměrem do 100 nm a můžeme tedy hovořit o nanokompozitech. V tomto případě vedou interakce matrice-částice ke zpevnění na atomární nebo molekulární úrovni. Zatímco hlavní část působícího zatížení nese matrice, malé rozptýlené částice ztěžují nebo brání pohybu

dislokací. Tímto způsobem dochází k výraznému zlepšení mechanických vlastností – modulu pružnosti, pevnosti v tahu, meze kluzu, odolnosti vůči nárazu, stejně tak jako tvrdosti, čímž je omezena plastická deformace. Dále se zvyšuje odolnost vůči teplu a hoření, snižuje se elektrická vodivost a propustnost pro plyny s ohledem na kyslík a vodní páru, což znamená zvýšení antikorozi ochrany.^{1,74} Přenos napětí z polymerní matrice na pevné a tuhé částice a stejně tak z částice na částici zaručuje tzv. mezifáze. Tento termín označuje fázi s pozměněnou strukturu matrice způsobenou přítomností plniva a s rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Schopnost mezifáze přenášet zatížení závisí na adhezi částice a matrice.^{72,75} K dosažení dobrých mechanických vlastností stačí relativně malé množství nanočástic (2–5 hm%) ve srovnání s plněním kompozitu velkými částicemi, protože v nanoměřítku dochází vzhledem ke zvyšujícímu se poměru plochy povrchu ku objemu výztuže ke značnému zvýšení interakcí na fázových rozhraních.⁷⁴

2.5.2.1 Silika

Jako vhodné plnivo do kompozitu připraveného ze silikon-akrylátového laku Laksilu byla vybrána silika. Ta zaručuje, že výsledná nanokompozitní vrstva zůstane transparentní. S úspěchem již byla využita pro zvýšení tvrdosti akrylátů⁶⁸, zlepšuje mechanickou pevnost jako výztuž v silikonech⁷⁰ a nanokompozit siliky a silikon-akrylátu vykazuje mnohem lepší bariérové vlastnosti než pryskyřice samotná⁶².

Silika (oxid křemičitý – SiO_2) se běžně vyskytuje ve dvou základních strukturních stavech: krystalickém a amorfním. Zahříváním při vysokých teplotách může být amorfní silika přeměněna na krystalickou, která je vysoce toxická. Klasifikace komerčních druhů siliky podle jejího původu a velikosti částic jsou uvedeny v Tab. 4. Vyztužení kaučuků z hlediska zlepšení pevnosti v tahu a odolnosti vůči roztržení a otěru je poskytnuto pouze vysráženou nebo pyrogenní silikou s průměrem částic do 40 nm. Částicím nad 40 nm je věnována pozornost díky jejich příspěvku k hladkým extrudovaným povrchům během zpracování. Silika o největších rozměrech je používána pouze k nadstavení materiálu. Někdy bývá označována jako mikrosilika a vzniká jako vedlejší produkt při výrobě fero-silikonových slitin nebo silikonových kovů. Pyrogenní silika je vyráběna pyrolýzou chloridu křemičitého nebo odpařením křemičitého písku v elektrickém oblouku; výsledkem je čistá silika s nízkým obsahem silanolu a vody. Vysrážená silika je připravována kontrolovanou reakcí zředěného křemičitanu sodného s koncentrovanou kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo uhličitou.^{76,77}

Silika je atraktivním materiálem zejména díky své optické průhlednosti, chemické inertnosti, mechanické stabilitě i obstojné biokompatibilitě. Kromě toho lze dnes běžně funkcionalizovat povrch siliky širokou škálou zavedených povlakovacích postupů. Kvůli vysoké povrchové energii má silika silnou tendenci k aglomeraci. Chceme-li ji použít jako plnivo do elastomerů, interakce mezi polárními skupinami (siloxany, silanoly) na povrchu agregátů siliky a nepolárními skupinami uhlovodíků elastomerů jsou slabé ve srovnání s vodíkovými můstky spojujícími silanolové skupiny v silice. Z tohoto důvodu lze očekávat zlepšení kompatibility uhlovodíkových elastomerů s vysráženou silikou s hydrofobní modifikací. Pozoruhodná zlepšení mechanických vlastností kaučuků plněných silikou jsou

získána použitím kompatibilizačního (spojovacího) činidla (coupling agent). Dnes je nejčastěji jako spojovací činidlo používán bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT).^{76,77}

Tab. 4: Druhy a vlastnosti siliky používané při zpracování kaučuků⁷⁷

	Velikost částic (μm)	Funkce v kaučuku
Přírodní (krystalická)		
Mletý křemen	1–10	Nadstavení
Křemelina (diatomit)	1–5	Nadstavení; zpracování
Sillitin	1–5	Nadstavení
Syntetická (amorfní)		
Pyrogenní	0,005–0,02	Výztuž
Vysrážená	0,01–0,03	Výztuž
Vysrážená	0,04	Polovýztuž
Vysrážená	0,08	Zpracování; barvení
Vedlejší produkty fero-silikonů	0,1	Nadstavení

2.5.3 Metody zpracování nanokompozitů

Polymerní nanokompozity se i přes malé rozměry plniva připravují obdobně jako kompozity obecně. Mezi nejdůležitější způsoby přípravy patří interkalační metody – interkalace polymeru z roztoku, *in situ* polymerizace a interkalace taveniny. Všechny tyto metody jsou použitelné pro vrstevnatý výztužný materiál (zejména silikáty), do kterého může polymer interkalovat. Další metodou je syntéza podle šablony, při které je *in situ* formována vrstevnatá struktura z anorganického materiálu ve vodném roztoku obsahujícím polymer, který se chová jako šablona pro vznik vrstev. Pro přípravu částicových nanokompozitů lze využít *in situ* polymerizaci, při které je nejprve připravena disperze anorganických částic v monomeru, směs je polymerizována přidáním vhodného katalyzátoru a vzniklý materiál je dále zpracováván běžnými tvářecími technologiemi. Dále je lze připravit i sol-gel procesem nebo prostým smícháním polymeru a nanočástic výztuže.⁷⁴

2.5.4 Nanokompozitní povlaky

Polymerní nanokompozitní povlaky jsou zvláště důležité, protože zlepšují povrchové vlastnosti substrátu za konkrétním účelem. Například povlak z polymerního kompozitu s anorganickým vrstevnatým plnivem na oceli je schopen značně zpomalit korozi. Tento ochranný mechanismus lze také využít k vytvoření bariérových povlaků vůči plynům, poněvadž vrstevnaté plnivo prodlužuje penetrační dráhu plynu. V mnoha komerčních produktech se objevují další povlaky se zajímavými funkcemi, jako je např. samočistění, baktericidní účinek, teplotní odolnost, odolnost vůči opotřebení nebo speciální optické vlastnosti. Bylo prokázáno, že elektroaktivní povlaky z polymerních nanokompozitů mají mnohem nižší odpor než tradiční povlaky, což vede k jejich možnému využití jako elektrochemických senzorů, materiálů s vysokou dielektrickou konstantou, funkčních membrán nebo elektrochromních materiálů. Kromě vlastního chování materiálu je klíčovým parametrem určujícím úspěšnost polymerního nanokompozitního povlaku skutečnost, jak snadno a efektivně ho lze nanášet na substrát.⁷⁸

2.5.4.1 Způsoby přípravy nanokompozitních povlaků

Existuje mnoho různých depozičních technologií, ale ne všechny z nich jsou vhodné pro polymery plněné částicemi. Často totiž zahrnují odpařovací procesy prováděné za extrémně vysokých teplot a energií, při kterých může lehce dojít k poškození polymerního řetězce. Proto je obvykle základním požadavkem na vhodnou depoziční techniku nízká teplota nanášení. Obecně přicházejí pro přípravu nanokompozitních vrstev v úvahu čtyři hlavní skupiny nanášecích technik: PVD, CVD, chemická a elektrochemická depozice nebo roll-to-roll (R2R) metoda.

PVD a CVD jsou nicméně stále odkázány na poměrně vysoké energie, při kterých hrozí destrukce polymeru. Proto se pro přípravu nanokompozitních vrstev používají zřídka. Teplotu nutnou pro CVD lze účinně snížit využitím plazmatu pro iniciaci chemických reakcí (PACVD). Takto upravenou CVD je již možné použít.

V několika posledních letech je značná pozornost věnována novému způsobu depozice nanokompozitních povlaků, v rámci kterého jsou disperze nanočástic spolu s prekurzory pro matici přiváděny přímo do různých typů výboje (dielektrický bariérový výboj, doutnavý výboj, obloukový výboj, plazmová tryska). V jednom kroku tak vzniká kompozitní vrstva z plazmového polymeru se zabudovanými nanočásticemi. Metoda je použitelná i za atmosférického tlaku.⁷⁹

Princip chemické a elektrochemické depozice spočívá v redukci prekurzorů na aktivní částice, buď pomocí redukčních činidel, nebo aplikací vstupního napětí na polyelektrolytovou matici. Mechanismus běžně zahrnuje dva jednoduché kroky: (1) z prekurzorů jsou připraveny aktivní monomery (kationty nebo volné radikály), které (2) difundují ke katodě a postupně se hromadí na povrchu substrátu. Ionizační teplota je v tomto případě zřídka vyšší než teplota okolí. Metoda je využívána zejména pro vodivé polymery.⁷⁸

R2R depozice je nízkonákladová technologie průmyslových nátěrů s vysokou výrobní kapacitou. Je využívána při výrobě plochých zařízení jako jsou např. fotovoltaické, elektroforézni displeje a displeje z organických světelných diod (Organic light-emitting diode – OLED).⁷⁸ Techniku lze popsat následně: deponovaný materiál v tekutém stavu se nachází v prostoru mezi párem rotujících válců, které mezi sebou převíjí deponovaný substrát a zároveň řídí tloušťku a uniformitu vrstvy.

2.5.4.2 Antikorozní nanokompozitní povlaky

Organické povlaky jsou již dlouho používány k ochraně kovů proti korozivnímu prostředí jak v akademické, tak v průmyslové sféře. Hlavním úkolem těchto vrstev je působit jako fyzikální bariéra proti agresivním látkám, jako je např. kyslík nebo voda. V posledním desetiletí je pozornost zaměřena na nový typ povlaků: hybridní organicko-anorganické povlaky. Tyto kompozity kombinují flexibilitu a snadnost zpracování polymerů s tvrdostí anorganického materiálu a lze je úspěšně nanášet na různé substráty.⁷⁸

Zajímavým materiálem je bezesporu kompozit polymeru a jílu, který vykazuje mimo jiné vynikající bariérové vlastnosti, což je pravděpodobně způsobeno jedinečnou fázovou morfologií zahrnující vytváření vrstevnatých interkalačních a exfoliačních struktur. Tím je maximalizován mezifázový kontakt organické a anorganické složky a jsou podporovány mezifázové vlastnosti. Bylo prokázáno, že začlenění destiček organofilního jílu do polymerní

matrice ve formě povlaku může efektivně zvýšit korozní ochranu kovového povrchu. Je to způsobeno dobrou disperzí jílových destiček v polymeru, která prodlužuje difúzní délku kyslíku a vody. Tím se snižuje propustnost povlaků.⁸⁰ Dalším plnivem, které výrazně zlepšuje antikorozi a bariérové vlastnosti polymerní vrstvy jsou nanočástice siliky nebo grafen. Ochranné nanokompozitní povlaky lze vytvářet i z vodivých polymerů. Jedním z nich je polyanilin, který má sám o sobě výborné antikorozi vlastnosti, adhezi k substrátu, mechanické vlastnosti a bariérový efekt, jež lze za účelem zvýšení účinnosti korozní ochrany ještě zlepšit přidáním nanoplňiva jako je grafit, uhlíkové nanotrubičky, nanočástice zinku, nanojílu (montmorillonit), siliky, TiO_2 . Kvůli přítomnosti posledních tří jmenovaných nevodivých plniv nicméně dochází ke snížení špičkového proudu a elektrické vodivosti polyanilinu.⁷⁸ Použitím většiny zmíněných nanoplňiv (s výjimkou siliky) však vznikají netransparentní povlaky a nejsou proto vhodné pro využití v konzervátorství.

Silika patří mezi nejslibnější nanočástice využívané v antikorozi povlacích. Disponuje mnoha vynikajícími vlastnostmi jako je vysoká tvrdost, nízký index lomu a rozumná cena ve srovnání s jinými nanočásticemi, což ji činí ideální pro přípravu transparentních, rentabilních povlaků odolných vůči poškrábání a vysoce absorbujících UV záření. Kompozitní matrice se zajímavým potenciálem k aplikaci jako antikorozi povlak je polybenzoxazin, který má nízkou absorpci vody, nízkou volnou povrchovou energii, téměř nulové smrštění a excelentní dielektrické vlastnosti. Silanově funkcionalizovaný polybenzoxazin se kovalentně váže na nanočástice siliky, což výrazně zlepšuje mezifázové interakce na rozhraní polymer/plnivo a vede k výrazně lepší korozní ochraně měkké oceli.⁸¹

Povlak z elektroaktivního polyimidu plněného amino-modifikovanými částicemi siliky o průměru ~100 nm nanesený na elektrodu ze studené válcované oceli je mnohem lepší v korozní ochraně než pouhý elektroaktivní polyimidový povlak. Výrazné zlepšení antikorozi vlastností lze přičítat jednak tvorbě pasivních kovových vrstev vyvolané redoxními katalytickými schopnostmi elektroaktivního polyimidu, jednak bariérovým vlastnostem dobře dispergovaných nanočástic siliky.⁸² Podobně je korozní ochrana této elektrody zvýšena povlakem z fluorovaného polyimidu plněného nanočásticemi siliky, což může být vysvětleno dvěma způsoby: snížením propustnosti polymerní membrány pro plyny a zlepšením přilnavosti hybridního povlaku na kovový substrát.⁸³

Dalším příkladem jsou fenol-formaldehydové pryskyřice, které platí za jedny z nejužitečnějších substrátů pro zapouzdření anorganických nanočástic do polymerní sítě. Do fenol-formaldehydové pryskyřice funkcionalizované karboxylovými skupinami lze během její syntézy začlenit částice koloidní siliky. Povlak z této pryskyřice nanesený na měděné destičky vykazuje velmi dobrou odolnost vůči korozi, což je pravděpodobně způsobeno silnou interakcí existující mezi funkcionalizovanými fenol-formaldehydovými řetězci a povrchem mědi. Výsledný povlak má charakter sklovité nepropustné vrstvy s vlastnostmi keramiky, která je navíc vysoce průhledná.⁸⁴

Kamenné památky konzervované pomocí silikon-akrylátového povlaku s obsahem modifikované nanosiliky vykazují výraznější odolnost vůči UV záření, vůči zmrazování-rozmrazování a vůči zrychlenému stárnutí vlivem umělé atmosféry ve srovnání s neupraveným silikon-akrylátem i Paraloidem B72.⁶²

2.6 Propustnost a difúze

Abychom lépe pochopili způsob, jakým dvouvrstva chrání povlakovaný předmět před korozí, je nutné se nad problematikou zamyslet z fyzikálního hlediska. Antikorozi ochrana je dána tím, do jaké míry je umožněn transport různých korozních činitelů skrz jednotlivé vrstvy. U polymerních vrstev můžeme dosáhnout značně odlišných transportních vlastností na základě jejich struktury a morfologie. Nízká propustnost těchto vrstev je pak základní podmínkou pro jejich bariérové vlastnosti a antikorozi účinek.

Transport plynů v tuhých polymerních vrstvách je řízen difúzním a rozpouštěcím procesem, který lze zcela definovat třemi parametry. Difúzní koeficient D popisuje kinetický aspekt přenosu, zatímco koeficient rozpustnosti S zohledňuje afinitu mezi penetrujícím plynem a polymerem a termodynamickou stránku přenosu. Třetím faktorem je koeficient propustnosti P , který je komplexnějším parametrem vyplývajícím z příspěvku jak difúze, tak rozpustnosti.⁸⁵

Uvažujeme-li transport plynů přes polymerní vrstvu o tloušťce l oddělující dva prostory naplněné plyny o tlaku p_1 a p_2 , dochází k následujícím procesům. Molekuly se nejprve adsorbují na povrchu vrstvy, následně difundují skrz vrstvu nebo se v ní rozpouští a nakonec desorbují na druhé straně vrstvy. Předpokládáme-li, že rovnováha mezi adsorpcí a desorpcí je ustanovena okamžitě, stává se difúze řídicím krokem transportního procesu, který pak můžeme popsat Fickovými zákony.⁸⁵

2.6.1 Fickův první a druhý zákon

Není-li fyzikální systém v termodynamické rovnováze, přirozeně vzniknou hnací síly, které ho směrem k rovnováze posouvají. Výsledný koncentrační gradient má za následek časově závislý přenos hmoty – difúzi, která snižuje variace volné energie v systému. Difúze v pevných látkách může být definována jako migrace atomů nebo molekul v dané matici vlivem koncentračního gradientu. Fenomenologické spojení mezi koncentračním gradientem a výsledným difúzním transportem popsal Fick rovnicí²², kterou dnes známe jako První Fickův zákon (11)

$$J = -D \frac{dC}{dx}. \quad (11)$$

V tomto výrazu J značí hmotnostní tok, D zmíněný difúzní tok, C molární koncentrace, x vzdálenost a $\frac{dC}{dx}$ je koncentrační gradient.⁸⁶ Tento vztah platí v případě, že se J nemění v čase, jedná se tedy o ustálenou difúzi.

Difúze v pevných látkách je obecně pomalý proces spojený se změnami ve složení materiálu objevujícími se po velmi dlouhou dobu. Rovnovážný stav se tak v pevných látkách vyskytuje pouze vzácně. Namísto toho dochází vlivem hmotnostního toku v různých směrech k časově proměnnému nahromadění a úbytku atomů v určitých oblastech.²² Tento proces popisuje v jednom směru Druhý Fickův zákon (12)

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (12)$$

kde t je čas a označuje se jako neustálená difúze.⁸⁶

V ustáleném stavu, kdy se J nemění v čase, může být difúzní koeficient D odvozen podle následující rovnice (13)

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{l}. \quad (13)$$

C_1 a C_2 jsou koncentrace plynů v prostorech oddělených polymerní vrstvou, které jsou v rovnováze s vnějšími tlaky p_1 a p_2 .⁸⁵

Rovnovážný koeficient rozpustnosti S je definován jako poměr koncentrace plynu rozpuštěného v polymeru ku parciálnímu tlaku plynu v plynné fázi (14)

$$S = \frac{C}{p}. \quad (14)$$

Propustnost představuje objemový průtok plynu definovanou membránou vystavenou stálému gradientu tlaku. Koeficient rozpustnosti P je pak normalizovaný na tloušťku vrstvy a může být stanoven jako (15)

$$P = \frac{Jl}{p_1 - p_2}. \quad (15)$$

Po dosazení rovnice (13) do rovnice (15) a za předpokladu, že $p_1 \gg p_2$, dostáváme vztah pro koeficient propustnosti (16) spojující všechny tři parametry transportu plynu⁸⁵

$$P = DS. \quad (16)$$

Množství plynu, které pronikne pevnou látkou za jednu sekundu, může být změřeno a vyjádřeno rovnicí (17)

$$R = \frac{PA\Delta p}{l}, \quad (17)$$

kde A je plocha v cm^2 , $\Delta p = p_1 - p_2$ a R je rychlost propustnosti v jednotkách $\text{atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ za předpokladu, že tlak je udáván v atmosférách a tloušťka v centimetrech. P je pak v jednotkách $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.⁸⁷

Podle teorie volného objemu se předpokládá, že difúze v polymerech je realizována přeskoky difundujících molekul z díry do díry o dostatečném objemu na jejich pojmnutí. Transport malých molekul pak závisí na částečném pohybu polymerních řetězců, který umožňuje splnutí několika děr do jedné dostatečně velké pro difúzní skok. Ze strukturního hlediska jsou transportní vlastnosti polymeru závislé na jeho chemické struktuře a mezimolekulárních meziřetězcových interakcích, na jeho morfologii (krystalická fáze se považuje za nepropustnou pro malé molekuly) a na mobilitě polymerních řetězců.⁸⁵

Většina polymerů, které fungují jako dobrá bariéra pro plyny, mají chabé bariérové vlastnosti vůči vodě a naopak. Je to způsobeno tím, že polymery s výbornými bariérovými vlastnostmi vůči plynům mají polární strukturu, která umožňuje vznik silných meziřetězcových interakcí v amorfní fázi. Nicméně polární skupiny rozložené po celé délce řetězce vykazují vysokou afinitu k polárním molekulám, jako je i voda, což vede k významné vodopropustnosti. Propustnost polárních polymerů pro plyny se zvyšuje s relativní vlhkostí. Propustnost nepolárních polymerů pro plyny je obecně vyšší, ale díky jejich nízké sorpční kapacitě pro vodu si zachovávají výchozí propustnost i při vysoké relativní vlhkosti. Toho lze využít pro přípravu multivrstevnatého systému, který má výborné bariérové vlastnosti bez ohledu na aktuální relativní vlhkost. Strategie spočívá v použití polárního polymeru jako vnitřní vrstvy a ochraně této vrstvy proti vodě vnější vrstvou z nepolárního polymeru.⁸⁵

2.6.2 Difúze tenkou vrstvou

Uvažujme zpočátku čistou tlustou vrstvou, do které difunduje rozpuštěná látka z povrchu. Pokud je tloušťka vrstvy velká nebo ve srovnání s rozsahem difúze nekonečná, může být tato situace fyzikálně modelována následujícími počátečními a okrajovými podmínkami (18, 19):

$$C(x, 0) = 0 \quad \forall t = 0 \quad \text{pro } \infty > x > 0 \quad (18)$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad \forall x = 0 \quad \text{pro } t > 0. \quad (19)$$

Druhá okrajová podmínka, která musí být specifikována, se týká povahy distribuce difundující látky na povrchu filmu ($x = 0$). Uvažujme dva jednoduché případy. V prvním z nich tlustá vrstva difundujících látek poskytuje v podstatě neomezený zdroj atomů, čímž je zajištěna konstantní povrchová koncentrace C_0 . V druhém případě je velmi tenká vrstva difundujících látek okamžitým zdrojem S_0 povrchových atomů na jednotku plochy. Atomy difundují do substrátu a dochází tu ke snižování povrchové koncentrace s časem. Tyto dva případy jsou popsány rovnicemi (20, resp. 21)

$$C(0, t) = C_0 \quad (20)$$

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = S_0. \quad (21)$$

Výrazy pro $C(x, t)$ splňující výše uvedený soubor podmínek jsou (22, resp. 23)

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (22)$$

a

$$C(x, t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (23)$$

Toto reprezentuje nejjednodušší matematické řešení difúzní rovnice. Chybová funkce $\operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$ je definována jako (24)

$$\operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} = \frac{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}}{\int_0^{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}} e^{-Z^2} dZ} \quad (24)$$

a pouze pro horní limit nebo argument $\frac{x}{\sqrt{4Dt}}$ je to funkce tabelovaná.²²

Výše popsaný postup difúze tenkou vrstvou je značně zjednodušený, nezohledňuje specifika interdifúze, difúzi podél hran zrn v polykrystalických filmech, vliv defektů²² apod. Situace se ještě komplikuje v okamžiku, kdy chceme popsat vícevrstevnatý systém. Možné způsoby řešení tohoto problému pro konkrétní multivrstvy jsou popsány v literatuře^{88,89,90}.

2.7 Charakterizace tenkých vrstev

Ochrannou a bariérovou funkci vrstev podmiňují jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, proto je nutné jednotlivé vrstvy i výslednou dvouvrstvu charakterizovat, k čemuž lze využít celou řadu analytických metod. Jedna z nejdůležitějších vlastností vrstvy je její tloušťka, z aplikačního hlediska pro nás mají význam zejména drsnost vrstvy a morfologie povrchu, dále transparentnost vrstvy a v neposlední řadě její bariérové vlastnosti.

2.7.1 Morfologie povrchu a jeho složení

Na základě studia morfologie povrchů jednotlivých vrstev jsme schopni vyhodnotit, do jaké míry je povrch hladký nebo hrubý, zda se v něm vyskytují defekty, nečistoty, jakou má strukturu. Dále nás zajímá tloušťka vrstvy, protože silně ovlivňuje její bariérové i optické vlastnosti. Je nutné stanovit minimální hranici tloušťky, při které vrstva konformně pokrývá celý povrch a již vykazuje bariérovou ochranu. Na druhou stranu nesmí být překročena tloušťka, která by už způsobila zabarvení nebo neprůhlednost vrstvy, popř. praskání vrstvy. Měření tloušťky vrstvy také umožňuje zpětnou kontrolu reprodukovatelnosti depozičního procesu. Jsou-li vstupní podmínky stejné, musí být totožná i tloušťka připravené vrstvy.

Výše popsané vlastnosti mohou mít značný vliv na bariérové vlastnosti, na depozici a adhezi případných dalších vrstev. Složení vrstev z našeho pohledu ovlivňuje zejména jejich křehkost nebo houževnatost a také tvrdost vrstev.

2.7.1.1 Kontaktní profilometrie

Profilometrie je metoda pro měření profilu povrchu materiálu za účelem stanovení jeho drsnosti. Existují dvě kategorie povrchových profilometrů: kontaktní a bezkontaktní.⁹¹ V rámci práce byla využívána kontaktní profilometrie, proto přiblížíme princip této metody.

Kontaktní profilometr využívá hrotu z odolného materiálu (většinou diamantu), který je v kontaktu s povrchem vrstvy, pohybuje se po něm a je měřen vertikální pohyb hrotu. Princip je velmi podobný přehrávání zvukové nahrávky gramofonovou jehlou. Tímto způsobem jsou získávány informace o drsnosti povrchu. Jehla profilometru je schopná sledovat i schodek substrát-vrstva, a tak z výšky schodku přímo zjistit tloušťku vrstvy. Schodek může být vytvořen zamaskováním materiálu při depozici, leptáním nebo vrypem. Nevýhodou toho typu profilometru je možnost poškození povrchu velmi měkkého materiálu.^{22,91}

Drsnost povrchu lze popsat pomocí parametrů drsnosti, které můžeme také získat profilometrií. *P*-parametry jsou počítány ze základního profilu povrchu a řadíme mezi ně následující:

- P_a – průměrná aritmetická výška profilu – je nejuniverzálnějším používaným parametrem drsnosti. Je definována jako průměr absolutních odchylek nepravidelností povrchu od střední linie jedné vzorkovací délky. Tento parametr podává dobrý obecný popis výškových variací profilu, lze ho jednoduše změřit a vypočítat (25).

$$P_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (25)$$

- P_q – střední kvadratická odchylka profilu – reprezentuje standardní odchylku distribuce výšek povrchu. Je citlivější na větší odchylky od střední linie než P_a a jeho matematická definice je následující (26):

$$P_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}. \quad (26)$$

- P_z – maximální výška profilu – je definována podle mezinárodního ISO systému jako rozdíl ve výšce mezi průměrem pěti nejvyšších výstupků (peak) a pěti nejnižších prohlubní (valley) na posuzované délce profilu (27).

$$P_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 p_i - \sum_{j=1}^5 v_j \right) \quad (27)$$

- P_p – maximální výška výstupků profilu – je dána jako maximální výška profilu nad střední linií na posuzované délce.
- P_v – maximální hloubka prohlubně profilu – je dána jako maximální hloubka profilu pod střední linií na posuzované délce.
- P_{sk} – šikmost profilu – je třetí centrální moment hustoty rozdělení pravděpodobnosti amplitudy profilu měřený na posuzované délce. Je používán ke zhodnocení symetrie profilu kolem střední linie. Profil se symetrickým rozložením výšky (s tolika výstupky jako prohlubněmi) má nulovou šikmost. Profil s odstraněnými výstupky nebo hlubokými škrábanci má zápornou šikmost, zatímco profil s vyplněnými prohlubněmi nebo vysokými výstupky má kladnou šikmost.
- P_{ku} – špičatost profilu – je čtvrtý centrální moment hustoty rozdělení pravděpodobnosti amplitudy profilu měřený na posuzované délce. Popisuje špičatost hustoty pravděpodobnosti profilu. Pokud je $P_{ku} < 3$, má profil relativně málo vysokých výstupků a hlubokých prohlubní. Pokud je $P_{ku} > 3$, má profil relativně hodně vysokých výstupků a hlubokých prohlubní.⁹²

2.7.1.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy – SEM) nám umožňuje studovat morfologii povrchu, jeho detaily a případné defekty při mnohem větším zvětšení a s větším stupněm rozlišení, než lze dosáhnout pomocí optického mikroskopu. Metoda SEM používá svazek elektronů, kterými je skenován povrch vzorku. Elektrony se vzorkem interagují a pronikají do jeho povrchu. Interakcí elektronového svazku s povrchovými atomy jsou vytvářeny různé signály, jako jsou sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a rentgenové záření.

Při dopadu elektronového svazku je část jeho energie předána elektronům atomů vzorku o nižší energii (obvykle K-slupka). Tyto elektrony jsou tak ionizovány a opouští atom s velmi nízkou kinetickou energií (5 eV). Označujeme je jako sekundární elektrony. Vznik sekundárních elektronů úzce souvisí s topografií povrchu, protože materiál mohou kvůli nízké energii opustit pouze elektrony z atomů velmi blízkých povrchu (< 10 nm).

Zpětně odražené elektrony jsou důsledkem srážky dopadajícího elektronu s atomem ve vzorku, při které je dopadající elektron odražen nebo zpětně rozptýlen. Produkce zpětně

odražených elektronů se mění s atomovým číslem prvku ve vzorku. Proto se na snímku oblasti s prvky o vyšším atomovém čísle (těžké prvky) jeví světlejší než oblasti s prvky o nižším atomovém čísle (lehké prvky), což nám umožňuje rozlišit oblasti s různým chemickým složením.⁹³

Je-li sekundární elektron vyražen z vnitřní slupky atomu, vzniká díra, která je zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny. Tento přechod je doprovázen uvolněním energie charakteristické pro daný rozdíl hladin buď ve formě rentgenového záření (využití např. EDX – kap. 2.7.1.3), nebo je tato energie spotřebována na vyražení elektronu z vnější slupky atomu (využití Augerova spektrometrie). Tímto způsobem získáváme informace o prvkovém složení vzorku.

2.7.1.3 *Energodisperzní rentgenová spektrometrie*

Energodisperzní rentgenová spektrometrie (Energy dispersive X-ray spectroscopy – EDX) je jedna z nejběžnějších spektrometrických analytických metod ve vybavení SEM. V této technice je vzorek excitován elektromagnetickým zářením ve formě fokusovaného svazku vysokoenergetických elektronů (SEM), protonů nebo rentgenových paprsků. Povrch vzorku je tímto zářením bombardován, což může způsobit vyražení elektronu z vnitřní slupky atomu. Vzniklá díra je obratem zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny. Elektronový přechod z vyšší energetické hladiny na nižší je v tomto případě doprovázen vyzářením charakteristického rentgenového záření. Energetická hladina je charakteristická pro prvek, ze kterého bylo rentgenové záření emitováno, a jeho intenzita určuje množství daného prvku. Sběr dat a počítání množství rentgenových emisí pro každou energetickou hladinu je dnes běžně realizován SDD detektorem (silicon drift detector).⁹⁴

2.7.1.4 *Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací*

Infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací (FTIR) lze částečně stanovit molekulární složení vrstvy, dále můžeme touto metodou zhodnotit dlouhodobou stabilitu vrstev, kdy zjišťujeme změny ve složení vrstev po vystavení UV záření.

Infračervená spektrometrie je založena na tom, že molekuly absorbují pouze specifické frekvence záření, které jsou charakteristické pro jejich strukturu. Tato absorpce je závislá na síle vazby. Aby byl vibrační mód molekuly aktivní v infračervené oblasti, musí být spojen se změnou dipólového momentu molekuly, která nastane po interakci mezi elektromagnetickým zářením a molekulou. Pokud je frekvence infračerveného záření stejná jako vibrační frekvence vazby, dojde k absorpci.⁹⁵ Výsledkem této techniky je infračervené spektrum látky zobrazující funkční závislost absorpce nebo transmitance na vlnočetu dopadajícího záření.

2.7.2 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti jednotlivých připravených vrstev i výsledné dvouvrstvy jsou důležité, protože artefakty je nutné nejen chránit vůči korozi, ale i umožnit jejich vystavování v muzeích a na výstavách tak, aby si je lidé mohli prohlédnout pokud možno ve stavu co nejbližším tomu původnímu. Proto jsou barevné změny ve vzhledu kovového předmětu nežádoucí a barevnou odchylku způsobenou ochrannou vrstvou je třeba minimalizovat.

2.7.2.1 Koloristická měření

Na základě koloristických měření je stanovena barevná odchylka způsobená jednotlivými vrstvami a výslednou dvouvrstvou podle normy ČSN EN ISO 11664-4. Norma vychází z třidimenzionálního barevného prostoru CIE 1976 $L^*a^*b^*$, který byl zaveden kvůli vizuální neuniformitě dříve používaných barevných prostorů. Norma definuje postupy pro výpočet souřadnic tohoto barevného prostoru. Číselné hodnoty představující přibližné velikosti barevných rozdílů mohou být jednoduše popsány jako vzdálenosti v tomto prostoru. Barevná odchylka ΔE^*_{ab} mezi dvěma barevnými stimuly je pak počítána jako rozdíl vzdáleností bodů reprezentujících tyto stimuly v barevném prostoru na základě vztahu (28)

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]}, \quad (28)$$

kde L^* je světelnost, a a b jsou koordináty vyjadřující odstín a sytost barvy; Δ značí rozdíl mezi dvěma stimuly.⁹⁶ Jaké závěry lze činit z barevné odchylky a hodnot barevných koordinát je shrnuto v Tab. 5.

Tab. 5: Význam barevné odchylky a barevných koordinát

Veličina	Hodnota	Význam
ΔE^*_{ab}	0–1	nepovšimnutelná
	1–2	rozpoznatelná jen zkušeným okem
	2–3,5	střední
	3,5–5	velká
	> 5	nepřijatelná
ΔL^*	> 0	vzorek je světlejší
Δa^*	> 0	vzorek je červenější
	< 0	vzorek je zelenější
Δb^*	> 0	vzorek je žlutější
	< 0	vzorek je modřejší

2.7.2.2 Ultrafialovo-viditelná spektrometrie

Ultrafialovo-viditelná (UV-Vis) spektrometrie je klasická absorpční analytická metoda. Materiál absorbuje elektromagnetické záření podle empirického Lambert-Beerova zákona (29).

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda Cl} \quad (29)$$

Φ je intenzita výstupního záření, Φ_0 je intenzita vstupního záření, ε_λ je molární absorpční koeficient při dané vlnové délce, C je molární koncentrace absorbující látky a l je délka absorpční vrstvy. Absorbuje-li látka záření v UV-Vis regionu, z rozdílu intenzity záření před průchodem a po průchodu látkou jsme schopni určit její absorpční spektrum, které přímo souvisí s vnímanou barvou látky. Absorpční spektrum bývá pak většinou vyjádřeno jako závislost absorbance látky na vlnové délce dopadajícího záření. Absorbance A je bezrozměrná veličina vycházející z Lambert-Beerova zákona (29), která byla zavedena pro vyjádření lineární závislosti absorpce na koncentraci absorbující látky (30):⁹⁷

$$A = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} = \varepsilon_\lambda Cl. \quad (30)$$

V této práci byla UV-Vis spektrometrie využívána k jednoduchému zjištění, zda došlo ke změně absorpance jednotlivých vrstev i dvouvrstvy (nanesených na skle) po UV expozici, z čehož by se daly vyvozovat strukturní změny ve vrstvě.

2.7.3 Bariérové vlastnosti

Antikorozní ochrana je dána schopností vrstev vytvořit málo propustnou fyzikální bariéru mezi chráněným kovem a okolním prostředím, čímž je zabráněno kontaktu mezi povrchem kovu a hlavními korozními činiteli, mezi které patří kyslík, vlhkost, chloridové ionty atd. V ideálním případě je pak korozní rychlost snížena téměř na nulu. Bariérové vlastnosti vrstev je tudíž vhodné určitým způsobem kvantifikovat.

2.7.3.1 Rychlost propustnosti kyslíku

Kyslík je jedním z hlavních korozních činitelů pro většinu používaných kovů, proto je užitečné umět zjistit, jaké množství kyslíku projde přes námi připravenou bariérovou vrstvu. Za tímto účelem lze využít měření rychlosti propustnosti kyslíku (Oxygen Transmission Rate – OTR).

OTR je často udávána jako specifikace materiálu, její hodnota je zjišťována za standartních testovacích podmínek, což je 23 °C a rozdíl parciálního tlaku kyslíku 1 bar. Nejčastěji je pro měření OTR používaná metoda dle normy ASTM D3985: *Standardní zkušební metoda rychlosti přenosu kyslíku skrz plastovou vrstvu a fólii za použití coulometrického senzoru*. Fólie s vrstvou je za atmosférického tlaku umístěna jako polopropustná bariéra mezi dvě komory. Jedna z komor je pomalu proplachována proudem nosného plynu (dusíku), do druhé komory je přiváděn testovací plyn kyslík. Ten pak na základě rozdílu koncentrací prostupuje skrze fólii do dusíku a je transportován ke coulometrickému senzoru, ve kterém vyvolá průchod proudu. Velikost proudu je úměrná množství kyslíku vstupujícího do senzoru za jednotku času.^{98,99} Schéma jednoduchého zařízení pro měření OTR je na Obr. 10.

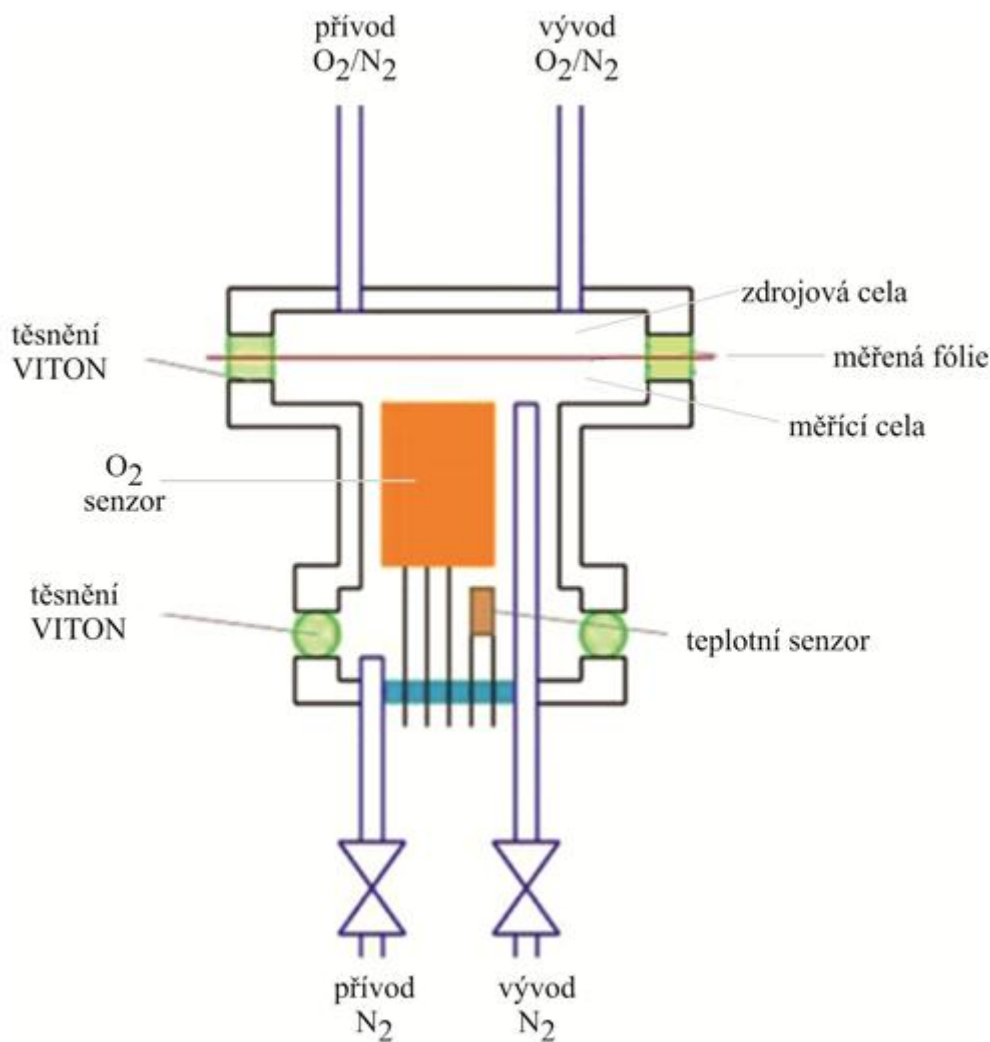
Výstupem senzoru je v našem případě koncentrace kyslíku v ppm v závislosti na době měření. Hodnotu OTR pak spočítáme podle vztahu (31),

$$OTR = \frac{V_{O_2}}{Ap_{O_2}} \quad (31)$$

V_{O_2} je objem kyslíku prošlého fólií o ploše A při přetlaku p_{O_2} . Objem kyslíku spočítáme ze známých parametrů měřicího zařízení a z naměřených dat následovně (32):

$$OTR = \frac{VKt}{Ap_{O_2}}. \quad (32)$$

V je objem použité komory, do které difunduje kyslík přes fólii, K je směrnice závislosti koncentrace kyslíku na čase a t doba měření. Hodnota OTR je pak udávána v jednotkách $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, tzn. objem kyslíku, který projde danou plochou za jeden den při rozdílu parciálního tlaku kyslíku 1 atm.



Obr. 10: Zařízení pro měření OTR

Z hodnoty OTR jsme schopni dopočítat difúzní koeficient D pro kyslík procházející danou membránou. Nejprve si z rovnice (31) vyjádříme průtok Q plochou membrány (33)

$$\frac{Q}{A} = \frac{\text{OTR} p_{\text{O}_2}}{t}, \quad (33)$$

za OTR dosadíme ze vztahu (32) a dostáváme (34)

$$\frac{Q}{A} = \frac{VK}{A}. \quad (34)$$

Posléze celou rovnici (34) vynásobíme molární koncentrací kyslíku C a dostáváme vyjádření difúzního toku J (35)¹⁰⁰

$$J = \frac{Q}{A} C = \frac{VKC}{A}. \quad (35)$$

Následně si ze vztahu (13) vyjádříme difúzní koeficient D a za J dosadíme z rovnice (35):

$$D = \frac{VKC}{AC} l = \frac{VK}{A} l. \quad (36)$$

Difúzní koeficient pak můžeme počítat pomocí hodnoty OTR po vyjádření výrazu $\frac{V}{A}$ z rovnice (32):

$$D = \frac{\text{OTR} p_{\text{O}_2}}{Kt} Kl = \frac{\text{OTR} p_{\text{O}_2}}{t} l. \quad (37)$$

2.7.3.2 Korozní testy

Jedním z nejjednodušších způsobů, jak vyhodnotit korozní odolnost ochranných povlaků, jsou korozní testy. V rámci této práce jsou prováděny zkoušky povlakovaných kovů v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného dle normy ČSN EN ISO 9227. Vzorky jsou vystaveny vysoce korozivnímu prostředí 5% solného roztoku, teplotě 35 °C a 100% vlhkosti.¹⁰¹ Průběh testů je pravidelně dokumentován fotograficky. Zajímá nás zejména, po jaké době se objeví první známky koroze a jak rychle se poté koroze šíří. Metoda je časově dosti náročná, u vrstev s dobrými bariérovými vlastnostmi nemusí dojít ke změnám několik měsíců.

Korozní testy byly vyhodnoceny pomocí obrazové analýzy pořízených snímků. V rámci analýzy byla vždy vybrána část vzorku zasažená korozí, která se barevně liší od nezkorodovaného kovu, a byla vypočítána její relativní plocha.

2.7.4 Tepelná stabilita

2.7.4.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je jedním ze základních laboratorních nástrojů používaným k charakteristice materiálů. Je to technika, ve které je sledována hmotnost vzorku jako funkce měnící se teploty nebo času, když je zkušební vzorek podroben řízenému teplotnímu programu. Teplota bývá ve většině případů zvyšována. Tímto způsobem lze získat informace o dekarboxylaci, pyrolýze, oxidaci, dekompozici, lze také vyčíslit ztrátu vody, rozpouštědla, plastifikátoru, hmotnost plniva nebo popela.¹⁰²

Závislost ubývající hmotnosti vzorku na zvyšující se teplotě je označována jako termogravimetrická křivka. Zanedbatelná ztráta hmotnosti odpovídá malému nebo žádnému sklonu v termogravimetrické křivce. Kvůli lepšímu rozlišení je do grafů často vynášena první derivace této křivky.

V rámci práce byla TGA využita jako jedna možností vyhodnocení úspěšnosti odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen.

3 Experimentální část

3.1 Použité látky a materiály

3.1.1 Kovové 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 železo (nelegovaná, za studena válcovaná konstrukční ocel podle normy ČSN 426315, která se dle vyjádření archeologů nejvíce podobá skutečným železným artefaktům), měď (ALMS spol. s.r.o., EN CW024A), bronz (ALMS spol. s.r.o., EN CW452K) a mosaz (ALMS spol. s.r.o., EN CW508L). Kovy byly dodány a používány ve formě plechových čtverců o rozměrech 50x50x1 mm. Jejich detailní složení změřené pomocí EDX analýzy je shrnuto v Tab. 6.

Před vlastní depozicí byly ze železných vzorků odstraněny stopy počínající koroze krátkým namočením do 18% roztoku kyseliny chlorovodíkové, ve které byly rozpuštěny cca 2 hm% inhibitoru koroze – urotropinu, aby se zabránilo naleptání samotného kovu.¹⁰³ Železné vzorky byly dále desalinovány v destilované vodě po dobu 48 hodin a posléze sušeny ve vakuové sušárně při 60 °C 12 hodin. Vzorky mědi, bronzu a mosazi byly pouze odmaštěny detergentem (Jar), umyty destilovanou vodou a etanolem a usušeny tlakovým vzduchem.

Po optimalizaci depozičního procesu byly experimenty prováděny i na zrezivělém železném noži (Obr. 11), který reprezentoval reálný artefakt, a pro účely měření byl rozřezán na části o šířce zhruba 1 cm. Nůž byl poskytnut Technickým muzeem v Brně jako blíže nespecifikovaný předmět bez informací o místě nálezů nebo stáří, protože byl z pohledu muzea takřka bezcenný a mohl být použit pro naše experimenty.

Tab. 6: Složení modelových substrátů

Kov	Složení (hm%)
Železo	Fe: 99,4; Mn: 0,6
Mosaz	Cu: 65,5; Zn: 34,5
Bronz	Cu: 93,6; Sn: 6,4
Měď	Cu: 100



Obr. 11. Použitý reálný artefakt – železný nůž

3.1.2 Ostatní substráty

Kvůli specifickým požadavkům některých analytických metod byly pro depozici vrstev použity i jiné substráty než pouze kovové. A to konkrétně mikroskopická podložní sklíčka (Marienfeld Superior) o rozměrech 75x25x1 mm, která byla odmaštěna detergentem (Jar),

umyta destilovanou vodou a etanolem a usušena tlakovým vzduchem. Dále pak křemíkové destičky (SUMCO corporation C126-001) o rozměrech 10x10x0,6 mm, které nevyžadovaly žádnou speciální předúpravu. Využívali jsme i PP fólii o rozměrech 70x70x0,04 mm, která byla odmaštěna detergentem (Jar), umyta destilovanou vodou a etanolem a usušena tlakovým vzduchem.

3.1.3 Rozpustná mezivrstva

Na základě rozsáhlé rešerše byly vytipovány některé dostupné polymerní materiály, ze kterých by teoreticky bylo možné připravit odstranitelnou mezivrstvu mezi chráněným kovem a parylenovou vrstvou. Laboratorní testy byly provedeny s následujícími látkami:

- polymethylmethakrylát – PMMA; pelety; Plexiglas® 8N; Evonik Industries
- polystyren – PS; válcové granule; KRASTEN® 154; Synthos S.A.
- lak Epolex – lak epoxidový dvousložkový; BARVY A LAKY TELURIA, s.r.o.
- lak Laksil – silikon-akrylátový lak; BIOPOL PAINTS s.r.o.; rozpouštědlo – izomery xylenu; pevný podíl – nejméně 35 hm%).

Pro přípravu roztoku vhodného k nanášení vrstev z PMMA a PS a pro zjišťování rozpustnosti nanesených vrstev byla využívána následující organická rozpouštědla:

- aceton – PENTA s.r.o; čistý
- dimethylformamid – DMF; Fluka; p.a.
- tetrahydrofuran – THF; Lachema a.s.; čistý
- izopropylalkohol – IPA; Lach-ner, s.r.o.; čistý
- toluen – Lach-ner, s.r.o.; čistý
- chloroform – Lach-ner, s.r.o.; čistý, stabilizovaný amylenem
- xylen – Lach-ner, s.r.o.; směs izomerů, p.a.
- ředidlo S6300 – Severochema, družstvo pro chemickou výrobu, Liberec

Vrstvy byly nanášeny z příslušných roztoků ponorem na železné substráty.

3.1.4 Nanočástice

Pro přípravu nanokompozitní vrstvy z Laksilu byly použity nanočástice siliky CAB-O-SIL EH-5 a GM39923 UF0,4.

CAB-O-SIL EH-5 (Cabot Corp.) je amorfni hydrofilní pyrogenní silika ve formě bílého prášku bez specifické úpravy. Jedná se o submikronové částice o vysoké čistotě s nízkou objemovou hustotou ($30\text{--}150\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Lze ji použít jako výztuž do silikonových kaučuků, kde zvyšuje tvrdost, pevnost v tahu a zabraňuje prodloužení. Díky vysoké hodnotě měrného povrchu umožňuje po dobré dispergaci v matici vytvářet povlaky s excelentní průhledností. Jelikož se jedná o neošetřenou hydrofilní siliku, je nejúčinnější v nepolárních až středně polárních systémech.

GM39923 UF0,4 (SCHOTT) je inertní dentální sklo ve formě bílého prášku ošetřené silanem (přídavek silanu 9,4 hm%). Jako spojovací činidlo je zde použit γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan. Velikost částic je zhruba 400 nm ($d_{50} = 0,4 \pm 0,1\text{ }\mu\text{m}$; $d_{99} \leq 3\text{ }\mu\text{m}$). Toto dentální sklo má nízký index lomu a z něho připravené kompozity se vyznačují vynikající transparentností. Obsahuje baryum a fluor, bližší složení je uvedeno v Tab. 7.

Tab. 7: Složení GM39923 UF0,4 (přibližné hodnoty)

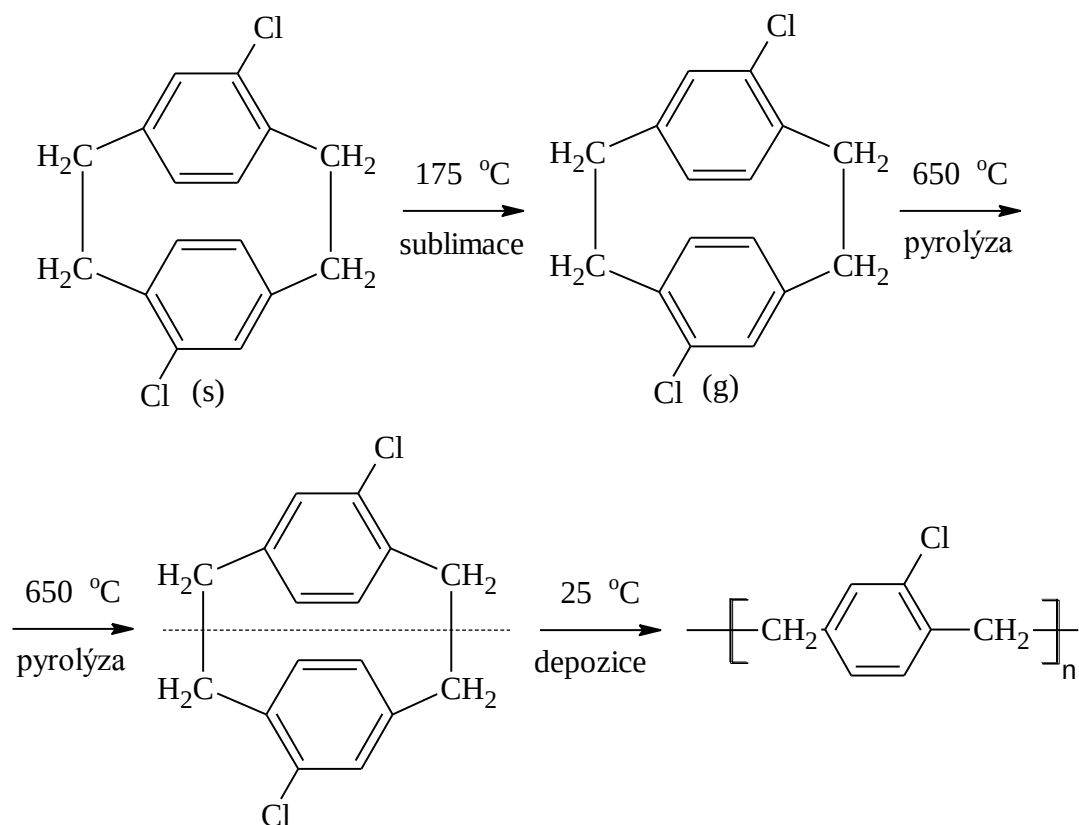
Látka	Obsah (hm%)
SiO ₂	55
BaO	25
B ₂ O ₃	10
Al ₂ O ₃	10
F	2

3.2 Nanášení vrstev

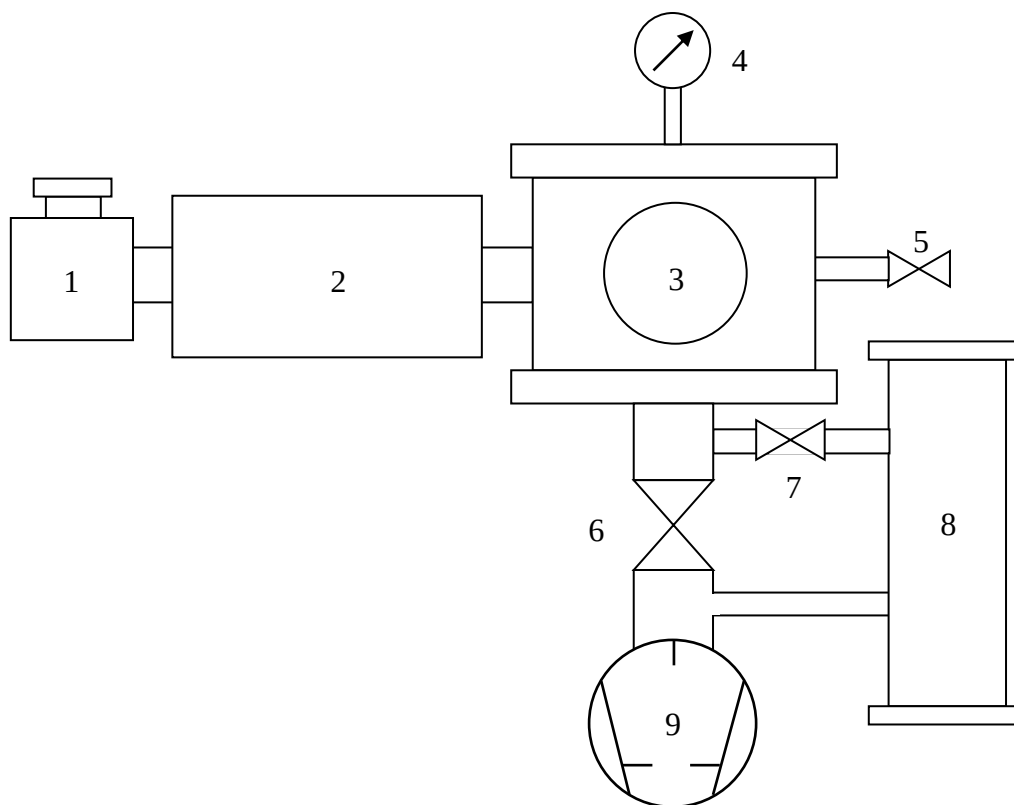
3.2.1 Příprava dvouvrstvy Laksil/parylen

Vnitřní část dvouvrstvy Laksil/parylen byla připravena z komerčně dostupného, speciálního silikon-akrylátového laku Laksil. Lak je ideálně naředěn z výroby. Na kovové a skleněné substráty byla vrstva Laksilu nanášena ponorem. Její tloušťka byla dostatečná již po jednom namočení. Na PP fólii byl lak aplikován nátěrem nebo rotačním nanášením. 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. 12). Prekurzor pro depozici je komerčně dostupný bílý prášek dimeru [2,2]-*p*-cyklofanu substituovaný chlorem. Depozice parylenu byla realizována jednak ve spolupráci s Centrem SIX na komerční parylenové aparatuře SCS Labcoater (Specialty Coating Systems, Inc.), jednak na aparatuře podle návrhu Ing. Přemysla Menčíka, která se nachází v Plazmochemické laboratoři na Fakultě chemické, VUT v Brně. Tato aparatura (Obr. 13; příloha 1) se skládá z vypařovací komory, pyrolytické trubice, depoziční komory, vymrazovací nádoby a vakuového systému. Vrstva parylenu C je připravena podle schématu na Obr. 12. Prášek prekursoru je umístěn do vypařovací komory, kde je sublimován při teplotě v rozmezí 135–175 °C. Plynný prekursor 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 na hodnotě do 10 Pa.



Obr. 12: Příprava parylenu C modifikovaným Gorhamovým procesem



Obr. 13: Schéma aparatury pro přípravu vrstev z parylenu C na Fakultě chemické, VUT v Brně; 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

Odstranitelnost dvouvrstvy byla zkoumána jak na vybraných modelových kovových vzorcích, tak na reálném artefaktu. Svrchní parylenová vrstva byla nejprve velmi opatrně narušena ostrým předmětem tak, aby nedošlo k poškození kovového substrátu. Následně byl vzorek umístěn do rozpouštědla xylenu, ve kterém se spodní laksilová vrstva rozpustila zhruba za 30 minut. Parylenovou vrstvu bylo poté možno odstranit jako celek (viz příloha 2).

3.2.2 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 mikrokryсталickým voskem Revax. Železo a mosaz byly vybrány jako kovy náchylnější ke korozi kvůli snížení časové náročnosti korozních testů, což pro nás znamenalo nutnost manipulace s nižším počtem vzorků a předpoklad kratších korozních testů než v případě mědi a bronzu. 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 mikrokryсталický vosk Revax, který by rozetřen bavlněnou látkou, na druhou polovinu vzorků byla nadeponována vrstva parylenu. Pro potřeby dalších analytických metod byl konzervátorský povlak Paraloid B72/Revax připraven stejným způsobem i na skleněných substrátech.

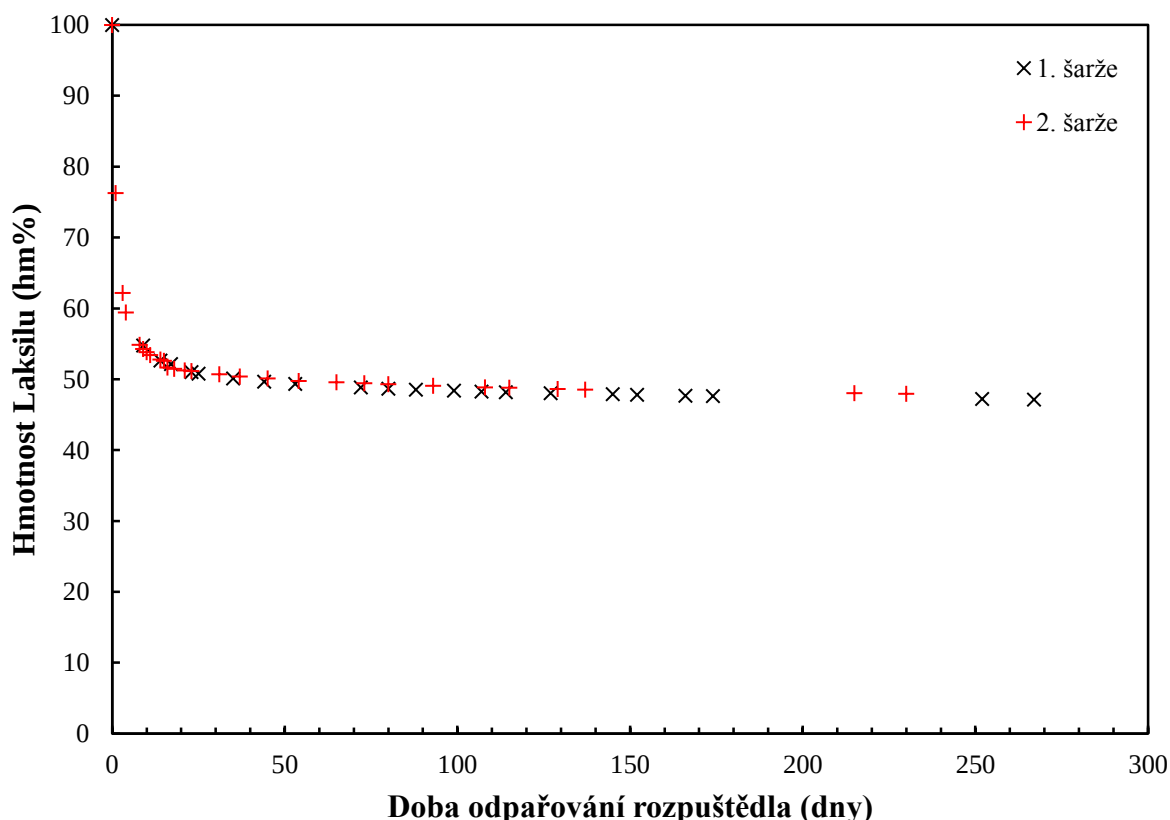
Ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně byly připraveny i srovnávací železné vzorky s korozní vrstvou ošetřené tanátem a konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax, což je běžná úprava železných artefaktů v muzeích. Na modelových železných vzorcích byla nejprve

vytvořena korozní vrstva zdrsňováním povrchu ocelovou vatou a pískováním a následným vystavením venkovnímu prostředí na čtvrt roku. Vzorky byly následně cca 2 měsíce skladovány v klimatické komoře při 100% vlhkosti a poté desalinovány v demineralizované vodě. Posléze na ně byl aplikován 20% roztok tanátu (pH 2,2; 23 °C) ve dvou vrstvách a konzervátorský povlak způsobem popsáním výše, na polovinu sady byl místo mikrokrystalického vosku Revax nanesen parylen.

3.3 Příprava nanokompozitů z Laksilu

Pro přípravu nanokompozitní vrstvy z Laksilu bylo nejprve nutné připravit roztok Laksilu s dispergovanými nanočásticemi (viz 3.1.3). Při prvních pokusech jsme zkoušeli nanočástice dispergovat mícháním. Výsledky tohoto způsobu dispergace byly překvapivě dobré, a proto jsme posléze netestovali žádnou ze sofistikovanějších metod dispergace. Po rozmíchání daného množství nanočástic v Laksilu byly roztoky ponechány zhruba jeden den bez zásahů, aby z nich unikly vzduchové bubliny, které se do nich dostaly při míchání. Částice v roztocích nesedimentovaly. Posléze byly nanokompozitní vrstvy naneseny na PP fólii a skleněný substrát rotačním nanášením s frekvencí $800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$.

Aby bylo možné připravit nanokompozit Laksilu o daném hmotnostním (objemovém) obsahu nanočástic, bylo nejprve nutné zjistit skutečný pevný podíl Laksilu, který je výrobcem uváděn jako více než 35 hm%. Proto bylo zhruba 25 ml Laksilu nalito do několika plastových kelímků, ze kterých se posléze volně odpařovalo rozpouštědlo. Hmotnost vzorků byla zjišťována v pravidelných časových intervalech. Stanovení bylo provedeno u dvou používaných šarží Laksilu. Úbytek hmotnosti Laksilu je v procentech znázorněn na Obr. 14. Po 250 dnech volného odpařování byla hmotnost Laksilu 47,2 % původní hodnoty v případě první šarže; 47,9 % v případě druhé šarže. Rozdíly v obsahu pevného podílu mezi různými šaržemi laku Laksil jsou tudíž téměř zanedbatelné.



Obr. 14: Stanovení pevného podílu Laksilu odpařením rozpouštědla

Roztoky Laksilu s nanočásticemi siliky CAB-O-SIL EH-5 ($\rho = 2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) byly nejprve připraveny s obsahem 0,3–3 obj% siliky ve výsledném kompozitu (Tab. 8). Na základě výsledků byly posléze roztoky připraveny i s obsahem 0,5–11 obj% těchto částic (Tab. 9).

Roztoky Laksilu s nanočásticemi GM39923 UF0,4 ($\rho = 2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) byly připraveny o obsahu 0,2–5 obj% těchto částic ve výsledném kompozitu (Tab. 10). Všechny nanočástice byly vždy přidávány do 25 ml Laksilu.

Tab. 8: Příprava roztoků Laksilu s částicemi CAB-O-SIL EH-5 – 1. série

Označení vzorku	Hmotnost přidaných částic (g)	Obsah částic ve výsledném kompozitu (obj%)	Obsah částic ve výsledném kompozitu (hm%)
A4	0,073	0,3	0,7
A1	0,126	0,5	1,2
A5	0,191	0,7	1,8
A2	0,272	1,0	2,5
A3	0,806	3,0	7,1

Tab. 9: Příprava roztoků Laksilu s částicemi CAB-O-SIL EH-5 – 2. série

Označení vzorku	Hmotnost přidaných částic (g)	Obsah částic ve výsledném kompozitu (obj%)	Obsah částic ve výsledném kompozitu (hm%)
A1	0,117	0,5	1,1
A2	0,169	0,8	1,6
A3	0,244	1,1	2,4
A4	0,354	1,6	3,4
A5	0,473	2,0	4,5
A6	0,718	3,0	6,6
A9	0,959	3,9	8,7
A7	1,231	5,0	10,9
A8	2,296	11,0	18,5

Tab. 10: Příprava roztoků Laksilu s částicemi GM39923 UF0,4

Označení vzorku	Hmotnost přidaných částic (g)	Obsah částic ve výsledném kompozitu (obj%)	Obsah částic ve výsledném kompozitu (hm%)
B1	0,077	0,2	0,7
B2	0,183	0,6	1,5
B3	0,340	1,0	3,1
B4	0,995	2,9	8,2
B5	1,851	5,3	14,6

3.4 Použité analytické metody

Rychlost propustnosti kyslíku (OTR) pro jednotlivé vrstvy i dvouvrstvu byla měřena na laboratorním zařízení založeném na čidle pro měření koncentrace kyslíku (MOCON). Měřené vrstvy byly nanesené na PP fólii a každý vzorek byl proměřen desetkrát.

Na povlakovaných modelových kovových vzorcích byly provedeny standardní korozní testy podle normy ČSN EN ISO 9227. Vzorky byly v cyklické korozní komoře Ascott CC450iP vystaveny vysoce korozivnímu prostředí solné mlhy připravené ze solanky o koncentraci $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, stoprocentní vlhkosti a teplotě $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. V průběhu testování byly vzorky pravidelně fotografovány digitální fotoaparátem Nikon D3300 s objektivem AF-S Micro NIKKOR 85mm f/3.5G ED. Korozní testy byly vyhodnoceny pomocí obrazové analýzy snímků tak, že byla programem AnalySIS Docu (Olympus; www.lri.se/pdf/olympus/analySISFamily.pdf) spočítána plocha vzorku zasažená korozí, která se barevně lišila od nezkorodované části kovového substrátu (viz příloha 3).

Barevná odchylka způsobená jednotlivými vrstvami i výslednou dvouvrstvou byla stanovena koloristickými měřeními podle normy ČSN EN ISO 11664-4 kolorimetrem GretagMacbeth Eye-One v reflexním módu (osvětlení – D50, pozorovací úhel – 2°). Měření musela být provedena na skleněných substrátech proti bílému standardu kvůli barevné nehomogenitě modelových kovových substrátů.

Tloušťka a drsnost vrstev byla měřena mechanickým profilometrem DektakXT (Bruker Corp.; hrot: poloměr $12,5 \mu\text{m}$, 3 mg). Pro změření tloušťky vrstev bylo nutné odleptat část vrstvy Laksilu a vytvořit rýhu ve vrstvě parylenu až na substrát, aby vznikla hrana pro měření.

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 byla zkoumána morfologie povrchu vrstev, modelových kovových substrátů i reálného železného artefaktu a také byly snímány řezy vrstvami. Na nevodivé polymerní vrstvy bylo nutné nanést zlatou vrstvu vakuovým napařováním. Ke stanovení prvkového složení vrstev a k vyhodnocení úspěšnosti odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen byla použita EDX analýza.

Účinnost odstranění dvouvrstvy byla také studována pomocí termogravimetrie s využitím přístroje TGA Q500 (TA Instruments). V rámci stanovení byly srovnávány termogravimetrické křivky vytvrzeného Laksilu se rzi seškrábanou z reálného artefaktu před depozicí a po depozici a odstranění dvouvrstvy.

Za účelem vyhodnocení UV stability vrstev byly povlakované skleněné a kovové vzorky vystaveny UV záření v komoře Q-Sun Xe-1 (Q-Lab Corporation; xenonový zdroj záření; intenzita $0,68 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ při 340 nm ; teplota černého standardu $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$; suchý cyklus). Barevné změny vrstev byly nejprve zjišťovány UV-Vis spektrometrem Helios Omega v transmisním módu na skleněných vzorcích. Strukturní změny ve vrstvách byly posléze zkoumány FTIR spektrometrem Nicolet iS50 s modulem pro zrcadlový odraz SpectraTech Series 500 pod úhlem 45° na mosazných vzorcích.

3.5 Dean-Dixonův test (Q-test)

Dean-Dixonův test je jednoduchá statická metoda, která nám dává vhodné kritérium pro zamítnutí hrubých chyb při malém počtu pozorování (3–10).¹⁰⁴ Byl použit pro ošetření souboru dat odstraněním odlehlých hodnot v případě, že byla tatáž vlastnost zjišťována na jednom vzorku vícekrát, nejvýše však 10x. Jednalo se zejména o stanovení OTR, kdy byl jeden vzorek proměřen 10x, a o profilometrii, kde byla tloušťka vrstvy měřena na různých místech vzorku.

Pro provedení testu nejprve seřadíme data od nejmenšího po největší. Následně určíme variační rozpětí R (31)

$$R = x_n - x_1; \quad (31)$$

x_n je nejvyšší hodnota datového souboru a x_1 nejnižší. Poté stanovíme kritérium $Q_{\min}$, resp. $Q_{\max}$ (32).

$$Q_{\min} = \frac{x_2 - x_1}{R}; \quad Q_{\max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (32)$$

x_2 je druhá nejnížší hodnota datového souboru a x_{n-1} je druhá nejvyšší. Je-li hodnota $Q_{\min}$, resp. $Q_{\max}$ nižší než hodnota kritická hodnota Q_{kr} pro daný počet stanovení (viz Tab. 11), datový soubor neobsahuje odlehlé hodnoty (hrubé chyby). Je-li hodnota $Q_{\min}$, resp. $Q_{\max}$ vyšší než kritická hodnota Q_{kr} , vyřazujeme x_1 ; resp. x_n jako odlehlé hodnoty. Následně je nutné Q-test provést znovu pro upravený soubor dat.

Tab. 11: Kritické hodnoty Q_{kr} Dean-Dixonova testu na hladině spolehlivosti 90%¹⁰⁴

Počet stanovení	Q_{kr}
3	0,941
4	0,765
5	0,642
6	0,560
7	0,507
8	0,468
9	0,437
10	0,412

4 Výsledky a diskuze

4.1 Výběr rozpustné mezivrstvy

Odstranitelnost konzervátorského povlaku, a tím zajištěná reverzibilita konzervátorského zásahu, je jednou ze základních podmínek pro jeho použití. V kap. 2.4.1.1 byly rozebrány možnosti odstranění parylenové vrstvy, z nichž se jako nejvhodnější jevílo nanesení snadno rozpustitelné vrstvy mezi chráněný kov a tenkou vrstvou parylenu. Na základě rešerše zvažující více než 40 různých látek byly pro prvotní testování rozpustné mezivrstvy vybrány polymethylmethakrylát (PMMA) a polystyren (PS) nanášené z různých rozpouštědel (acetonu, tetrahydrofuranu (THF), chloroformu, dimethylformamidu (DMF), toluenu), silikon-akrylátový lak Laksil a epoxidový lak Epoxex. Při testech jsme nejprve vyhodnocovali schopnost polymeru vytvářet hladkou, transparentní vrstvu s dobrou adhezí k substrátu a jak snadno lze tuto vrstvu odstranit. V druhém kroku nás zajímaly bariérové vlastnosti těchto vrstev a jejich chování v kombinaci s parylenem.

Pelety PMMA byly s úspěchem rozpuštěny v acetonu za zvýšené teploty v ultrazvuku, v DMF, THF a chloroformu za laboratorní teploty. Následně z nich byly ponorem připraveny vrstvy na železných substrátech. Vrstva nanesená z acetonu byla bílá a neprůhledná, vrstva z chloroformu byla sice průhledná, ale vykazovala špatnou přilnavost k substrátu. Oproti tomu vrstvy z THF a DMF byly transparentní s dobrou adhezí k substrátu. Vrstvy z PMMA byly následně na základě poznatků z literatury⁵⁷ umístěny na cca 12 hod pod UV výbojku a pak hodinu vyvíjeny v izopropylalkoholu (IPA), čímž byla narušena celistvost vrstvy a její adheze, a bylo ji možné ze substrátu snadno odstranit. Korozní testy byly provedeny s železnými substráty povlakovanými vrstvou PMMA z THF, protože se jevila homogennější ve srovnání s vrstvou nanesenou z DMF.

Dále bylo experimentováno s PS, jehož granule se podařilo rozpustit v acetonu, toluenu a xyleny. Vrstvy PS nanesené z těchto roztoků však byly bílé, více či méně neprůhledné, což je činilo naprosto nevhodnými pro naši aplikaci.

Byly vyzkoušeny i komerčně dostupné laky: epoxidový lak Epoxex a silikon-akrylátový lak Laksil. Vrstvy připravené z obou laků byly transparentní s dobrou adhezí k substrátu. Vrstva z Epoxexu byla po UV ozáření odstranitelná v ředidle S6300, Laksil se rozpustil v xyleny bez nutnosti vystavení UV záření. Oba laky byly následně nanášeny na železné modelové vzorky a podrobeny korozním testům.

Dobré korozní ochrany a zároveň nejjednoduššího a nejrychlejšího odstranění bylo dosaženo pomocí Laksilu (podrobnosti viz kap. *Korozní testy povlakovaných kovových substrátů*; str. 65), proto byl vybrán pro přípravu rozpustné mezivrstvy aplikované mezi chráněný kov a parylenovou vrstvou. Náš ochranný povlak se tedy ve výsledku skládal z dvouvrstvy Laksil/parylen.

4.2 Bariérové vlastnosti

Dobré bariérové vlastnosti jsou základním předpokladem pro to, aby antikorozi povlak mohl plnit svou funkci, což platí i pro takovýto povlak využitý za konzervačními účely kovů. Má-li vrstva fungovat jako účinná fyzikální bariéra vůči korozivním činitelům z prostředí, musí přes ni difundovat v co nejnížší míře. Zda jsme tohoto účinku dosáhli, můžeme jednoduše zjistit pomocí korozních testů. V opačném případě dojde v agresivním prostředí korozní komory k rychlé korozi povlakovaných kovů. Do jaké míry difundují korozivní činitelé ochrannou vrstvou lze kvantifikovat pomocí měření jejich rychlosti propustností. My jsme využívali metodu OTR, protože kyslík má největší vliv na korozi u většiny kovů.

4.2.1 Korozní testy

V rámci korozních testů byly modelové kovové vzorky povlakované různými ochrannými vrstvami vystaveny vysoce korozivnímu prostředí solné mlhy v kombinaci se stoprocentní vlhkostí a zvýšenou teplotou 35 °C v korozní komoře. Průběh testů byl v pravidelných intervalech dokumentován fotograficky a většina pořízených fotografií byla zpracována obrazovou analýzou za účelem objektivního vyhodnocení rozvoje a rychlosti koroze na vzorcích. Testovány byly vždy čtyři vzorky v každé sadě, uvedené hodnoty jsou potom průměry pro každou sadu.

Korozní testy rozpustné mezivrstvy

Vůbec první orientační korozní testy v rámci práce byly realizovány na modelových železných substrátech s vrstvami, které byly vybrány jako nejvhodnější kandidáti pro přípravu rozpustné mezivrstvy aplikované mezi chráněný kov a parylen. Jednalo se o vrstvy z PMMA rozpuštěného v THF, laků Epolexu a Laksilu (Tab. 12; podrobněji viz příloha 4, Laksil – příloha 6).

Tab. 12: Vybrané fotografie zvažovaných mezivrstev snímané po dané době korozních testů

Epolex	0 hod	53 dní	Laksil	0 hod	9 dní
					
PMMA	0 hod	28 hod	PMMA/parylen	0 hod	16 dní
					

Na základě těchto testů sice prokázal nejlepší bariérové vlastnosti lak Epolex, ale z dalšího testování byl vyřazen jednak kvůli komplikovanějšímu způsobu aplikace i odstranění, neboť je ho před použitím nutno smísit s tužidlem a rychle spotřebovat a před odstraněním v ředidle musí být vystaven UV záření, jednak vzorky viditelně zbarvoval do žluta.

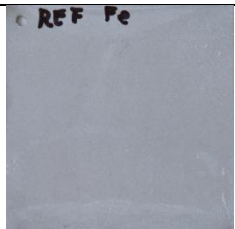
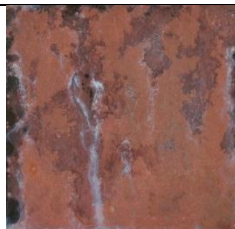
Vzorky povlakované PMMA začínaly v korozní komoře korodovat poměrně rychle a ani dvouvrstva PMMA/parylen nevykazovala příliš zajímavé bariérové vlastnosti. Navíc je příprava a odstranění vrstvy z PMMA časově také náročnější, protože je nutné pro jeho aplikaci nejprve rozpustit peletky PMMA a před odstraněním v rozpouštědle musí být ozářen UV zářením.

Laksil oproti PMMA sám disponuje poměrně dobrými bariérovými vlastnostmi, jednoduše a rychle se aplikuje i odstraňuje a v kombinaci s parylenem přináší excelentní výsledky (viz kap. *Korozní testy povlakovaných kovových substrátů*). Proto byl pro přípravu rozpustné mezivrstvy vybrán právě Laksil.

Korozní testy referenčních kovových substrátů

Než se začneme blíže věnovat bariérovým vlastnostem dvouvrstvy Laksil/parylen, měli bychom si přiblížit, co se stane v korozní komoře s nepovlakovanými modelovými kovovými substráty (Tab. 13; podrobněji v příloze 5), abychom jejich chování mohli vzít v potaz při hodnocení korozních testů.

Tab. 13: Vybrané fotografie referenčních kovových substrátů snímány po dané době korozních testů

železo	0 hod	1 hod	mosaz	0 hod	103 dní
					
bronz	0 hod	103 dní	měď	0 hod	103 dní
					

Nejnáchylnější ke korozi jsou jednoznačně železné substráty z konstrukční oceli, které začaly korodovat v podstatě v okamžiku vložení do korozní komory. Po čtyřech dnech testování byly povrchy vzorků takřka kompletně zkorodované. Nejvíce rezistentní vůči změnám vlivem korozivního prostředí se jevil bronz, měď a její slitiny byly vůči korozi obecně podstatně odolnější. Je to dáno tím, že se zhruba za jeden až dva týdny korozního testování potáhly pasivační vrstvou, která výrazně zpomaluje další postup koroze. Na bronzových a měděných vzorcích si můžeme všimnout postupného vzniku charakteristické měděnky, která však ani za tři a půl měsíce testování nepokrývala celý substrát.

U povlakovaných železných vzorků jsme si tedy všímali, zda se na nich vlivem korozivního prostředí vyvíjely typicky zbarvené korozní produkty železa. U kovů obsahujících měď jsme spíše sledovali, jestli se pod ochrannou vrstvou nevytvořila vrstva pasivační, popř. jestli se na nich neobjevila měděnka.

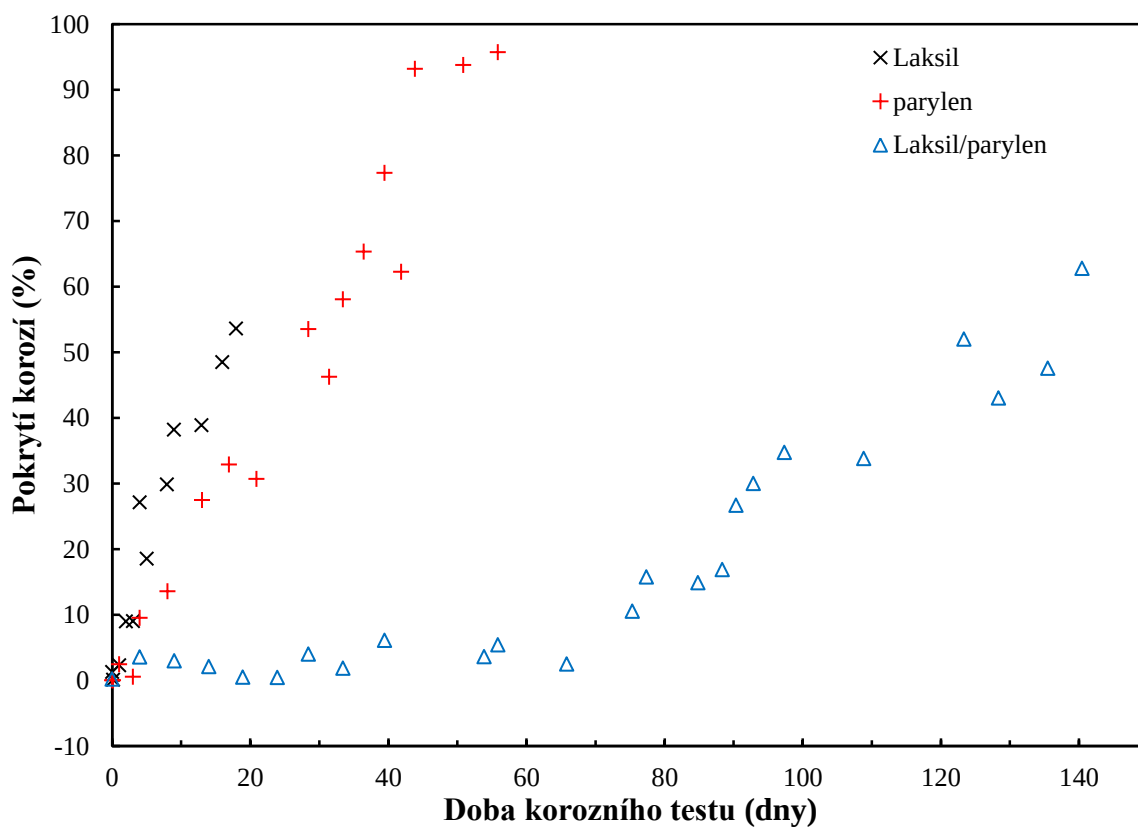
Korozní testy povlakovaných kovových substrátů

Výsledky korozních testů jsou prezentovány ve formě závislosti procentuálního pokrytí vzorku korozí, které bylo získané pomocí obrazové analýzy, na době korozního testování. Nejistota měření se v rámci všech hodnot stanovených obrazovou analýzou pohybuje kolem 5 %. Na obrázcích 15, 16, 17 a 18 jsou znázorněny výsledky samotných vrstev Laksilu, parylenu a dvouvrstvy Laksil/parylen nanesených na železných, mosazných, bronzových a měděných substrátech. Snímky z těchto korozních testů nalezneme v přílohách 6, 7, 8 a 9 a jako příklad uvádím v Tab. 14 vybrané snímky z korozních testů na bronz. Vrstva parylenu o tloušťce 5 μm byla v těchto případech připravena na aparatuře SCS Labcoater.

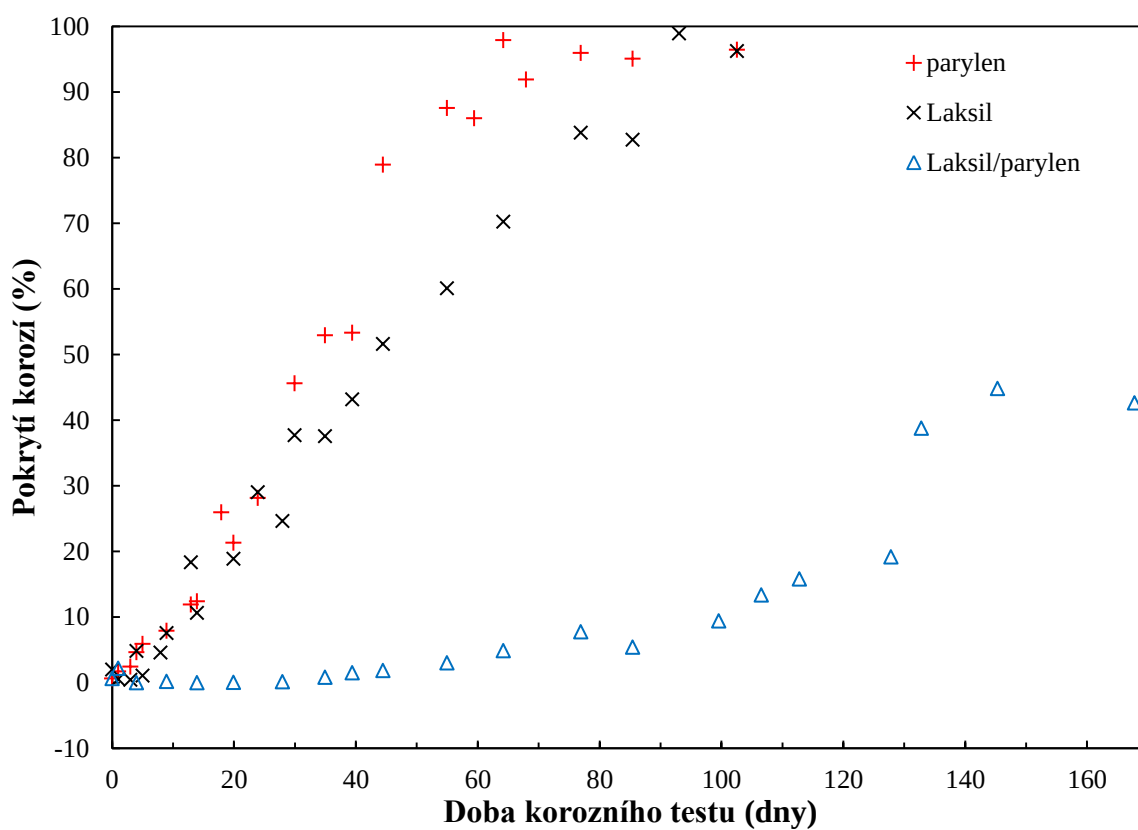
V grafech vidíme, že samotné vrstvy Laksilu a parylenu se na kovových substrátech chovaly dosti podobně. Přestože významně snížily rychlost koroze na povlakovaných vzorcích, jejich bariérové vlastnosti jako samostatných vrstev nejsou nijak oslnivé, zvláště pak v případě parylenu by se na základě jeho deklarovaných vlastností daly očekávat mnohem lepší výsledky. Proč tomu tak není, bude vysvětleno v kap. 4.3. Na železe (Obr. 15, příloha 6) se první známky koroze objevily zhruba po čtyřech dnech korozního testování. Následný rozvoj koroze měl také poměrně rychlý průběh. Na mosazi (Obr. 16, příloha 7) si málo patrné bodové koroze můžeme všimnout také již po několika dnech v korozní komoře, ale následný rozvoj koroze byl pozvolnější, přibližně po třech měsících korozního testování byly vzorky téměř kompletně potažené pasivační vrstvou. Obdobných výsledků samostatné vrstvy Laksilu a parylenu dosahovaly i na bronzových a měděných substrátech (Obr. 17 a příloha 8; resp. Obr. 18 a příloha 9), postup koroze byl však zpomalen podstatně razantněji a pasivační vrstva pokrývala za tři a půl měsíce korozního testování pouze dvě třetiny povrchu měděných vzorků, v případě bronzu dokonce jen polovinu povrchu vzorků.

Tab. 14: Vybrané fotografie povlakovaných bronzových vzorků snímávané po dané době korozních testů

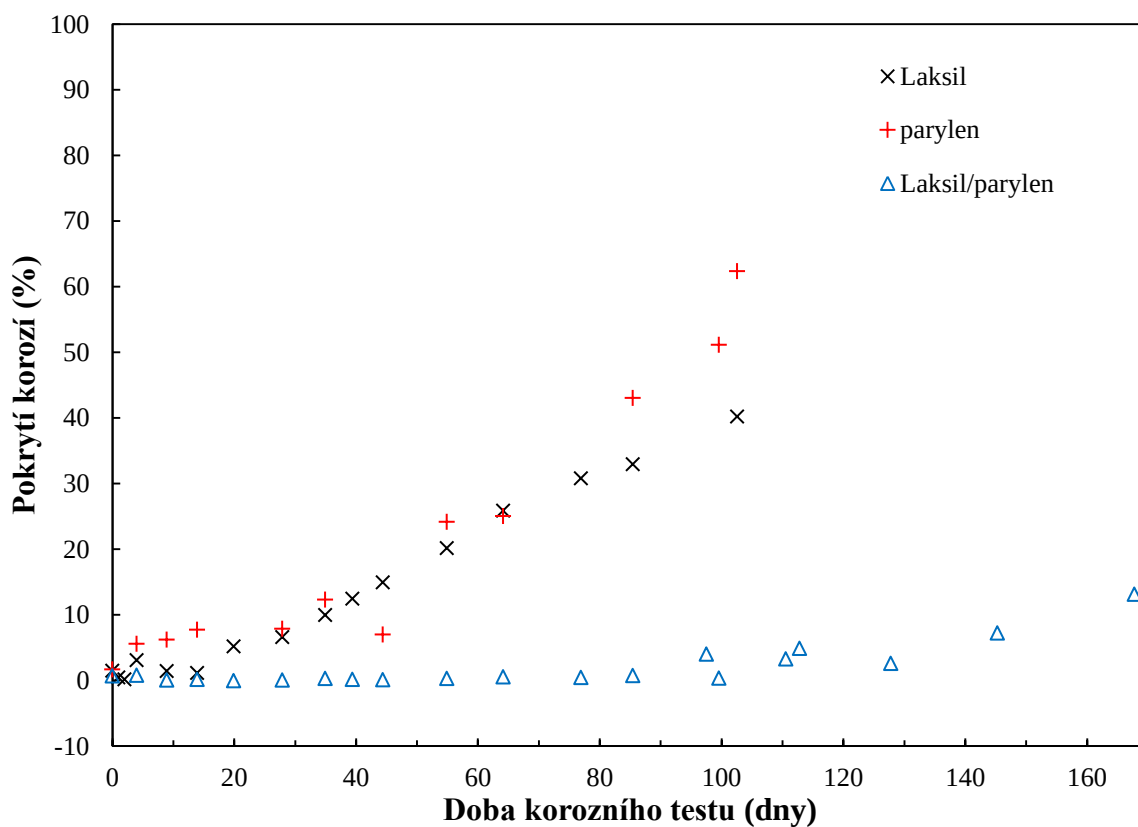
Laksil	0 hod		39 dní	
parylen	0 hod		41 dní	
Laksil/parylen	0 hod		128 dní	



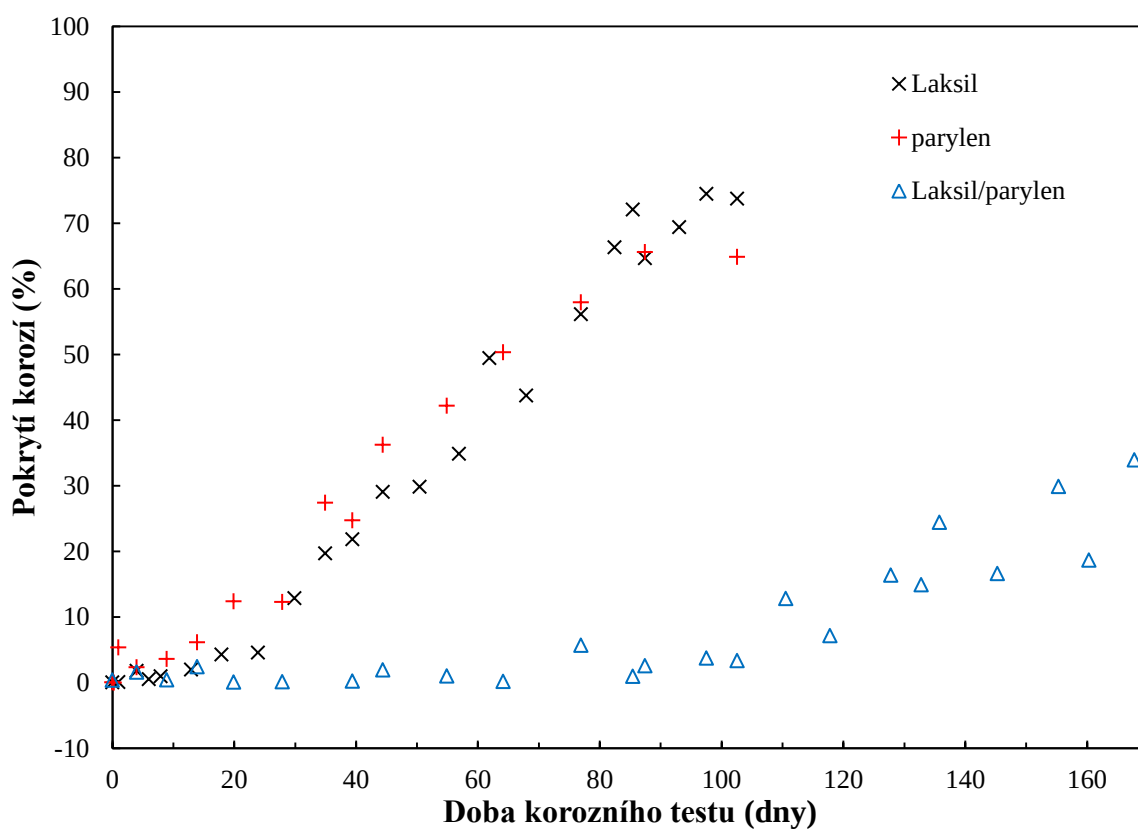
Obr. 15: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích ze železa



Obr. 16: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích z mosazi



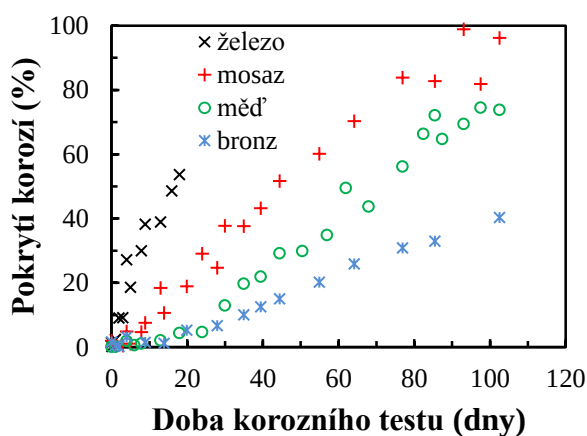
Obr. 17: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích z bronzu



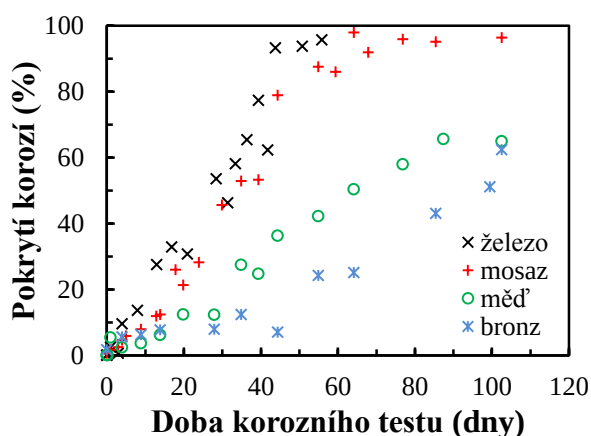
Obr. 18: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích z mědi

Oproti tomu dvouvrstva Laksil/parylen velmi výrazně zvyšuje korozní ochranu všech použitých substrátů. Než vůbec došlo vlivem korozních činitelů k nějaké 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. Lze usuzovat, že počátek korozního napadení u dvouvrstvy Laksil/parylen byl způsoben defektem v povlaku, čímž vznikla bodová koroze, od které se koroze šířila dále (viz přílohy 6, 7, 8 a 9). Nicméně i po objevení prvních známek koroze byla propagace následné koroze velmi pomalá. Po pěti a půl měsících korozního testování nebylo korozní vrstvou pokryto ani 50 % povrchu použitých substrátů (s výjimkou železa). Důvody tohoto významného zlepšení bariérových vlastností v kombinaci Laksil/parylen jsou vysvětleny v kap. 4.3.

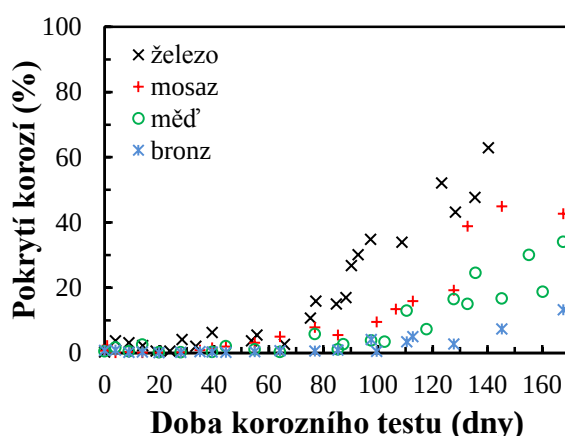
Jak se lišil rozvoj koroze pod stejnými vrstvami na různých kovech, je shrnuto v následujících grafech (Obr. 19, 20 a 21). Trend je u všech vrstev stejný, nejrychleji koroduje železo, následně mosaz, měď a nejdolněji se jeví bronz. Tato zjištění korespondují s korozní odolností samotných nepovlakovaných kovových substrátů (viz příloha 5).



Obr. 19: Vývoj koroze na modelových kovových vzorcích povlakovaných Laksilem



Obr. 20: Vývoj koroze na modelových kovových vzorcích povlakovaných parylenem



Obr. 21: Vývoj koroze na modelových kovových vzorcích povlakovaných dvouvrstvou Laksil/parylen

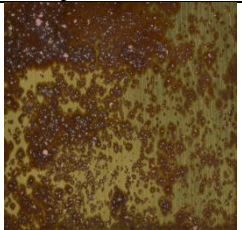
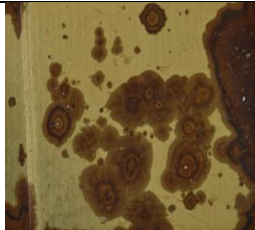
Korozní testy – srovnání s konzervátorským povlakem

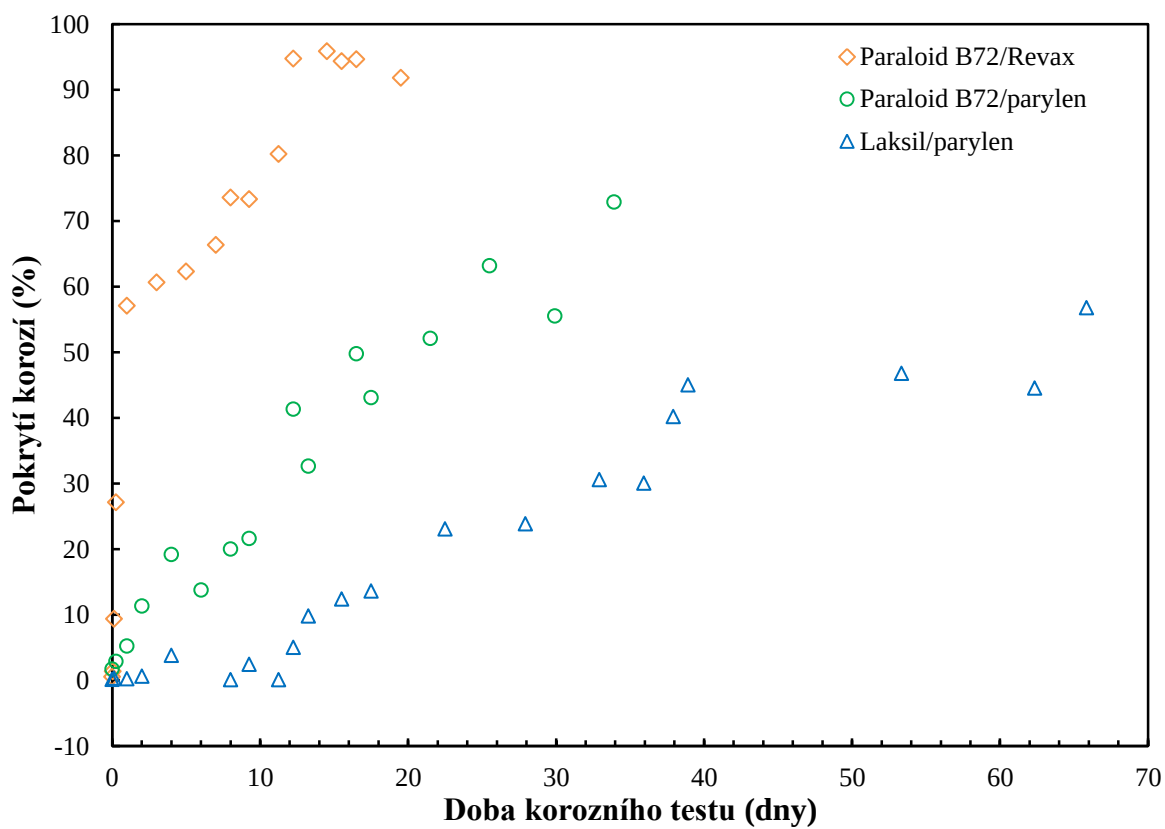
Antikorozní vlastnosti dvouvrstvy Laksil/parylen byly následně srovnávány s korozní ochranou poskytnutou konvenčním konzervátorským povlakem složeným z laku Paraloid B72

a mikrokryсталického vosku Revax. Byly také zkoumány bariérové vlastnosti Paraloidu B72 v kombinaci s parylenem, protože Paraloid B72 by měl být stejně jako Laksil rozpustný v xylenu, mohl by tudíž plnit funkci rozpustné mezivrstvy, a v konzervátorské praxi je běžně dostupný a používaný. Vrstva parylenu o tloušťce 2 μm (viz kap. 4.3.1) byla v rámci těchto testů připravena na aparatuře v Plazmochemické laboratoři, FCH VUT v Brně. Kvůli časové náročnosti korozních testů byly pro aplikaci zmíněných vrstev použity pouze železné a mosazné vzorky, protože jsou to kovy samy o sobě náchylnější ke korozi a daly se u nich proto očekávat nejrychlejší změny vlivem korozního prostředí. Výsledky obrazové analýzy těchto korozních testů jsou uvedeny v grafech na Obr. 22 a 23, snímky pak v přílohách 10 a 11. Jako příklad jsou v Tab. 15 uvedeny vybrané snímky korozních testů na mosazi.

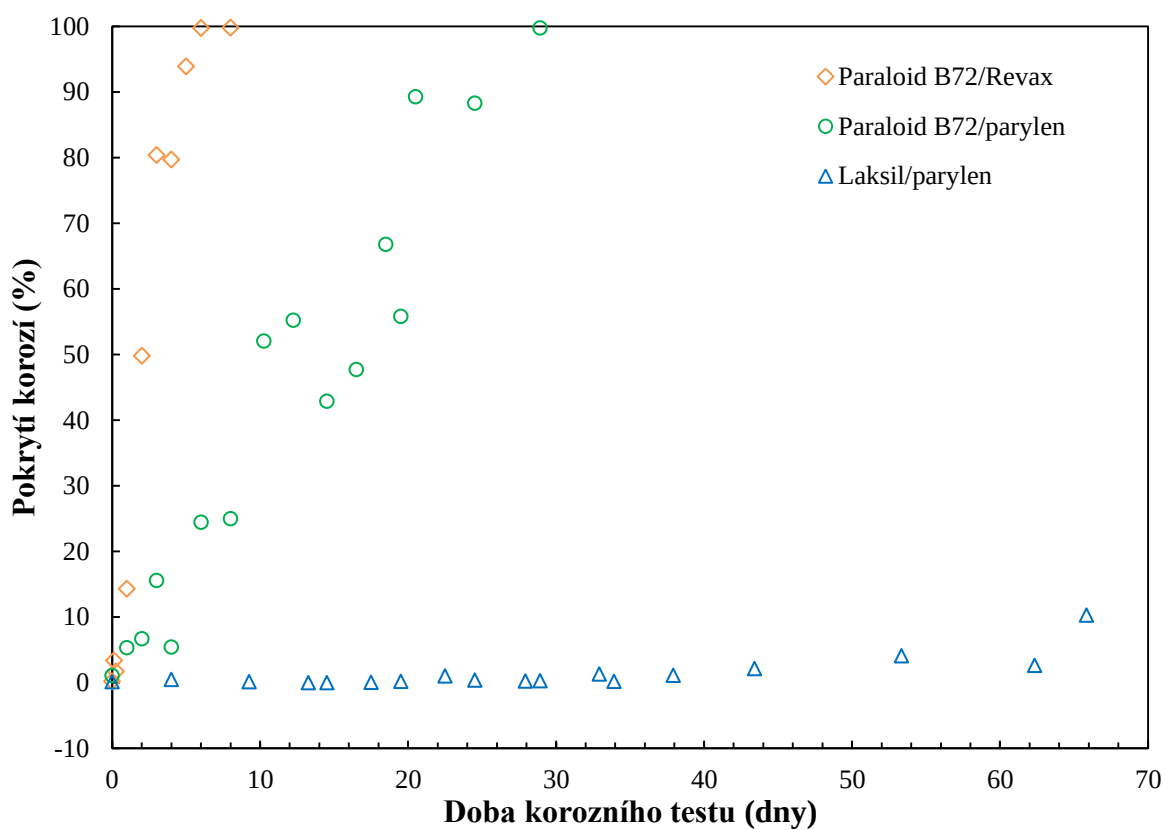
Substráty povlakované konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax se chovaly téměř, jako by na nich žádná ochranná vrstva nebyla. Začaly korodovat v podstatě okamžitě po vložení do korozní komory a koroze se po povrchu vzorků šířila velmi rychle. Paraloid B72 v kombinaci s parylenem sice poskytoval lepší bariérovou ochranu než konvenční konzervátorský povlak, ale tato ochrana je srovnatelná (železo) nebo horší (mosaz) než výsledky dosažené samotnou parylenovou vrstvou. Použití Paraloidu B72 v této kombinaci tudíž nepřináší žádné výhody. Mnohem lepších výsledků bylo dosaženo dvouvrstvou Laksil/parylen, přestože tloušťka použité parylenové vrstvy byla méně než poloviční. Na železe sice došlo k rychlejší propagaci koroze, než v případě tlustší parylenové vrstvy, ale za měsíc a půl testu byla koroze pokryta pouze polovina povrchu železných vzorků. V případě mosazi jsou však výsledky srovnatelné s tlustší parylenovou vrstvou. Výraznější známky bodové koroze se na mosazných substrátech objevily po dvou měsících korozního testování a šířily se jen velmi pomalu.

Tab. 15: Vybrané fotografie povlakovaných mosazných vzorků snímávané po dané době korozních testů

Paraloid B72/Revax	0 hod	3 dny	Paraloid B72/parylen	0 hod	20 dní
					
Laksil/parylen	0 hod	66 dní			
					



Obr. 22: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích ze železa



Obr. 23: Vývoj koroze na povlakovaných modelových vzorcích z mosazi

Pro úplnost srovnání s konvenčními konzervátorskými povlaky byly testovány i železné vzorky ošetřené inhibitorem koroze tanátem v kombinaci s povlakem Paraloid B72/Revax, což je obvyklý konzervátorský postup používaný na železe. V tomto případě bylo také experimentováno s dvouvrstvou Paraloid B72/parylen nanesenou na tanátované železné vzorky. Tyto testy bylo komplikované vyhodnotit, protože lze těžko rozeznat barevnou změnu indikující počátky koroze. Pravděpodobně docházelo k prvotní korozi pod inhibitorem, než se po čase projevila oranžovým zbarvením vzorku. Snímky vzorků nebyly proto zpracovány obrazovou analýzou a jsou uvedeny v Tab. 16 a jako dokumentace v příloze 12. Použití tanátu dojistilo zlepšilo korozní odolnost železa jako takového a výrazně vylepšilo korozní ochranu povlaku Paraloid B72/Revax ve srovnání s výsledky na železe bez tanátu. V kombinaci s tanátem se jevila zajímavě i dvouvrstva Paraloid B72/parylen, kdy takto ošetřené vzorky sice vykazovaly po čtyřech dnech korozních testů jasné známky bodové koroze, ale ty se začaly významněji šířit až po měsíci a půl korozního testování. Tanát však nesplňuje základní požadavek na transparentnost a bezbarvost konzervačního povlaku, proto jsme ho dále v rámci práce neuvažovali.

Tab. 16: Vybrané fotografie tanátovaných povlakovaných vzorků snímáné po dané době korozních testů

tanát	0 hod		9 dní		Paraloid B72/ Revax	0 hod		14 dní	
									
					Paraloid B72/ parylen	0 hod		14 dní	
									

4.2.2 Rychlost propustnosti kyslíku

Kyslík lze považovat za jeden z hlavních korozních činitelů mající vliv na korozi a degradaci kovů. Zabráníme-li kyslíku v kontaktu s kovovým materiálem, účinně tím zpomalíme, až dokonce znemožníme rozvoj koroze. Toho můžeme docílit nanesením bariérové vrstvy na exponovaný kov. Jaký objem kyslíku prodifunduje plochou vrstvy za určitou dobu při daném tlaku a teplotě lze změřit metodou OTR.

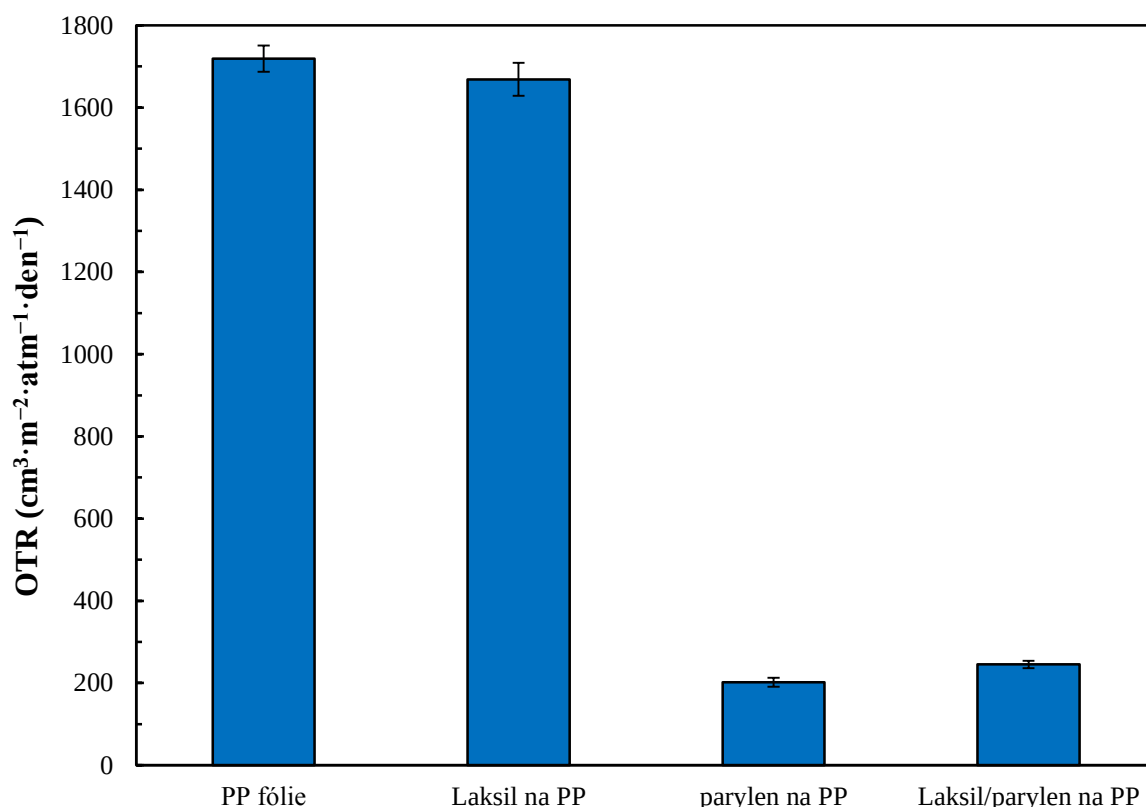
OTR byla měřena až po provedení prvotních korozních testů u vrstev perspektivních pro další výzkum, což byly vrstvy z Laksilu, parylenu a dvouvrstva Laksil/parylen. Tyto testované vrstvy nejsou samonosné, proto musely být pro provedení měření nanесeny na vhodné médium – PP fólii o tloušťce 40 μm . Laksil byl nanесen nátěrem, protože aplikaci ponorem nebylo možné na fólii realizovat. Tloušťka takto připravené vrstvy přibližně odpovídala tloušťce vrstvy nanесené ponorem. Parylenová vrstva o tloušťce 5 μm byla připravena na

aparatuře SCS Labcoater. Získané výsledky nám pak říkají, o kolik se snížila propustnost PP fólie pro kyslík po nanesení vrstev. Na kovovém substrátu (artefaktu) se sice nadeponovaná vrstva nebude chovat naprosto totožně jako na PP fólii (kvůli např. jiné morfologii povrchu a povrchovému napětí), ale hodnota OTR nám může být dobrým ukazatelem bariérových vlastností vrstev, přestože není směrodatná.

Výsledky měření propustnosti kyslíku pro samostatné vrstvy Laksil a parylen a pro dvouvrstvu Laksil/parylen jsou vyneseny v grafu na Obr. 24 i v Tab. 17 pro lepší názornost. Propustnost nepovlakované PP fólie je přibližně $1700 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$, nanesením 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 malé zvýšení propustnosti v případě dvouvrstvy Laksil/parylen oproti parylenu samotnému si vysvětlujeme tím, že Laksil v sobě obsahuje více než 50 hm% rozpouštědla xylenu, které s největší pravděpodobností naleptalo PP fólii a tak zhoršilo její bariérové vlastnosti jako takové. Na kovu takového chování nehrozí.

Bohužel nebylo možné provést srovnání OTR dvouvrstvy Laksil/parylen s konvenčním konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax, popř. s dvouvrstvou Paraloid B72/parylen, protože dle vyjádření Technického muzea v Brně nebylo možné tyto povlaky na PP fólii adekvátně nanést.



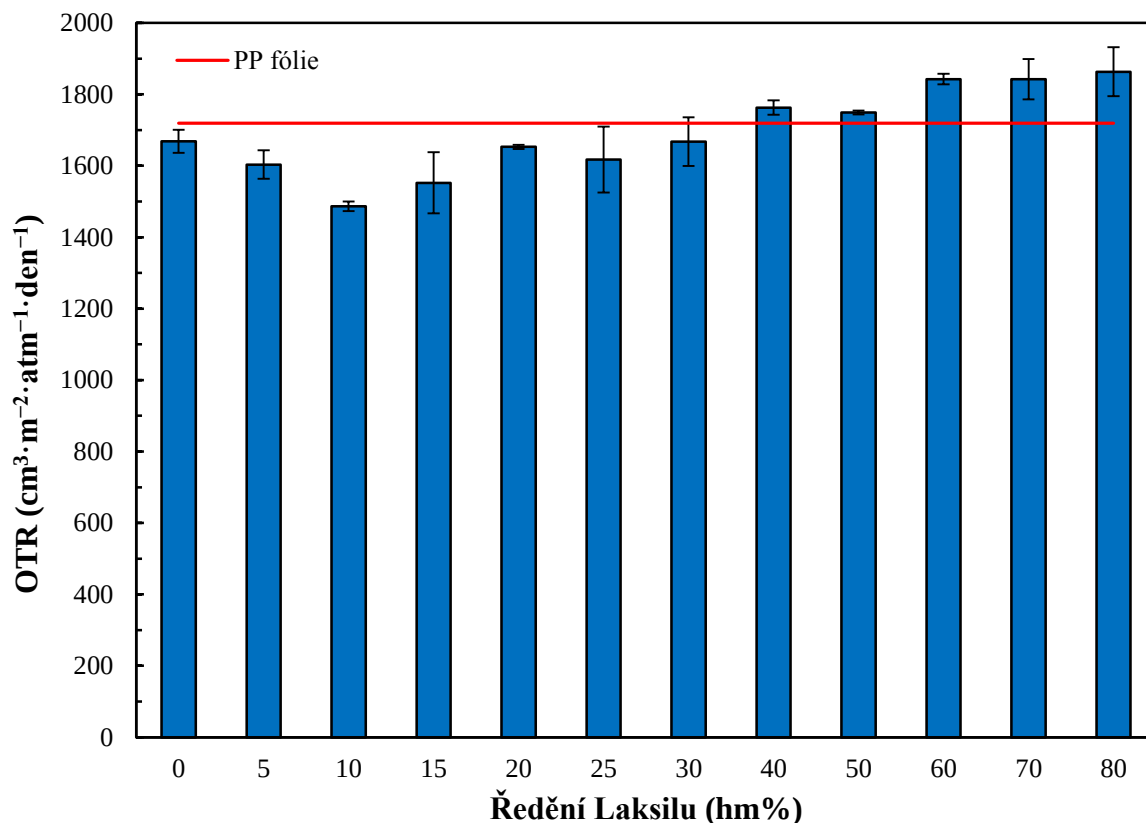
Obr. 24: OTR pro PP fólii a na ni nanesené vrstvy

Tab. 17: OTR pro PP fólii a na ni nanesené vrstvy

Materiál	OTR ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$)
PP fólie	1720 ± 30
Laksil na PP	1670 ± 40
Parylen na PP	202 ± 11
Laksil/parylen na PP	245 ± 9

OTR – ředění Laksilu

Lak Laksil je pro použití ideálně naředěn z výroby rozpouštědlem xylenem. Nás však zajímalo, do jaké míry je možné Laksil ještě dodatečně doředit, aby z něj stále bylo možné připravit homogenní vrstvu s dostatečnými bariérovými účinky. Tenčí vrstva by totiž měla mít menší vliv na optický vzhled povlakovaného předmětu a také by bylo dosaženo ušetření materiálu při přípravě laksilové vrstvy. Laksil byl za tímto účelem postupně ředěn xylenem v hmotnostním poměru od 5 do 80 hm%. Vrstvy z takto připravených roztoků byly na PP fólii nanášeny nátěrem. Naměřené hodnoty OTR jsou znázorněny v grafu na Obr. 25.



Obr. 25: OTR pro vrstvy nanesené ze zředěného Laksilu na PP fólii

Z grafu vidíme, že při naředění Laksilu do 30 hm% bylo vždy dosaženo mírného snížení OTR PP fólie, z čehož lze usuzovat, že byla vždy vytvořena dostatečně tlustá, homogenní vrstva. Se zvyšujícím se podílem rozpouštědla však získával na významnosti efekt leptání PP substrátu xylenem. Zředili-li jsme Laksil více jak o 30 hm%, tento efekt převážil a výsledná hodnota OTR je vyšší než pro PP fólii samotnou. Nejnižší hodnota OTR byla naměřena při 10% zředění Laksilu. Proč se tak děje, nejsme schopni v tuto chvíli s určitostí říci. Při tomto

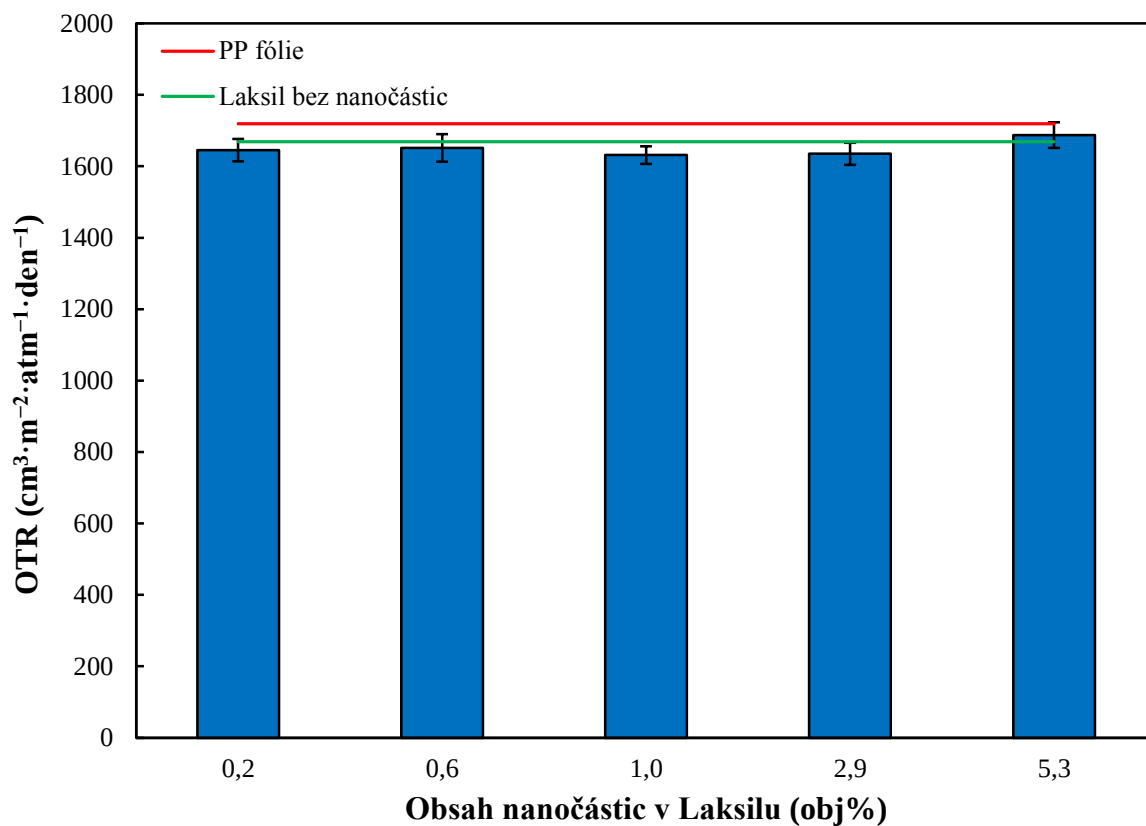
konkrétním zředění by mohlo docházet k výhodnému uspořádání polymerních řetězců laku s ohledem na strukturu PP fólie, a tak ke vzniku lepší bariéry vůči kyslíku. Na vysvětlení tohoto jevu by bylo vhodné se zaměřit v dalším výzkumu.

Směrodatnější jsou v případě ředění Laksilu výsledky z profilometrie. Tloušťky vrstev aplikovaných na železné modelové vzorky ponorem nalezneme v grafu na Obr. 34 (str. 82). Z výsledků OTR ale jednoznačně vyplývá, že naředění Laksilu do 30 hm% by nemělo mít negativní vliv na bariérové vlastnosti z něj připravených vrstev.

OTR – nanokompozitní vrstvy z Laksilu

Nanočástice siliky byly přidávány do Laksilu za účelem vylepšení jeho bariérových a mechanických vlastností dle Tab. 8, 9 a 10. Roztoky s dispergovanými částicemi byly na PP fólii aplikovány rotačním nanášením při $800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Tloušťka takto připravených laksiťových vrstev je zhruba poloviční oproti vrstvám naneseným ponorem nebo nátěrem (viz Obr. 36 a 35, str. 83). Sice tím dojde k nepříznivému ovlivnění bariérové vlastnosti, ale takto připravené vrstvy jsou rozhodně homogennější než vrstvy nanesené nátěrem.

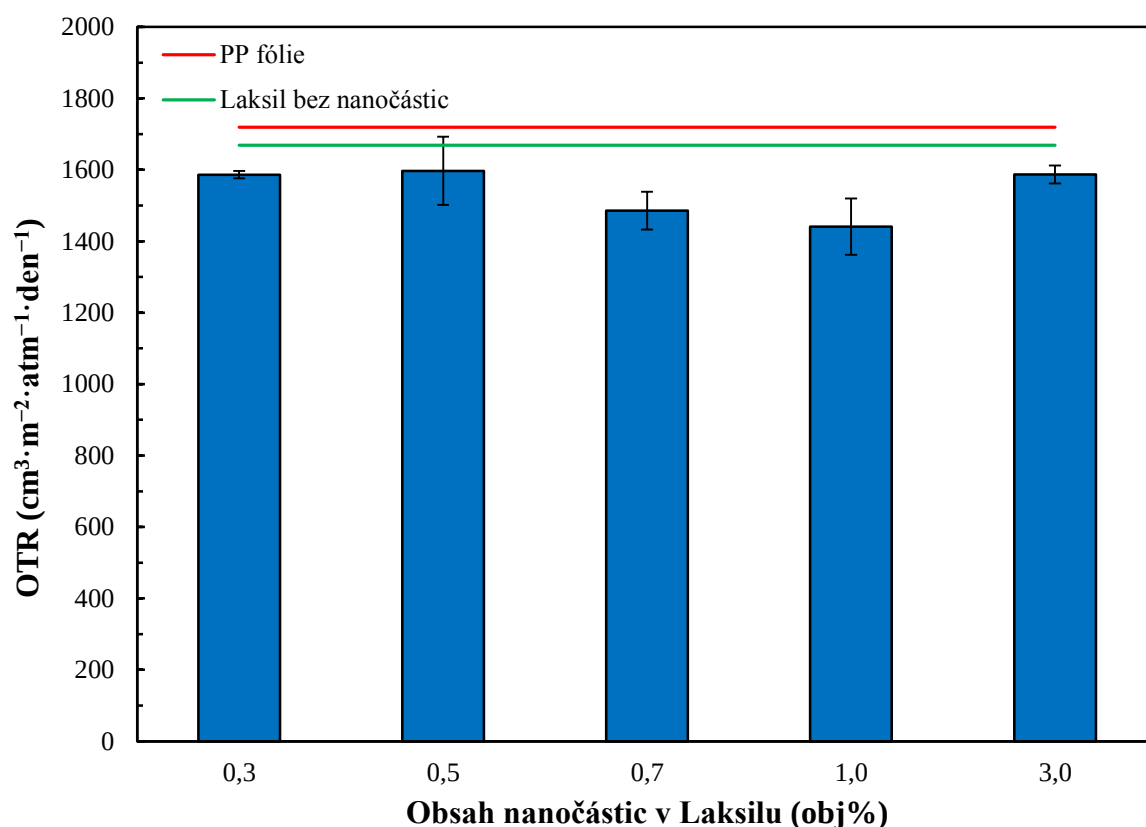
Hodnoty OTR pro nanokompozitní vrstvy Laksil/GM 39923 UF0,4 jsou vyneseny v grafu na Obr. 26. Z grafu není patrné žádné výrazné snížení OTR, bariérové vlastnosti kompozitní vrstvy byly v rámci chyby srovnatelné se samotným Laksilem. Přídavek nanočástic GM 39923 UF0,4 nepřinesl žádné vylepšení vlastností Laksilu, a proto nebylo s těmito nanočásticemi dále experimentováno.



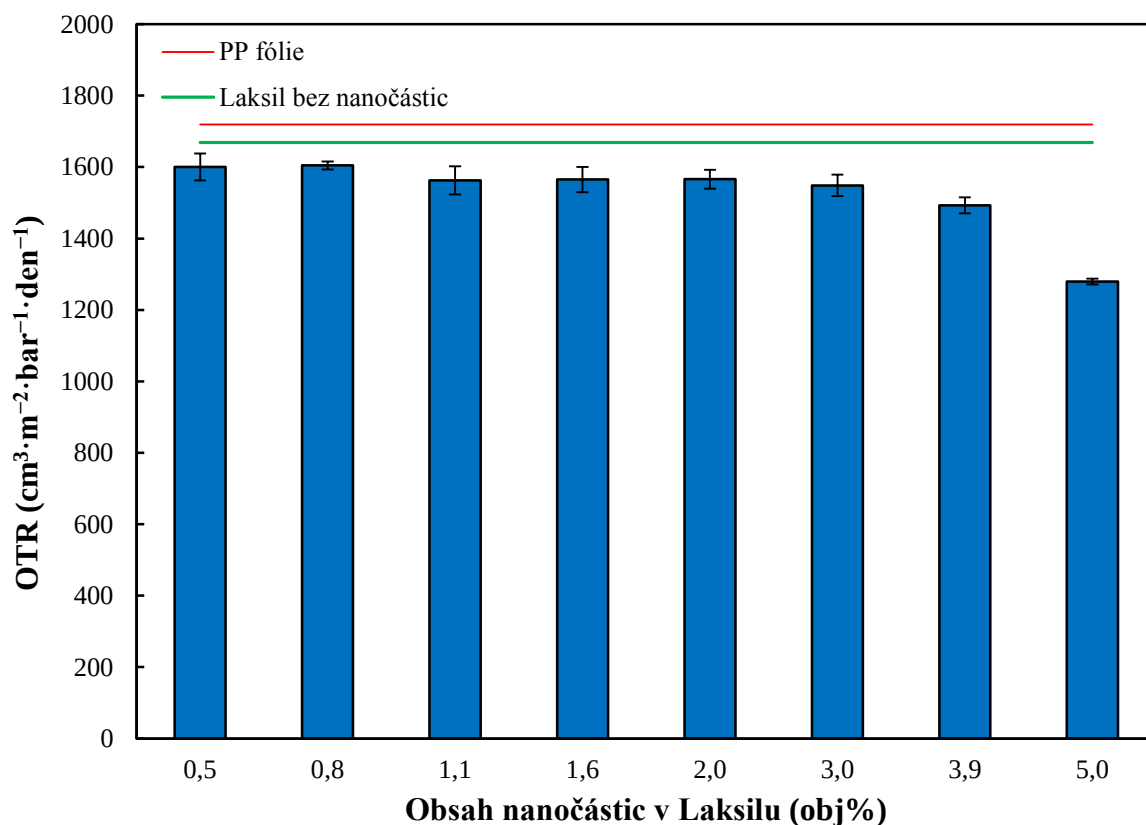
Obr. 26: OTR pro vrstvy nanesené z roztoku Laksilu a siliky GM 39923 UF0,4 na PP fólii

Do Laksilu byly také přidávány částice siliky CAB-O-SIL EH-5. Kompozitní vrstvy připravené s obsahem těchto nanočástic mírně snížily propustnost pro kyslík ve srovnání s Laksilem samotným, nejpatrnější byl tento efekt u 1% obsahu částic, kdy OTR klesla zhruba o $230 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$, jak vidíme v grafu na Obr. 27. Přestože to není rozdíl úplně signifikantní, rozhodli jsme se tento jev prozkoumat detailněji. Připravili jsme proto roztoky Laksilu a těchto nanočástic ve větším rozsahu koncentrací s jemnějším krokem. OTR z nich nanesených kompozitních vrstev je vynesena v grafu na Obr. 28 a v příloze 13 je zdokumentováno zkreslení vnímaného objektu způsobené těmito vrstvami. Rozsáhlejší soubor testovacích kompozitních vrstev bohužel nepotvrdil snížení OTR kolem 1% obsahu částic. Zhruba do 2 obj% obsahu částic byla propustnost pro kyslík téměř srovnatelná se samotným Laksilem. Při vyšším obsahu nanočástic se sice začala postupně snižovat, ale to bylo způsobené tím, že roztok Laksilu s vyšším obsahem částic byl výrazně viskóznější a z něj připravená kompozitní vrstva tlustší (Obr. 36, str. 83).

Přídavek námi vybraných nanočástic nepřinesl očekávané zlepšení bariérových vlastností, proto jsme tento nadstavbový směr výzkumu dále nerozvíjeli a ani jsme se nezabývali mechanickými vlastnostmi již připravených kompozitních vrstev. V rámci dalšího výzkumu by však mohlo být zajímavé hledat plnivo do Laksilu, které by žádaný efekt přineslo.



Obr. 27: OTR pro vrstvy nanesené z roztoku Laksilu a siliky CAB-O-SIL EH-5 na PP fólii – 1. série



Obr. 28: OTR pro vrstvy nanesené z roztoku Laksilu a siliky CAB-O-SIL EH-5 na PP fólii – 2. série

4.2.3 Difúzní koeficienty nanesených vrstev

Difúzní koeficient D reprezentuje množství částic, které projdou danou plochou za jednotku času. Pro stanovení difúzního koeficientu kyslíku v daných vrstvách můžeme s výhodou využít již pro ně spočítané hodnoty OTR dle rovnice (37) v kap. 2.7.3.1. Takto určený D necharakterizuje jednotlivé vrstvy, ale soustavu fólie + nanesený povlak. Aby bylo možné stanovit D tímto způsobem přímo pro konkrétní vrstvu, musela by být samonosná, což však není. Přesto nám difúzní koeficient D pomáhá lépe popsat bariérové vlastnosti vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen.

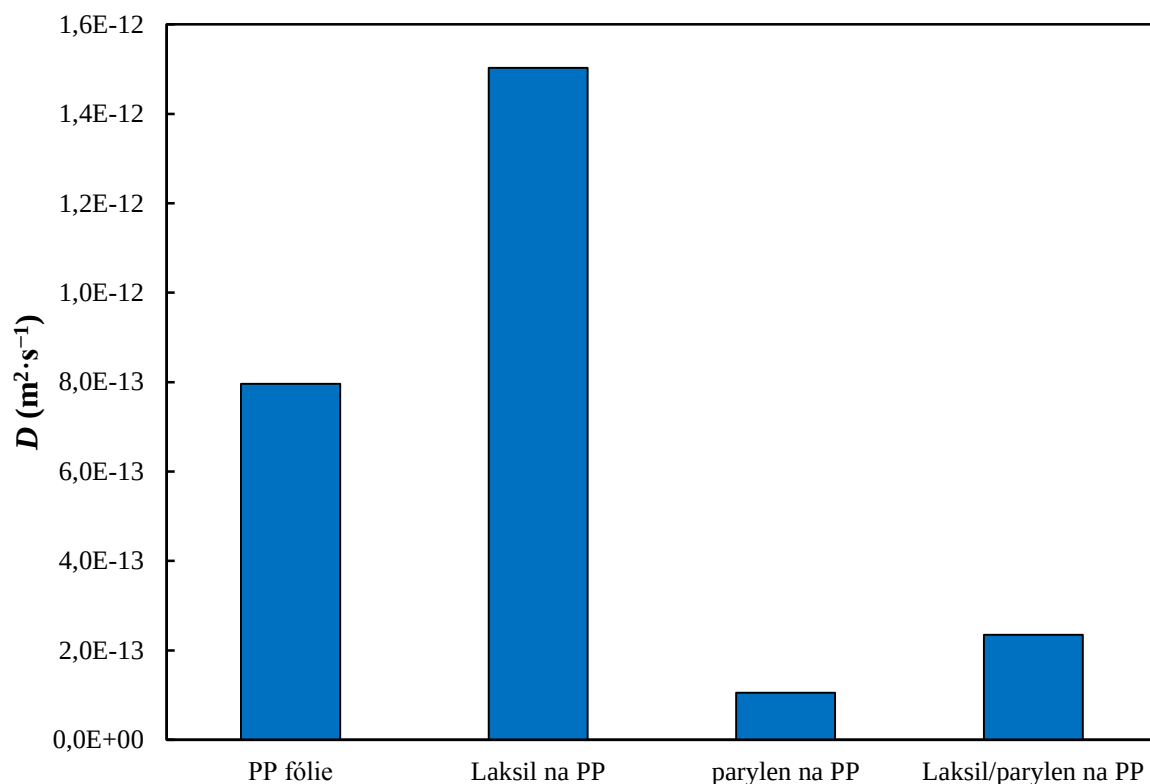
Všechny hodnoty potřebné pro výpočet D podle rovnice (37) jsou známe. Hodnotu OTR bylo nutné převést na základní jednotky SI, tlak kyslíku p_{O_2} je u tohoto měření 1 atm, čas t odpovídající jednotce OTR je 1 den (= 86400 s), tloušťka PP fólie je 40 μm a tloušťky na ni nanesených vrstev jsou uvedeny v kap. 4.3.1. Příklad výpočtu D pro vrstvu parylenu o tloušťce 5 μm dosahující hodnoty OTR 202 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$ následuje:

$$D = \frac{\text{OTR} \cdot p_{O_2} \cdot l}{t}$$

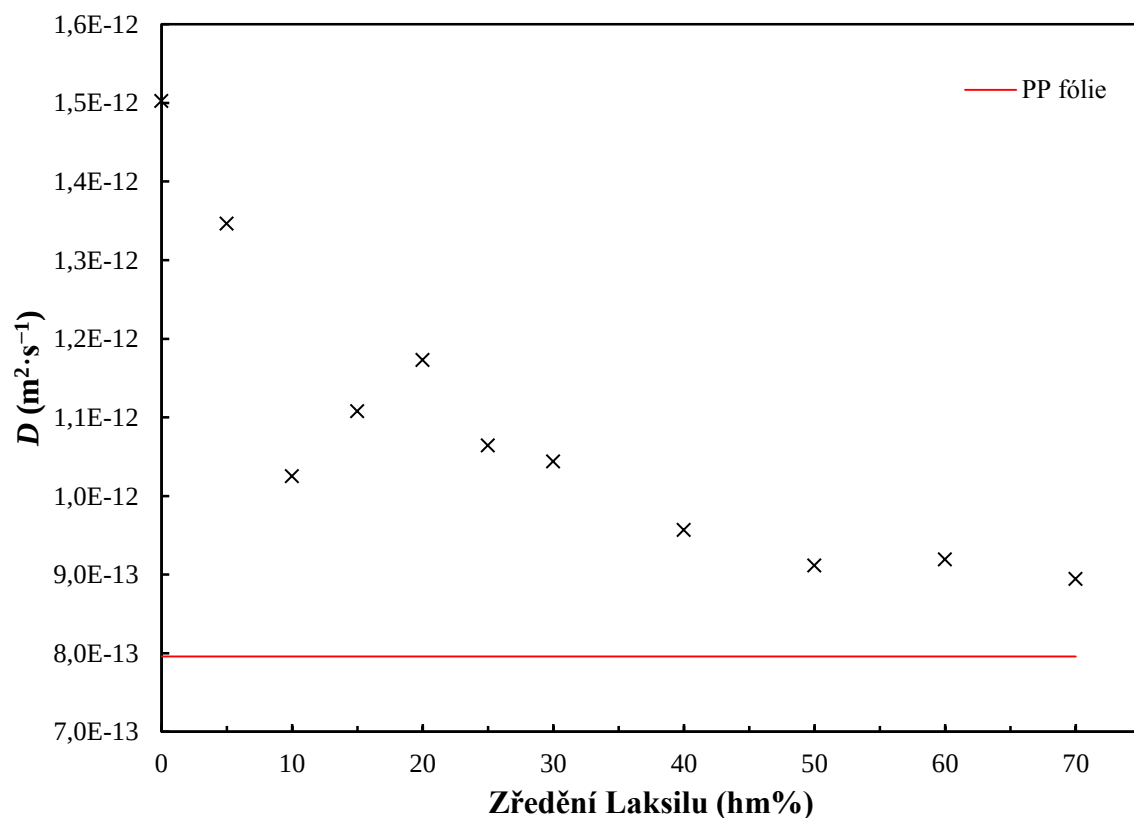
$$D = \frac{202 \cdot 10^{-6} \cdot 1}{86400} \cdot (40 + 5) \cdot 10^{-6} = 1,051 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

V grafu na Obr. 29 jsou znázorněny difúzní koeficienty pro PP fólii a na ni nanesené vrstvy Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen. Systémy obsahující parylenovou vrstvu mají výrazně nižší difúzní koeficient než PP fólie samotná. Nejvyšší difúzní koeficient vychází v případě soustavy PP fólie + Laksil. To je způsobeno tím, že tloušťka laksilové vrstvy je

v podstatě srovnatelná s tloušťkou PP fólie a tloušťka celého systému je tak dvojnásobná než v případě PP fólie, ale vrstvou Laksilu bylo dosaženo pouze malého snížení hodnoty OTR.



Obr. 29: Difúzní koeficient kyslíku v PP fólii a na ni nanesených vrstvách



Obr. 30: Difúzní koeficient kyslíku ve vrstvách nanesených ze zředěného Laksilu na PP fólii

Graf na Obr. 30 zachycuje závislost difúzních koeficientů na naředění laku Laksil. Difúzní koeficienty jsou ve všech případech vyšší než difúzní koeficient pro PP fólii samotnou a se zvyšujícím se zředěním se snižují, určujícím faktorem je zde opět tloušťka laksilových vrstev. Vrstvy připravené z nejvíce zředěných roztoků mají paradoxně nejnížší difúzní koeficienty, což je však způsobeno jejich malou tloušťkou (viz Obr. 34, str. 82) ve srovnání se samotnou PP fólií a hodnotou OTR této fólie velmi blízkou.

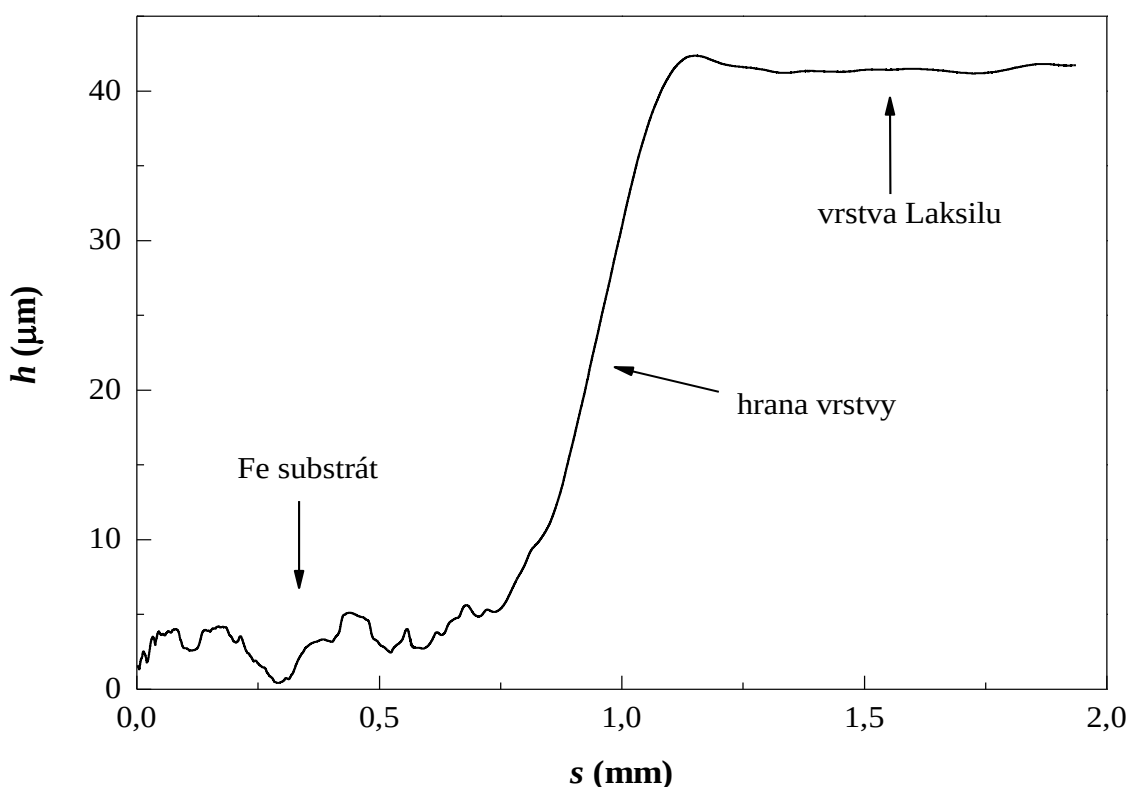
4.3 Morfologie povrchu a jeho složení

Morfologie povrchu jak substrátů, tak na ně nadeponovaných vrstev, nám přináší informace o charakteru povrchu (hrubý x hladký), což je důležitý faktor z hlediska adheze substrát-vrstva i vrstva-vrstva. Dále můžeme zjistit, zda se ve vrstvě vytváří defekty a případně je detekovat. Znalost složení vrstev i substrátů byla jednak klíčovým faktorem při vyhodnocení úspěšnosti odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen, jednak nám umožnila prokázat úplné bezchybné pokrytí dvouvrstvou i u zkorodovaného artefaktu.

4.3.1 Mechanická profilometrie

Tloušťky vrstev po depozicích

Pomocí mechanické profilometrie byly v první řadě zjišťovány tloušťky vrstev po depozicích. Aby profilometr mohl změřit tloušťku vrstvy z pohybu hrotu po povrchu vzorku, bylo nutné vytvořit schodek substrát-vrstva, jak je znázorněno na Obr. 31. Vrstvu parylenu bylo možné bez problémů proškrábnout na substrát pomocí ostrého předmětu, u Laksilu se ukázal jako nejlepší způsob vytvoření hrany odleptání v xylenu.

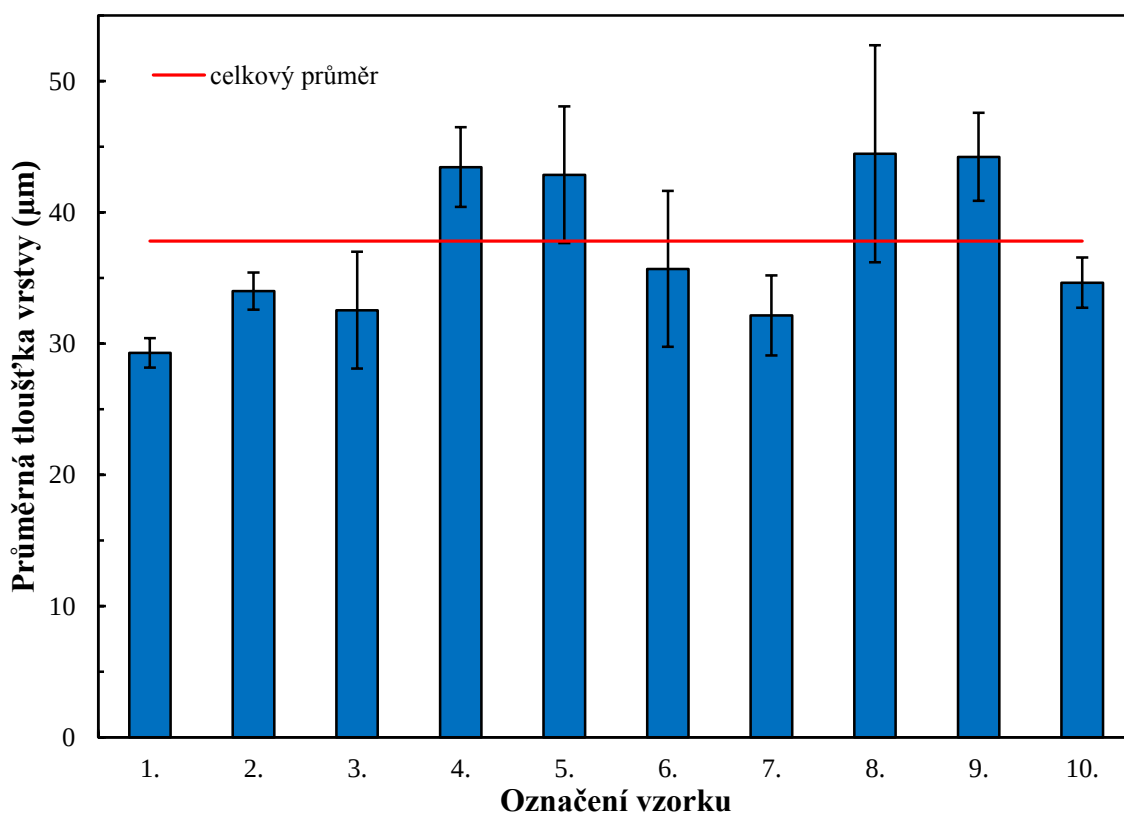


Obr. 31: Profil naleptané vrstvy Laksilu na železném substrátu pro účely stanovení tloušťky vrstvy profilometrem

Vrstvy parylenu byly připravovány o dvou tloušťkách: 5 μm na aparatuře SCS Labcoater a 2 μm na aparatuře v Plazmochemické laboratoři, FCH VUT v Brně. Důvodem použití různých aparatur pro různé tloušťky vrstev není, jak by se na první pohled mohlo zdát, že by na aparaturách bylo možné připravit jen jednu fixní tloušťku vrstvy. Tloušťka vrstvy je dána množstvím použitého prekursoru a dobou depozice. V první části výzkumu jsme testovali

parylenovou vrstvu o tloušťce 5 μm , která má již dobré bariérové vlastnosti a zároveň je stále transparentní, ale aparatura na FCH nebyla ještě plně provozuschopná. V pozdější fázi výzkumu jsme chtěli vyzkoušet, zda by dostatečné bariérové vlastnosti neměla i tenčí parylenová vrstva, čímž by se snížila spotřeba materiálu a zkrátila doba depozice, ale mohlo by dojít k tvorbě defektů. Proto jsme experimentovali s parylenovou vrstvou o tloušťce 2 μm , při jejíž přípravě jsme již byli zcela soběstační. Jak již bylo rozebráno v kap. 4.2.1, i u této vrstvy byly prokázány dobré bariérové vlastnosti. Tloušťka parylenových vrstev na křemíkovém substrátu byla měřena profilometrem po každé depozici, aby byla zaručena reprodukovatelnost výsledků.

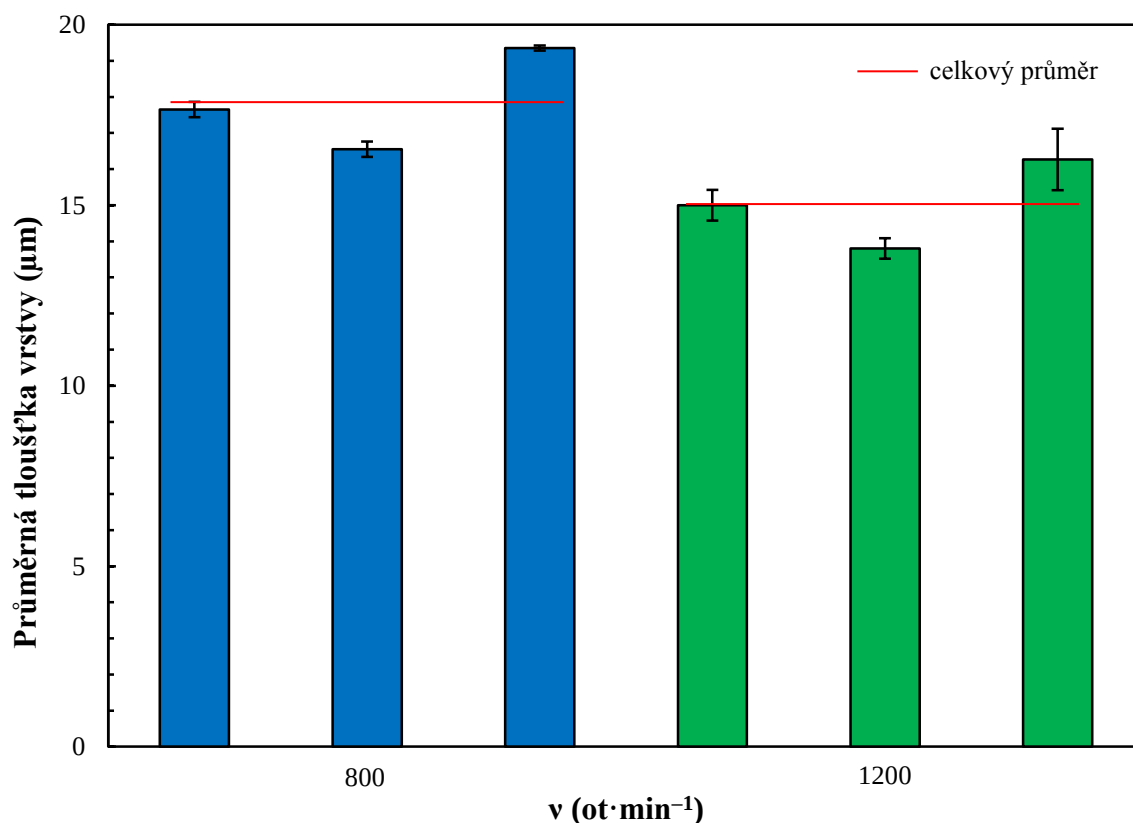
Vrstvy z Laksilu byly s výjimkou vzorků určených pro OTR nanášeny ponorem, protože tak by byly aplikovány i v konzervátorské praxi. Nevýhodou tohoto způsobu nanášení je, že vrstva může být nehomogenní, co se týče tloušťky. Stanovení tloušťky laksirové vrstvy po jednom namočení byla proto věnována zvýšená pozornost. Bylo připraveno deset modelových železných vzorků s vrstvou Laksilu, u nichž byla na třech různých místech stanovena tloušťka vrstvy. Pro každý vzorek byla spočítána průměrná tloušťka a posléze byl určen celkový průměr reprezentativní laksirové vrstvy po jednom namočení ($37,8 \pm 6,9$ μm) (Obr. 32). Můžeme tedy tvrdit, že vrstva Laksilu připravená ponorem bude dosahovat tloušťky minimálně 30 μm a neměla by přesáhnout 45 μm .



Obr. 32: Průměrná tloušťka vrstvy Laksilu po jednom namočení na modelovém železném vzorku

Rotačně nanášené vrstvy Laksilu byly pro účely profilometrie připraveny na skleněné substráty; pro každé nastavení frekvence otáček byly udělány tři vzorky změřené na třech různých místech. Tyto vrstvy jsou výrazně homogenější, co se týče tloušťky, ve srovnání s aplikací ponorem, což vidíme jak z malé hodnoty chybových úseček pro jednotlivé vzorky,

tak z nepříliš rozdílných hodnot tloušťky pro stejné nastavení otáček (Obr. 33). Tloušťka vrstev pro frekvenci $800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ byla obdobná jako pro nastavení o polovinu $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$ vyšší a byla poloviční oproti nanášení ponorem, a to pro frekvenci otáček $\nu = 800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ ($17,9 \pm 1,4 \text{ } \mu\text{m}$, resp. $15,0 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{m}$ pro $\nu = 1200 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$). Rotační způsob nanášení však není vhodný pro aplikaci na členité kovové artefakty, což je hlavním cílem této práce.

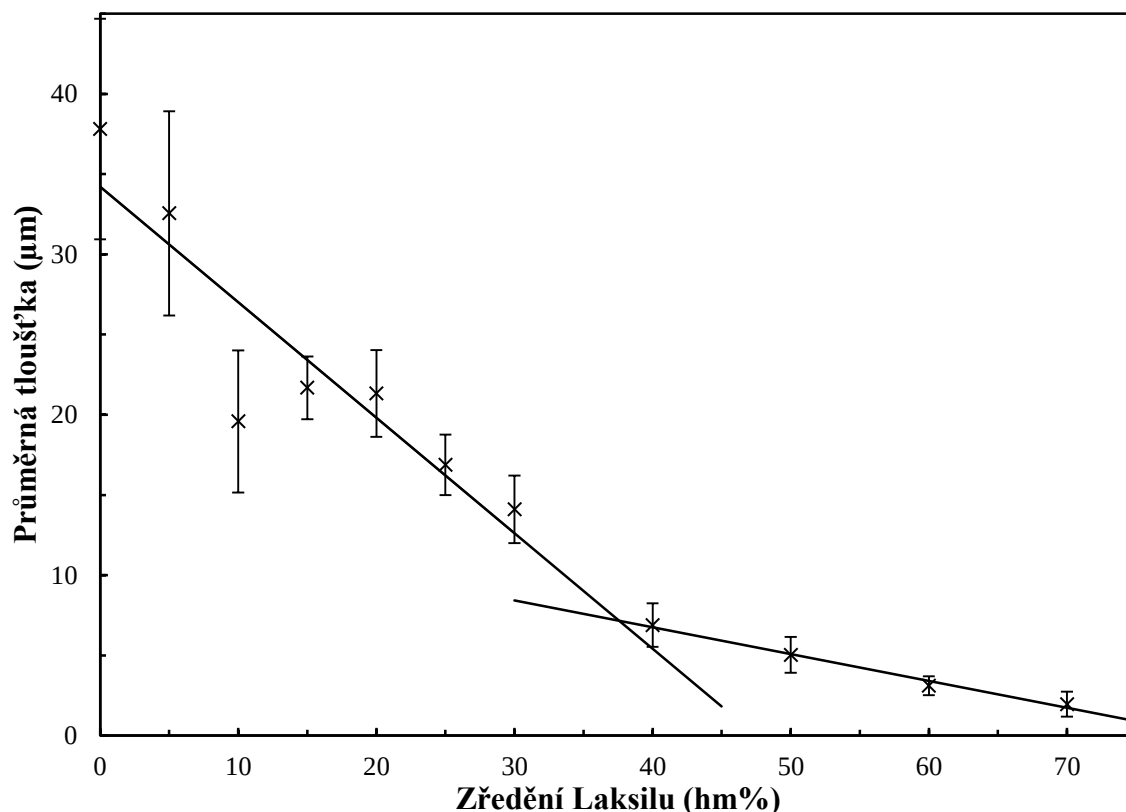


Obr. 33: Průměrná tloušťka vrstvy Laksilu připravené rotačním nanášením na skleněném substrátu

Tloušťky vrstev ze zředěného Laksilu

Motivy pro ředění Laksilu již byly osvětleny v kap. OTR – ředění Laksilu, str. 73. Vrstvy z naředěných roztoků Laksilu byly pro měření tloušťky vrstev nanášeny ponorem na modelové kovové substráty ve třech exemplářích pro každé zředění. Každý vzorek byl pak obdobně jako v předchozích případech proměřen na třech různých místech. Výsledné tloušťky vrstev jsou zobrazeny v grafu na Obr. 34. Překvapivé asi není, že tloušťka laksiíové vrstvy se se zvyšujícím se naředěním Laksilu snižovala. Data bylo možné proložit dvěma lineárními závislostmi klesajícími s různou směrnici. Při postupném ředění nejprve tloušťka vrstvy klesala strměji do 30% naředění z $37,8 \text{ } \mu\text{m}$ na $14,1 \text{ } \mu\text{m}$. Podle tohoto trendu by však již při naředění na 50 % neměla vznikat žádná vrstva. To se ale nedělo, od 40% naředění jenom tloušťka vrstvy klesala mírněji z $6,9 \text{ } \mu\text{m}$ na $1,9 \text{ } \mu\text{m}$ při 70% naředění. Z Laksilu zředěného na 80 % a více již nevznikala souvislá vrstva. Zlom mezi 30 a 40% zředěním v podstatě odpovídá výsledkům z OTR (Obr. 25, str. 73), kdy vrstva připravená z Laksilu naředěného na více než 30 % již nesnižuje propustnost PP fólie pro kyslík. Stejně jako v případě OTR dochází k zajímavému chování při zředění 10 %, při kterém je tloušťka vrstvy menší, než by

odpovídalo obecnému trend. Jak již bylo řečeno v kap. OTR – ředění Laksilu, proč tomu tak je, by mělo být cílem dalšího výzkumu.



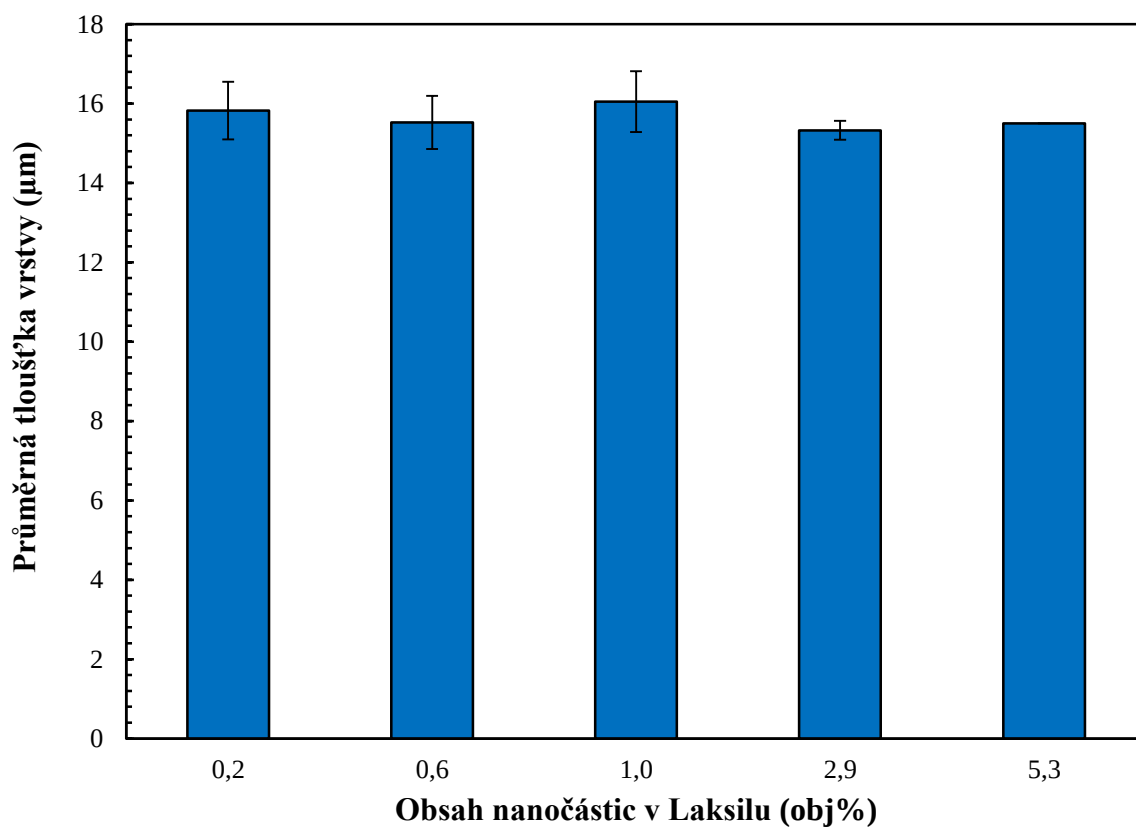
Obr. 34: Průměrná tloušťka vrstvy z naředěného Laksilu po jednom namočení na modelovém železném vzorku

Tloušťky nanokompozitních vrstev z Laksilu

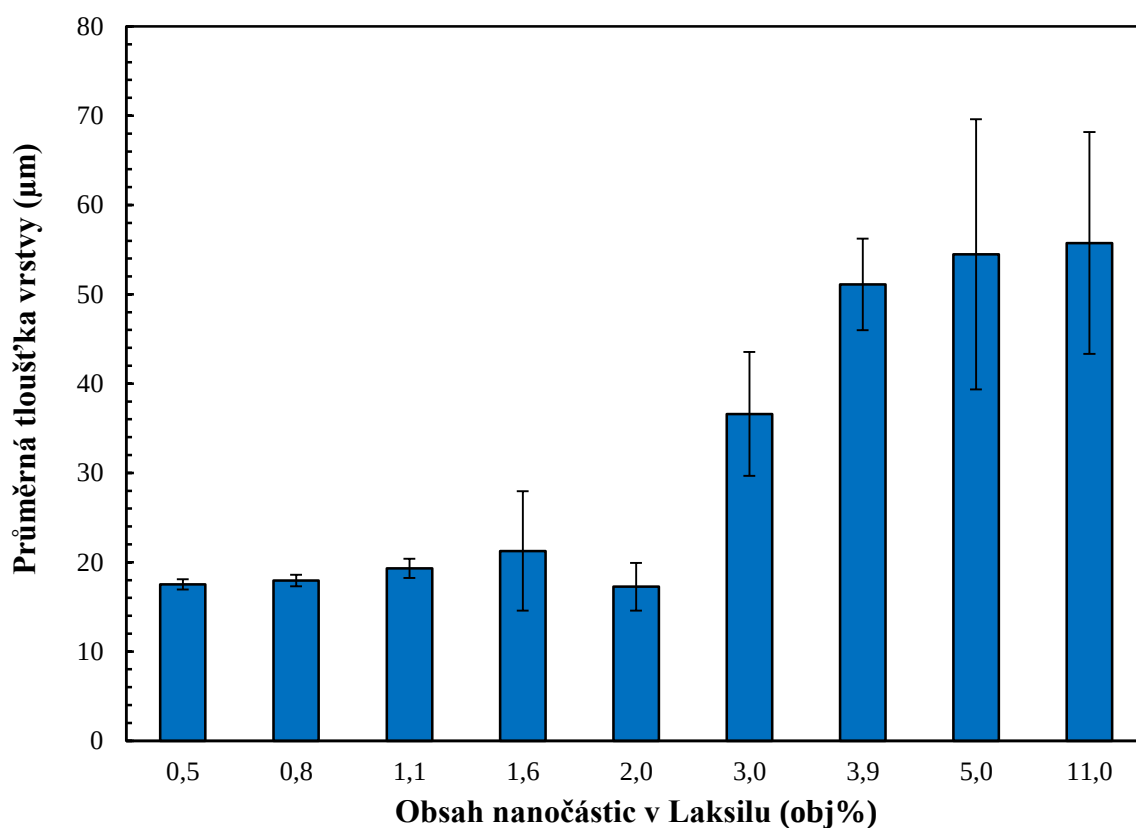
Pro účely profilometrie byly nanokompozitní vrstvy z Laksilu a nanočástic siliky připraveny na skleněných substrátech rotačním nanášením při frekvenci $800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Tloušťky vrstev byly měřeny na šesti různých místech jednoho vzorku pro každé složení a jsou zobrazeny v grafech na Obr. 35 a 36.

Nanokompozitní vrstvy připravené z Laksilu a různého množství siliky GM 39923 UF0,4 dosahovaly ve zkoumaných případech velmi podobné tloušťky (Obr. 35). Celková průměrná tloušťka těchto vzorků byla $(15,6 \pm 0,6) \mu\text{m}$, což je hodnota o $2 \mu\text{m}$ nižší než v případě samotné laksirové vrstvy nanesené stejným způsobem. Můžeme si všimnout, že odchylky stanovení u jednotlivých vrstev jsou velmi nízké, což značí, že tloušťka vrstvy s daným obsahem nanočástic se v různých místech vzorku téměř neliší a vrstva je homogenní (viz příloha 14). Velmi blízké tloušťky vrstev s různým obsahem nanočástic GM 39923 UF0,4 jsou s nejvyšší pravděpodobností zodpovědné i za podobné výsledky při stanovení rychlosti propustnosti kyslíku v této sérii (viz Obr. 26, str. 74).

V grafu na Obr. 36 jsou vyneseny tloušťky vrstev nanesených z Laksilu plněného částicemi CAB-O-SIL EH-5 v rozsahu koncentrací od 0,5 do 11 obj%. Do 2% obsahu siliky byla tloušťka vrstev v podstatě konstantní ($\approx 18 \mu\text{m}$) a odpovídala tloušťce vrstvy ze samotného Laksilu rotačně naneseného při daných otáčkách, z čehož lze usuzovat, že přidavek nanočástic do 2 obj% významně neovlivnil viskozitu roztoku Laksilu.



Obr. 35: Průměrné tloušťky vrstev nanesených z roztoku Laksilu a siliky GM 39923 UF0,4 na skle

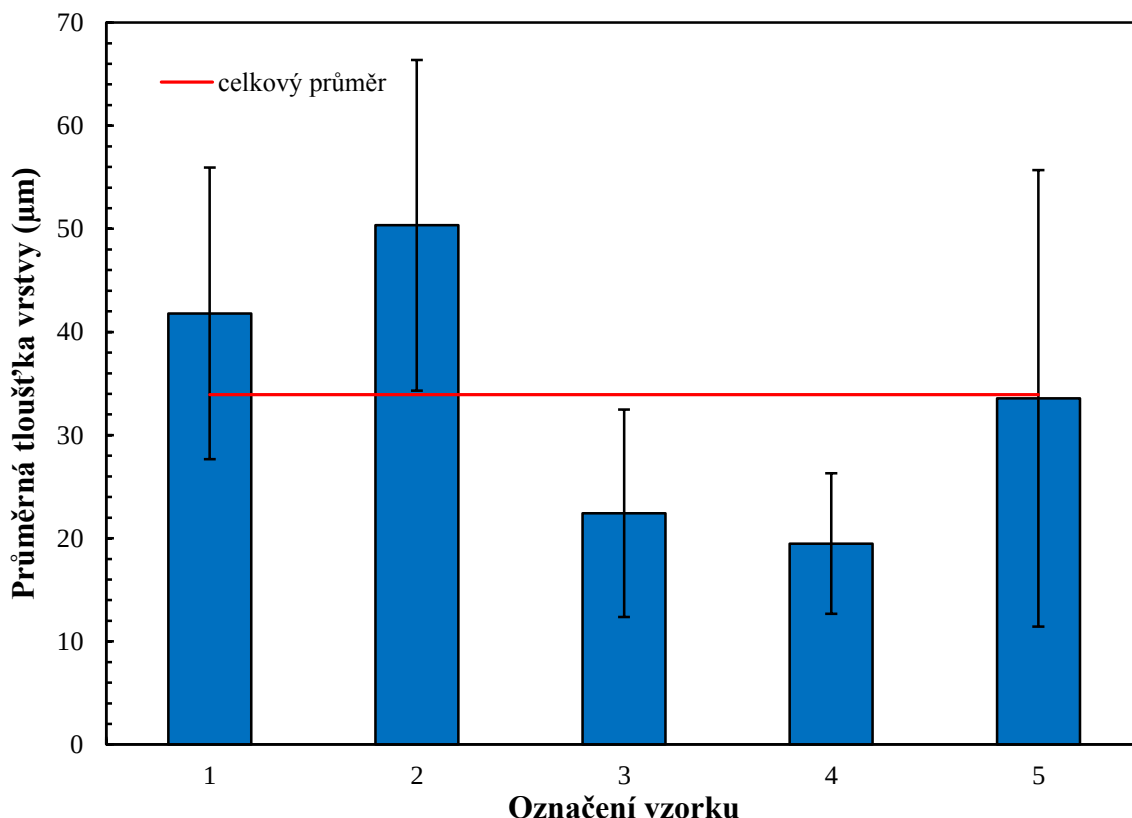


Obr. 36: Průměrné tloušťky vrstev nanesených z roztoku Laksilu a siliky CAB-O-SIL EH-5 na skle – 2. série

Od 3 obj% výše tloušťka vrstev postupně rostla a při 11% obsahu částic CAB-O-SIL EH-5 dosahovala již 56 μm . Důvodem pro zvyšující se tloušťky byla vzrůstající viskozita roztoků, ze kterých byly vrstvy nanášeny se stále stejnou frekvencí otáčení. Z velkého rozsahu chybových úseček od 3 obj% výše lze také usuzovat, že se vrstvy stávají nerovné a členité s tloušťkou lišící se v různých částech vzorku (viz příloha 15). Tloušťky vrstev dobře vysvětlují výsledky z OTR těchto nanokompozitních vrstev, kdy se od 3% obsahu nanočástic začala hodnota OTR snižovat (Obr. 28, str. 76).

Tloušťka konzervátorského povlaku

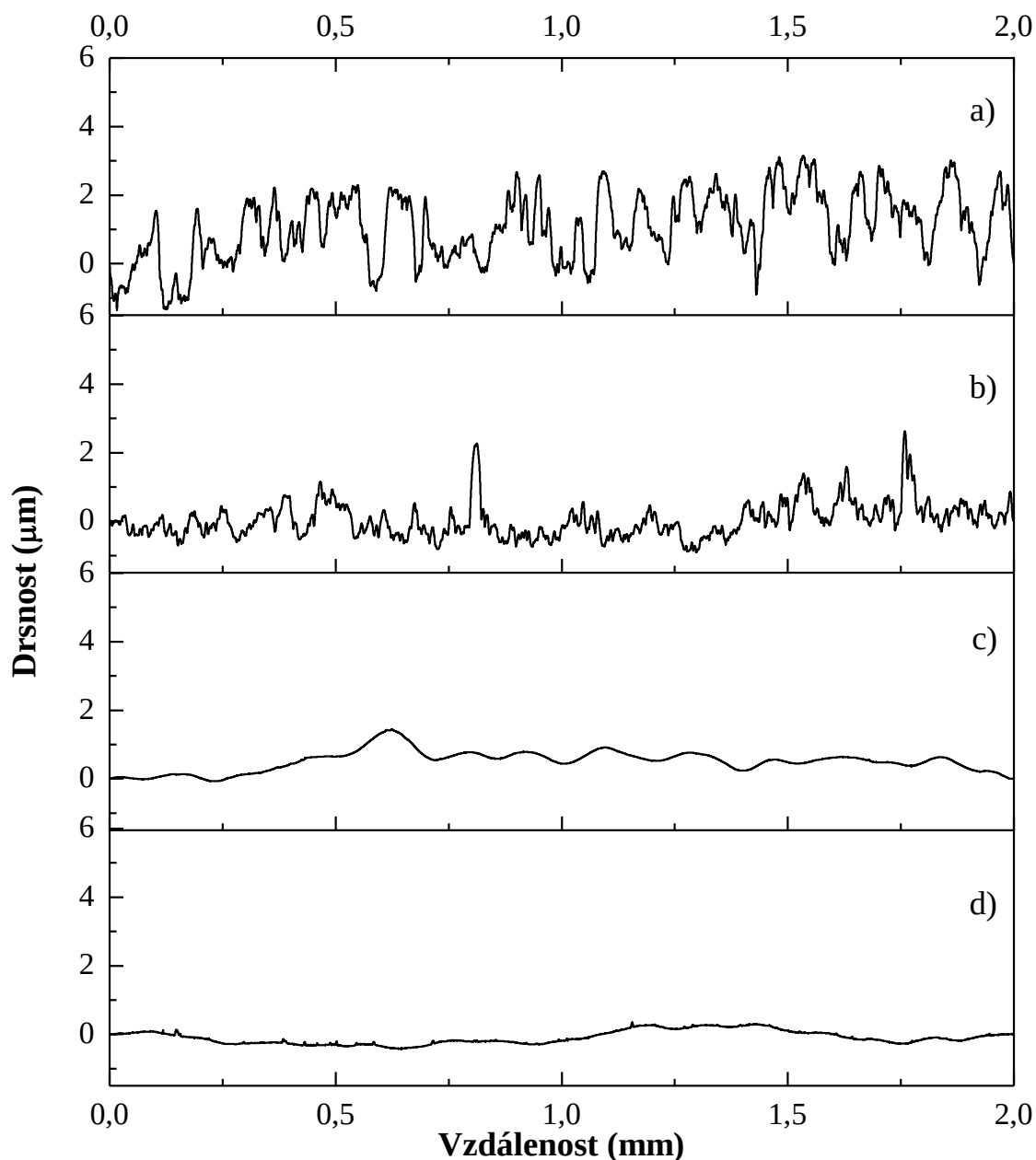
Konzervátorský povlak skládající se z Paraloidu B72 a mikrokrytalického vosku Revax byl nanesen na pět skleněných substrátů způsobem popsaným v kap. 3.2.2 (str. 56) a posléze měřen na deseti různých místech každého vzorku. Naměřené tloušťky vrstev jsou vyneseny v grafu na Obr. 37. Ačkoli byl povlak na všech vzorcích připravován stejným způsobem, vidíme, že se výrazně liší tloušťka povlaku mezi jednotlivými vzorky a vysoká hodnota chybových úseček zároveň dokumentuje, že se význačně mění i tloušťka povlaku v rámci jednoho vzorku. Celková průměrná tloušťka konzervátorského povlaku je sice 33,9 μm , ale s odchylkou 20,3 μm . Nemá tudíž velkou vypovídající hodnotu; výsledný povlak má např. v případě vzorku 2 tloušťku $(50,3 \pm 16,0)$ μm a v případě vzorku 4 pouze $(19,5 \pm 6,8)$ μm . Nejvyšší naměřená hodnota tloušťky povlaku byla dokonce 83 μm na vzorku 5 a nejnižší tloušťka byla zjištěna na vzorku 4, a to 10,4 μm . Z těchto výsledků jasně vyplývá, že konzervátorský povlak Paraloid B72/Revax je značně nehomogenní, co se týče jeho tloušťky, a jeho způsob nanášení není adekvátně reprodukovatelný.



Obr. 37: Průměrná tloušťka konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax na skle

Drsnost povrchů

Profilometrie byla kromě měření tloušťky vrstev také využita k popsání drsnosti povrchu jak substrátů, tak na ně nanesených vrstev. Vysoká drsnost povrchu ochranné vrstvy negativně ovlivňuje její optické vlastnosti (dochází k rozptylu světla) a na drsném povrchu navíc mnohem lépe ulpívají nečistoty. Obr. 38 znázorňuje typickou drsnost povrchu modelového železného substrátu a drsnost povrchu na něj nanesených vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen. Jejich parametry drsnosti jsou shrnuty v Tab. 18.



Obr. 38: Profily 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

Z prezentovaných dat je zřejmé, že železný povrch je sám o sobě dosti drsný. Maximální výška profilu P_z reprezentující průměrnou vzdálenost mezi nejvyššími výstupky a nejhlubšími prohlubněmi je v tomto případě přibližně 1,7 μm a průměrná aritmetická výška profilu

$P_a \approx 0,5 \mu\text{m}$. Parylen nanosený na modelový železný substrát poměrně přesně kopíruje tento drsný povrch, jeho parametr P_z je dokonce ještě vyšší. Vrstva Laksilu je naopak schopná účinně vyrovnat nerovný povrch substrátu díky své vysoké tloušťce a její parametry drsnosti jsou potom velmi nízké. Pokud nadeponujeme parylenovou vrstvu na železný substrát srovnaný laksiílovou vrstvou, výsledná dvouvrstva Laksil/parylen se vyznačuje velmi hladkým povrchem bez defektů ($P_a \approx 0,1 \mu\text{m}$ a $P_z \approx 0,6 \mu\text{m}$).

Absolutní hodnoty šikmosti a špičatosti jsou pro sledované povrchy s výjimkou parylenu nízké, což znamená, že se jedná o povrchy, ve kterých je počet prohlubní a výstupků více méně vyrovnaný a tyto výstupky nejsou příliš vysoké a prohlubně nejsou příliš hluboké. Oproti tomu parylen má vyšší kladnou hodnotu šikmosti P_{sk} , což v profilu značí převažující výstupky, a vysoká hodnota špičatosti P_{ku} reprezentuje výstupky opravdu vysoké. Tyto vysoké výstupky jsou pravděpodobně částice parylenu vzniklé z prekursoru, který výjimečně polymerizoval již v objemu a které se vzácně vyskytují na povrchu parylenové vrstvy. Tyto částice můžeme vidět i na snímku ze SEM parylenové vrstvy (Obr. 41).

Schopnost Laksilu srovnat nerovný povrch substrátu je velmi důležitá. Pokud totiž parylen přesně kopíruje hrubý povrch substrátu, je náchylnější k tvorbě defektů, o čemž jsme se mohli přesvědčit v průměrných výsledcích korozních testů samotné parylenové vrstvy. Vyrovnáme-li nejdříve povrch substrátu mezivrstvou Laksilu, tak je tento hladký povrch parylenem také reprodukován a k defektům nedochází. Tato synergie pak hraje zásadní roli ve vynikající bariérové a antikoroziční funkci dvouvrstvy Laksil/parylen, o kterých jsme se mohli přesvědčit v kap. 4.2.1. Nanosení Laksilu má navíc pozitivní efekt na porézní korozní vrstvu, ve které je schopen vyplnit póry a tím ji zpevnit, jak se lze dále přesvědčit i na snímcích z prvkové analýzy (Obr. 46, str. 92).

Tab. 18: Parametry drsnosti čistého železného substrátu a na něj nanosených vrstev (viz kap. 2.7.1.1)

	Železo	Parylen	Laksil	Laksil/parylen
P_a (μm)	0,46	0,34	0,01	0,10
P_q (μm)	0,52	0,47	0,02	0,13
P_z (μm)	1,70	3,10	0,07	0,56
P_p (μm)	0,70	2,30	0,03	0,35
P_v (μm)	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

Drsnost povrchů jsme stanovili i u nanokompozitních povlaků založených na Laksilu nanosených na skleněných substrátech. Nanokompozitní vrstvy obsahující siliku GM 39923 UF0,4 se vyznačují hladkým profilem povrchu bez viditelných nerovností, jak dokumentuje příloha 14. Toto tvrzení podporují i velmi malé odchylky v rámci jednoho vzorku při stanovení tloušťky těchto vrstev (Obr. 35). Parametry drsnosti nanokompozitních vrstev s částicemi GM 39923 UF0,4 nebyly stanovovány, protože jsme od nich na základě této skutečnosti neočekávali žádné nové informace.

Jiná situace však nastala v případě nanokompozitních vrstev připravených z Laksilu a siliky CAB-O-SIL EH-5. V příloze 15 můžeme pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem plniva se

vrstvy stávaly nerovnými a drsnějšími s množstvím stále vyšších výstupků. Toto chování vystihují parametry drsnosti pro tyto profily povrchů uvedené v Tab. 19. Nárůst parametrů drsnosti je do 3 obj% obsahu nanočástic ve vrstvě velmi pozvolný, od 3 do 11 obj% nabývají parametry drsnosti výrazně vyšších hodnot. Maximální výška profilu P_z dosahuje desítek mikrometrů. Tyto nerovnosti dokládá i graf na Obr. 36, ve kterém jsou v tomto rozsahu zaznamenány významné odchylky při stanovování tloušťky vrstev pro jednotlivé vzorky. Drsnost povrchů s vyšším obsahem nanočástic patrně opět souvisí s vysokou viskozitou roztoků, ze kterých byly vrstvy připravovány. Otáčky při rotačním nanášení nebyly v těchto případech již dostatečné na vytvoření homogenní vrstvy.

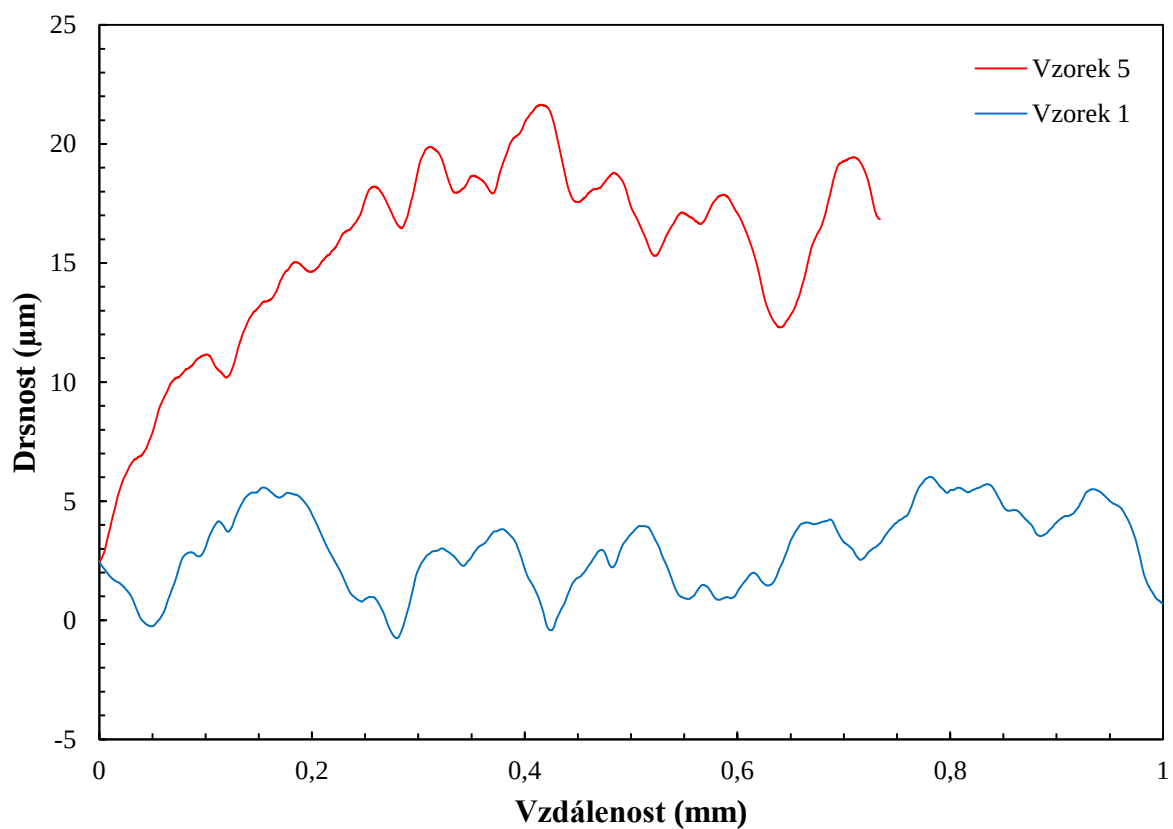
Tab. 19: Parametry drsnosti nanokompozitních vrstev z Laksilu a siliky CAB-O-SIL EH-5 na skle – 2. série

	Obsah nanočástic v Laksilu (obj%)							
	0,5	0,8	1,1	1,6	3,0	3,9	5,0	11,0
P_a (μm)	0,38	0,30	0,60	1,60	8,00	14,00	3,20	3,00
P_q (μm)	0,42	0,40	0,96	1,80	8,90	18,00	4,00	3,50
P_z (μm)	1,40	3,20	5,30	6,00	24,00	72,00	16,00	13,00
P_p (μm)	0,67	2,80	3,90	3,10	16,00	51,00	11,00	7,80
P_v (μm)	0,74	0,45	1,40	2,90	7,90	21,00	5,50	5,50
P_{sk} (–)	–0,46	2,40	1,80	0,15	0,61	1,50	1,10	0,22
P_{ku} (–)	1,80	14,00	7,80	1,90	1,80	4,40	3,50	1,80

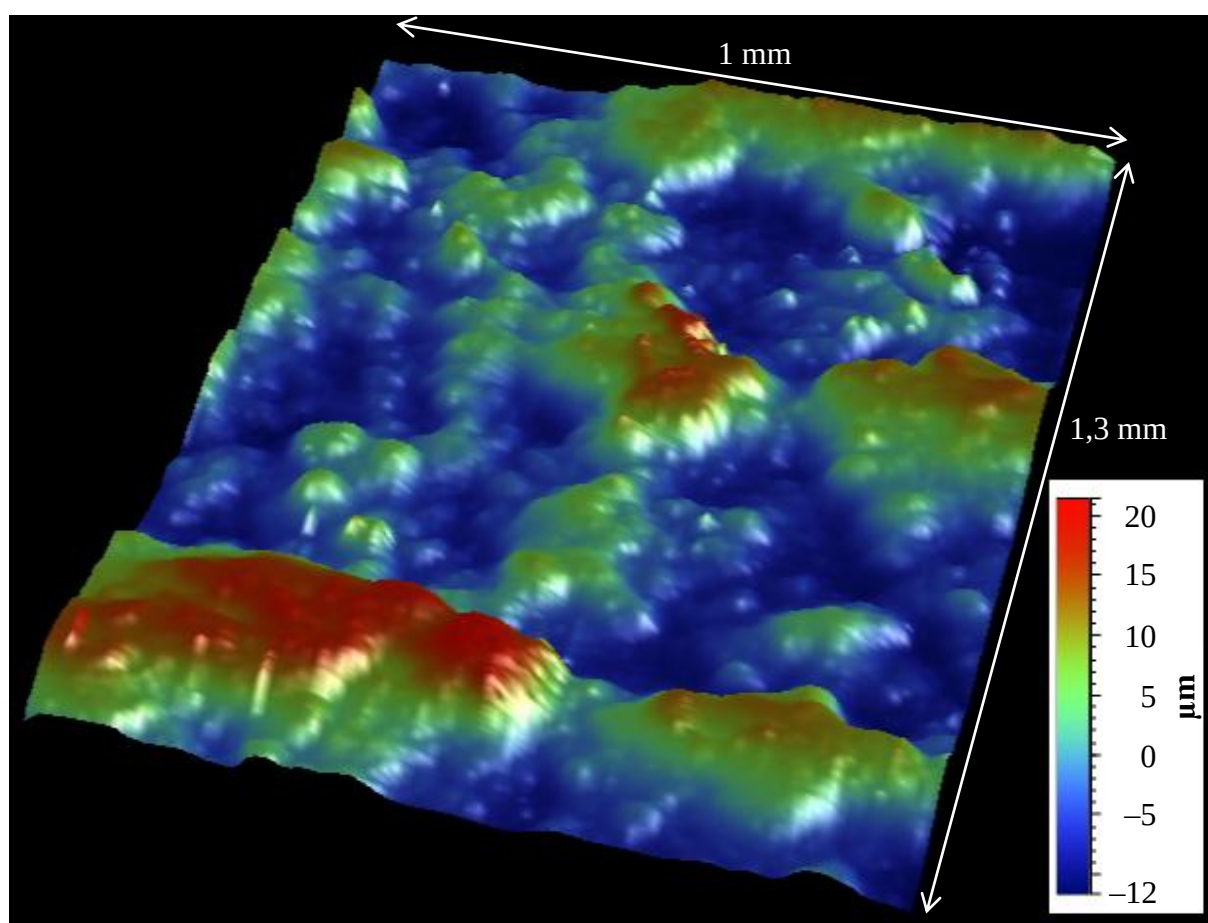
Zabývali jsme se i drsností povrchu konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax, který byl připraven na skleněných substrátech. Svrchní část povlaku je tvořena mikrokrytalickým voskem Revax, jehož drsnost by tudíž měla být měřena profilometrem. Už z měření tloušťky konzervátorského povlaku (Obr. 37) víme, že se jedná o vrstvy nehomogenní. Na vybraných zaznamenaných profilech povrchů tohoto povlaku (Obr. 39; označení vzorků se shoduje s označeními v grafu na Obr. 37) vidíme, že povrch vosku je značně hrubý, nerovný a hrbolatý. Proto mu přísluší poměrně vysoké parametry drsnosti (Tab. 20). Ty se navíc významně liší i mezi jednotlivými vzorky, které byly připravovány stejným způsobem. Průměrná tloušťka vzorku 1 byla $(41,8 \pm 14,1)$ μm a vzorku 5 $(33,6 \pm 22,1)$ μm. Průměrná aritmetická výška profilu P_a dosahovala v případě vzorku 5 více než dvakrát vyšší hodnoty než u vzorku 1, maximální výška profilu P_z byla ve stejném srovnání dokonce trojnásobná.

Tab. 20: Parametry drsnosti konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax

	Vzorek 1	Vzorek 5
P_a (μm)	1,20	3,20
P_q (μm)	1,50	4,00
P_z (μm)	6,30	19,00
P_p (μm)	3,00	6,10
P_v (μm)	3,40	13,00
P_{sk} (–)	–0,02	–1,10
P_{ku} (–)	2,40	3,80



Obr. 39: Profily povrchů různých vzorků povlaku Paraloid B72/Revax



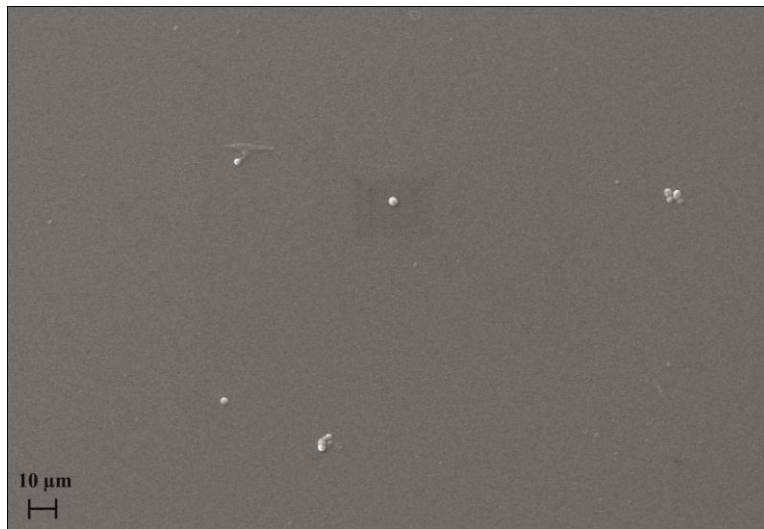
Obr. 40: 3D mapování povrchu konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax (vzorek 5)

Stanovení parametrů drsnosti pro všechny vzorky s konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax bylo vůbec problémem, protože na nich bylo častým jevem, že mikrokystalický vosk Revax nepokrýval celý povrch substrátu kontinuálně, ale vyskytoval se pouze lokálně, což demonstruje Obr. 40 z 3D mapování povrchu tohoto povlaku, ke kterému byl profilometr také využit. 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 μm . Příklady tohoto jevu jsou přiblíženy i vybranými profily povrchů v příloze 16, na kterých vidíme, že z rovného povrchu laku Paraloid B72 vyčnívají hrbolky vosku Revax. Parametry drsnosti vypočítané z takového povrchu by byly značně zkreslené. Navíc fakt, že mikrokystalický vosk Revax nepokrývá celý povrch konzervovaného předmětu, notně zpochybňuje smysl použití tohoto vosku jako svrchní vrstvy konzervátorského povlaku, od kterého je očekávána antikorozi ochrana.

4.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Obdobně jako v případě mechanické profilometrie byl pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) zkoumán povrch jak použitých substrátů, tak na ně nanesených vrstev. Vybrané snímky jsou uvedeny v této kapitole. Na Obr. 41 je zobrazen povrch parylenové vrstvy nanesené na křemíkovou destičku (více v příloze 17). Tento povrch je stejně jako křemíková destička sama o sobě hladký a homogenní bez viditelných defektů. Místy si na něm můžeme všimnout částic tvořených parylenem vzniklých při polymerizaci prekurzoru v objemu, jak již bylo zmíněno v kap. *Drsnost povrchů* a zaznamenáno v grafu na Obr. 38 – b) drsnost povrchu parylenové vrstvy. Tyto částice se objevují zřídka, jsou pouze povrchovou záležitostí, nezasahují do vnitřní struktury parylenové vrstvy a nemají tudíž vliv na její vlastnosti.

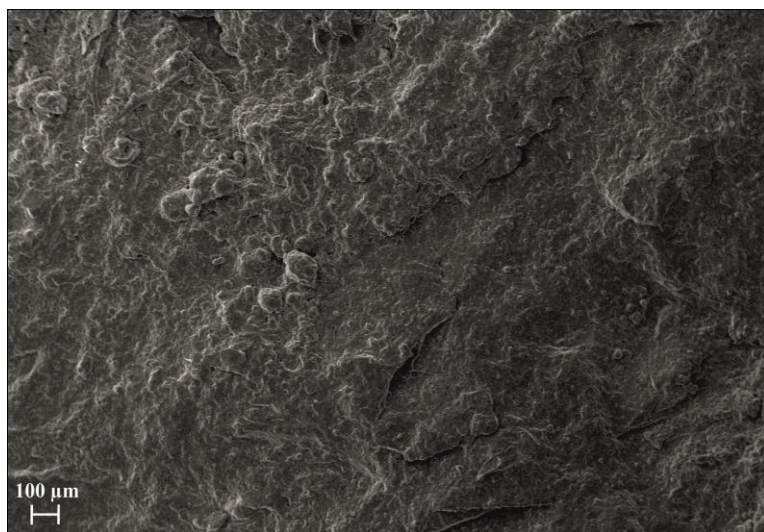
Snímek na Obr. 42 ilustruje typický povrch zkorodovaného železného předmětu (více v příloze 18), který je členitý, drsný a porézní kvůli přítomnosti inkrustační vrstvy korozních produktů železa. Nadeponujeme-li parylenovou vrstvu na takto nerovný povrch, tak tato tenká vrstva poměrně přesně reprodukuje všechny nerovnosti povrchu substrátu (viz Obr. 43, příloha 19), což může vést k neúplnému pokrytí předmětu ochrannou vrstvou nebo k defektům ve vrstvě. Pokud však nanese na zkorodovaný artefakt vrstvu z laku Laksil, dochází k úspěšnému srovnání členitého povrchu zkorodovaného substrátu (viz Obr. 44, příloha 20). 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. Závěry vyvozené z těchto snímků dobře korespondují s výsledky získanými měření drsnosti povrchů v rámci mechanické profilometrie.



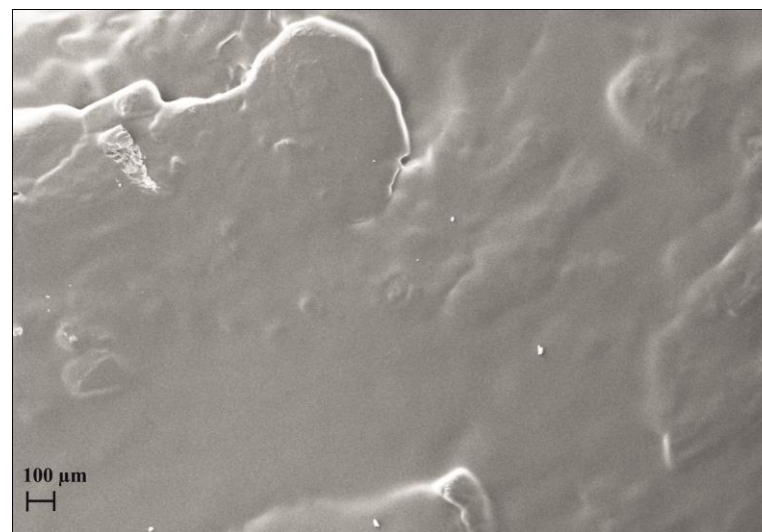
Obr. 41: Snímek povrchu parylenové vrstvy na křemíkové destičce



Obr. 42: Snímek povrchu zkorodovaného železného artefaktu

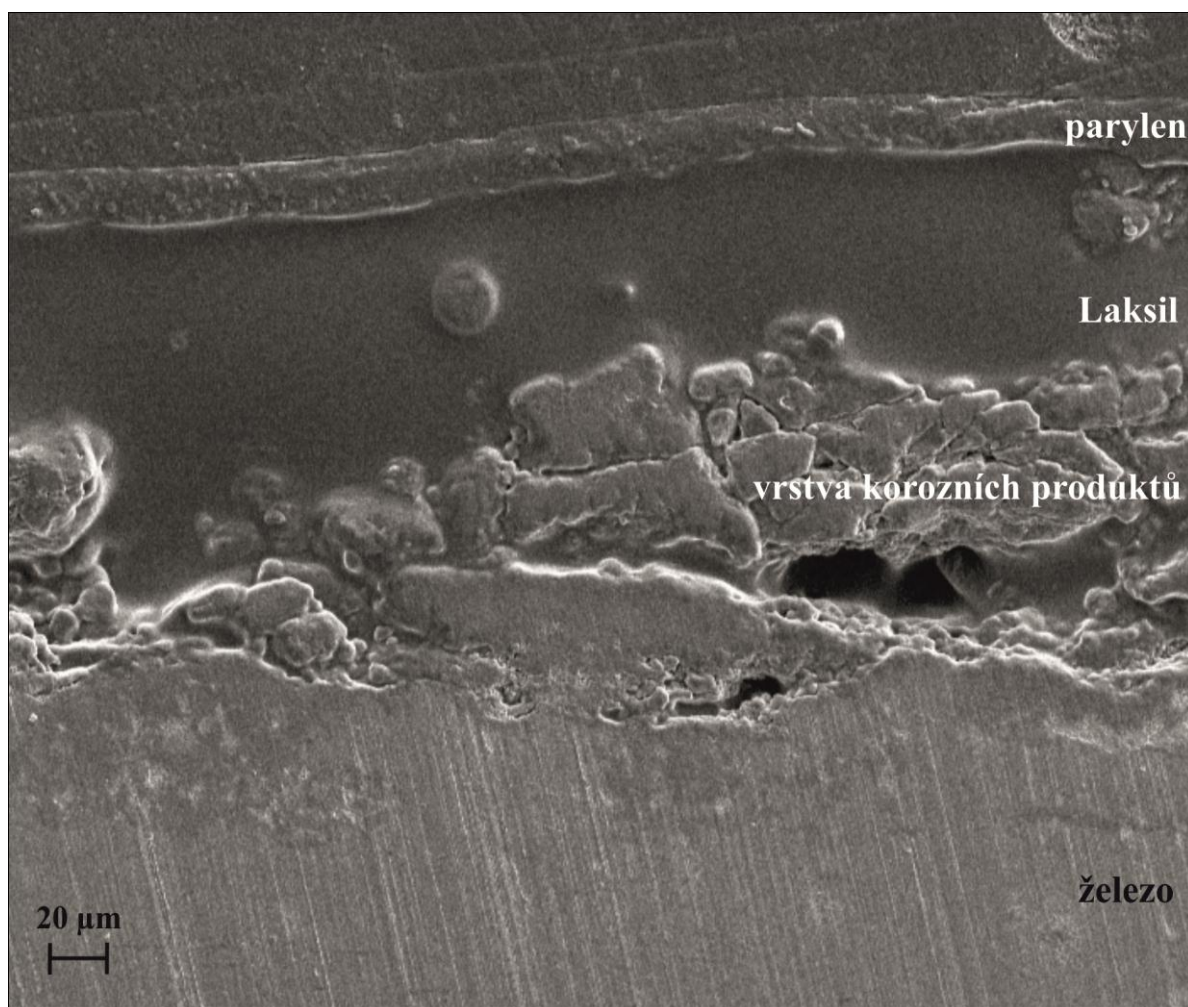


Obr. 43: Snímek povrchu parylenové vrstvy na zkorodovaném artefaktu



Obr. 44: Snímek povrchu lakové vrstvy na zkorodovaném artefaktu

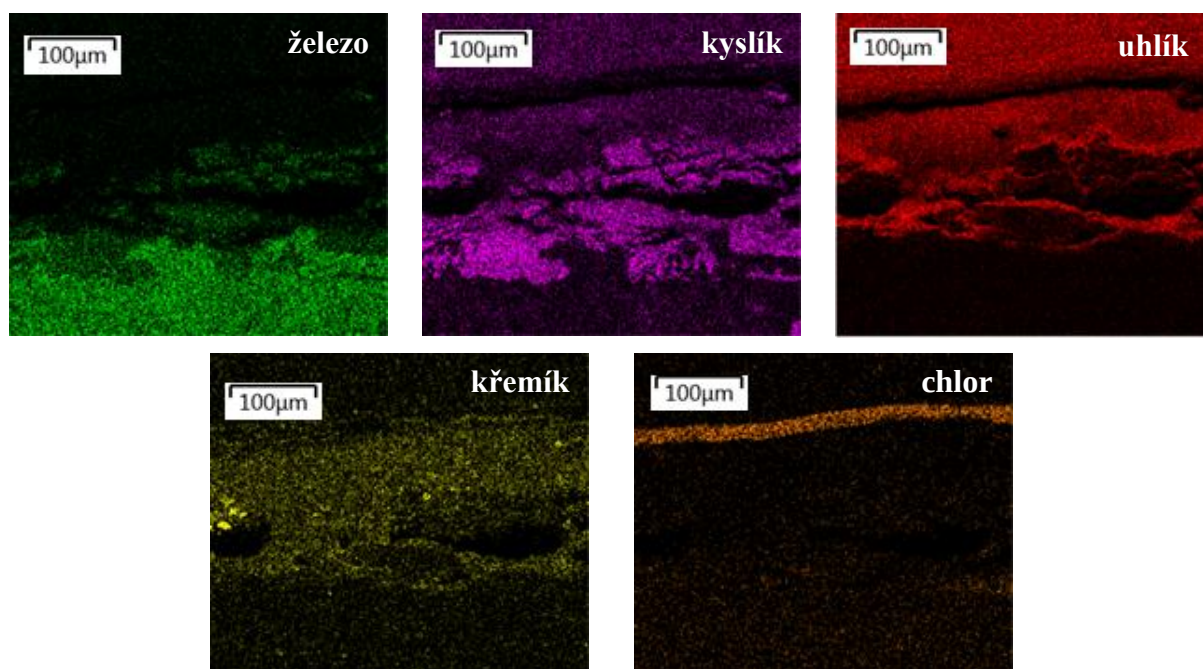
Schopnost dvouvrstvy Laksil/parylen zcela a bez defektů pokrýt i drsný substrát je potvrzena na řezu povlakovaným zkorodovaným artefaktem (Obr. 45), na kterém lze jednoduše rozlišit vlastní kov – železo, na něm vytvořenou vrstvu korozních produktů, dále vrstvu Laksilu a parylenu. Opět vidíme, že vrstva Laksilu vyrovnává členitý povrch předmětu a na ni nadeponovaná vrstva parylenu je hladká, bez defektů a plní bariérovou funkci. Že jsou části řezu popsány správně, dokazuje mapování prvků realizované EDX analýzou na témže řezu zobrazené na Obr. 46 a 47. Obr. 46 ukazuje zastoupení jednotlivých prvků obsažených ve snímaném povrchu samostatně. Ve snímku na Obr. 47 se tato zastoupení překrývají. V příloze 21 si lze prohlédnout jiný příklad řezu dvouvrstvou Laksil/parylen nanesenou na zkorodovaný železný artefakt i s mapováním prvků.



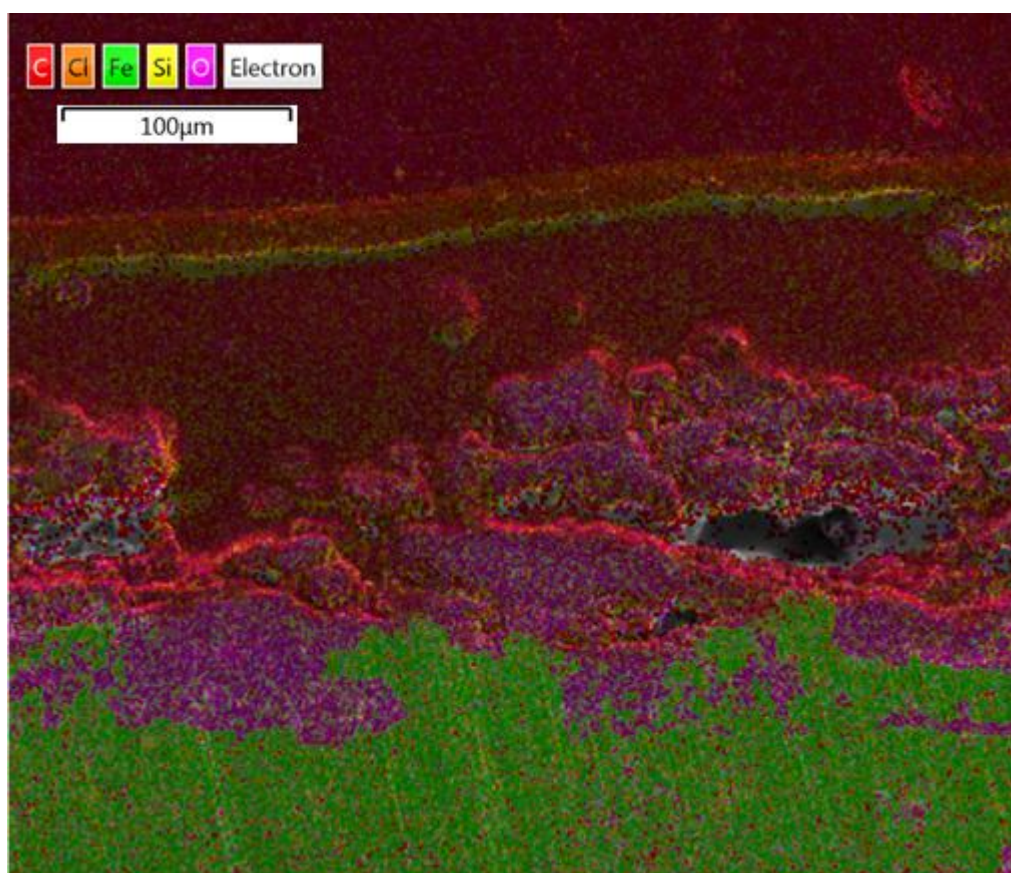
Obr. 45: Řez zkorodovaným artefaktem povlakovaným dvouvrstvou Laksil/parylen

Z prvkového složení řezu 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. Vrstva parylenu C je jednoznačně určena pomocí chloru v ní obsaženém. Vrchní část řezu je tvořena polymerní pryskyřicí zastoupenou kyslíkem a uhlíkem, která není součástí ochranné vrstvy, a zkoumané části artefaktu do ní byly pouze zality kvůli řezání a realizaci měření SEM.



Obr. 46: Prvkové složení řezu povlakovaným artefaktem rozdělené podle jednotlivých prvků

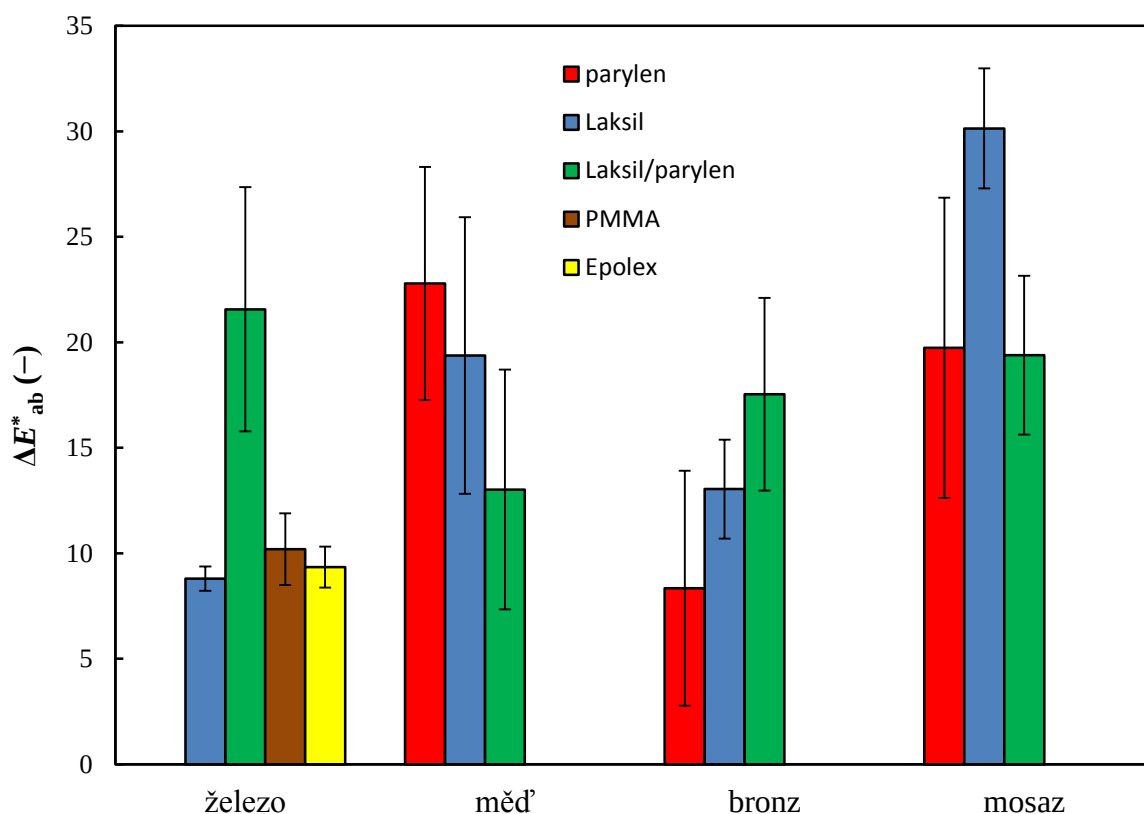


Obr. 47: Prvkové složení řezu povlakovaným artefaktem

4.4 Koloristická měření

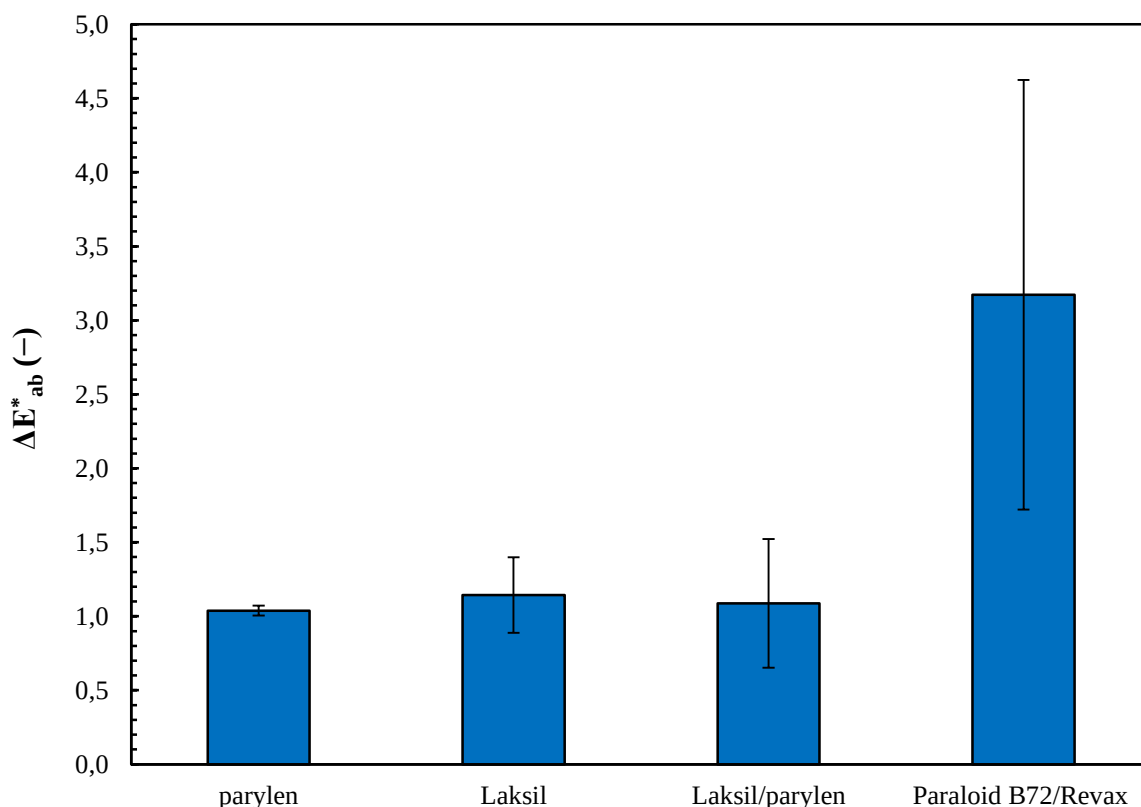
Jeden ze základních požadavků na konzervační povlak archeologických artefaktů je, aby co možná nejméně měnil barevný vzhled chráněného předmětu z výstavních důvodů. Ochranný povlak proto musí vykazovat bezbarvost a velmi dobrou průhlednost. Do jaké míry tento požadavek splňují námi použité vrstvy, jsme zjišťovali pomocí koloristických měření dle normy ISO 11664-4 (viz kap. 2.7.2.1). Výstupem těchto měření byla barevná odchylka ΔE^*_{ab} , která reprezentuje rozdíl mezi dvěma barevnými stimuly – pro nás objekt před nanesením a po nanesení ochranného povlaku.

Nejprve jsme v rámci koloristických měření nanесли testované vrstvy z Laksilu, parylenu a dvouvrstvu Laksil/parylen na všechny modelové kovové vzorky. (Dále nepoužívané vrstvy z PMMA a Epolexu jsme testovali pouze na železe.) Prvním barevným stimulem byl nepovlakovaný kov, který nám sloužil jako reference. Kov s nanesenou vrstvou poskytoval druhý barevný stimul. Od každého druhu vrstvy byly proměřeny čtyři vzorky vždy na šesti různých místech. Průměrné barevné odchylky stanovené tímto měřením jsou vyneseny v grafu na Obr. 48. Dosahovaly velmi vysokých hodnot (odchylka vyšší než 5 je pro naše účely nepřijatelná) a nebyla mezi nimi žádná viditelná souvislost. Takto výrazné barevné odchylky by navíc byly postřehnutelné na první pohled, což neodpovídalo skutečnosti, kdy jsme vizuálně barevnou změnu mezi nepovlakovaným a povlakovaným kovem nezaznamenávali.



Obr. 48: Barevná odchylka způsobená nanesenými vrstvami (modelové kovové vzorky)

Tyto nesprávné výsledky byly způsobeny značnou barevnou nehomogenitou kovových substrátů samotných. Abychom se tohoto efektu vyvarovali, provedli jsme koloristická měření obdobně jako v předchozím případě s tím rozdílem, že vrstvy jsme nanесли na skleněné substráty. Nepovlakované sklo sloužilo jako reference a povlakovaná skla s ním byla srovnávána. Všechna skla byla měřena proti bílému standardu. Výsledky z těchto měření nalezneme v grafu na Obr. 49 a pro názornost i v Tab. 21.



Obr. 49: Barevná odchylka způsobená nanesenými vrstvami (sklo)

Tab. 21: Barevná odchylka způsobená nanesenými vrstvami a její barevné koordináty

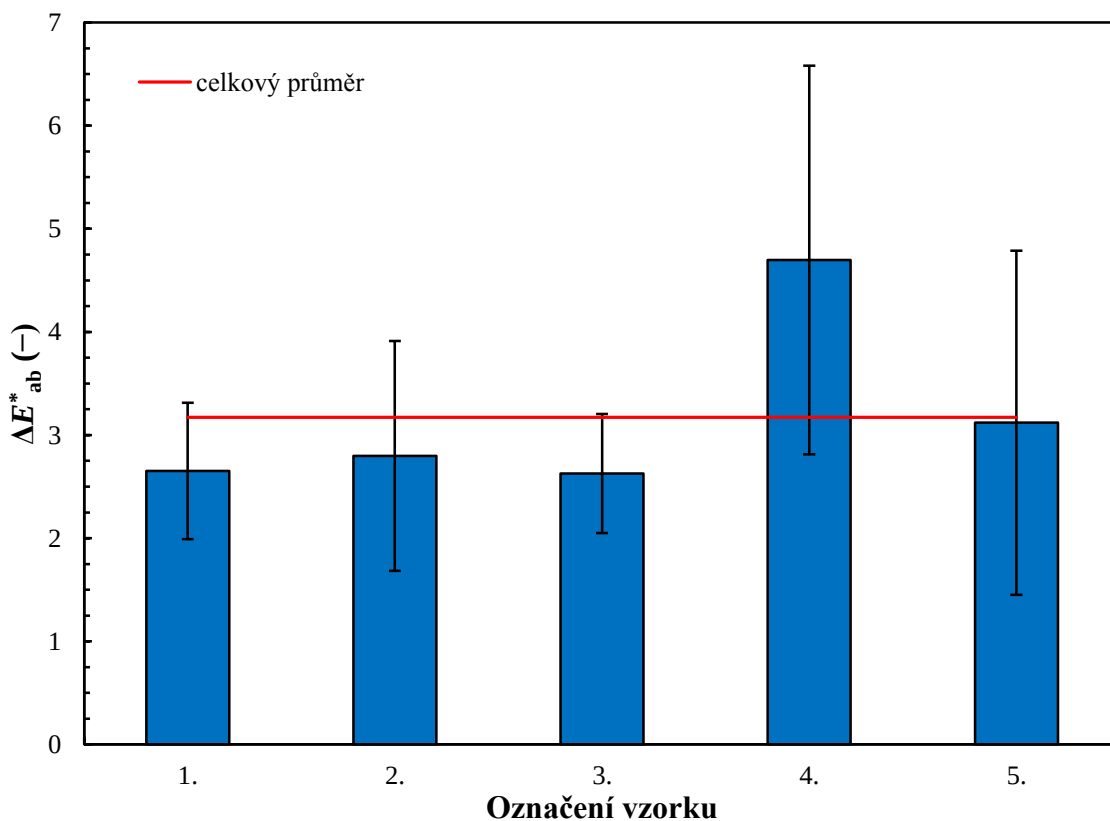
Vrstva	$\Delta E^*_{ab} (-)$	$\Delta L^* (-)$	$\Delta a^* (-)$	$\Delta b^* (-)$
Parylen	1,04 ± 0,03	0,89 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,53 ± 0,08
Laksil	1,14 ± 0,26	1,11 ± 0,27	0,07 ± 0,00	0,26 ± 0,01
Laksil/parylen	1,09 ± 0,43	0,81 ± 0,03	0,09 ± 0,00	0,56 ± 0,03
Paraloid B72/Revax	3,17 ± 1,45	-2,84 ± 1,38	-0,04 ± 0,05	1,32 ± 0,68

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“. Na základě barevných koordinát (Tab. 21) lze ještě o testovaných vrstvách říci, že objekt se přes ně jeví mírně světlejší

a žlutější a nepatrně červenější. Velmi dobrá transparentnost nadeponovaných vrstev byla posléze potvrzena i pomocí UV-Vis spektrometrie (viz kap. 4.6.1).

Oproti tomu barevná odchylka způsobená konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax je ve srovnání s Laksilem, parylenem a dvouvrstvou Laksil/parylen více než dvojnásobná. Její průměrná hodnota byla vyšší než 3 a chyba tohoto stanovení navíc dosahovala téměř poloviny této hodnoty. Takovou barevnou odchylku definujeme jako „střední“ až „velkou“. Hodnoty barevných koordinát naznačují, že chráněný předmět se přes konzervátorský povlak jeví výrazně tmavší a žlutější. Z těchto zjištění by se dalo usuzovat, že tento běžně používaný konzervátorský povlak není příliš vhodný, pokud chceme u chráněného předmětu zachovat barevnou věrohodnost.

Z vysoké hodnoty chyby stanovení barevné odchylky lze vyvodit, že povlak Paraloid B72/Revax je barevně nehomogenní, což dokládá i graf na Obr. 50. Vidíme, že barevná odchylka se významně lišila jednak v rámci jednoho vzorku, jednak mezi jednotlivými vzorky povlakovanými stejným způsobem. Značně se lišící barevná odchylka v rámci jednotlivých vzorků dozajista úzce souvisí s nehomogenní tloušťkou konzervátorského povlaku i s pouze lokálním výskytem mikrokrystallického vosku Revaxu v rámci tohoto povlaku. Pro vzorek 4 nalezneme v příloze 22 i UV-Vis spektra povlaku Paraloid B72/Revax změřená kolorimetrem na různých místech vzorku.



Obr. 50: Barevná odchylka způsobená konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax

4.5 Odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen

Konzervátorský zákrok by měl být reverzibilní, proto musí být ochranný povlak z archeologických předmětů odstranitelný. Jsou tím umožněny následné pozdější testy a zkoušky chráněného artefaktu, popř. i jiný, vhodnější konzervátorský zásah. Bariérová dvouvrstva Laksil/parylen požadavek na odstranitelnost splňuje díky mezivrstvě z laku Laksil, která je rozpustná v xylenu. Aby se k ní rozpouštědlo dostalo, je třeba nejprve mechanicky narušit svrchní vrstvu parylenu tak, aby nedošlo k poškození chráněného objektu. Odstranění dvouvrstvy je zdokumentováno v přílohách: příloha 2 – odstranění z modelového vzorku; příloha 23 – odstranění z reálného artefaktu. Do jaké míry bylo odstranění povlaku úspěšné, jsme vyhodnocovali pomocí EDX a TGA.

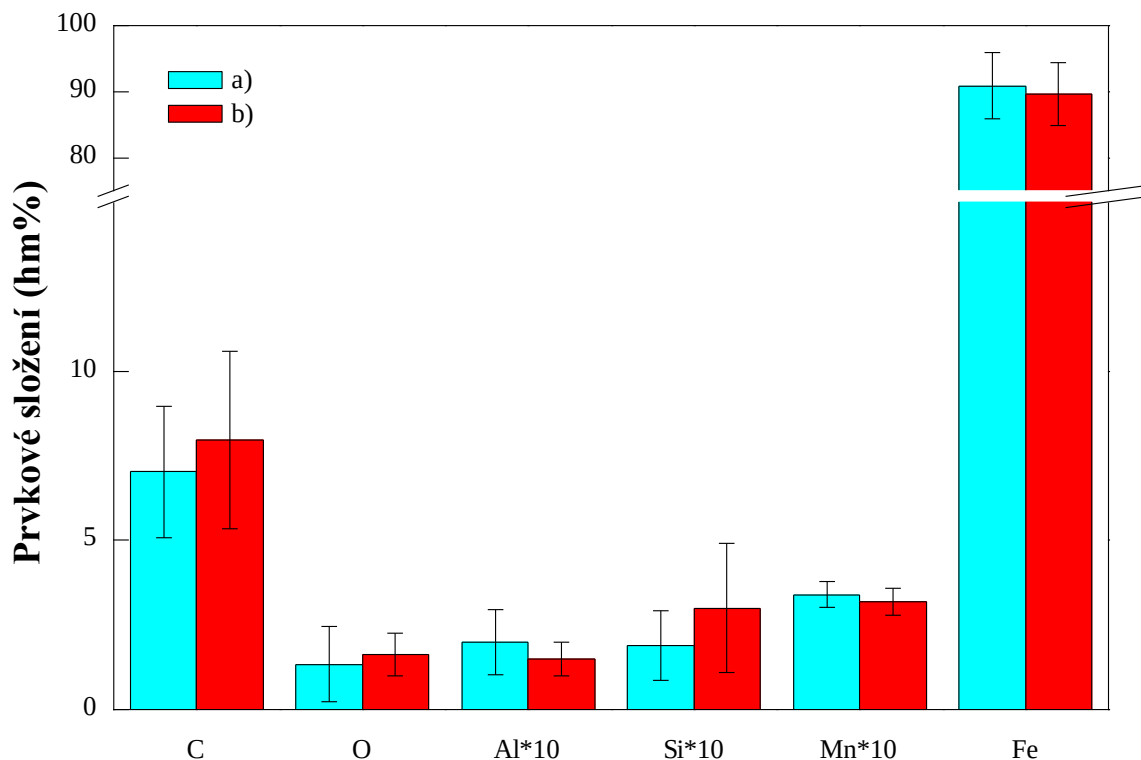
4.5.1 Energodisperzní rentgenová spektrometrie

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. Posléze bylo provedeno srovnání mezi zjištěnými složeními, jak je uvedeno v grafu na Obr. 51. Přesné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 22. 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 TGA s využitím reálného železného artefaktu.

Tab. 22: Prvkové složení povrchu železného modelového vzorku

	Prvkové složení (hm%)	
	Před depozicí	Po depozici a odstranění
C	7,0 ± 1,9	8,0 ± 2,6
O	1,3 ± 1,1	1,6 ± 0,6
Al	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,1
Si	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2
Mn	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0
Fe	90,9 ± 5,0	89,7 ± 4,8



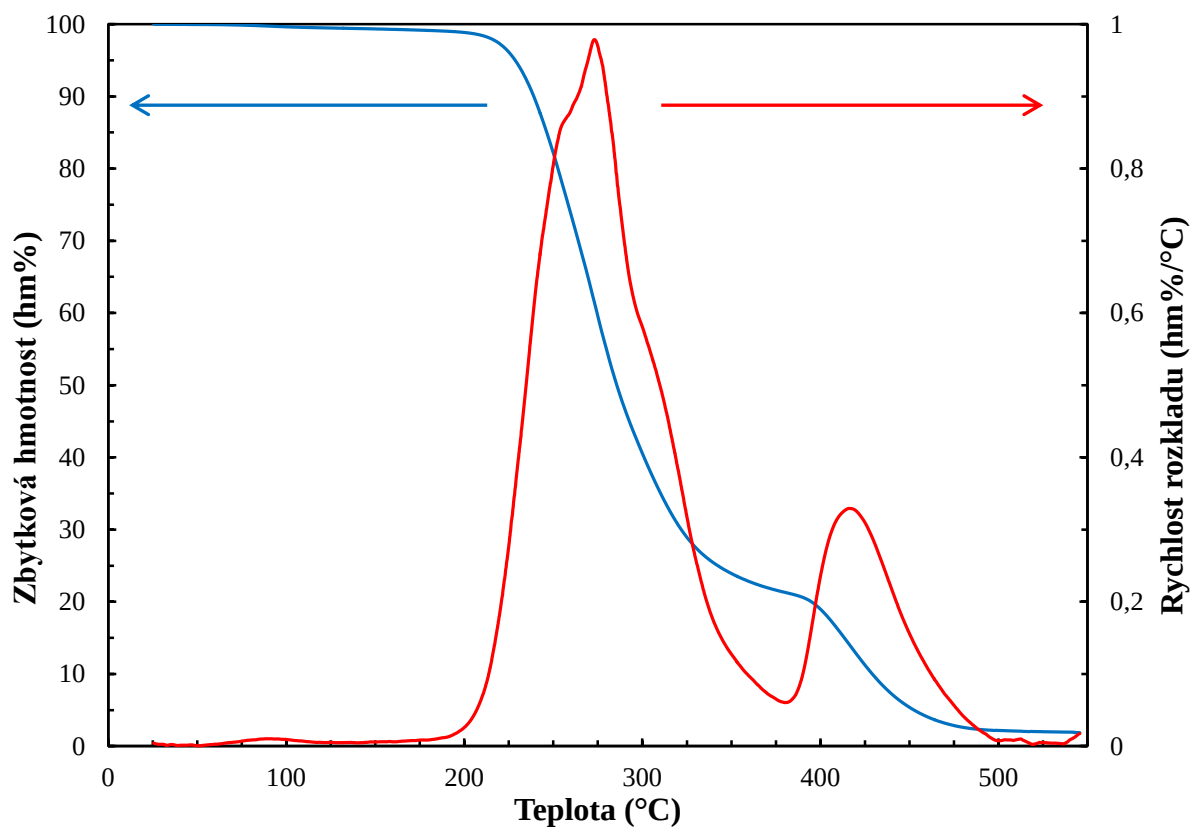
Obr. 51: Prvkové složení povrchu železného modelového vzorku a) před nanášením dvouvrstvy; b) po nanášení dvouvrstvy a jejím odstranění

4.5.2 Termogravimetrická analýza

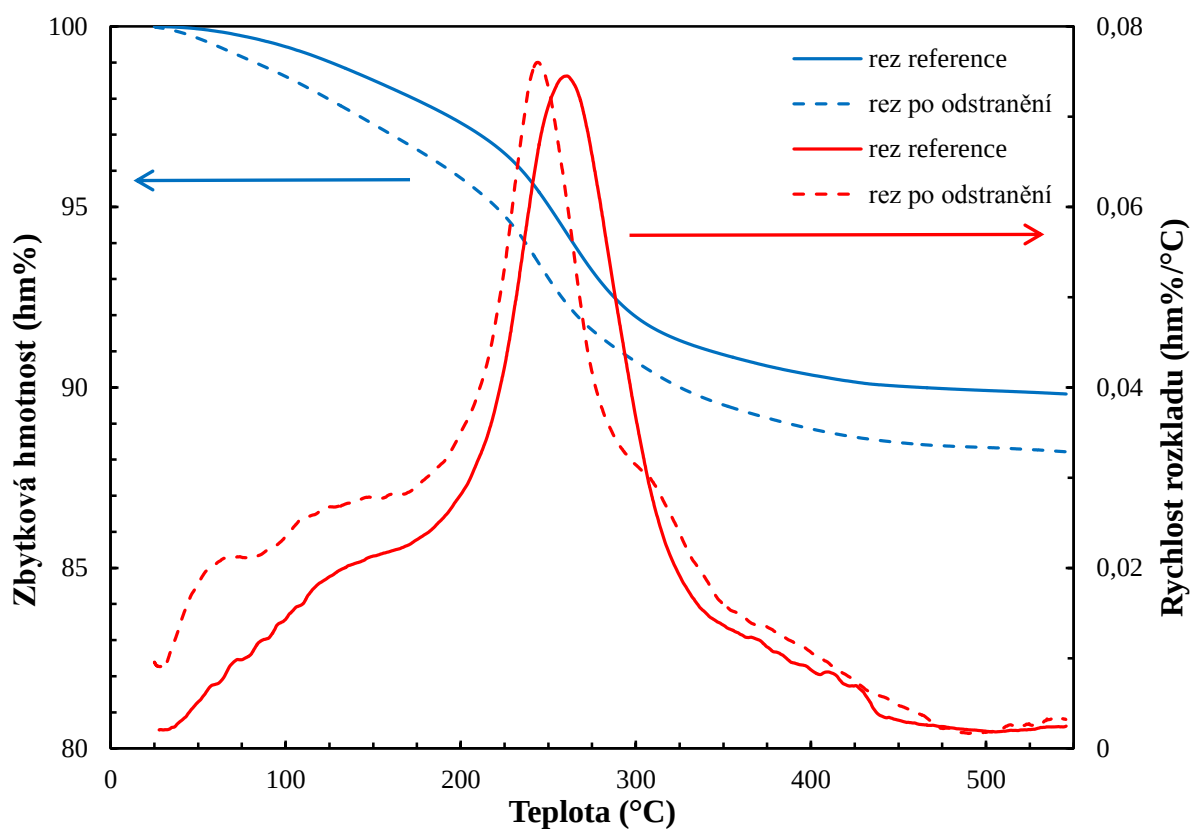
Jak již bylo zdůvodněno v předchozí kapitole (4.5.1), termogravimetrickou analýzu (TGA) jsme využili pro potvrzení úspěšného odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen z chráněného předmětu. Pro tuto analýzu jsme zvolili jako substrát pro depozici dvouvrstvy reálný zkorodovaný artefakt, abychom prokázali bezezbytkového 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 nanášení dvouvrstvy na artefakt a jejím odstranění. Rez jsme pro vyšší přesnost seškrábali z několika různých míst předmětu. Dále jsme ze skleněného substrátu seškrábali kousky vytvrzeného laku Laksilu. Rez jsme před vlastní analýzou ponechali 24 hodin v sušárně při 100 °C, abychom ji zbavili vzdušné vlhkosti. Kousky laku Laksil jsme sušili po stejnou dobu při 60 °C, abychom měli jistotu, že bylo odpařeno všechno rozpouštědlo, jehož rezidua by mohla zkreslit výsledky. Následně byly všechny připravené vzorky podrobeny TGA.

Termogravimetrická křivka vytvrzeného laku Laksil je vynesena v grafu na Obr. 52 a termogravimetrické křivky rzi ze železného artefaktu před nanášením dvouvrstvy a rzi po depozici dvouvrstvy a jejím odstranění jsou zobrazeny v grafu na Obr. 53. V grafech je vynesena jak procentuální závislost úbytku hmotnosti vzorku na teplotě, tak závislost první derivace hmotnosti vzorku na teplotě kvůli lepšímu rozlišení.



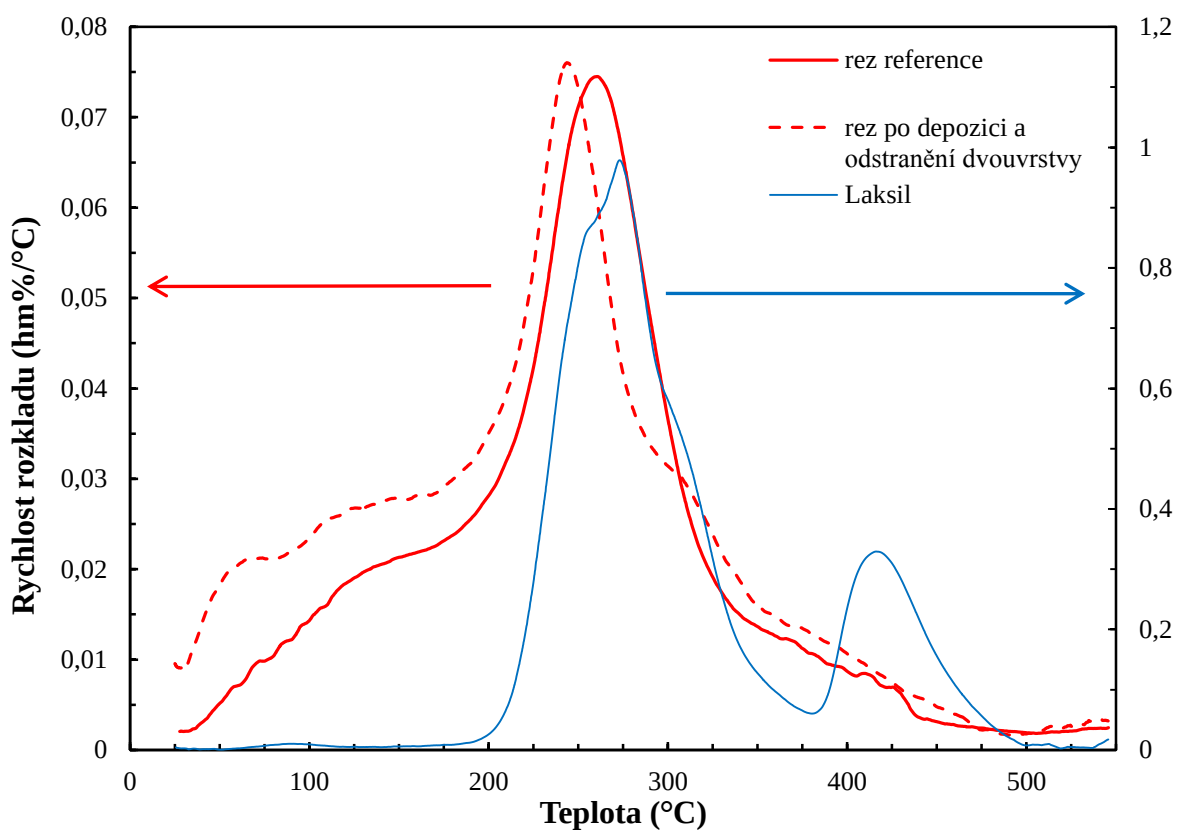
Obr. 52: Termogravimetrická křivka laku Laksil



Obr. 53: Srovnání termogravimetrických křivek rzi před depozicí a rzi po depozici a odstranění dvouvrstvy

Z grafu na Obr. 52 vidíme, 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 (Obr. 53) 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 (viz výše). Žádný takovýto rozdíl však nelze zaznamenat, což je dobře vidět i v grafu na Obr. 54, ve kterém jsou pro přesnější srovnání zobrazeny termogravimetrické křivky všech měřených materiálů. Odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen můžeme tudíž považovat za téměř stoprocentně úspěšné i z členitého a porézního povrchu zkorodovaného předmětu.



Obr. 54: Srovnání termogravimetrických křivek

4.6 UV stabilita

V neposlední řadě nás zajímalo i to, jaký vliv má na vrstvy z Laksilu a parylenu a tím i na dvouvrstvu Laksil/parylen interakce s UV zářením. Zda-li je ve vrstvách tato část elektromagnetického spektra absorbována či vrstvou beze změn projde. 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.

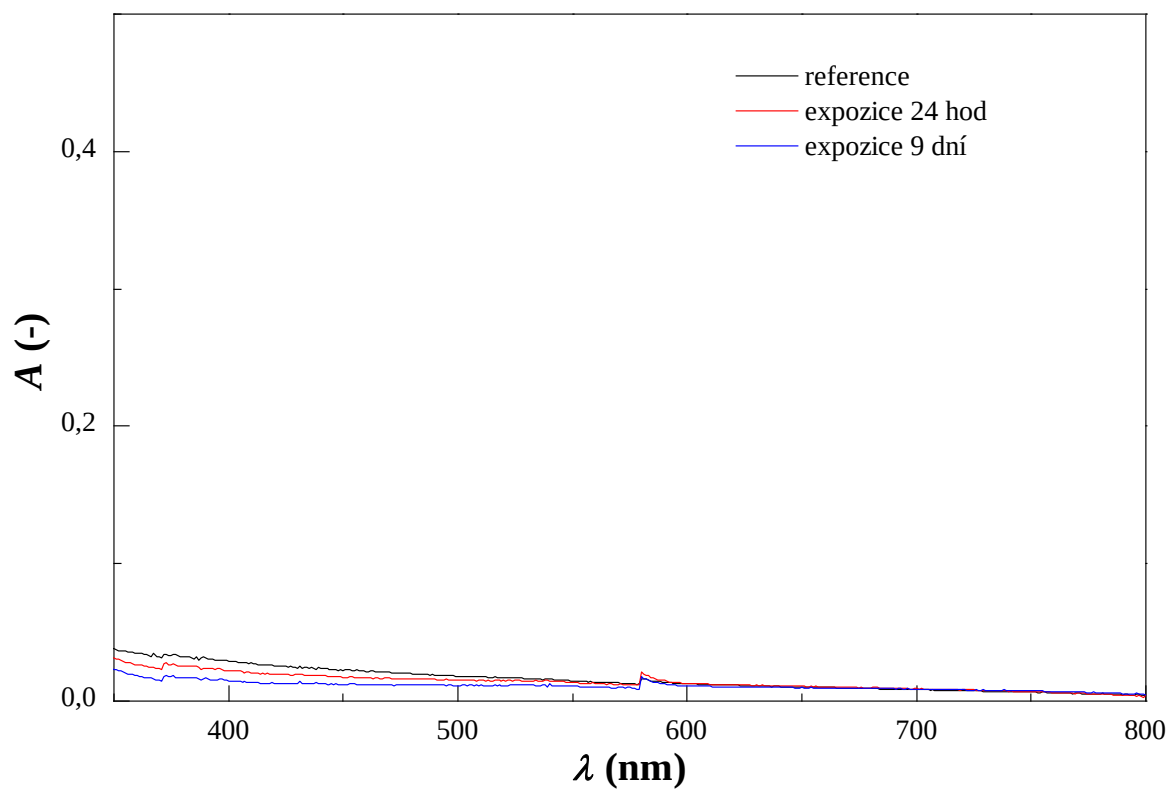
Je známo, že parylen neabsorbuje viditelné světlo, ale dochází u něj k absorpci UV záření. Energie záření o vlnové délce 250 nm je již dostatečně vysoká, aby mohla po absorpci způsobit rozbití vazeb C–C a C–H, zvláště pak těch v blízkosti aromatických nebo nenasycených struktur jako je právě aromatický kruh v parylenu. Rozbití těchto vazeb je doprovázeno vznikem volných radikálů, které mohou reagovat s přítomnými plyny, což může vést ke štěpení polymerního řetězce a jeho síťování řetězovými reakcemi.¹⁰⁵ V přítomnosti kyslíku dochází k přímé fotolýze volných radikálů, což může vyvolat oxidaci methylenových skupin parylenu skrz abstrakci vodíku. V důsledku oxidace methylenových skupin situovaných na obou stranách aromatického kruhu dochází ke štěpení řetězců. Současně je oxidován a štěpen i aromatický kruh.¹⁰⁶

Povlaky z laku Laksil jsou podle deklarace výrobce vůči UV záření odolné, v dostupných zdrojích však nebyly k tomuto tématu nalezeny bližší informace. Proto jsme se zabývali hodnocením UV stability jak vrstev z parylenu, tak vrstev z Laksilu i dvouvrstvy Laksil/parylen pomocí UV-Vis a FTIR spektrometrie. Pomocí koloristických měření bylo posléze stanoveno, jak se změni barevná odchylka způsobená těmito vrstvami po jejich expozici UV zářením.

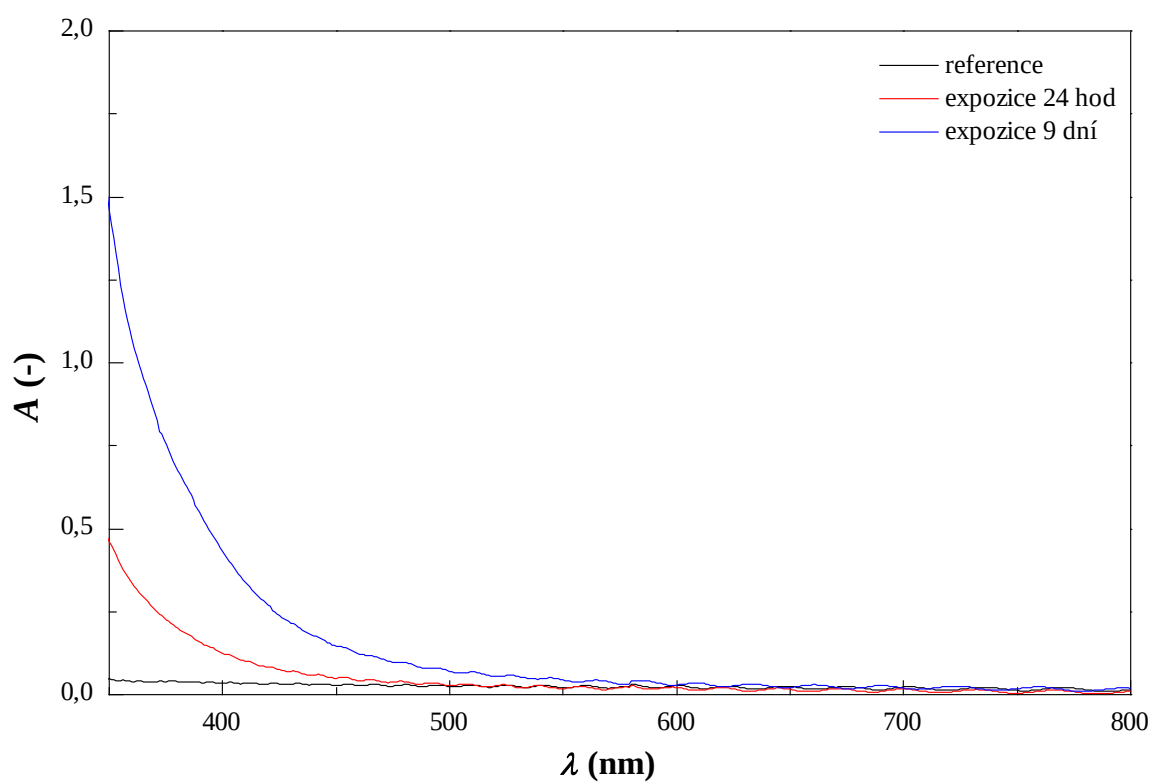
4.6.1 Ultrafialovo-viditelná spektrometrie

Ultrafialovo-viditelná spektrometrie (UV-Vis) byla provedena na vrstvách Laksil, parylen a dvouvrstvě Laksil/parylen nanesených na skleněných substrátech před UV ozařováním a následně několikrát během UV expozice. Na Obr. 55 a 56 jsou znázorněna UV-Vis spektra vrstev Laksil a parylen snímaná mezi 350 až 800 nm. UV-Vis spektra dvouvrstvy Laksil/parylen zde nejsou rozebírána, protože byla takřka totožná s UV-Vis spektry parylenu samotného, můžeme je však nalézt v příloze 24. 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 (Obr. 55) jsme nezaznamenali žádné výrazné změny ani po devíti dnech UV expozice ($0,68 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ při 340 nm). Můžeme si všimnout velmi mírné absorpce v blízké UVA oblasti (350–400 nm). Pík, který se nachází na 580 nm, je důsledkem výměny filtrů v použitém UV-Vis spektrometru a nijak necharakterizuje zkoumaný materiál. Oproti tomu u parylenu (Obr. 56) vlivem změn způsobených UV zářením 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 (viz příloha 25).



Obr. 55: UV-Vis spektra vrstvy Laksilu



Obr. 56: UV-Vis spektra vrstvy parylenu

Obdobné změny byly patrné i v případě UV-Vis spektra dvouvrstvy Laksil/parylen, protože vzhledem k rezistenci Laksilu vůči UV záření byla změřená absorpce způsobena právě změnami parylenové vrstvy. Abychom zjistili, jaké strukturní změny zapříčinily toto chování, využili jsme FTIR spektrometrii.

4.6.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

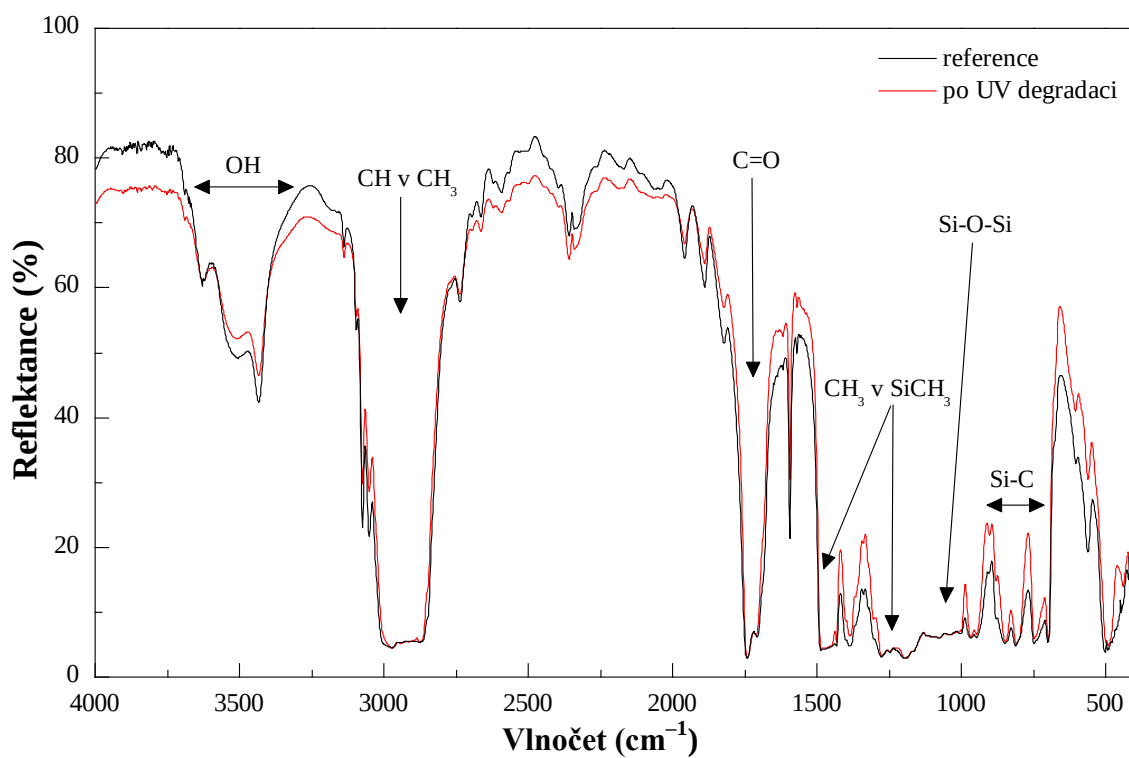
Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) byla provedena na vrstvách Laksilu a parylenu nanesených na modelových mosazných vzorcích metodou zeslabeného úplného odrazu (Attenuated Total Reflectance – ATR). FTIR spektra byla snímána v rozsahu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ před a po UV expozici.

FTIR spektrum Laksilu (Obr. 57) bylo měřeno před UV ozařováním a poté po 9 dnech UV expozice. Srovnáme-li referenční a degradační křivku Laksilu, nenalezneme žádné nově vzniklé píky a ani intenzita stávajících se neliší, spektra jsou téměř totožná. Tato skutečnost jasně potvrdila to, co jsme již vyvodili z UV-Vis spekter Laksilu. Laksil je proti UV záření odolný a jeho vlivem u něj nedochází k žádným markantním strukturním změnám.

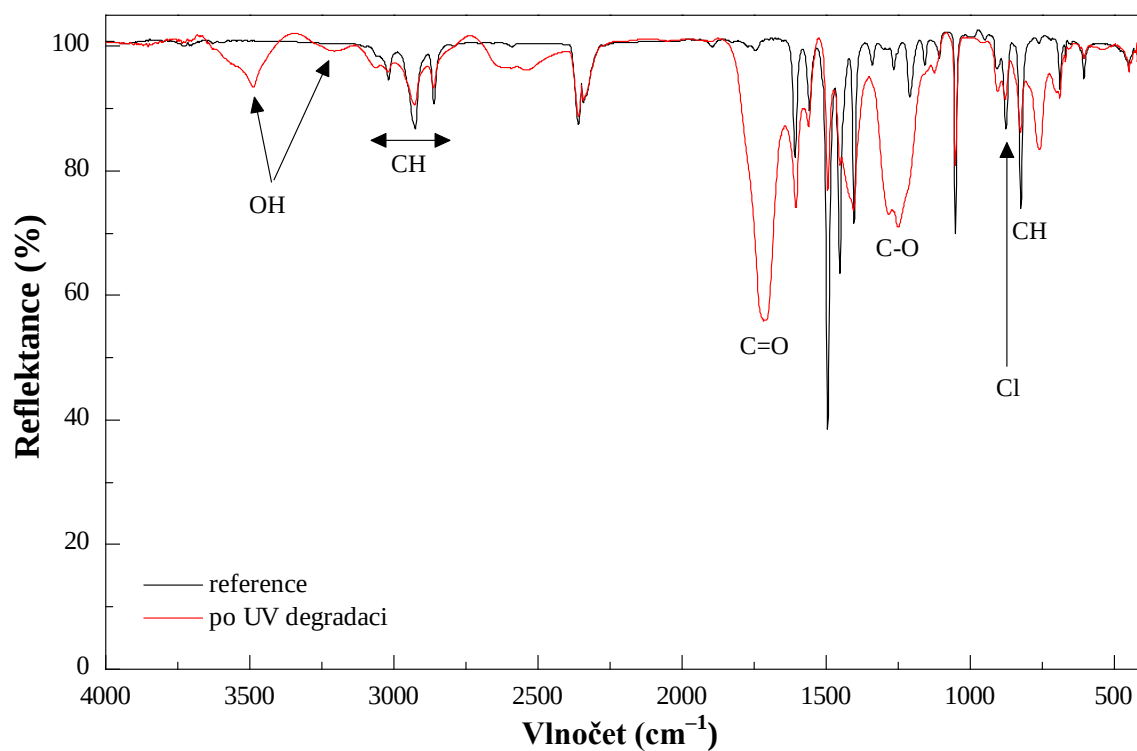
Ve spektru Laksilu můžeme identifikovat pásy příslušející následujícím vibracím: valenční vibrace OH v rozsahu $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$; valenční vibrace C-H ve skupině CH_3 v rozmezí $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$; valenční vibrace esteru C=O na vlnočtu $1800\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$; asymetrická deformační vibrace CH_3 ve skupině Si- CH_3 v rozpětí $1490\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$; symetrická deformační vibrace CH_3 ve skupině Si- 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 CH_3 v rozmezí $890\text{--}690\text{ cm}^{-1}$.¹⁰⁷

FTIR spektrum parylenu (Obr. 58) bylo taktéž měřeno před expozicí UV zářením a následně již po 4 dnech ozařování kvůli výraznému žlutému zbarvení parylenové vrstvy. Referenční křivka na Obr. 58 reprezentuje typické FTIR spektrum parylenu C. Pásy vyskytující se mezi $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ patří valenční vibraci C-H v benzenovém jádru (3020 cm^{-1}) a methylenových skupinách (2925 a 2860 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 cm^{-1} náležící disubstituovanému fenylovému kruhu; pás na 875 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 vlnočtu 1705 cm^{-1} , kde se objevil pás valenční vibrace C=O. Také vzrostla intenzita píků lokalizovaných v oblasti od 1300 do 1100 cm^{-1} náležících valenční vibraci C-O a deformační vibraci C-O-H. Pásy, které se objevily kolem 3485 a 3220 cm^{-1} , souvisejí s vibrací OH skupiny v alkoholech a karboxylových kyselinách. Kromě toho byly pozorovány dva pásy na 1610 a 1560 cm^{-1} svědčící o modifikacích v substitucích benzenového jádra, během kterých ztrácí aromatické kruhy svou symetrii. Podobně pás na 760 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.^{105,106,108,109,110} Naše interpretace změn ve FTIR spektru parylenu dobře koresponduje s jeho oxidační fotodegradací popsanou v literatuře.



Obr. 57: FTIR spektra vrstvy Laksilu po 9 dnech UV expozice



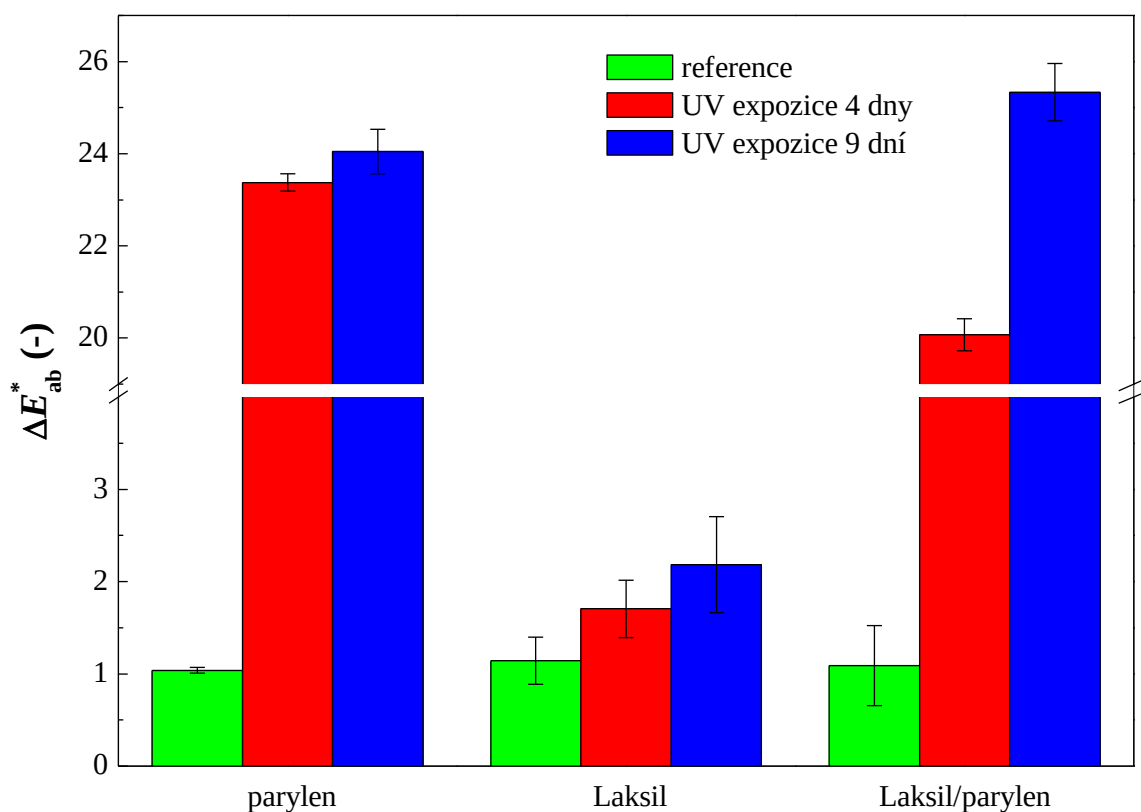
Obr. 58: FTIR spektra vrstvy parylenu po 4 dnech UV expozice

4.6.3 Koloristická měření vrstev po UV ozáření

Pro úplnost charakterizace byla u vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen po UV expozici stanovena jimi způsobená barevná odchylka. Stejně jako v případech ostatních koloristických měření byly zjišťovány $L^*a^*b^*$ koordináty bílého standardu přes skleněné substráty povlakované vrstvami po UV expozici trvající čtyři a devět dnů, které byly srovnány s koordinátami bílého standardu měřeného přes nepovlakovaný skleněný substrát. Barevná odchylka ΔE^*_{ab} pak byla spočítána podle vztahu (28) (str. 48). Spočítané barevné odchylky a naměřené barevné koordináty pro vrstvy vystavené devět dní UV záření jsou uvedeny v Tab. 23, hodnoty neexponovaných vrstev nalezneme v Tab. 21 (str. 94). V grafu na Obr. 59 je znázorněn vývoj barevné odchylky pro jednotlivé vrstvy v průběhu UV expozice. Obdobné grafy pro barevné koordináty $L^*a^*b^*$ nalezneme v příloze 26.

Tab. 23: Barevné odchylky a barevné koordináty způsobené nanesenými vrstvami po 9 dnech UV expozice

Vrstva	ΔE^*_{ab} (-)	ΔL^* (-)	Δa^* (-)	Δb^* (-)
Parylen	$24,05 \pm 0,49$	$-6,53 \pm 0,33$	$-1,45 \pm 0,09$	$23,10 \pm 0,45$
Laksil	$2,18 \pm 0,52$	$-2,13 \pm 0,51$	$-0,29 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,21$
Laksil/parylen	$25,33 \pm 0,62$	$-7,84 \pm 0,74$	$-1,53 \pm 0,14$	$24,03 \pm 0,48$



Obr. 59: Změna barevné odchylky způsobené nanesenými vrstvami po jejich UV expozici

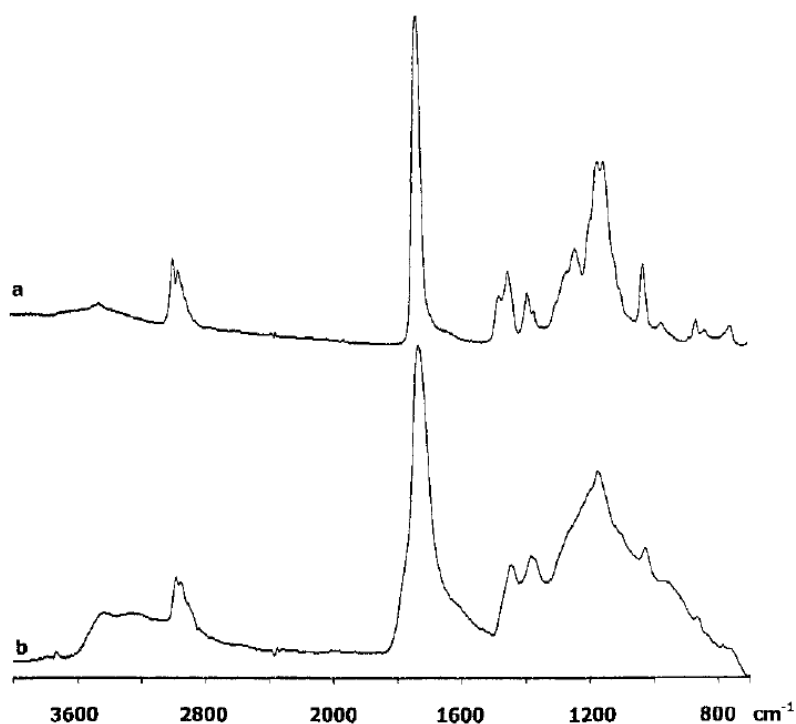
U Laksilu, u kterého jsme nezaznamenali žádné výraznější změny ani pomocí UV-Vis, ani pomocí FTIR spektrometrie, došlo k mírnému zvýšení barevné odchylky o jednu jednotku a hodnota má rostoucí charakter. Oproti tomu v případě parylenu a dvouvrstvy Laksil/parylen barevná odchylka prudce vzrostla až na 24–25. Za tento nárůst je odpovědná vysoká hodnota

Δb^* , u ostatních barevných koordinát k význačným změnám nedošlo. Takovýto výsledek jsme vzhledem k viditelnému žlutému zbarvení těchto vrstev po UV expozici očekávali (viz příloha 25). Právě vysoká kladná hodnota koordináty Δb^* žlutému zbarvení odpovídá. Na začátku této kapitoly bylo vysvětleno, že jsou za toto zežloutnutí zodpovědné fotooxidační degradační procesy v rámci parylenu.

Kromě výrazné změny koordináty Δb^* u vrstev obsahujících parylen za zmínku stojí i snížení koordináty ΔL^* do záporných hodnot, což značí, že se předmět přes vrstvy po UV ozáření jeví tmavší.

4.6.4 UV stabilita Paraloidu B72

Aby bylo možné srovnat UV stabilitu námi navrhované dvouvrstvy Laksil/parylen s konvenčně používaným konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax, bylo by vhodné se blíže zabývat i vlivem UV záření na Paraloid B72, který je jeho hlavní ochrannou složkou. Tato problematika již byla poměrně hojně studována v literatuře, protože Paraloid B72 je používán nejen k ochraně archeologických předmětů a maleb v exteriéru, ale i k nátěru různých venkovních kamenných nebo dřevěných historických objektů, kde je jeho vystavení UV záření mnohem vyšší.



Obr. 60: FTIR spektrum Paraloidu B72 (a) a Paraloidu B72 po 75 hodinách UV expozice (b)¹¹¹

Je dobře známo, že vlivem UV záření dochází u akrylových pryskyřic a jiných podobných sloučenin časem ke zhoršení jejich vlastností. Expozice UV zářením způsobuje degradaci polymerní struktury, která je často doprovázena i vážným poškozením chráněného povrchu. Bylo zjištěno, že vrstva Paraloidu B72 vystavená simulovaným venkovním podmínkám žloutne velmi rychle, barevná koordináta b^* u ní dosahuje hodnoty 15 po 120 hodinách působení UV záření o intenzitě $35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (vlhkost – 50 %, teplota – 25 °C) a navíc praská. Zežloutnutí je pravděpodobně způsobené vznikem systému konjugovaných dvojných vazeb.

Ve FTIR spektru Paraloidu B72 (Obr. 60) jsou po vystavení UV záření patrné změny v oblasti valenčních vibrací alifatické C-H skupiny mezi 3000 a 2800 cm^{-1} , dále na vlnočtu 1750–1680 cm^{-1} náležícím valenčním vibracím C=O a v rozsahu 1330–900 cm^{-1} , kde se vyskytují valenční vibrace C-O-C. Degradace Paraloidu B72 dává vzniknout dalším karboxylovým hydroxylovým skupinám, dvojným vazbám a peroxidům. Na začátku fotodegradace hraje hlavní roli síťování polymerních řetězců, posléze však dochází ke štěpení řetězců vedoucí až k úplné fragmentaci polymerní struktury.^{111,112,113}

5 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 kovových artefaktů využil nové poznatky získané v posledních letech ve výzkumu a vývoji tenkých bariérových vrstev a umožnil nám tak připravit vrstevnatý systém vhodně v sobě kombinující téměř všechny vlastnosti vyžadované po ideálním konzervačním povlaku. Mezi tyto specifické požadavky patřily zejména: 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 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. Výběru vhodné mezivrstvy je věnována první kapitola ve výsledkové části této práce. Naším požadavkům nejlépe vyhovovala vrstva připravená ze silikon-akrylátového laku Laksil, 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.

Nejdůležitější a časově nejnáročnější 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 na kovových substrátech se chovaly dosti podobně. Známky bodové koroze na nich sice byly patrné již po několika dnech korozního testování, v obou případech však došlo k významnému snížení rychlosti rozvoje následné koroze. Oproti tomu 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 nanášeny na vhodné médium – polypropylenovou (PP) fólii o tloušťce 40 μm . 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 μm 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. Drsnost povrchu modelového železného vzorku byla sama o sobě dosti vysoká ($P_z \approx 1,7 \mu\text{m}$ 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 díky své vysoké tloušťce a jeho parametry drsnosti byly potom velmi nízké. Pokud jsme nadeponovali parylenovou vrstvu na železný povrch vyrovnaný laksiílovou 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 dvouvrstvou Laksil/parylen jsme se přesvědčili, že nanesení Laksilu nejen efektivně vyrovnalo i tento velmi členitý povrch, ale Laksil byl navíc schopen vyplnit porézní strukturu vrstvy korozních produktů, čímž ji zafixoval.

Na základě koloristických měření byla stanovena barevná odchylka ΔE^*_{ab} způsobená vrstvami Laksil, parylen a dvouvrstvou Laksil/parylen. Ve všech případech byla velmi nízká, a to mírně vyšší než 1. 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“.

Konzervátorský zákrok by měl být reverzibilní, proto musí být ochranný povlak z archeologických předmětů odstranitelný. 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 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 příliš signifikantní. 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. To se však nestalo, proto můžeme odstranění dvouvrstvy považovat za téměř stoprocentně úspěšné i z členitého a porézního povrchu zkorodovaného předmětu.

V neposlední řadě byla studována UV stabilita vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen. U parylenu docházelo vlivem UV záření k degradační fotooxidaci, při které byly oxidovány methylenové skupiny abstrakcí vodíku, což vyústilo až ve štěpení polymerního řetězce i aromatického kruhu. Tato degradace se projevovala viditelným žloutnutím vrstev. Oproti tomu Laksil prokázal vůči UV záření velmi dobrou odolnost, pomocí ultrafialovo-viditelná spektrometrie (UV-Vis) u něj nebylo prokázáno snížení

transparentnosti ve viditelné části spektra a infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) nepotvrdila žádné prokazatelné 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. Rotačním nanášením s frekvencí $800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ pak byly připraveny nanokompozitní vrstvy. U nich byla posléze stanovována jejich tloušťka a drsnost a měřena OTR. Vrstvy s obsahem částic GM39923 UF0,4 do 5 obj% dosahovaly stejné tloušťky $\approx 15,6 \mu\text{m}$ a byly homogenní s hladkým profilem. Tloušťka vrstev obsahujících CAB-O-SIL EH-5 od 3 do 11 obj% postupně rostla z $18 \mu\text{m}$ až na $56 \mu\text{m}$, což bylo způsobeno zvyšující se viskozitou roztoků, z nichž byly nanášeny při stále stejné frekvenci. Vrstvy s vyšším obsahem částic CAB-O-SIL EH-5 se proto také stávaly drsnějšími a nerovnými. Připravené nanokompozitní vrstvy snížily OTR PP fólie obdobně jako samotný Laksil, nedošlo tudíž k očekávanému zlepšení bariérových vlastností. Proto jsme tento směr výzkumu dále nerozvíjeli a ani jsme se nezabývali mechanickými vlastnostmi již připravených kompozitních vrstev.

Aby byl výzkum ucelený, bylo nutné porovnat relevantní vlastnosti navrhované dvouvrstvy Laksil/parylen s konvenčním konzervátorským povlakem skládajícím se z akrylátového laku Paraloid B72 a mikrokrytalického vosku Revax. Konzervátorský povlak byl připraven ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně dle zde běžně používaného postupu. 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 z důvodu vyšší drsnosti a nehomogenity, ale pohybovala se mezi $19\text{--}50 \mu\text{m}$. Problémem také bylo, že mikrokrytalický vosk Revax nepokrýval celý povrch substrátu homogenně co do jeho tloušťky, ale vyskytoval se pouze lokálně. 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. Lak Laksil je nanášen ponorem a k dosažení potřebné tloušťky postačuje jedno namočení. Takto lze realizovat alespoň první ochrannou vrstvu po základním ošetření předmětu velmi snadno a rychle na rozdíl od nanášení Paraloidu B72. Parylen lze přes nespornou náročnost na specializovanou aparaturu dle dispozic depoziční komory aplikovat na velké množství předmětů současně, což také značně urychluje konzervační proces. Z výše uvedeného 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 a depozice parylenu lze v dnešní době realizovat velmi snadno externě, pokud nechceme pořizovat specializované depoziční zařízení.

Během práce jsme narazili na několik témat, která 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 těmto požadavkům vyhoví a zároveň zachová dosažené žádoucí vlastnosti. Zlepšení vlastností navrhovaného konzervačního povlaku by také mohlo být dosaženo aplikací třetí svrchní vrstvy, např. z SiO_x nebo opět z Laksilu, která by zpomalila UV degradaci parylenu a tím zajistila dlouhodobě stabilní barevné vlastnosti povlaku. 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.

6 Seznam symbolů a zkratek

Δ	rozdíl
ε_λ	molární absorpční koeficient při dané vlnové délce
λ	vlnová délka
ν	frekvence
ρ	hustota
Φ	intenzita výstupního záření
Φ_0	intenzita vstupního záření
a^*	koordináta barevného prostoru
A	plocha; absorbance
b^*	koordináta barevného prostoru
C	molární koncentrace
d_{50}	střední velikost částic
d_{99}	99 % částic je menší než daná hodnota
D	difúzní koeficient
e	elektron
E^*_{ab}	barevná odchylka
J	hmotnostní tok
K	směrnice lineární závislosti
l	tloušťka vrstvy
L^*	světelnost
M	obecný kov
n	valence; počet stanovení
p	tlak
p_{O_2}	přetlak kyslíku
P	koeficient propustnosti
P_a	průměrná aritmetická výška profilu
P_{ku}	špičatost profilu
P_p	maximální výška výstupků profilu
P_q	střední kvadratická odchylka profilu
P_{sk}	šikmost profilu
P_v	maximální hloubka prohlubně profilu
P_z	maximální výška profilu
Q	průtok
Q_{kr}	kritická hodnota
Q_{max}	maximální kritérium
Q_{min}	minimální kritérium
R	rychlost propustnosti; variační rozpětí
s_D	ekvivalentní difúzní tloušťka
S	koeficient rozpustnosti
t	čas
w	koeficient nasákavosti

x	vzdálenost
x_1	nejnižší hodnota datového souboru
x_2	druhá nejnižší hodnota datového souboru
x_{n-1}	druhá nejvyšší hodnota datového souboru
x_n	nejvyšší hodnota datového souboru
ATR	zeslabený úplný odraz (Attenuated Total Reflectance)
BTA	1,2,3-benzotriazol
CVD	chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
DLC	uhlík s vlastnostmi diamantu (Diamond-like Carbon)
DMF	N,N-dimethylformamid
EDX	energiodisperzní rentgenová spektrometrie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (Fourier transform infrared spectroscopy)
HMDSO	hexamethyldisiloxan
IPA	izopropylalkohol
OLED	organická světelná dioda (Organic light-emitting diode)
OTR	rychlost propustnosti kyslíku (Oxygen Transmission Rate)
PACVD	plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition)
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PECVD	plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)
PET	polyethylentereftalát
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
R2R	zpracování převíjením substrátu (roll-to-roll)
SDD	křemíkový driftový detektor (Silicon Drift Detector)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
TESPT	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid
THF	tetrahydrofuran
UV	ultrafialové záření
UV-Vis	ultrafialovo-viditelná spektrometrie

7 Literatura

- ¹ CALLISTER, William. *Materials science and engineering: an introduction*. 7th ed. New York: John Wiley, 2007, 832 p. ISBN 978-047-1736-967.
- ² 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.
- ³ ROBERGE, Pierre. *Corrosion engineering: principles and practice*. New York: McGraw-Hill, 2008, 754 p. ISBN 978-0-07-148243-1.
- ⁴ NĚMCOVÁ, Aneta a Bohumil PACAL. *Korozní zkoušení kovových materiálů*. Brno, 2010, 36 s.
- ⁵ SØRENSEN, P. A. et al. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2009, **6**(2), 135-176. DOI: 10.1007/s11998-008-9144-2.
- ⁶ 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.
- ⁷ DILLMANN, Philippe et al. *Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction of long term behaviour*. Cambridge: Woodhead Pub, 2007. ISBN 978-184-5692-391.
- ⁸ GIOVANNELLI, Giuseppe. et al. Cathodic chloride extraction treatment of a late bronze-age artifact affected by bronze disease in room-temperature ionic-liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSI). *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010, **14**(3), 479-494. DOI: 10.1007/s10008-009-0912-4
- ⁹ RAVICHANDRAN, R., S. NANJUNDAN and N. RAJENDRAN. Corrosion inhibition of brass by benzotriazole derivatives in NaCl solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2005, **52**(4), 226-232. DOI: 10.1108/00035590510603265
- ¹⁰ BASTOS, M. et al. Electrochemical studies on the corrosion of brass in seawater under anaerobic conditions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2007, **12**(2), 121-131. DOI: 10.1007/s10008-007-0369-2.
- ¹¹ 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.
- ¹² MONTEMOR, Maria. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*. 2014, **258**, 17-37. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
- ¹³ GIUMLIA-MAIR, A. R. G. Development of artificial black patina on Mycenaean metal finds. *Surface Engineering*. 2013, **29**(2), 98-106. DOI: 10.1179/1743294412Y.0000000057.

- ¹⁴ LIN, Bi Lan, Yu Ye XU and En Cai LI. Effect of Phosphating Additives on Corrosion Resistance of Phosphate Coatings on AZ91D Magnesium Alloy. *Advanced Materials Research*. 2011, **337**, 112-115. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.337.112.
- ¹⁵ SPIVAKOV, V. I., L. V. BOGOMOLOVA and L. L. LYAKHOVETSKAYA. Effect of heat-treatment and bluing on the corrosive behaviour of steel sheet. *Protection of metals*. 1992, **28**(1), 106-109.
- ¹⁶ BERDZENISHVILI, I. G. Functional Corrosion-Resistant Enamel Coatings and Their Adherence Strength. *Acta Physica Polonica A*. 2012, **121**(1), 178-180. DOI: 10.12693/APhysPolA.121.178.
- ¹⁷ BARCHI, Licia et al. Electroplated bright aluminium coatings for anticorrosion and decorative purposes. *Progress in Organic Coatings*. 2010, **67**(2), 146-151. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.10.017.
- ¹⁸ 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.
- ¹⁹ CANO, E. et al. Electrochemical characterization of organic coatings for protection of historic steel artefacts. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2010, **14**(3), 453-463. DOI: 10.1007/s10008-009-0907-1.
- ²⁰ POKORNÝ, Petr a Jan STOULIL. Tanátování a stabilizace korozních produktů železa. *TriboTechnika*. 2013, **6**(2), 50-51. ISSN 1338-0524.
- ²¹ FRIMAN, Linda et al. Tannin-iron impregnated thermomechanical pulp. Part I: Effects of extractions and heat on brightness. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2004, **19**(02), 229-236. DOI: 10.3183/NPPRJ-2004-19-02-p229-236.
- ²² OHRING, Milton. *Materials science of thin films: deposition and structure*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002, 794 p. ISBN 01-252-4975-6.
- ²³ BOXMAN, Raymond L. Early history of vacuum arc deposition. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2001, **29**(5), 759-761. DOI: 10.1109/27.964470.
- ²⁴ LIBRA, Martin. Naprašování tenkých vrstev. *Elektro*. 2003, **13**(7). Dostupné také z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/naprasovani-tenkych-vrstev--14441>
- ²⁵ HE, Weiwei and Changhui YE. Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications. *Journal of Materials Science*. 2015, **31**(6), 581-588. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.
- ²⁶ ANGELOPOULOS, Marie. Conducting polymers in microelectronics. *IBM Journal of Research and Development*. 2001, **45**(1), 57-75. ISSN 0018-8646.
- ²⁷ 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.

- 28 HOUDAYER, A. et al. MeV proton irradiations and atomic oxygen exposure of spacecraft materials with SiO₂ protective coatings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1997, **131**(1-4), 335-340. DOI: 10.1016/S0168-583X(97)00362-5.
- 29 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.
- 30 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.
- 31 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.
- 32 GROSSO, David. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, **21**(43), 17033-17038. DOI: 10.1039/c1jm12837j.
- 33 CHAKRABORTY, M., D. CHOWDHURY and A. CHATTOPADHYAY. Spin-Coating of Polystyrene Thin Films as an Advanced Undergraduate Experiment. *Journal of Chemical Education*. 2003, **80**(7), 806. DOI: 10.1021/ed080p806.
- 34 TSENG, Shin-Rong et al. Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method. *Applied Physics Letters*. 2008, **93**(15). DOI: 10.1063/1.2999541.
- 35 KLEIN, Lisa C. Sol-Gel Coatings. *Thin film processes II*. Boston: Academic Press, 1991, s. 501-522. ISBN 978-0-12-728251-0.
- 36 REICHELT, K. and X. JIANG. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods. *Thin Solid Films*. 1990, **191**(1), 91-126. DOI: 10.1016/0040-6090(90)90277-K.
- 37 CHOY, K. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003, **48**(2), 57-170. DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
- 38 MCKENZIE, D. et al. New technology for PACVD. *Surface and Coatings Technology*. 1996, **82**(3), 326-333. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02776-9.
- 39 FAVRE-QUATTROPANI, Lidia et al. The protection of metallic archaeological objects using plasma polymer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2000, **125**(1-3), 377-382. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00579-4.
- 40 KIELE, E. et al. Application of sol–gel method for the conservation of copper alloys. *Microchemical Journal*. 2016, **124**, 623-628. DOI: 10.1016/j.microc.2015.10.003.
- 41 FARALDI, Federica et al. Innovative diamond-like carbon coatings for the conservation of bronzes. *Surface and Interface Analysis*. 2014, **46**(10-11), 764-770. DOI: 10.1002/sia.5367.

- 42 FORTIN, Jeffrey and Toh-Ming LU. *Chemical vapor deposition polymerization: the growth and properties of parylene thin films*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, 102 p. ISBN 14-020-7688-6.
- 43 GORHAM, William. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1966, **4**(12), 3027-3039. DOI: 10.1002/pol.1966.150041209.
- 44 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.
- 45 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.
- 46 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. ISBN 0-7918-4217-7.
- 47 SENKEVICH, Jay J. et al. Unique structure/properties of chemical vapor deposited parylene E. *Journal of Vacuum Science*. 2002, **20**(4), 1445-1449. DOI: 10.1116/1.1487870.
- 48 SENKEVICH, Jay J. et al. Thermomechanical Properties of Parylene X, A Room-Temperature Chemical Vapor Depositible Crosslinkable Polymer. *Chemical Vapor Deposition*. 2007, **13**(1), 55-59. DOI: 10.1002/cvde.200606541.
- 49 SCS Hall of Fame. *Specialty Coating Systems* [online]. 2014 [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: http://scscoatings.com/about/hall_of_fame.aspx
- 50 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.
- 51 PARYLENE PROPERTIES. *Vsiparylene* [online]. [cit. 2017-11-21]. Dostupné z: <https://vsiparylene.com/parylene-advantages/properties/#barrier>
- 52 SENKEVICH, Jay J. Tert -Butylethynyl-parylene and Phenylethynyl-parylene. *Chemical Vapor Deposition*. 2014, **20**(1-2-3), 39-43. DOI: 10.1002/cvde.201307071.
- 53 GUNJI, Takahiro et al. Preparation of co -polymethyl(alkoxy)siloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic copolycondensation of methyl(trialkoxysilane and tetraalkoxysilane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2013, **51**(22), 4732-4741. DOI: 10.1002/pola.26904.
- 54 ZULFIQAR, S., M. ISHAQ and M. ILYAS SARWAR. Synthesis and characterization of soluble aromatic-aliphatic polyamide. *Advances in Polymer Technology*. 2010, **29**(4), 300-308. DOI: 10.1002/adv.20197.

- 55 HAMCIUC, Corneliu et al. Thermal and electrical properties of some hydroxy-containing imide type polymers. *Revue Roumaine de Chime.* 2010, **55**(11-12), 971-978.
- 56 LIAW, B. R. et al. Novel poly(arylene ether)s containing multi-substituted pentaphenylene moiety. *Polymer.* 2007, **48**(24), 7087-7097. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.09.042.
- 57 JOHNSTONE, R. W., I. G. FOULDS and M. PARAMESWARAN. Exposure and Development of Poly (Methyl Methacrylate) Using 254nm Light Source and IPA/Water. In: *2007 Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering.* Vancouver: IEEE, 2007, p. 1668-1670. ISBN 978-1-4244-1020-0. ISSN 0840-7789.
- 58 KACZMAREK, H., M. ŚWIĄTEK and A. KAMIŃSKA. Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment. *Polymer Degradation and Stability.* 2004, **83**(1), 35-45. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00202-7.
- 59 KACZMAREK, H., D. OLDAK and A. PODGÓRSKI. Photochemical Properties of Polyethylene Modified by Low-Molecular Organic Compounds. *Polymer Journal.* 2003, **35**(8), 634-639. DOI: 10.1295/polymj.35.634.
- 60 NAKAYAMA, Tomonari and Mitsuru UEDA. A new positive-type photoresist based on mono-substituted hydroquinone calix[8]arene and diazonaphthoquinone. *Journal of Materials Chemistry.* 1998, **9**(3), 697-702. DOI: 10.1039/a807718e.
- 61 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>
- 62 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.
- 63 BALAŠTÍKOVÁ, Radka et al. Protection by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Layers. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků.* Brno: FCH VUT, 2012. s. 267-270. ISBN: 978-80-214-4644- 1.
- 64 PROCHÁZKA, M., L. BLAHOVÁ a F. KRČMA. Thin Film Deposition of HMDSO for Barrier Applications in Archaeological Artefacts Preservation. In: *5th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstracts.* Budapest, 2013, s. 198-199. ISBN 978-615-5270-04- 8.
- 65 HIRAKURI, Kenji et al. Thin film characterization of diamond-like carbon films prepared by r.f. plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films.* 1997, **302**(1-2), 5-11. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00022-9.
- 66 SORENSON, Wayne R., Fred SWEENEY and Tod W. CAMPBELL. Synthetic Resins and Composites. *Preparative methods of polymer chemistry.* 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 2001, p. 373-398. ISBN 0-471-58992-6..
- 67 JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.

- ⁶⁸ FINK, Johannes Karl. Acrylic Resins. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: a concise guide to industrial polymers*. 2nd Ed. Oxford: Elsevier, 2013, p. 235-250. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3149-7.00009-7. ISBN 9781455731497.
- ⁶⁹ KAN, Cheng You et al. Study on the preparation and properties of styrene-butyl acrylate-silicone copolymer latices. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **82**(13), 3194-3200. DOI: 10.1002/app.2178.
- ⁷⁰ FINK, Johannes Karl. Silicones. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: a concise guide to industrial polymers*. 2nd Ed. Oxford: Elsevier, 2013, p. 217-233. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3149-7.00008-5. ISBN 9781455731497.
- ⁷¹ LORENZ, Günter and Andreas KANDELBAUER. Silicones. *Handbook of Thermoset Plastics*. Third edition. Oxford: Elsevier, 2014, p. 555-575. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00014-2. ISBN 9781455731077.
- ⁷² YUMIN, Wu et al. Preparation and Performance in Paper Coating of Silicone- Modified Styrene-Butyl Acrylate Copolymer Latex. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **79**(2), 333-336. DOI: 10.1002/1097-4628(20010110)79:2<333::AID-APP160>3.0.CO;2-8
- ⁷³ LIAO, Ling Min et al. Synthesis and Property of Nano-SiO₂ Silicone-Acrylate Emulsion Composite Coatings for Concrete Surface Protection. *Applied Mechanics and Materials*. 2013, **423-426**, 1046-1050. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.1046.
- ⁷⁴ CAMARGO, Pedro et al. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009, **12**(1), 1-39. DOI: 10.1590/S1516-14392009000100002.
- ⁷⁵ KARGER-KOCSIS, J., H. MAHMOOD and A. PEGORETTI. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science*. 2015, **73**, 1-43. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.003.
- ⁷⁶ VILGIS, T. A., G. HEINRICH and M. KLÜPPEL. Reinforcing fillers. *Reinforcement of polymer nano-composites: Theory, experiments and applications*. New York: Cambridge University Press, 2009, p. 75-100. ISBN 978-0-521-87480-9.
- ⁷⁷ HEWITT, Norman. Silica as a Reinforcing Filler. *Compounding precipitated silica in elastomers*. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2007, p. 1-23. ISBN 978-0-8155-1528-9.
- ⁷⁸ HUANG, T.-C., J.-M. YEH and C.-Y. LAI. Polymer nanocomposite coatings. *Advances in polymer nanocomposites: Types and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012, p. 605-638. DOI: 10.1533/9780857096241.3.605.
- ⁷⁹ LIGUORI, Anna et al. Co-Deposition of Plasma-Polymerized Polyacrylic Acid and Silver Nanoparticles for the Production of Nanocomposite Coatings Using a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Processes and Polymers*. 2016, **13**(6), 623-632. DOI: 10.1002/ppap.201500143.

- 80 HUANG, Tsao-Cheng et al. Comparative studies on corrosion protection properties of polyimide-silica and polyimide-clay composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, **119**(1), 548-557. DOI: 10.1002/app.32669.
- 81 ZHOU, Changlu et al. Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel. *Corrosion Science*. 2014, **80**, 269-275. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.042.
- 82 CHOU, Yi-Chen et al. Synthesis and anticorrosive properties of electroactive polyimide/SiO₂ composites. *Polymer Composites*. 2014, **35**(3), 617-625. DOI: 10.1002/pc.22703. ISSN 02728397.
- 83 HUNG, Wei-I et al. Enhanced anticorrosion coatings prepared from incorporation of well-dispersed silica nanoparticles into fluorinated polyimide matrix. *Polymer Composites*. 2010, **31**(12), 2025-2034. DOI: 10.1002/pc.21000.
- 84 HERNÁNDEZ-PADRÓN, G., F. ROJAS and V. CASTAÑO. Development and testing of anticorrosive SiO₂/phenolic-formaldehydic resin coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006, **201**(3-4), 1207-1214. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.070. ISSN 02578972.
- 85 ESPUCHE, Eliane. Gas Diffusion in Multiphase Polymer Systems. *Handbook of multiphase polymer systems*. Hoboken, NJ: Wiley, 2011, p. 749-775. ISBN 9780470714201.
- 86 ATKINS, Peter and Julio PAULA. *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. New York: Oxford University Press, 2006, 1008 p. ISBN 01-987-0072-5.
- 87 GREENHOUSE, H., Robert L. and B. ROMENESKO. The Permeation of Gases Through Solids. *Hermeticity of electronic packages*. 2nd ed. Boston: Elsevier, William Andrew, 2012, p. 227-242. ISBN 978-1-4377-7877-9.
- 88 HICKSON, R., S. BARRY and G. MERCER. Critical times in multilayer diffusion. Part 1: Exact solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009, **52**(25-26), 5776-5783. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.08.013.
- 89 HICKSON, R., S. BARRY and G. MERCER. Critical times in multilayer diffusion. Part 2: Approximate solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009, **52**(25-26), 5784-5791. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.08.012.
- 90 GRAFF, G., R. WILLIFORD and P. BURROWS. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation. *Journal of Applied Physics*. 2004, **96**(4), 1840-1849. DOI: 10.1063/1.1768610. ISSN 00218979.
- 91 MATTOX, Donald. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010, 746 p. ISBN 978-0-81-552037-5.
- 92 GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002, **123**(1), 133-145. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2.

- 93 DOMBROWSKI, Robert. Microscopy techniques for analyzing the phase nature and morphology of biomaterials. In: *Characterization of Biomaterials*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013, p. 1-8. ISBN 978-1-84569-810-2.
- 94 AHMED, Waqar and Mark J. JACKSON. Energy dispersive X-ray spectroscopy. *Emerging nanotechnologies for manufacturing*. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, p. 79-81. ISBN 9780815515838.
- 95 FERRER, Núria. Applications of Fourier transform infrared spectroscopy. In: *Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research*. Barcelona: Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, 2012, p. 144-153. ISBN 9788461553730.
- 96 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.
- 97 MORTIMER, Robert G. Absorption spectroscopy. The Beer-Lambert law. *Physical chemistry*. 2nd ed. San Diego: Harcourt/Academic Press, 2000, p. 757-760. ISBN 9780125083454.
- 98 ABDELLATIEF, Ayman and Bruce WELT. Comparison of New Dynamic Accumulation Method for Measuring Oxygen Transmission Rate of Packaging against the Steady-State Method Described by ASTM D3985. *Packaging Technology and Science*. 2013, **26**(5), 281-288. DOI: 10.1002/pts.1974.
- 99 ASTM D3985 - 05(2010)E1. *Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*. West Conshohocken: ASTM International, 2010.
- 100 PROCHÁZKA, Michal. *Bariérové vrstvy pro ochranu předmětů kulturního dědictví*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 90 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- 101 ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- 102 Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide. *Perkinelmer* [online]. Waltham, 1998 [cit. 2017-12-04]. Dostupné z: https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf
- 103 VOLOVITCH, Polina et al. An atomic emission spectroelectrochemical study of corrosion inhibition: The effect of hexamethylenetetramine on the reaction of mild steel in HCl. *Corrosion Science*. 2011, **53**(4), 1362-1368. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.12.024.
- 104 RORABACHER, David B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. *Analytical Chemistry*. 2012, **63**(2), 139-146. DOI: 10.1021/ac00002a010.
- 105 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.

- ¹⁰⁶ 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.
- ¹⁰⁷ 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.
- ¹⁰⁸ 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.
- ¹⁰⁹ JEONG, Y. S. et al. UV-visible and infrared characterization of poly(p-xylylene) films for waveguide applications and OLED encapsulation. *Synthetic Metals*. 2002, **127**(1-3), 189-193. DOI: 10.1016/S0379-6779(01)00621-X.
- ¹¹⁰ KO, Hyuk et al. Surface modification of parylene-N with UV-treatment to enhance the protein immobilization. *European Polymer Journal*. 2015, **68**(SI), 36-46. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.04.016.
- ¹¹¹ BENEDETTI, Enzo et al. Characterization of acrylic resins and fluoroelastomer blends as potential materials in stone protection. *Polymer International*. 2000, **49**(8), 888-892. DOI: 10.1002/1097-0126(200008)49:8<888::AID-PI514>3.0.CO;2-E.
- ¹¹² POPESCU, Carmen-Mihaela and Bogdan C. SIMIONESCU. Structural Study of Photodegraded Acrylic-Coated Lime Wood Using Fourier Transform Infrared and Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2013, **67**(6), 606-613. DOI: 10.1366/12-06628.
- ¹¹³ MELO, M. J. et al. Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer Degradation and Stability*. 1999, **66**(1), 23-30. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00048-8.

8 Publikační a prezentační činnost

Články v odborných časopisech

- [1] 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
- [2] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Barrier SiO₂-like coatings for archaeological artefacts preservation. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 768, no. 1, p. 012013-1-012013-6 . ISSN: 1742-6588.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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

- [1] 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.
- [2] HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Parylene C and SiO_x 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] 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.
- [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.
- [7] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of SiO₂-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.
- [8] 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.
- [9] 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.

Abstrakty ve sbornících

- [1] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Removable Parylene Based Bilayer for Barrier Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. EUROMAT 2017 - Book of Abstracts. Thesaloniki: 2017. p. 1 (1 s.).
- [2] KRČMA, F.; CHUDJÁK, S.; MAZÁNKOVÁ, V.; TÖRÖKOVÁ, L.; BLAHOVÁ, L. *PTR-TOF analyzes of stable gaseous discharge products in nitrogen-methane mixtures*. XXII FSO - Book of Abstracts. Brno: 2017.
- [3] HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. *Parylene C and SiO_x bilayers for archaeological artefacts preservation*. Studentská odborná konference Chemie je život 2015, Sborník abstraktů. Brno: VUT v Brně, 2015. p. 80-80. ISBN: 978-80-214-5290-9.
- [4] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Removable Parylene Based Barrier Multilayer for Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. Studentská odborná konference Chemie je život 2015, Sborník abstraktů. Brno: VUT v Brně, 2015. p. 78-78. ISBN: 978-80-214-5290-9.
- [5] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Artefact Conservation Using Thin Films Based on Parylene C and Silicone-acrylate Resin*. Chemistry & Live 2015 – Book of abstracts. Brno: FCH VUT, 2015. p. 177-177. ISBN: 978-80-214-5228-2.

- [6] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. *Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2014. p. 55-55. ISBN: 978-80-214-5077-6.
- [7] KRČMA, F.; MAZÁNKOVÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; HLOCHOVÁ, L.; VAŠÍČEK, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVÁ, D. *Application of Low Temperature Plasmas for Restoration/Conservation of Archaeological Objects*. Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases. Belgrade: 2014. p. 252-252. ISBN: 978-86-7762-600-6.
- [8] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Barrier coatings for archaeological artefacts preservation*. 6th International Workshop and SummerSchool on Plasma Physics – Book of Abstracts. Sofia: 2014. p. 60-60.
- [9] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. *Thin Film Deposition of HMDSO for Barrier Applications in Archaeological Artefacts Preservation*. 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstracts. Budapest: 2013. p. 198-199. ISBN: 978-615-5270-04-8.
- [10] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of SiO₂-Like Films: Monitoring and Optimization of the Process*. Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2012. p. 120-120. ISBN: 978-80-214-4545-8.
- [11] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. *In-situ Monitoring of Thin Film Deposition Process Using Optical Emission Spectroscopy*. In *Europhysics Conference Abstracts*. Lisbon: EPS, 2012. p. P3.5.71-P3.5.72. ISBN: 2-914771-74-6.
- [12] BLAHOVÁ, L.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. *PECVD of hexamethyldisiloxane: Pulsed mode*. In *CESPC IV Book of Abstracts*. Beograd: Fizicki fakultet Beograd, 2011. p. 111-112. ISBN: 978-86-84539-08-5.

Účast na konferencích a jiných akcích

Konference:

- Pragovac 2017 – Praha; 15. 11. 2017
- Euromat 2017 – Thessaloniki; 17.–22. 9. 2017
- Pragovac 2016 – Praha; 8.–9. 11. 2016
- Eurocorr 2016 – Montpellier; 11.–15. 9. 2016
- Chemie je život – Brno; 3.–4. 12. 2015
- Pragovac 2015 – Praha; 11. 11. 2015
- Eurocorr 2015 – Graz; 6.–10. 9. 2016
- Chemistry & Live 2015 – Brno; 2.–4. 9. 2015
- Restaurování a konzervace plastů – Praha; 10. 12. 2014
- Chemie je život – Brno; 4.–5. 12. 2014

- PAPN 2014 „Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2014“ – Brno; 20.–21. 5. 2014
- Pragovac 2013 – Praha; 13. 11. 2013

Letní školy

- Letní škola vakuové techniky 2017 – Topolčianky; 29. 5.–1. 6. 2017
- COST (European Cooperation in Science and Technology) Training School: Advanced Diagnostics of Discharges with Liquids and Plasma Treated Liquid Phase – Bělehrad; 24.–28. 9. 2016
- Letní škola vakuové techniky 2016 – Bořetice; 30. 5.–2. 6. 2016
- Letní škola vakuové techniky 2015 – Ústěk; 1.–4. 6. 2015
- Letní škola vakuové techniky 2014 – Ledec nad Sázavou; 26.–29. 5. 2014

Ostatní

- seminář Vakuové vývěvy a čerpací systémy – Rožnov pod Radhoštěm; 4.–5. 4. 2017
- seminář Materiály a konstrukční díly pro vakuovou techniku; Rožnov pod Radhoštěm; 5.–6. 4. 2016
- Seminář vakuové techniky a detekce netěsností – Brno; 2. 10. 2014

9 Přílohy

Příloha 1: Aparatura pro přípravu vrstev z parylenu na Fakultě chemické, VUT v Brně



Příloha 2: Ukázka odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen z modelového železného vzorku

Vzorek s dvouvrstvou před odstraněním



Vzorek po 10 minutách v xyleny – naškrábnutí svrchní parylenové vrstvy



Vzorek po 30 minutách v xyleny – odstranění parylenové vrstvy



Vzorek a odstraněná parylenová vrstva

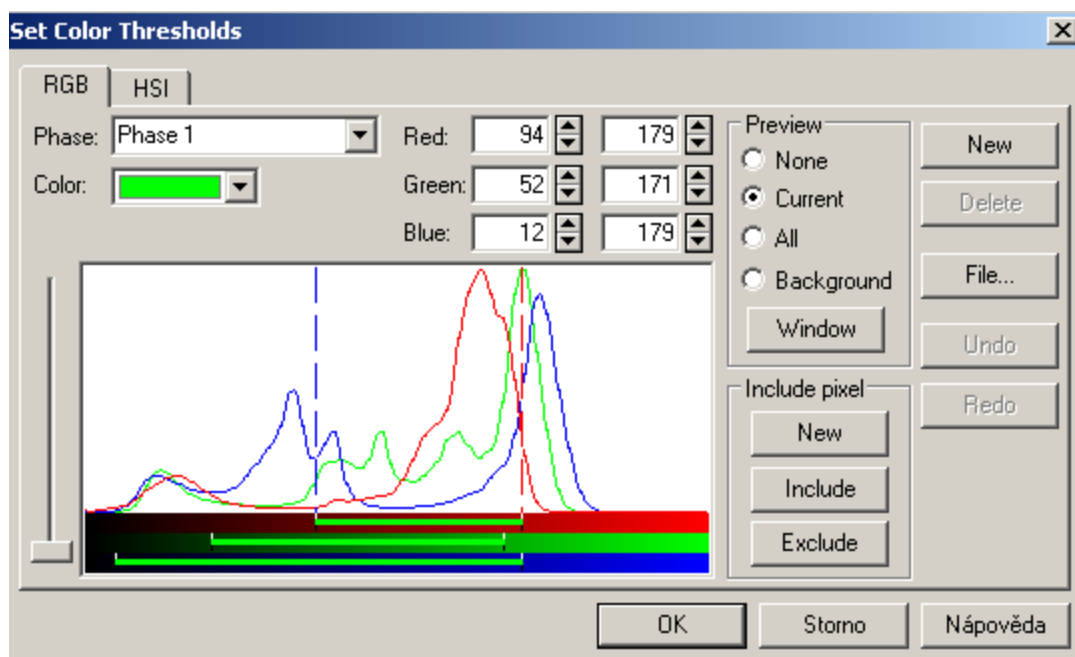


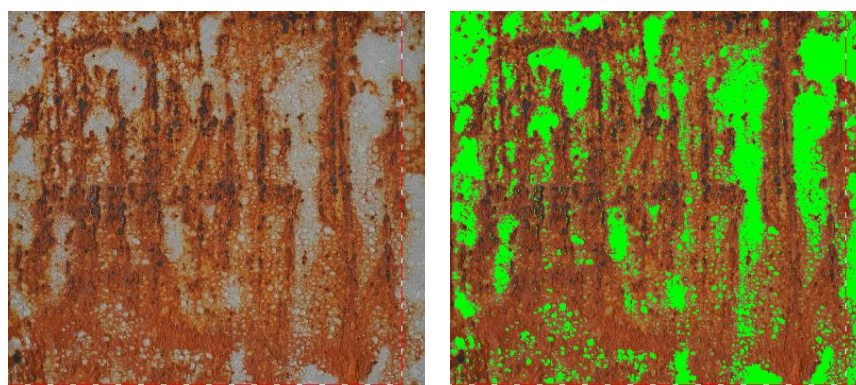
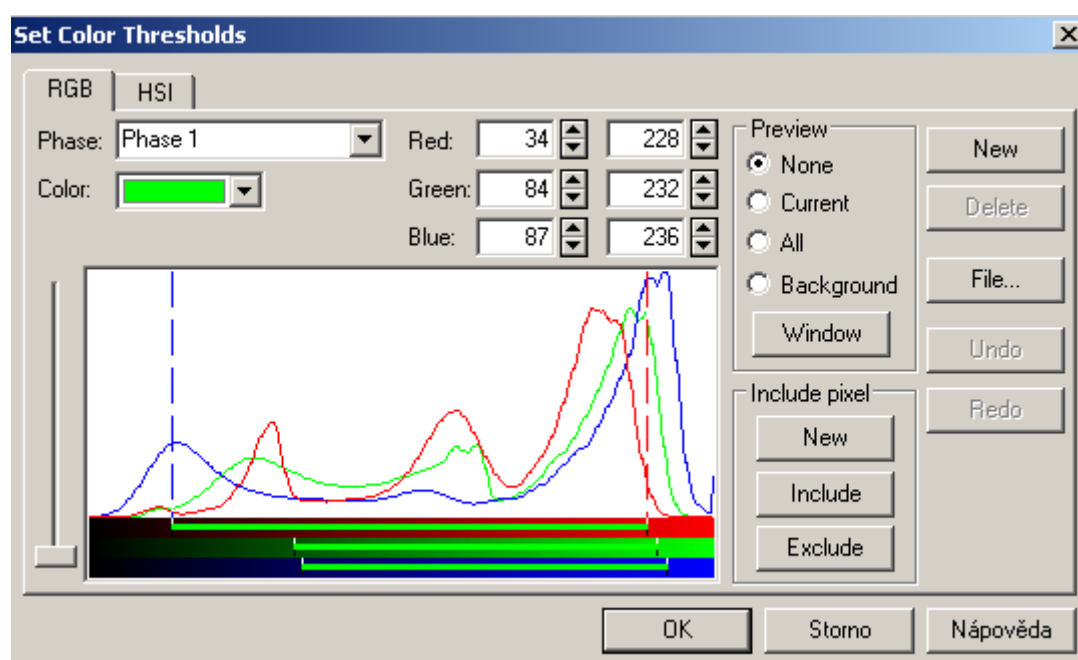
Vzorek po kompletním odstranění parylenu a rozpuštění zbytků Laksilu v xyleny



Příloha 3: Ukázka obrazové analýzy fotografií z korozních testů

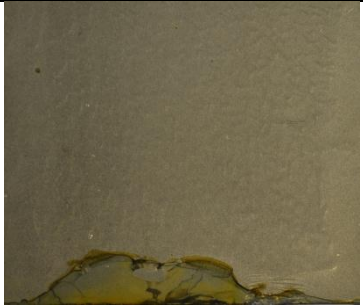
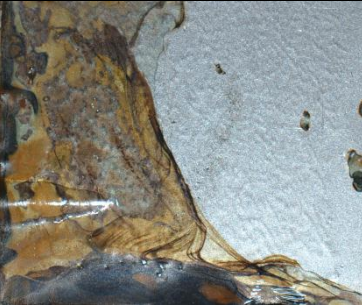
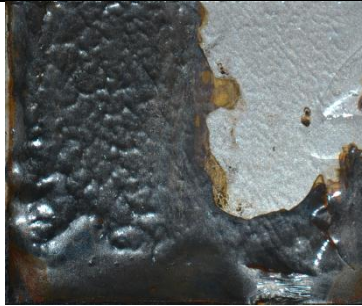
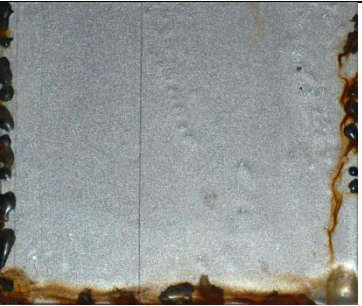
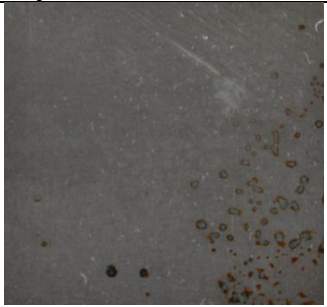
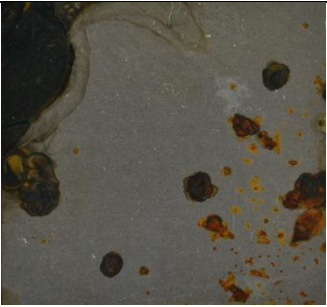
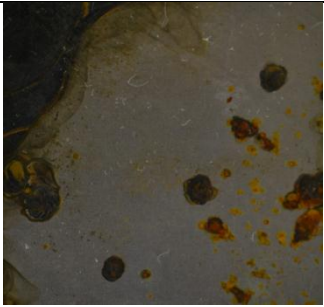
V programu AnalySIS Docu byl ručně definován barevný rozsah nekorodovaného kovu v barevném prostoru RGB. Plocha, která tuto podmínku splňovala, byla vypočítána programem v procentech z celkové zkoumané plochy vzorku. Jako příklad uvádím obrazovou analýzu bronzového vzorku s vrstvou Laksilu a železného vzorku s Paraloidem B72 a mikrokrystallickým voskem Revax.





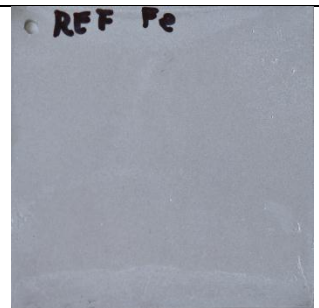
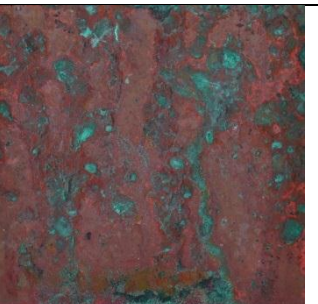
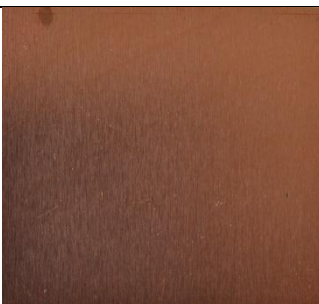
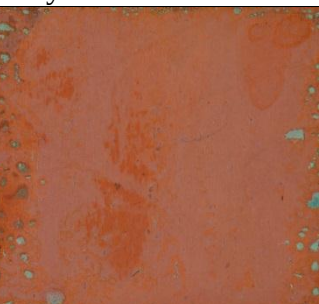
Příloha 4: Snímky z korozních testů vrstev připravených z PMMA, laku Epolex a dvouvrstvy PMMA/parylen na železe

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

	0 hod	6 hod	28 hod	11 dní
PMMA				
Epolex	0 hod	28 hod	8 dní	53 dní
				
PMMA/parylen	0 hod	3 dny	16 dní	36 dní
				

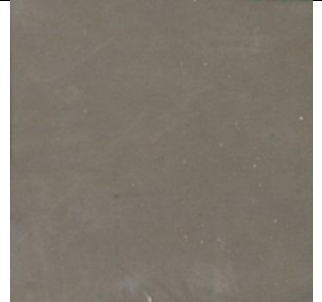
Příloha 5: Snímky z korozních testů referenčních kovových vzorků bez úpravy

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

	0 hod		1 hod	4 dny
				
železo				
mosaz	0 hod		24 hod	103 dní
				
bronz	0 hod		3 dny	103 dní
				
měď	0 hod		3 dny	103 dní
				

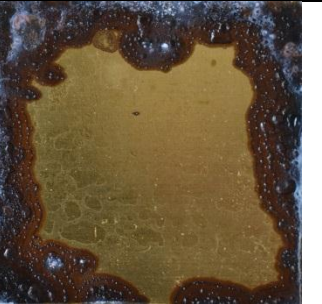
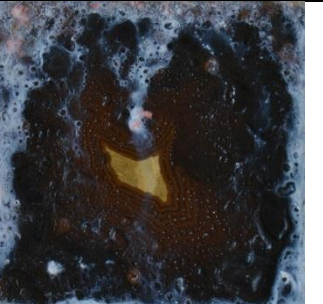
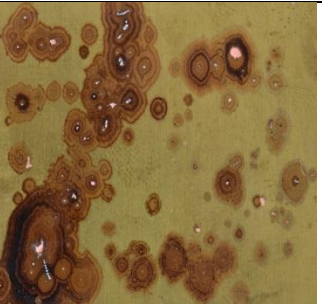
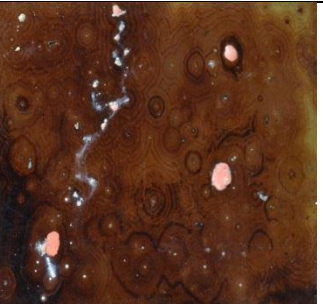
Příloha 6: Snímky z korozních testů vrstev připravených z Laksilu, parylenu (5 µm) a dvouvrstvy Laksil/parylen (5 µm) na železe

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

Laksil	0 hod	4 dny	214 hod	9 dní
				
parylen	0 hod	3 dny	26 dní	56 dní
				
Laksil/parylen	0 hod	54 dní	95 dní	140 dní
				

Příloha 7: Snímky z korozních testů vrstev připravených z Laksilu, parylenu (5 µm) a dvouvrstvy Laksil/parylen (5 µm) na mosazi

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

	0 hod	2 dny	39 dní	103 hod
Laksil				
parylen	0 hod	5 dní	39 dní	82 dní
				
Laksil/parylen	0 hod	28 dní	128 dní	168 dní
				

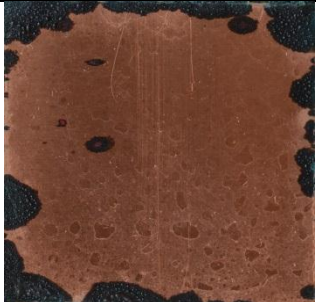
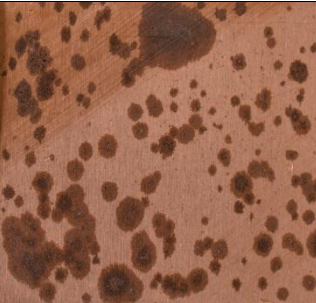
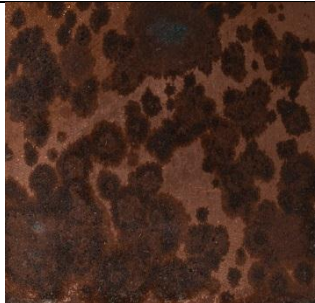
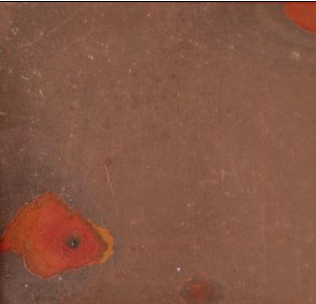
Příloha 8: Snímky z korozních testů vrstev připravených z Laksilu, parylenu (5 µm) a dvouvrstvy Laksil/parylen (5 µm) na bronzu

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

Laksil	0 hod	4 dny	39 dní	103 dní
				
parylen	0 hod	5 dní	41 dní	103 dní
				
Laksil/parylen	0 hod	77 dní	128 dní	168 dní
				

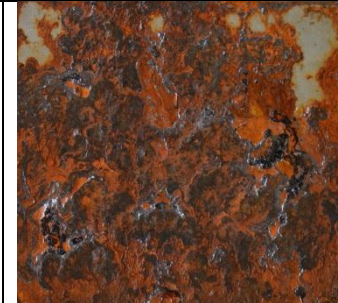
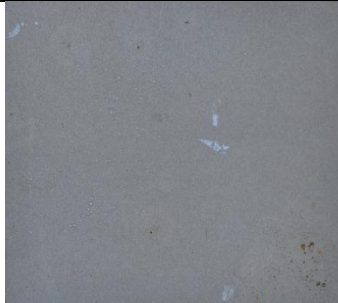
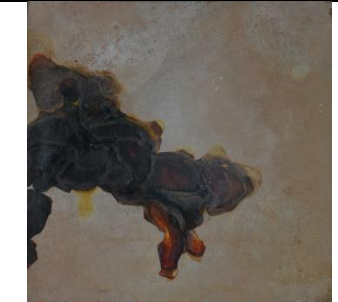
Příloha 9: Snímky z korozních testů vrstev připravených z Laksilu, parylenu (5 µm) a dvouvrstvy Laksil/parylen (5 µm) na mědi

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

	0 hod	5 dní	41 dní	103 dní
Laksil				
parylen				
Laksil/parylen				

Příloha 10: Snímky z korozních testů konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax, dvouvrstvy Paraloid B72/parylen (2 µm) a Laksil/parylen (2 µm) na železe

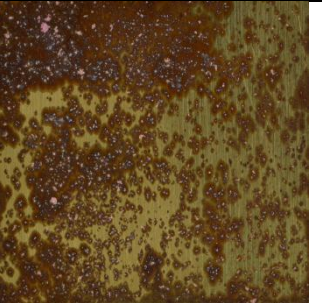
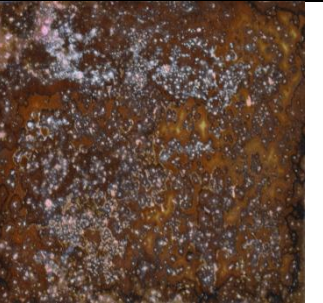
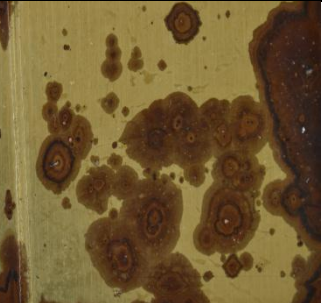
Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

Paraloid B72/Revax	0 hod	1 hod	2 dny	20 dní
				
Paraloid B72/parylen	0 hod	24 hod	17 dní	34 dní
				
Laksil/parylen	0 hod	15 dní	33 dní	66 dní
				

Příloha 11: Snímky z korozních testů konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax, dvouvrstvy Paraloid B72/parylen (2 µm) a Laksil/parylen (2 µm) na mosazi

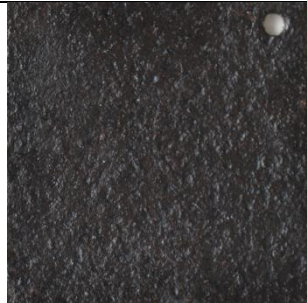
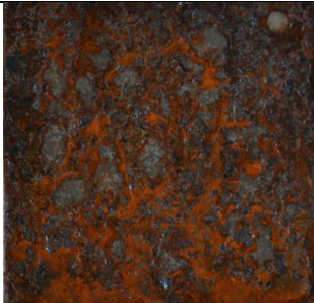
137

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

Paraloid B72/Revax	0 hod	24 hod	3 dny	6 dní
				
Paraloid B72/parylen	0 hod	2 dny	20 dní	29 dní
				
Laksil/parylen	0 hod	15 dní	42 dní	66 dní
				

Příloha 12: Snímky z korozních testů předkorodovaných tanátovaných železných vzorků ošetřených konzervátorským povlakem Paraloid B72/Revax a dvouvrstvou Paraloid B72/parylen (2 µm)

Ve druhém sloupci jsou vždy zachyceny počátky koroze.

reference (pouze tanát)	0 hod	2 dny	9 dní
			
Paraloid B72/Revax	0 hod	4 dny	14 dní
			
Paraloid B72/parylen	0 hod	4 dny	14 dní
			

Příloha 13: Zkreslení způsobené kompozitní vrstvou Laksil/CAB-O-SIL EH-5

čisté sklo

Periodic table of elements with a ruler at the top showing a scale from 0 to 10 cm. The table is labeled "čisté sklo" (pure glass). The ruler shows a scale from 0 to 10 cm, with markings every millimeter. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118), with their atomic numbers, symbols, and names in Czech and English.

0,5 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top showing a scale from 0 to 10 cm. The table is labeled "0,5 obj% částic" (0.5% particles). The ruler shows a scale from 0 to 10 cm, with markings every millimeter. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118), with their atomic numbers, symbols, and names in Czech and English.

0,8 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top showing a scale from 0 to 10 cm. The table is labeled "0,8 obj% částic" (0.8% particles). The ruler shows a scale from 0 to 10 cm, with markings every millimeter. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118), with their atomic numbers, symbols, and names in Czech and English.

1,1 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top showing a scale from 0 to 10 cm. The table is labeled "1,1 obj% částic" (1.1% particles). The ruler shows a scale from 0 to 10 cm, with markings every millimeter. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118), with their atomic numbers, symbols, and names in Czech and English.

1,6 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top showing a scale from 0 to 10 cm. The table is labeled "1,6 obj% částic" (1.6% particles). The ruler shows a scale from 0 to 10 cm, with markings every millimeter. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118), with their atomic numbers, symbols, and names in Czech and English.

2,0 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top showing a scale from 0 to 10 cm. The table is labeled "2,0 obj% částic" (2.0% particles). The ruler shows a scale from 0 to 10 cm, with markings every millimeter. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118), with their atomic numbers, symbols, and names in Czech and English.

3,0 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top. The ruler shows a measurement of 3.0 units. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118).

5,0 obj% částic

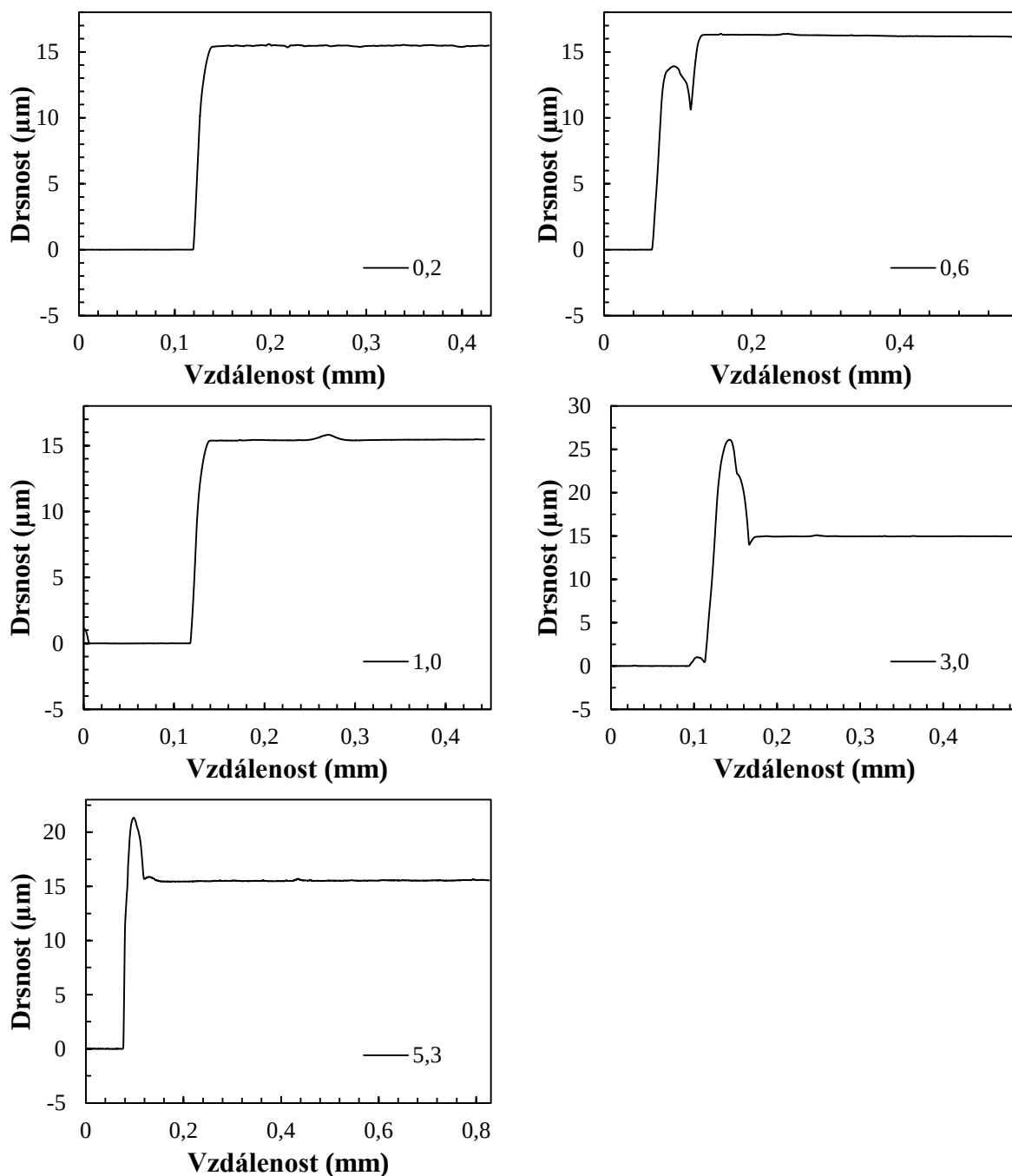
Periodic table of elements with a ruler at the top. The ruler shows a measurement of 5.0 units. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118).

11,0 obj% částic

Periodic table of elements with a ruler at the top. The ruler shows a measurement of 11.0 units. The periodic table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118).

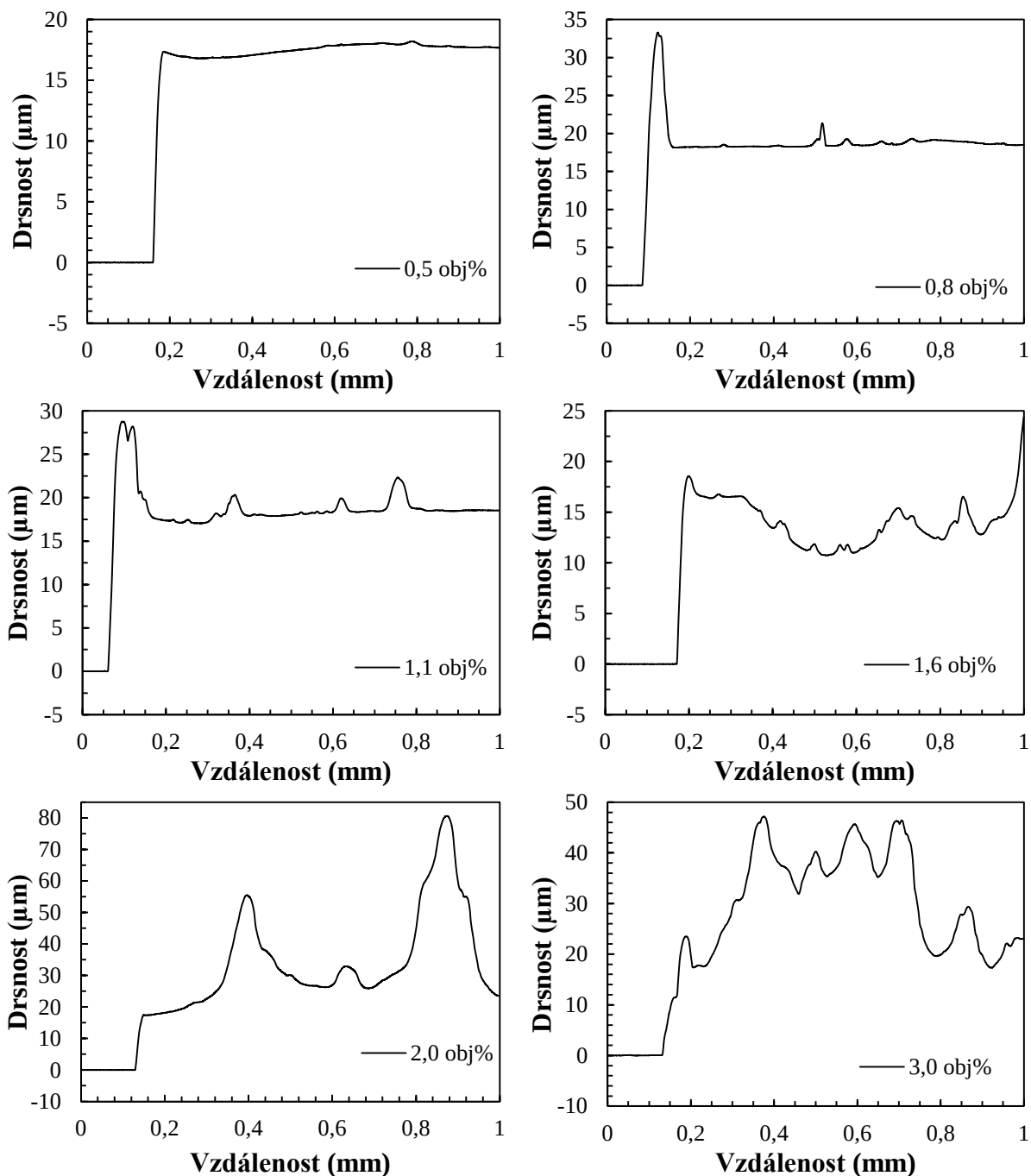
Příloha 14: Profily povrchů nanokompozitních vrstev z Laksilu a siliky GM 39923 UF0,4 o příslušném obsahu na skle

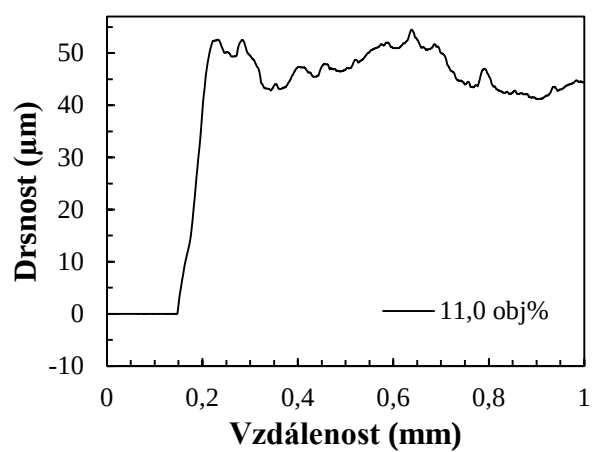
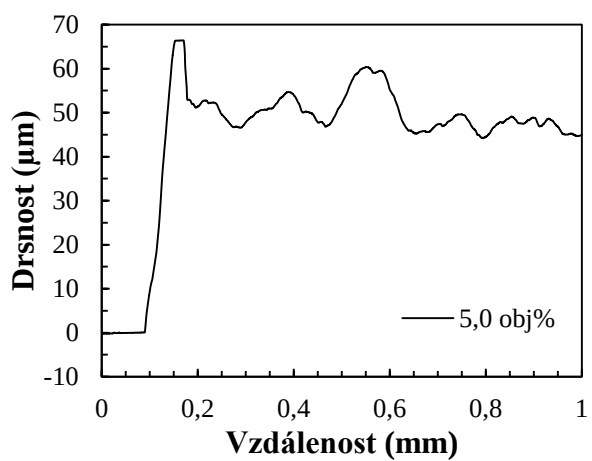
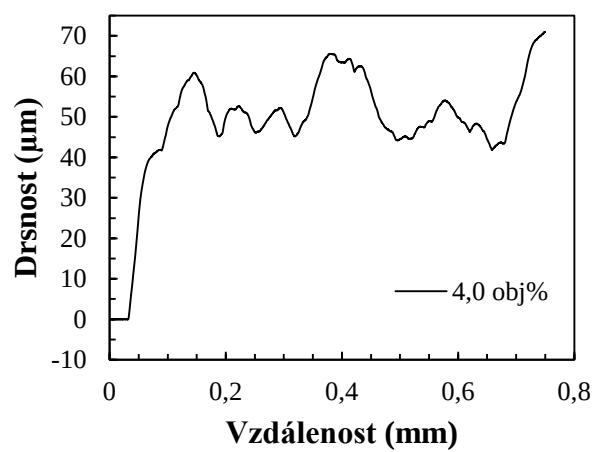
V levé části grafů vidíme hladký povrch skleněného substrátu, na který navazuje hrana pro měření tloušťky. Vlastní povrch vrstvy následuje za touto hranou, popř. za výstupkem vzniklým vyhrnutím materiálu při vytváření této hrany.



Příloha 15: Profily povrchů nanokompozitních vrstev z Laksilu a siliky CAB-O-SIL EH-5 o příslušném obsahu na skle

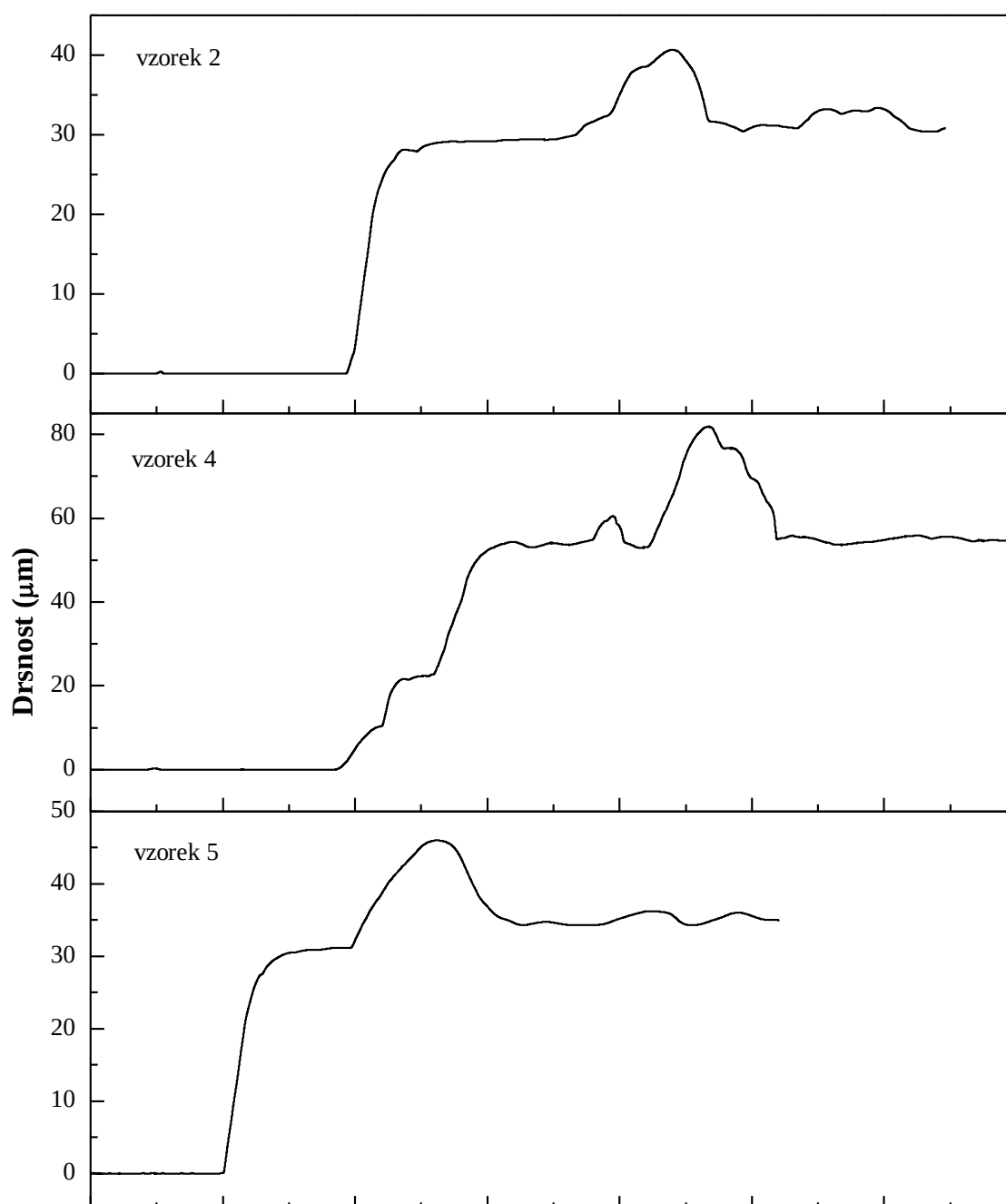
Parametry drsnosti byly počítány až z části povrchu za hranou pro měření tloušťky vrstvy, případně až za výstupkem vzniklým vyhrnutím materiálu při vytváření této hrany.





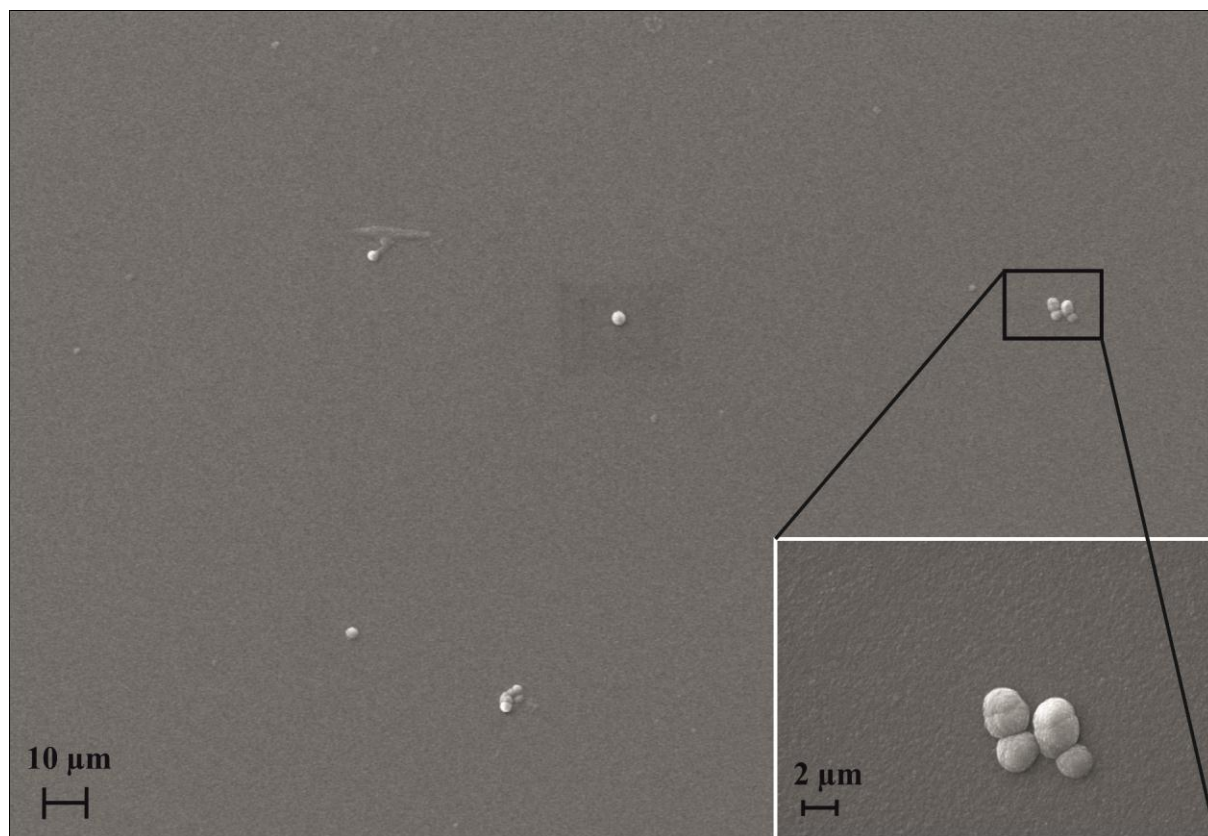
Příloha 16: Vybrané profily povrchů konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax

Profily dokumentují častý výskyt vosku Revax pouze lokálně. V levé části profilů povrchů vidíme rovnou část grafu, které reprezentuje hladký skleněný substrát. Poté následuje hrana vytvořená pro měření tloušťky vrstev, na kterou navazuje opět téměř rovná část grafu zastupující povrch laku Paraloid B72, z něhož místy vyčnívají výstupky vosku Revax.



Příloha 17: SEM snímek povrchu parylenové vrstvy na křemíkové destičce

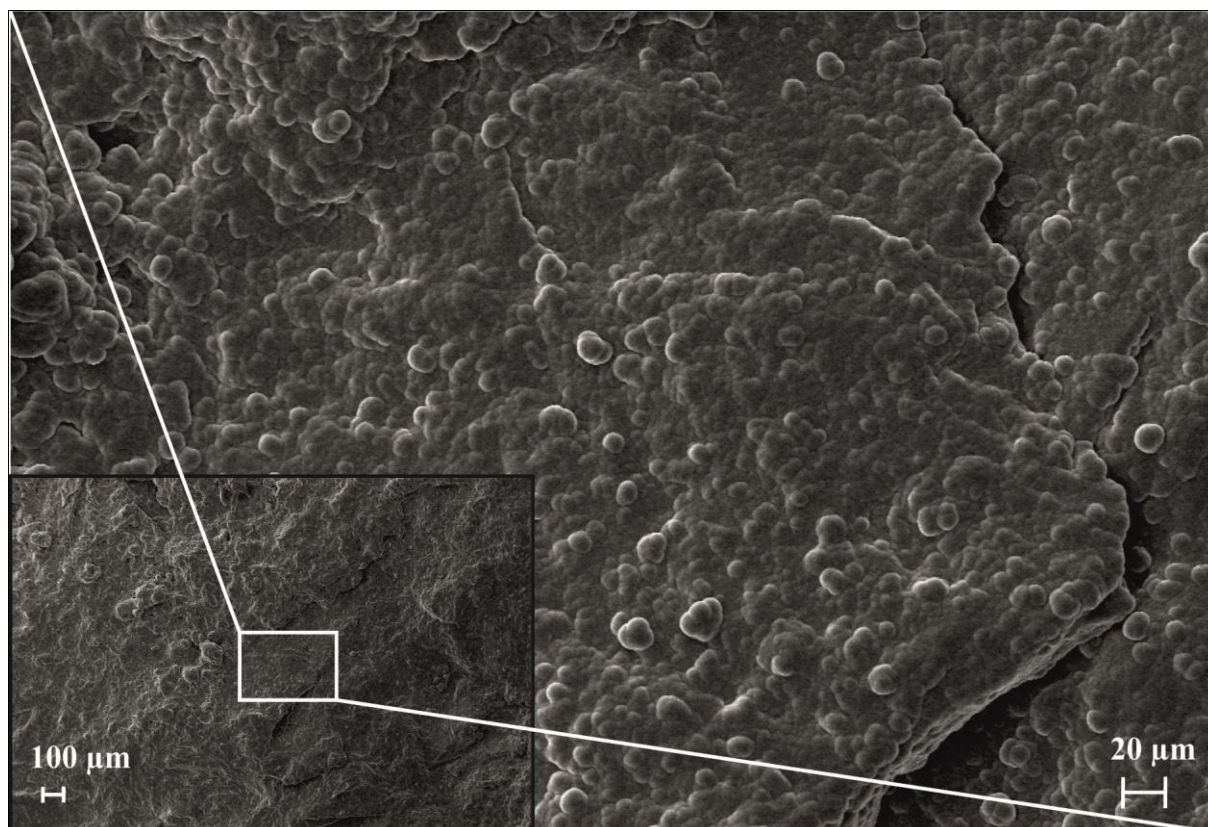
Na povrchu parylenové vrstvy si místy můžeme všimnout částic tvořených parylenem vzniklých při polymerizaci prekurzoru v objemu. Tyto částice se objevují zřídka, jsou pouze povrchovou záležitostí, nezasahují do vnitřní struktury parylenové vrstvy a nemají tudíž vliv na její vlastnosti.



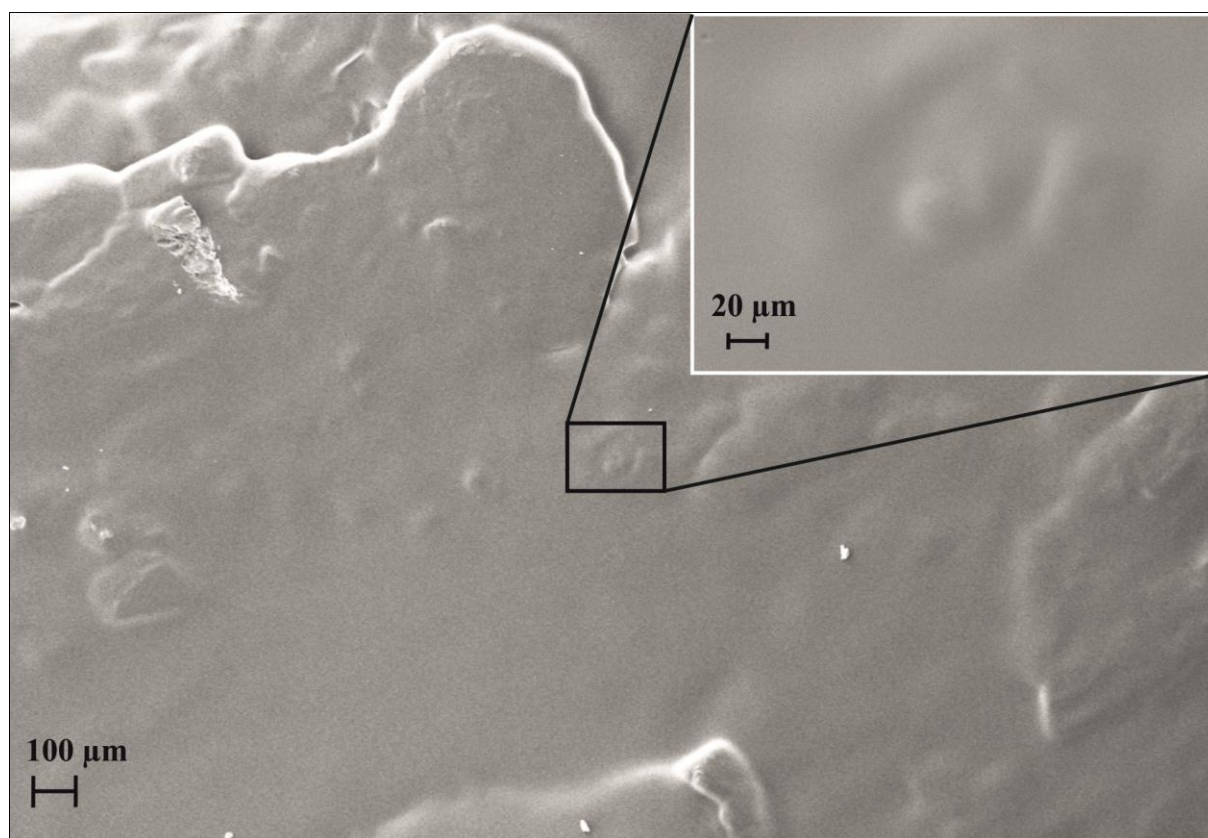
Příloha 18: SEM snímek povrchu zkorodovaného železného artefaktu



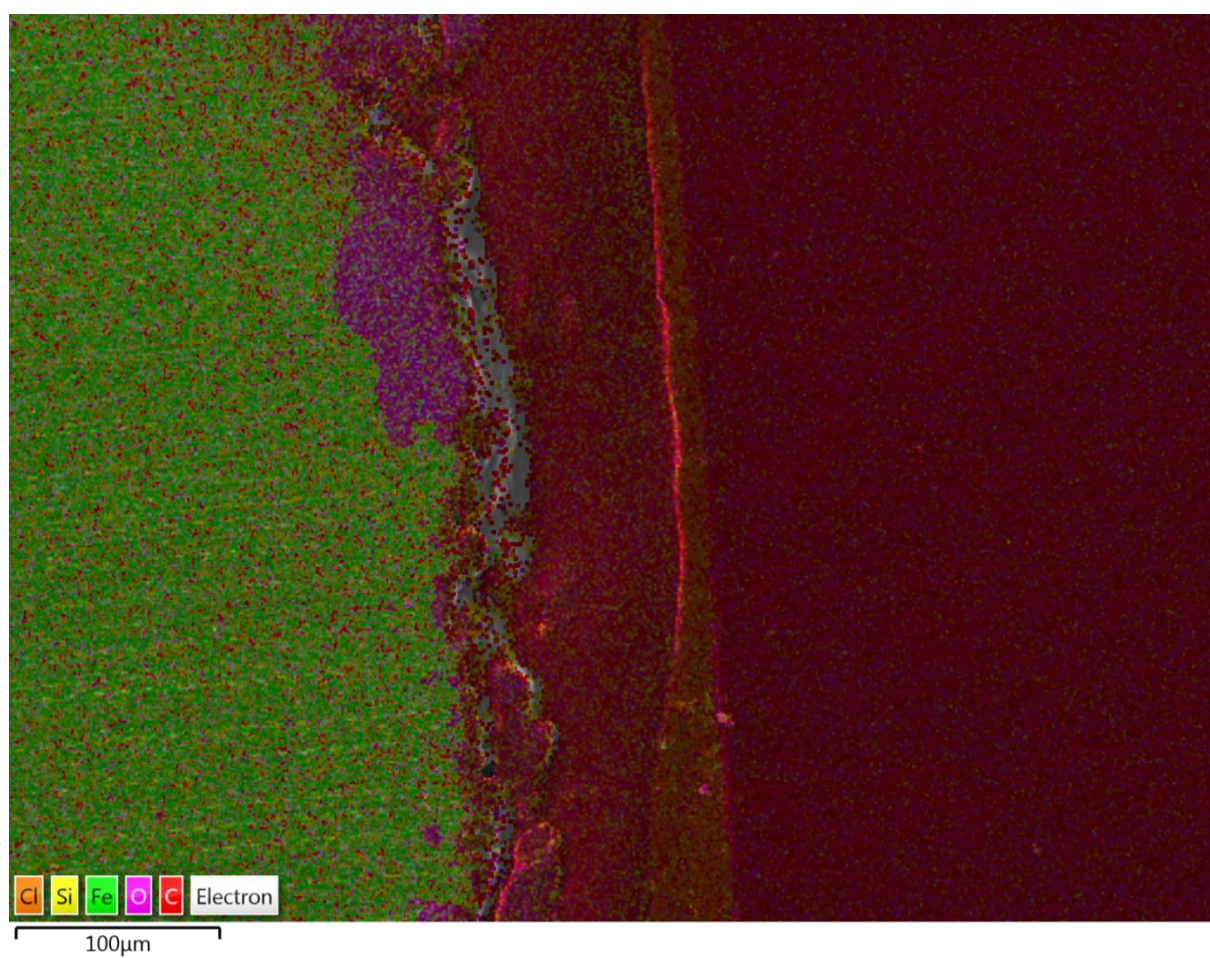
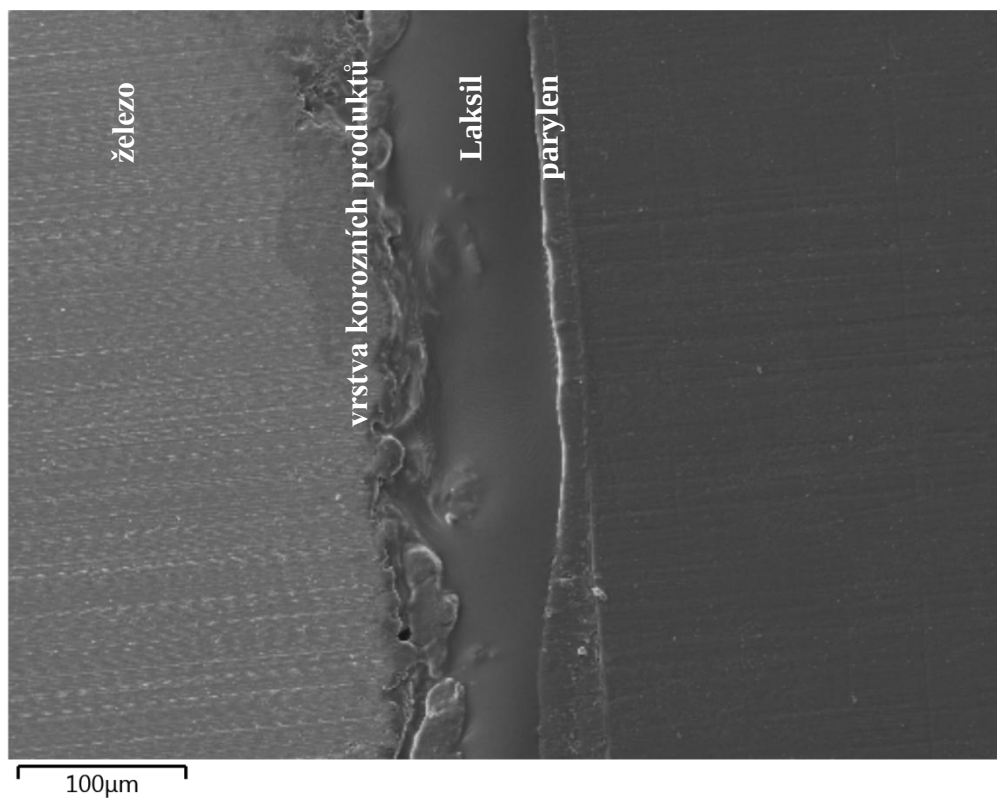
Příloha 19: SEM snímek povrchu parylenové vrstvy na zkorodovaném artefaktu

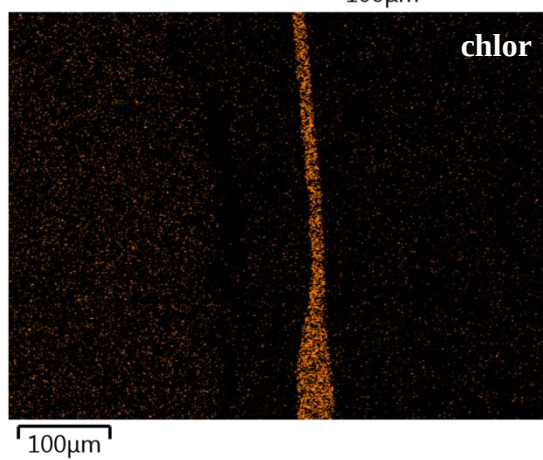
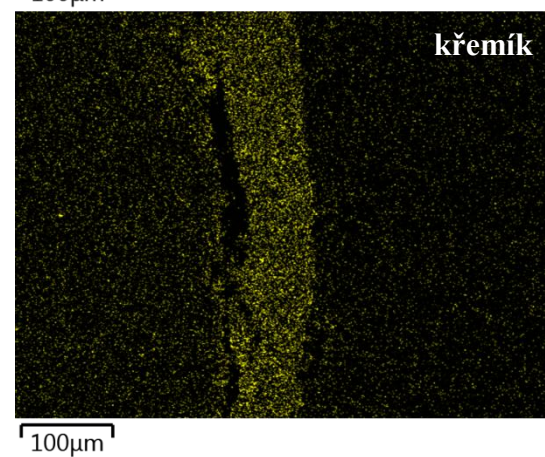
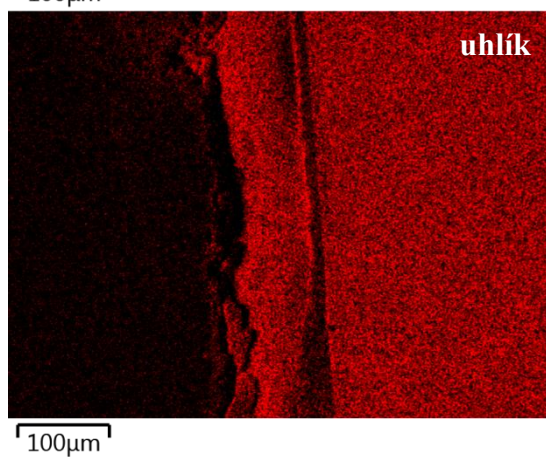
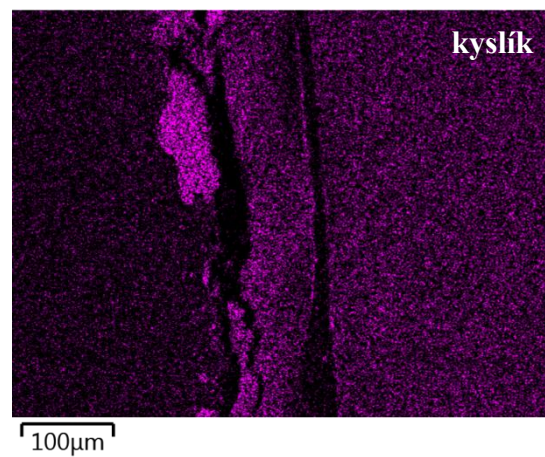
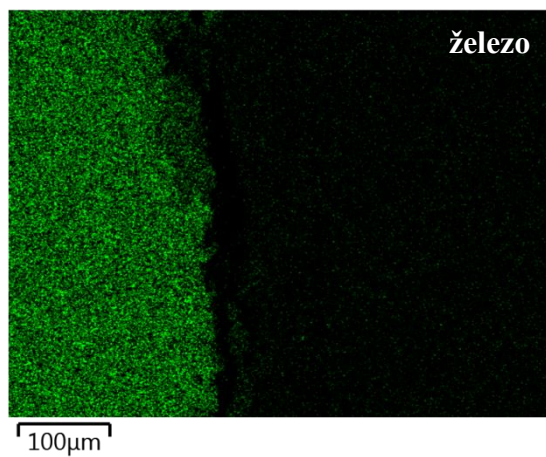


Příloha 20: SEM snímek povrchu laktosilové vrstvy na zkorodovaném artefaktu



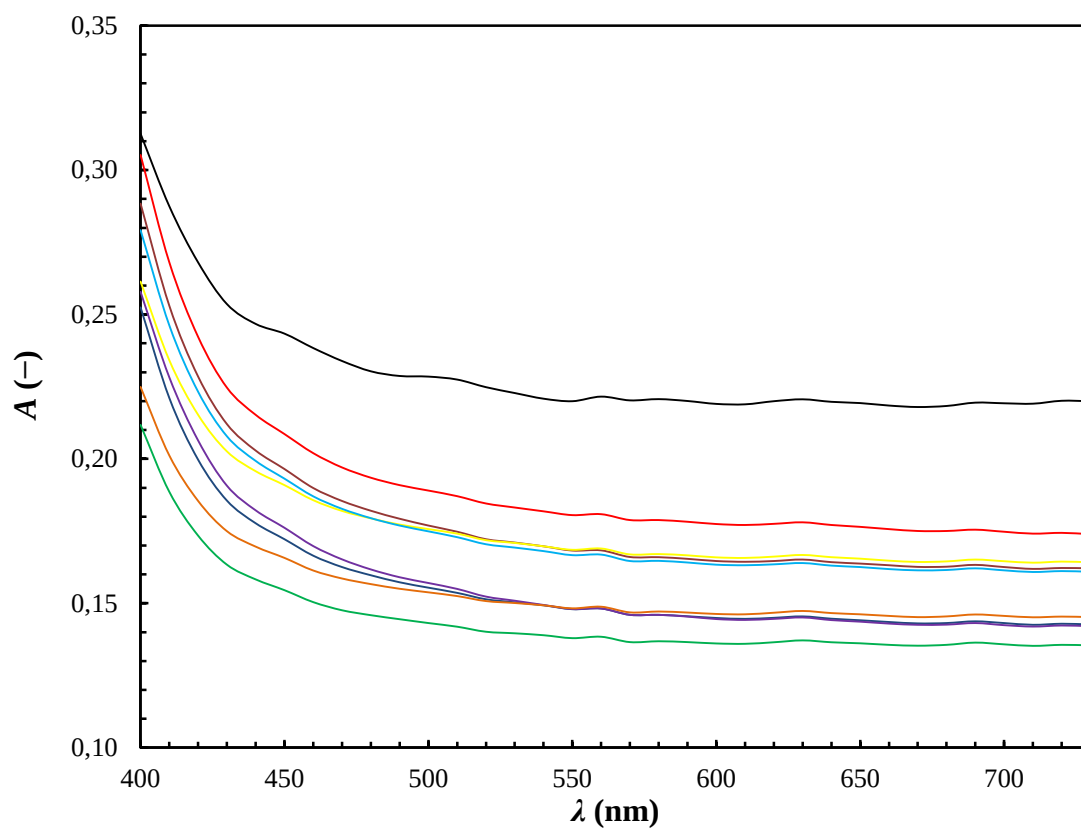
Příloha 21: SEM řezu dvouvrstvou Laksil/parylen povlakující zkorodovaný železný artefakt a mapování prvků téhož řezu pomocí EDX





Příloha 22: UV-Vis spektra konzervátorského povlaku Paraloid B72/Revax

UV-Vis spektrum bylo měřeno na různých místech vzorku 4.



Příloha 23: Ukázka odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen z reálného artefaktu

- a) Část zkorodovaného nože před nanesením dvouvrstvy Laksil/parylen



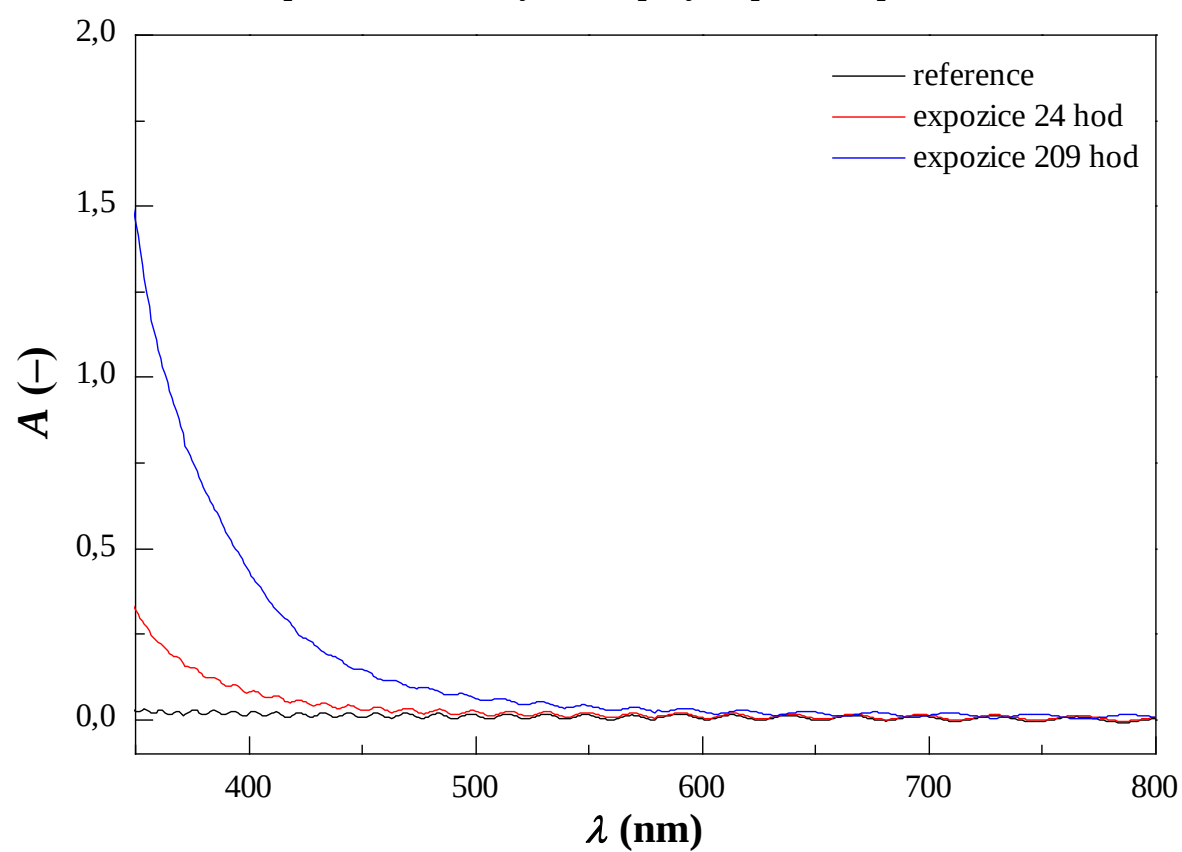
- b) Část zkorodovaného nože po nanesení dvouvrstvy Laksil/parylen



- c) Část zkorodovaného nože po odstranění dvouvrstvy Laksil/parylen



Příloha 24: UV-Vis spektra dvouvrstvy Laksil/parylen po UV expozici



Příloha 25: Barevné změny vrstev Laksil, parylen a dvouvrstvy Laksil/parylen vlivem UV záření

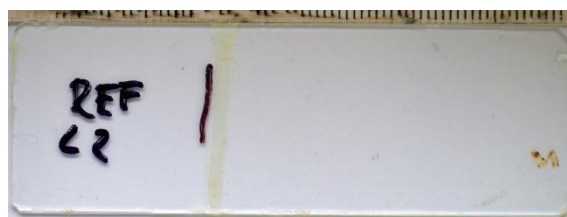
Vrstvy byly nanесeny na mosazné a skleněné substráty. Vrchní část vzorku byla při expozici zamaskována a tvořila referenci.

a) Laksil

9 dnů UV expozice

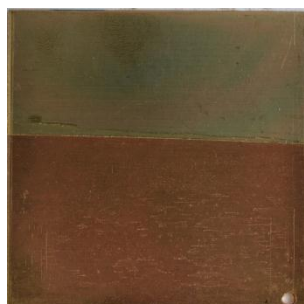


9 dnů UV expozice



b) Parylen

4 dny UV expozice



9 dnů UV expozice

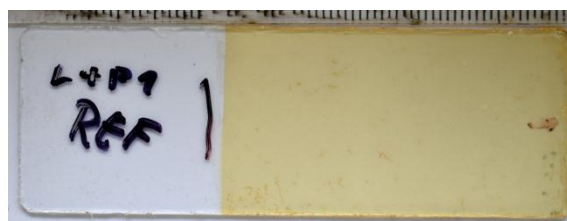


c) Laksil/parylen

4 dny UV expozice



9 dnů UV expozice



Příloha 26: Barevné koordináty ΔL^* , Δa^* , Δb^* příslušející vrstvám Laksil, parylen a dvouvrstvě Laksil/parylen po UV ozáření

Jako reference sloužilo nepovlakované sklo a povlakovaná skla po UV expozici (příloha 25) s ním byla srovnávána. Všechna skla byla měřena proti bílému standardu.

