

Oponentský posudek diplomové práce Bc. Martina Randáka na téma „Antikoroziní účinnost epoxysterových nátěrových hmot obsahujících kovové zinek a nekovové antikoroziní pigmenty“ vypracované na Univerzitě Pardubice (Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků), v roce 2012.

Stručný obsah rozsáhlého zadání „Zásady pro vypracování“: snížení obsahu zinkového prachu v nátěrových hmotách cestou aplikace vodivých polymerů a uhlikových nanotrubček; stanovit účinnost nátěrů z navržených nátěrových hmot na bázi epoxysterového pojiva v prostředí neutrální solné mlhy, v prostředí o vysoké vlhkosti a v prostředí o vysoké vlhkosti s přítomností SO_2 ; OKP uvažovat pro jednotlivé antikoroziní pigmenty ve velikosti 5 % a 10% při konstantním poměru OKP/KOKPZn; stanovit fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrů z navržených nátěrových hmot. Posoudit možnost průmyslové aplikace propracovaných materiálů. Zadané téma diplomové práce se týká antikoroziní účinnosti vyvíjených nátěrů na bázi polyesterového pojiva. V dalším textu se uvádí jako pojivo ChS-Epoxy 210X75, což je roztok nemodifikované všemolekulární epoxidové pryskyřice v xylenu. V oblasti ochrany ocelových konstrukcí jsou nepřijemným problémem dvousložkové nátěrové hmoty. Je snaha je nahradit jednosložkovými materiály. Lze se domnívat, že proto v návrhu práce bylo uváděno epoxysterové pojivo. Nicméně uskutečněná práce se dobře zhostila úkolu na propracování účinných antikoroziních složek v epoxidovém pojivu.

Datum zadání diplomové práce 6. února 2012;

Termín odevzdání diplomové práce 4. května 2012.

Diplomová práce obsahuje následující celky: Úvod (str. 14 – 15); Teoretická část (str. 16 – 35); Experimentální část (str. 36 – 59); Naměřené hodnoty (str. 60 – 99); Výsledky a diskuse (str. 100 – 116); Závěr (str. 17); Použitá literatura (str. 118 – 120); Přílohy (stránky nejsou číslovány).

Zpracovaná kapitola 2 Teoretická část - poskytuje vhodný přehled o současném stavu problematiky související s vývojem v oboru účinných složek v základních antikoroziních nátěrech. Část týkající se problémů zaměřených na korozní otázky vyžaduje hlubší diskusi. K tomu by mohly v řadě případů posloužit diagramy zachycující závislost koroze konkrétních kovů na pH a také vliv pH na účinnost konkrétních inhibičních složek, které se vyskytují v základních nátěrech. Poznámka k některým bodům: str. 19, 5. řádek shora – má pravděpodobně být s anorganickými pigmenty; str. 20 na konci horní části je citována literatura (13). To co je citováno z této literatury na str.115 patří na str. 20, což pak dobře poskytuje téměř komplexní informaci o ochranném účinku zinku v základních nátěrech a v nátěru jako celku, tj. přechod z elektrochemické ochranné účinnosti na bariérovou ochranu. Žel, že u této citace na str.118 jsou uvedena jména autorů, ale chybí pramen. Pro úplnost je vhodné poznamenat, že původní představa o tom, že nátěry obsahující určité množství zinkového prachu chrání podkladový ocelový povrch elektrochemicky se udržovaly dlouho. Pozdější práce ukázaly, že ochranný účinek těchto nátěrů v prostředí roztoku chloridu sodného trvá poměrně krátkou dobu a potom nastupuje mechanismus bariérový, což souvisí s tím, že korozní produkty zinku utěsní póry v nátěru. Stále otevřenou otázkou je, jak dlouho se udržuje elektrochemický mechanismus v případě nátěrů vystavených atmosférickým podmínkám. Zatím se zdá, že takové práce dosud nebyly publikovány.

Vzhledem k tomu, že zinkový prach je v rámci EU zařazen do skupiny látek, které škodí životnímu prostředí, je snaha nalézt vhodné řešení. Tato skutečnost podnítila v současné době intenzivní zájem o hořčík, který by mohl být dobrou ekologickou

náhradou za zinek. Rozsáhlé práce v této oblasti jsou uskutečňeny v USA a jsou navrženy nátěrové systémy pro ochranu zejména hliníkového povrchu letadel a také pro ochranu ocelového povrchu. Problémem je hořlavost hořčíku, což vede k tomu, že pigmentové částice jsou poměrně velké. Ještě donedávna se psalo o velikosti kolem 40 µm. Jsou však již připraveny i hořčíkové pigmentové částice o velikosti kolem 20 µm. Tato velikost by se již do značné míry mohla hodit pro základní nátěry pro ocelové konstrukce.

Kapitola 3 Experimentální část. Termín „scaling effects“ (str. 36) není žel ve slovnících, ani Google jej nezná, a odkazuje na „scaling“. Tento výraz má mnoho významů včetně vzniku šupin a odstraňování okují. Jisté to bude vysvětleno při vlastní oponentuře. V této kapitole 3 (str.36) je na základě analýzy vývoje formulována vlastní experimentální práce „Úkolem práce je připravit nátěrovou hmotu s elektrochemickým a bariérovým mechanismem účinnosti, zvýšení korozní a chemické odolnosti organických povlaků kombinací kovového zinku a nekovových částic“. Je to přijatelné, až na malý nedostatek - požadované vlastnosti účinnosti nebudou mít vyvinuté nátěrové hmoty, ale pouze nátěry z těchto hmot zhotovené.

Charakteristika použitých chemikálií (str. 37-40) - by mohla u některých mít bližší specifikaci. Specifikace „kuchyňská sůl“ není dostačující, zejména s ohledem na možný obsah příměsí a přísadků.

V této kapitole 3 (str. 40 - 48) jsou specifikovány přístroje a zařízení: uvedena příprava pigmentů a jejich charakteristika a zkoušení; příprava modelových nátěrových hmot a jejich složení při obsahu hlavních složek 1,0 % OKP a 10 % OKP; u tabulky 12 na str. 47 je dvakrát 1 % OKP; jedna hodnota (druhá shora) má být 10% OKP 2MgO.TiO₂. Dále (str. 48 - 59) jsou uvedeny postupy přípravy a hodnocení vzorků, včetně korozních zkoušek.

Naměřené hodnoty zachycuje kapitola 4. Názorné snímky zhotovené pomocí elektronového mikroskopu představují zkoušené pigmenty s údaji o měrné hmotnosti, spotřebě oleje a hodnotách KOKP (str. 60-65).

Hodnoty pH vodných výluhů (str. 65 – 66) **pigmentů** (tab. 19), jejich rozpustnost ve vodě (tab. 20) a korozní úbytky ocelových vzorků dle tab. 21. Z tabulky vyplývá, že vyšší hodnotu pH mají výluhy spinelů obsahující CaO a ZnO a tím také menší korozní úbytky. Tento problém je složitější, jak ukazuje spinel s MgO a v jiných případech vyšší rozpustnost a vysoká koroze. Z tab. 22 jsou vzaty hodnoty pH výluhu nátěrových filmů.

Pigment	Korozní úbytky ve srovnání s korozi v destilované vodě (tab.21 / pH (tab.19) / rozpustnost pigmentu ve vodě za tepla % hm. (tab.20) / pH vodných výluhů nátěrových filmů (tab. 22)
2CaO.TiO ₂	25,82 / 8,95 / 0,29 / 7,99
2ZnO.TiO ₂	18,61/6,95/0,62/8,98
2MgO.TiO ₂	50,14 / 10,35 / 0,34 / 8,80
ZnFe ₂ O ₄	21,18 / 7,67 / 0,55 / 8,27
Minatec ¹⁾	33,91 / 5,35 / 0,35 / 9,16
Baytubes ²⁾	64,31 / 7,79 / 0,28 / 9,31
Wollatrop ³⁾	39,84 / 8,78 / 2,00 / 8,24
PPy ⁴⁾	99,94 / 1,59 / 6,14 / 9,48
C+PANI ⁵⁾	221,70 / 2,32 / 5,32 / 6,94
Mastek+PANI ⁶⁾	80,69 / 4,02 / 3,63 / 7,44
H ₂ O	100

1. Speciální struktura ze slídy, pokrytá vrstvou vodivé směsi SnO_2 dopované Sb
2. Smluky uhlíkových nanotrubiček
3. Komerčně vyráběný vodivý pigment
4. Polypyrrol
5. Uhlíkové nanotrubičky + polyanilin
6. Mastek + polyanilin

Hodnocení pH vodných vyluhů nátěrových filmů (str. 67), které obsahují pigmenty uvedené v předešlé sběrné tabulce ukazuje, že jsou do značné míry navzájem blízké (s výjimkou C+PANl a Mastek + PANl). Stanovení tvrdosti, lesku a fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů a korozních úbytků ocelových vzorků ve vodných vyluzích nátěrových filmů zachycuji tabulky (str.68 – 82). Výsledky korozních zkoušek dle Machu-Schiffmana, v kondenzační komoře s SO_2 , v neutrální solné mlze a v čisté kondenzační komoře zachycuji tabulky (str.68 – 99).

Kapitola 5 Výsledky a diskuze (str. 100 - 116) vyhodnocuje získané výsledky zkoušek a sumarizuje je do přehledných grafů.

Kapitola 6 Závěr stručně uvádí použité materiály a postup přípravy vzorků a provedení zkoušek. Z výsledků studia celkové fyzikálně-mechanické odolnosti provedených zkoušek vyplývá poznatek, že největší odolnost vykazaly nátěry obsahující samotný zinkový prášek a nátěry obsahující ZnFe_2O_4 při obsahu těchto složek 1 % OKP. Nejvyšší odolnost měly zkoušené nátěry obsahující Baytubes (uhlíkové nanočástice) při OKP 10%.

Kapitola 7 Použitá literatura – 51 odkazů na různé publikace, včetně v zahraničních odborných časopisech (str. 118 – 120). Je potěšitelné, že z 51 publikace je 12 zpracovaných českými autory (Univerzita Pardubice, Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Synpo, a.s.). U publikací č. 8 a č. 13 jsou jména autorů, ale chybí zdroji.

Kapitola 8 Přílohy. Na 35 stránkách (nejsou číslované) jsou zdařilé barevné fotografie vzorků po zkouškách. Na stránkách 1 – 34 vždy 4 obrázky a na str. 35 dva obrázky.

Na poslední stránce diplomové práce jsou uvedeny Údaje pro knihovnickou databázi. Název práce: Antikoroziní účinnost epoxysterových nátěrových hmot obsahujících kovový zinek a nekovové antikoroziní pigmenty. Totéž je uvedeno v názvu práce. Otevřeným problémem zůstává název pojiva nátěrových hmot.

Nepovažuji za vhodné srovnávat účinnost pigmentovaných nátěrů s nátěrem z pojiva, zejména z pojiva, které je neopatrně navrhává. To jsou otázky, které je vhodné někde prodiskutovat, stejně jako problematiku navlhavosti volných nátěrových filmů a stejných nátěrů na kovovém podkladu. S tím úzce souvisí otázka (problém) „crossover point“ navržený Prof W. Funke.

Diplomová práce je příkladně a dobře zpracovaná a obsahuje nepředstavitelné množství získaných výsledků, které je vhodné důkladně studovat. Moje poznámky nemají žádný vliv na hodnocení dobré kvality práce.

Diplomová práce Bc. Martina Randáka obsahem, postupem řešení, hodnocením rozsáhlých experimentálních výsledků a poznatků a jejich kvalitním srozumitelným písemným zpracováním doplněným grafy, tabulkami a obrázky, splňuje požadavky na diplomovou práci - proto ji hodnotím známkou **v ý b o r n ě**.

V Praze 24.5.2012

Doc. Ing. Miroslav Svoboda, CSc.
Č e r n í c k á 8, 100 00 Praha 10