

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ**

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK  
Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

**Organické ekologicky přijatelné povlaky pro povrchovou ochranu  
kovových a nekovových materiálů na bázi akrylátových latexů  
s nanočásticemi MeO**

DISERTAČNÍ PRÁCE

**AUTOR PRÁCE:**

Ing. Denisa Steinerová

**VEDOUCÍ PRÁCE:**

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

**ŠKOLITEL SPECIALISTA:**

prof. Ing. Petr Humpolíček, Ph.D.

2022

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
MACROMOLECULAR MATERIALS  
Department of paints and organic coatings

**Organic environmentally friendly coatings for the surface protection of  
metallic and non-metallic materials based on acrylic latexes with  
nanoparticles MeO**

DISSERTATION THESIS

**AUTHOR:**

Ing. Denisa Steinerová

**SUPERVISOR:**

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

**SUPERVISOR SPECIALIST:**

prof. Ing. Petr Humpolíček, Ph.D.

2022

**Prohlašuji:**

Práci s názvem **Organické ekologicky přijatelné povlaky pro povrchovou ochranu kovových a nekovových materiálů na bázi akrylátových latexů s nanočásticemi MeO** jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích 26. 07. 2022

Ing. Denisa Steinerová

**Poděkování:**

Na tomto místě bych ráda poděkovala paní prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. za odborné vedení, ochotu a cenné rady, které mi byly poskytovány v průběhu celého studia a při tvorbě této práce. Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Janě Machotové, Ph.D. a panu prof. Ing. Petru Humpolíčkovi, Ph.D. za odbornou pomoc a rady. Mé díky patří také celému týmu ÚChTML za ochotu a rady v průběhu studia.

Rovněž bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

## ANOTACE

Disertační práce se zabývá jednoduchou přípravou ekologicky přijatelných akrylátových latexových pojiv, které byly funkcionalizovány nanočásticemi oxidů kovů, konkrétně MgO, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kombinací MgO a ZnO, sloužících jako funkční složky pro dosažení antimikrobiálních vlastností, ale také pro zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti. Začlenění práškových nanočástic bez povrchové úpravy bylo provedeno v průběhu syntézy, a to technikou dvoustupňové emulzní polymerace, čímž byly získány latexy obsahující 0.5–1.3 % nanočástic vzhledem k obsahu polymeru. Změny užitných vlastností latexů vlivem nanočástic byly studovány z hlediska typu a koncentrace nanočástic oxidů kovů v latexu. Výsledky laboratorních testů fyzikálně-mechanických vlastností, chemické a korozní odolnosti i antimikrobiální aktivity ukázaly, že všechny typy nanočástic vykazovaly velmi slibné vlastnosti, přičemž se zvyšující se koncentrací nanočástic docházelo ke zlepšování vlastností. Nanočástice v latexu poskytly mezifázově zesítené transparentní hladké nátěrové filmy s vysokým leskem a dobrými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Latexy obsahující nejvyšší koncentraci nanočástic poskytly nátěry s výraznou antimikrobiální aktivitou vůči všem testovaným bakteriálním a plísňovým kmenům, ale také antimikrobiální odolnost kapalného latexu (tzv. InCan stabilitu). Dále byly nátěry odolné vůči rozpouštědlům, kyselinám a alkáliím, a navíc latexy s nanočásticemi MgO vykazovaly výrazný pokles minimální filmotvorné teploty. Latex s koncentrací 1.3 % MgO nevykazoval bleskovou korozi pod nátěrem naneseným na ocelový podklad. Latexy obsahující nanočástice MgO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poskytovali povlaky, které byly velice odolné vůči bělení vodou.

Antikoroziční nátěrové hmoty připravené z latexů s nejvyšší koncentrací nanočástic poskytly důkaz, že zesítení vlivem nanočástic má příznivý vliv na antikoroziční vlastnosti, a to především vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí. Dále vlivem pigmentace nedošlo ke zhoršení antibakteriální aktivity a pouze k mírnému snížení antifungální aktivity. Syntetizované latexy a následně připravené nátěrové hmoty se tedy jeví jako slibné hygienické povlaky pro ochranu různých materiálů.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Samo-sítující akrylový latex, iontové síťování, nanočástice oxidu kovu, antimikrobiální aktivita, antikoroziční účinnost

## **ANNOTATION**

This thesis deals with the simple preparation of environmentally friendly acrylate latex binders functionalized with nanoparticles of metal oxides, namely MgO, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and combinations of MgO and ZnO. Nanoparticles were used as functional components providing not only the antimicrobial properties but also improving the physico-mechanical properties and chemical resilience. Latexes containing the 0.5–1.3 % nanoparticles relative to the polymer content were fabricated by the using of the two-stage semi-continuous emulsion radical polymerization technique. The uncoated powder nanoparticles were used. Impact of both the type and concentration of metal oxide nanoparticles in latex were studied in context of their properties. The results of laboratory tests of physico-mechanical properties, chemical and corrosion resistance as well as antimicrobial activity showed that all types of nanoparticles showed very promising properties, while the properties improved with increasing nanoparticle concentration. The nanoparticles in latex provided interfacially crosslinked transparent smooth coating films with high gloss and good physico-mechanical properties. Latexes containing the highest concentration of nanoparticles provided coatings with significant antimicrobial activity against all tested bacterial and fungal strains. Moreover, the InCan antimicrobial stability of liquid latex were improved. Furthermore, the coatings were resistant to solvents, and in addition, latexes with MgO nanoparticles showed a significant decrease in the minimum film-forming temperature. Remarkably, the latex with a concentration of about 1.3% MgO did not show any flash corrosion under the coating film cast on a steel substrate. The latexes containing MgO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles provided coatings resistant to water bleaching.

Anti-corrosion coatings prepared from latexes with the highest concentration of nanoparticles provided evidence that cross-linking due to nanoparticles has a beneficial effect on anti-corrosion properties, especially against humid atmospheres. Furthermore, due to pigmentation, there was no deterioration of antibacterial activity and only a slight decrease in antifungal activity. Synthesized latexes and subsequently prepared coatings appear to be promising hygienic coatings for the protection of various materials.

## **KEYWORDS**

self-crosslinking acrylic latex, ionic crosslinking, metal oxide nanoparticle, antimicrobial activity, anticorrosion efficiency

## SEZNAM ZKRATEK

ADH	dihydrazid kyseliny adipové
ATP	adenosin trifosfát
BA	<i>n</i> -butyl akrylát
BIT	benzothiazolinon
BM	BeadMill – kuličkový mlýn se soustavou míchadel s náplní skleněných kuliček o velikosti $r = 1 \text{ mm}$
CMC	kritická micelární koncentrace (critical micellar concentration)
D	disolver – rychloběžná míchačka
DAAM	diacetonakrylamid
DBNPA	dibromonitripropionamid
DFT	tloušťka suchého filmu (dry film thickness)
FT-IR	infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
Hematit	hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (obchodní název: Bayferrox 130 M)
KMA	kyselina methakrylová
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu
$L_0$	akrylátový latex bez obsahu nanočástic
$L_{\text{La}_2\text{O}_3-0,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi $\text{La}_2\text{O}_3$ o teoretické koncentraci 0,5 %
$L_{\text{La}_2\text{O}_3-1\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi $\text{La}_2\text{O}_3$ o teor. koncentraci 1 %
$L_{\text{La}_2\text{O}_3-1,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi $\text{La}_2\text{O}_3$ o teor. koncentraci 1,5 %
$L_{\text{MgO}-0,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi MgO o teor. koncentraci 0,5 %
$L_{\text{MgO}-1\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi MgO o teor. koncentraci 1 %
$L_{\text{MgO}-1,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi MgO o teor. koncentraci 1,5 %
$L_{\text{MgO}+\text{ZnO}-1,25\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi MgO a ZnO o teor. koncentraci 1 % a 0,25 %
$L_{\text{MgO}+\text{ZnO}-1,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi MgO a ZnO o teor. koncentraci 1 % a 0,5 %
$L_{\text{MgO}+\text{ZnO}-1,75\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi MgO a ZnO o teor. koncentraci 1 % a 0,75 %
$L_{\text{ZnO}-0,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi ZnO o teor. koncentraci 0,5 %
$L_{\text{ZnO}-1\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi ZnO o teor. koncentraci 1 %
$L_{\text{ZnO}-1,5\%}$	akrylátový latex s nanočásticemi ZnO o teor. koncentraci 1,5 %
MEK	methylethylketon
MFFT	minimální filmotvorná teplota (minimum film forming temperature)
MIT	methylothiazolinon
MMA	methylnmethakrylát

N-OIT	N-octylisothiazolinon
OKP	objemová koncentrace pigmentu [obj. %]
Plastorit	křemičitanové plnivo (obchodní název: Plastorit® Micro)
SM	SpeedMixer – ultracentrifuga
SPT	pyrithion sodný (sodium pyrithion)
SKM	stacionární kuličkový mlýn s náplní skleněných kuliček o velikosti $r = 1$ mm
THF	tetrahydrofuran
US	ultrazvuk – ultrazvukový dispergátor
VOC	těkavé organické látky (volatile organic compounds)
ZPT	pyrithion zinečnatý (zinc pyrithion)
ZP-10	hydrát fosforečnanu zinečnatého (obchodní název: HEUCOPHOS® ZP-10)



# SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1</b> Schéma reakční rovnice pro výrobu prvních akrylátových esterů .....	17
<b>Obrázek 2</b> Chemický vzorec kyseliny akrylové .....	18
<b>Obrázek 3</b> Chemický vzorec methylmethakrylátu.....	19
<b>Obrázek 4</b> Schéma mechanismu emulzní radikálové polymerace; převzato a upraveno [59].....	23
<b>Obrázek 5</b> Mechanismus tvorby filmu polymerního latexu; převzato a upraveno z: [59] .....	26
<b>Obrázek 6</b> Schéma ideální trojrozměrné sítě zesítěného polymeru [69] .....	28
<b>Obrázek 7</b> Monomery a síťovadla používané pro volnou radikálovou polymeraci .....	31
<b>Obrázek 8</b> Chemicky sítění polymerů pomocí malé molekuly: (a) glutaraldehydu, (b) formaldehydu a (c) oxidu osmičelého.....	33
<b>Obrázek 9</b> Typy síťování akrylátových latexů.....	35
<b>Obrázek 10</b> Proces vzniku filmu z jednosložkového samo-síťujícího latexu.....	36
<b>Obrázek 11</b> Síťovací reakce mezi diacetonakrylamidem a dihydrazidem kyseliny adipové .....	38
<b>Obrázek 12</b> Chemická struktura funkčních monomerů a síťovadel .....	39
<b>Obrázek 13</b> Schéma síťující reakce mezi iontem zinku a kyselým funkčním monomerem.....	41
<b>Obrázek 14</b> vlevo: <i>S. aureus</i> barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: <i>S. aureus</i> na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [135,136] .....	46
<b>Obrázek 15</b> vlevo: <i>E. coli</i> barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x;.....	47
vpravo: <i>E. coli</i> na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [137,138] .....	47
<b>Obrázek 16</b> vlevo: <i>E. faecalis</i> barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: <i>E. faecalis</i> na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [140,141] .....	49
<b>Obrázek 17</b> vlevo: <i>K. pneumoniae</i> barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: <i>K. pneumoniae</i> na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [146,147] .....	50
<b>Obrázek 18</b> vlevo: <i>P. chrysogenum</i> barvený modrým inkoustem a projasněný 10% KOH zobrazený pod světelným mikroskopem při zvětšení 400x; vpravo: <i>P. chrysogenum</i> na MALT agaru po inkubaci 10 dní při 25 °C; Převzato z [154,155] .....	52
<b>Obrázek 19</b> vlevo: <i>A. brasiliensis</i> barvený černým inkoustem a projasněný 10% KOH zobrazený pod světelným mikroskopem při zvětšení 400x; vpravo: <i>A. brasiliensis</i> na MALT agaru po inkubaci 10 dní při 25 °C; Převzato z [160,161] .....	53
<b>Obrázek 20</b> Chemický vzorec Methylisothiazolinonu.....	55
<b>Obrázek 21</b> Chemický vzorec Benzisothiazolinonu .....	56
<b>Obrázek 22</b> Chemický vzorec N-Octylisothiazolinu .....	57
<b>Obrázek 23</b> Chemický vzorec Zinc pyrithionu.....	57
<b>Obrázek 24</b> Chemický vzorec sodium pyrithionu .....	58
<b>Obrázek 25</b> Chemický vzorec Bronopolu.....	59
<b>Obrázek 26</b> chemický vzorec DBNPA .....	59
<b>Obrázek 27</b> Chemický vzorec karvakrolu (vlevo) a thymolu (vpravo) .....	63
<b>Obrázek 28</b> Polymerační aparatura pro přípravu akrylátových latexů; převzato a upraveno z [29] .....	83
<b>Obrázek 29</b> Korozní řezy pro kondenzační zkoušku (vlevo); pro korozní zkoušku v solné mlze a pro zkoušku povětrnostní (vpravo) .....	91
<b>Obrázek 30</b> Standardy pro hodnocení antimikrobiální účinnosti InCan (uvedené hodnoty jsou kolonie bakterií na mililitr CFU/ml; převzato a upraveno [205] .....	107
<b>Obrázek 31</b> Řazení otisků pro modifikovanou normu ISO 22196 .....	108
<b>Obrázek 32</b> Bělení akrylátových povlaků po 168hodinové expozici vody .....	118
<b>Obrázek 33</b> Bělení akrylátových povlaků po expozici vody v čase .....	119
<b>Obrázek 34</b> Vývoj povrchové tvrdost nátěrů v čase měření .....	121
<b>Obrázek 35</b> Blesková koroze ocelového podkladu před (nahore) a po (dole) zrychleném laboratorním testem bleskové koroze .....	125
<b>Obrázek 36</b> InCan stabilita vodných disperzí: (A) Bakterie, (B) Plísňe a/nebo Kvasinky .....	126
<b>Obrázek 37</b> Antimikrobiální účinnost nátěrových filmů latexu bez obsahu nanočástic (vlevo) a latexů s MeO o nejvyšší koncentraci (vpravo) dle modifikované ISO 22196 vůči <i>S. aureus</i> .....	128

<b>Obrázek 38</b> pH stabilita akrylátových latexů.....	131
<b>Obrázek 39</b> SEM fotografie nanočástic před a po syntéze latexu.....	133
<b>Obrázek 40</b> AFM skeny topografie (hnědé obrázky – horní polovina sloupce) a mechanického chování (v logu modulu, modro-červené obrázky – spodní polovina sloupce) .....	135
<b>Obrázek 41</b> SEM fotografie kryofaktur latexových povlaků pořízené v režimu sekundárních elektronů (vlevo) a zpětně odražených elektronů (vpravo) .....	136
<b>Obrázek 42</b> FT-IR spektra akrylátových povlaků.....	138
<b>Obrázek 43</b> Kontaktní úhel a povrchová energie vybraných akrylátových latexů .....	139
<b>Obrázek 44</b> Antimikrobiální účinnost nátěrových filmů: latexu bez obsahu nanočástic (vlevo) a latexů s MeO (vpravo) dle ISO 22196 vůči E. coli.....	141
<b>Obrázek 45</b> Antifungální účinnost nátěrových filmů na dřevěných panelech vůči A. brasiliensis .....	142
<b>Obrázek 46</b> Cytotoxicita výluhů akrylátových povlaků .....	143
<b>Obrázek 47</b> Morfologie a chemické složení pigmentu HEUCOPHOS® ZP-10 .....	147
<b>Obrázek 48</b> Morfologie a chemické složení plniva Plastorit® Micro .....	148
<b>Obrázek 49</b> Morfologie a chemické složení plniva hematit Bayferrox 130 M.....	148
<b>Obrázek 50</b> Povrch antikoročních nátěrů připravených různými dispergačními/mlecími technikami.....	150
<b>Obrázek 51</b> Ukázka antikoročního povlaku (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po vystavení mechanickému namáhání.....	156
<b>Obrázek 52</b> Změna povrchové tvrdosti nátěrů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) v závislosti na době vysychání po 240hodinové expozici vody .....	158
<b>Obrázek 53</b> Znázornění barevné stálosti nátěrů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po 240hodinové expozici vody .....	159
<b>Obrázek 54</b> Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči vlhkým atmosférám po 480hodinové expozici .....	161
<b>Obrázek 55</b> Znázornění korozní odolnosti antikoročních nátěrů (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí při OKP 3 % po 480hodinové expozici .....	163
<b>Obrázek 56</b> Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) připravených pomocí dispergace kombinující disolver a ultrazvuk vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici .....	164
<b>Obrázek 57</b> Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) připravených pomocí dispergace kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici .....	164
<b>Obrázek 58</b> Znázornění korozní odolnosti antikoročních nátěrů (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze jednotlivých systémů připravených pomocí dispergace kombinující disolver a ultrazvuk při OKP 10 % po 480hodinové expozici .....	166
<b>Obrázek 59</b> Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = $150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) opatřených emailem vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici .....	167
<b>Obrázek 60</b> Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = $150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) opatřených emailem vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici .....	167
<b>Obrázek 61</b> Změna barevného odstínu antikoročních nátěrů (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po UV-kondenzační expozici v čase (na příkladu $\text{LMgO}+\text{ZnO}-1,75\%$ při OKP 5 %).....	170
<b>Obrázek 62</b> Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči UV-kondenzační expozici po 1000 h expozice .....	171

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b> Soupis použitých monomerů .....	71
<b>Tabulka 2</b> Charakteristické vlastnosti monomerů.....	72
<b>Tabulka 3</b> Poměr akrylátových monomerů tvořící latexy.....	84
<b>Tabulka 4</b> Složení polymerního systému.....	84
<b>Tabulka 5</b> Kritéria pro hodnocení vzhledu organických povlaků.....	101
<b>Tabulka 6</b> Klasifikační škála hodnocení poškození nátěru mřížkovou metodou.....	102
<b>Tabulka 7</b> Gardnerova jodometrická stupnice .....	103
<b>Tabulka 8</b> Stupnice hodnocení celkové antikoroziční účinnosti dle normy ČSN ISO 2409.....	105
<b>Tabulka 9</b> Hodnocení růstu bakterií obtiskovou metodou (modifikace ISO 22196).....	108
<b>Tabulka 10</b> Hodnocení růstu plísní dle modifikované normy ASTM D5590 .....	109
<b>Tabulka 11</b> Charakterizace latexů lišící se typem a obsahem vložených anorganických nanočástic.....	112
<b>Tabulka 12</b> Výsledky stability latexů při skladovacích zkouškách .....	114
<b>Tabulka 13</b> Skutečný obsah nanočástic v nátěrových filmech a vodných disperzích .....	115
<b>Tabulka 14</b> Vliv typu a koncentrace nanočástic MeO na stupeň zesítnění.....	116
<b>Tabulka 15</b> Porovnání optických vlastností nátěrových filmů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) před a po působení vody .	117
<b>Tabulka 16</b> Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností akrylátových povlaků (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ).....	122
<b>Tabulka 17</b> Výsledky chemické odolnosti akrylátových nátěrů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ).....	123
<b>Tabulka 18</b> Odolnost vůči vzniku bleskové koroze ocelového substrátu po nanesení akrylátového latexu (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ).....	124
<b>Tabulka 19</b> InCan stabilita vodných disperzí vůči kontaminaci mikroorganismy .....	126
<b>Tabulka 20</b> Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů získané pomocí modifikované ISO 22196.....	127
<b>Tabulka 21</b> Chemické složení nanočástic před a po vystavení podmínkám polymerace detekované pomocí XRD .....	131
<b>Tabulka 22</b> Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů dle ISO 22196.....	141
<b>Tabulka 23</b> Výsledky antifungální aktivity nátěrových filmů dle modifikované ASTM D5590 .....	142
<b>Tabulka 24</b> Hustota, olejové číslo a KOKP použitých komerčních práškových materiálů.....	146
<b>Tabulka 25</b> Distribuce velikostí částic a měrný povrch použitých komerčních práškových materiálů.....	147
<b>Tabulka 26</b> Velikost částic a viskozita latexu L <sub>0</sub> při OKP 3 % po vystavení různým dispergačním metodám .	149
<b>Tabulka 27</b> Studium stability akrylátových disperzí po působení disolveru .....	151
<b>Tabulka 28</b> Studium stability akrylátových disperzí po působení ultrazvuku.....	151
<b>Tabulka 29</b> Studium stability akrylátových disperzí po působení stacionárního kuličkového mlýnu .....	152
<b>Tabulka 30</b> Distribuce velikostí částic a viskozita latexů po vystavení dispergaci kombinující disolver a ultrazvuk .....	153
<b>Tabulka 31</b> Distribuce velikostí částic a viskozita latexů po vystavení dispergaci kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn .....	153
<b>Tabulka 32</b> Lesk antikorozičních nátěrových filmů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) .....	154
<b>Tabulka 33</b> Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností antikorozičních povlaků (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ).....	155
<b>Tabulka 34</b> Povrchová tvrdost antikorozičních nátěrů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po vystavení působení vody .....	157
<b>Tabulka 35</b> Výsledky chemické odolnosti akrylátových nátěrů (DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ).....	160
<b>Tabulka 36</b> Snížení lesku antikorozičních nátěrů (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) v čase po vystavení UV-kondenzační expozici .....	169
<b>Tabulka 37</b> Změna barevného odstínu antikorozičních nátěrů (DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) v čase po vystavení UV-kondenzační expozici .....	170
<b>Tabulka 38</b> Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace .....	172
<b>Tabulka 39</b> Výsledky antibakteriální aktivity pigmentovaných nátěrových filmů dle ISO 22196 .....	173
<b>Tabulka 40</b> Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů jednotlivých pigmentů a pojiv dle ISO 22196.....	174
<b>Tabulka 41</b> Výsledky antifungální aktivity nátěrových filmů dle modifikované ASTM D5590 .....	175

# OBSAH

ÚVOD .....	15
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>17</b>
<b>1.1 Vodou ředitelné akrylátové disperze.....</b>	<b>17</b>
1.1.1 Historie akrylátových pryskyřic .....	17
<b>1.2 Akrylátové latexy .....</b>	<b>18</b>
1.2.1 Emulzní radikálová polymerace .....	19
1.2.1.1 Princip vzniku latexových částic.....	20
1.2.1.2 Mechanismus emulgace monomerů.....	21
1.2.1.3 Princip emulzní radikálové polymerace .....	22
1.2.1.4 Mechanismus emulzní radikálové polymerace .....	24
1.2.1.5 Kinetika emulzní radikálové polymerace.....	25
1.2.2 Tvorba latexového filmu.....	26
<b>1.3 Samo-sít'ující akrylátové latexy .....</b>	<b>28</b>
1.3.1 Sít'ování polymerů.....	29
1.3.1.1 Fyzikální sít'ování .....	29
1.3.1.2 Chemické sít'ování.....	30
1.3.2 Sít'ovací prostředky.....	33
1.3.2.1 Sít'ovací činidla.....	33
1.3.2.2 Aktivátory sít'ování.....	34
1.3.2.3 Urychlovače sít'ování.....	34
1.3.3 Sít'ování jednosložkových akrylátových latexů.....	35
1.3.4 Jednosložkové samo-sít'ující akrylátové latexy.....	36
1.3.4.1 Sít'ování pomocí keto-hydrazidové reakce .....	37
1.3.4.2 Kovové komplexy (cheláty, soli) .....	40
<b>1.4 Mikrobiální problematika .....</b>	<b>43</b>
1.4.1 Mikroorganismy kolonizující povrchy .....	44
1.4.2 Charakteristika vybraných mikroorganismů.....	44
1.4.2.1 Bakterie.....	45
1.4.2.2 Mikroskopické vláknité houby – Plísně .....	51
1.4.3 Přehled antimikrobiálních aditiv používaných v antimikrobiálních nátěrech .....	54
1.4.3.1 Antimikrobiální aditiva na bázi organických sloučenin .....	55
1.4.3.2 Nanočástice.....	60
1.4.3.3 Antimikrobiální aditiva na přírodní bázi.....	62
1.4.4 Mikrobiální kontaminace nátěrových hmot.....	64
1.4.4.1 Mikrobiální kontaminace minerálních materiálů.....	65
1.4.4.2 Mikrobiální kontaminace dřevěných materiálů.....	66
1.4.4.3 Mikrobiální kontaminace kovových materiálů .....	66
<b>2 CÍLE A ZÁMĚRY DISERTAČNÍ PRÁCE.....</b>	<b>68</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>71</b>
<b>3.1 Použité suroviny a chemikálie.....</b>	<b>71</b>
3.1.1 Použité suroviny a chemikálie k syntéze akrylátových latexů .....	71
3.1.1.1 Monomery.....	71
3.1.1.2 Nanočástice.....	72
3.1.2 Použité suroviny a chemikálie k přípravě antikoročních nátěrových hmot.....	74
3.1.2.1 Pigmenty a plniva .....	74
3.1.2.2 Aditiva.....	75
3.1.3 Komerční emaily .....	77
3.1.4 Suroviny a chemikálie použité k testování .....	78
<b>3.2 Přístrojové vybavení a použité zařízení .....</b>	<b>81</b>
<b>3.3 Syntéza akrylátových latexů.....</b>	<b>83</b>

<b>3.4</b>	<b>Příprava modelových antikoročních nátěrových hmot .....</b>	<b>86</b>
3.4.1	Formulace modelových antikoročních nátěrových hmot .....	86
3.4.2	Dispergace modelových antikoročních nátěrových hmot.....	86
3.4.2.1	<i>Dispergační zařízení typu centrifugy.....</i>	<i>87</i>
3.4.2.2	<i>Disolver.....</i>	<i>88</i>
3.4.2.3	<i>Dispergační zařízení typu centrifugy-disolver.....</i>	<i>88</i>
3.4.2.4	<i>Dispergační zařízení typu centrifugy-ultrazvuk-disolver .....</i>	<i>88</i>
3.4.2.5	<i>Disolver-ultrazvuk-disolver .....</i>	<i>89</i>
3.4.2.6	<i>Disolver-kuličkový mlýn s míchadly-disolver .....</i>	<i>89</i>
3.4.2.7	<i>Disolver-stacionární kuličkový mlýn-disolver .....</i>	<i>89</i>
<b>3.5</b>	<b>Příprava zkušebních vzorků .....</b>	<b>90</b>
3.5.1	Příprava zkušebních vzorků na skleněné panely .....	90
3.5.2	Příprava zkušebních vzorků na ocelové panely.....	90
3.5.3	Příprava volných filmů .....	91
3.5.4	Příprava zkušebních vzorků na dřevěných panelech .....	91
<b>3.6</b>	<b>Příprava pro mikrobiální testování.....</b>	<b>92</b>
3.6.1	Příprava fyziologického roztoku a živných půd .....	92
3.6.2	Příprava čistých mikrobiálních kultur .....	94
3.6.3	Příprava sterilních podmínek při testování .....	94
<b>3.7</b>	<b>Metody hodnocení vlastností nátěrové hmoty a organických povlaků .....</b>	<b>96</b>
3.7.1	Charakterizace akrylátových latexů.....	96
3.7.2	Charakterizace nanočástic .....	97
3.7.3	Charakterizace pigmentů a plniv .....	98
3.7.4.1	<i>Stupeň zesítnění latexových filmů.....</i>	<i>100</i>
3.7.4.2	<i>Optické vlastnosti organických povlaků.....</i>	<i>100</i>
3.7.4.3	<i>Fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemická odolnost organických povlaků.....</i>	<i>101</i>
3.7.4.4	<i>Korozní odolnost a blesková koroze organických povlaků.....</i>	<i>103</i>
3.7.5	Stanovení antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity .....	107
3.7.5.1	<i>Stanovení antimikrobiální účinnosti kapalných akrylátových latexů.....</i>	<i>107</i>
3.7.5.2	<i>Stanovení antimikrobiální účinnosti organických povlaků.....</i>	<i>107</i>
3.7.5.3	<i>Stanovení cytotoxicity organických povlaků.....</i>	<i>110</i>
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE.....</b>	<b>111</b>
<b>4.1</b>	<b>Syntéza a charakterizace akrylátových latexů s různým typem a koncentrací anorganických nanočástic .....</b>	<b>111</b>
4.1.1	Charakterizace akrylátových latexů.....	111
4.1.2	Hodnocení stability akrylátových latexů při skladování .....	113
4.1.3	Reálný obsah nanočástic v nátěrových filmech a vodných disperzích.....	114
4.1.4	Vlastnosti povlaků akrylátových latexů.....	115
4.1.4.1	<i>Hustota zesítnění akrylátových latexů.....</i>	<i>115</i>
4.1.4.2	<i>Optické vlastnosti a odolnost vůči bělení vodou akrylátových latexů .....</i>	<i>117</i>
4.1.4.3	<i>Fyzikálně-mechanické vlastnosti akrylátových latexů.....</i>	<i>120</i>
4.1.4.4	<i>Chemická odolnost akrylátových latexů .....</i>	<i>123</i>
4.1.4.5	<i>Odolnost vůči vzniku bleskové koroze ocelového subs. po nanesení akrylátových latexů .....</i>	<i>124</i>
4.1.5	Hodnocení antibakteriální účinnosti akrylátových latexů .....	125
4.1.4	Závěry plynoucí ze studie syntetizovaných akrylátových latexů .....	128
<b>4.2</b>	<b>Podrobná studie nejúspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů.....</b>	<b>130</b>
4.2.1	Hodnocení pH stability akrylátových latexů .....	130
4.2.2	Vložené nanočástice: charakterizace a umístění.....	131
4.2.3	Charakterizace struktury akrylátových povlaků .....	137
4.2.4	Stanovení smáčivosti akrylátových latexů.....	138
4.2.5	Hodnocení antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity akrylátových povlaků.....	140
4.2.6	Závěry plynoucí z rozšířené studie nejúspěšnějších akrylátových latexů .....	144
<b>4.3</b>	<b>Příprava a studium antikoročních nátěrových hmot.....</b>	<b>146</b>
4.3.1	Charakterizace práškových materiálů.....	146
4.3.2	Studium dispergačních technik pro přípravu pigmentovaných nátěrových hmot .....	148
4.3.3	Studium antikoročních nátěrových hmot na bázi akrylátových latexů s MeO .....	151

4.3.3.1	<i>Studium stability akrylátových disperzí vlivem dispergačního smykového namáhání .....</i>	151
4.3.3.2	<i>Charakterizace velikosti částic a viskozity připravených nátěrových hmot .....</i>	152
4.3.4	<b>Studium fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti antikoročních povlaků ..</b>	154
4.3.4.1	<i>Fyzikálně-mechanické vlastnosti antikoročních povlaků.....</i>	154
4.3.4.2	<i>Povrchová tvrdost a barevnost antikoročních povlaků po vystavení působení vody.....</i>	156
4.3.4.3	<i>Chemická odolnost antikoročních povlaků.....</i>	159
4.3.5	<b>Studium korozní odolnosti antikoročních povlaků.....</b>	161
4.3.5.1	<i>Hodnocení odolnosti antikoročních povlaků vůči vlhkým atmosférám .....</i>	161
4.3.5.2	<i>Hodnocení odolnosti antikoročních povlaků vůči neutrální solné mlze .....</i>	163
4.3.5.3	<i>Hodnocení odolnosti antikoročních povlaků po UV-kondenzační expozici .....</i>	168
4.3.5.4	<i>Hodnocení elektrochemické techniky lineární polarizace.....</i>	172
4.3.6	<b>Studium antimikrobiální účinnosti antikoročních povlaků.....</b>	173
4.3.7	<b>Závěry plynoucí z přípravy a studie antikoročních nátěrových hmot .....</b>	175
<b>5</b>	<b>PŘÍNOSY DISERTAČNÍ PRÁCE .....</b>	<b>177</b>
<b>5.1</b>	<b>Vědecké přínosy disertační práce .....</b>	<b>177</b>
5.1.1	Syntéza a charakterizace akrylátových latexů s různým typem a koncentrací anorganických nanočástic .....	177
5.1.2	Podrobná studie nejuspěšnějšího zástupce z každé série akrylátových latexů .....	179
5.1.3	Příprava a studium antikoročních nátěrových hmot .....	180
<b>5.2</b>	<b>Přínosy disertační práce pro odbornou praxi .....</b>	<b>181</b>
<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>.....</b>	<b>182</b>
<b>SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ .....</b>	<b>.....</b>	<b>185</b>
<b>Publikace v odborném časopise – Web of Science (J<sub>imp</sub>).....</b>	<b>.....</b>	<b>185</b>
<b>Publikace v odborném časopise – Scopus (J<sub>sc</sub>).....</b>	<b>.....</b>	<b>185</b>
<b>Publikace v ostatních časopisech (J<sub>rec</sub>).....</b>	<b>.....</b>	<b>186</b>
<b>Konferenční příspěvky – sborník.....</b>	<b>.....</b>	<b>186</b>
<b>Seznam posterů prezentovaných autorem .....</b>	<b>.....</b>	<b>187</b>
<b>REFERENCE .....</b>	<b>.....</b>	<b>188</b>
<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>.....</b>	<b>210</b>

## ÚVOD

Nátěrové hmoty jsou nedílnou součástí společnosti a jsou lidmi používány již od pravěku. Jedná se o jeden z prvních vynálezů lidstva. Nejstarší známe jeskynní malby, nakreslené např. červeným či žlutým okrem, hematitem, oxidem manganu nebo dřevěným uhlím, jsou staré více než 44 000 let [1]. Barva může být ovšem ještě starší. V letech 2003 a 2004 jihoafričtí archeologové ohlásili v jeskyni Blombos nálezy 100 000 let staré směsi na bázi okru, kterou bylo možné použít jako barvu [2,3]. Další výkopy ve stejné jeskyni z roku 2011 objevily kompletní sadu nástrojů pro broušení pigmentů a výrobu primitivních barev [3,4]. Studie z roku 2018 uvádí, že příklady nefigurovaného jeskynního umění na Pyrenejském poloostrově jsou starší 64 000 let [5], ale o věrohodnosti výsledků se prozatím mezi archeology vedou diskuse [6].

Po tisíce let byly barvy vyráběny ručně z minerálních pigmentů. Během této doby byly pigmenty (suché nerozpustné barvicí materiály) smíchány s vodou, slinami, močí či živočišným tukem, aby se vytvořila barva [7]. Egypťští umělci přidávali pigmenty do pojiv jako je vejce, pryskyřice nebo včelí vosk, aby barva přilnula lépe k omítce [8]. Mínojobové vyvinuli techniku fresek malováním na vlhkou vápennou omítku, čímž se zvýšila trvanlivost uměleckého díla [9] a Řekové používali enkaustické malířské techniky na bázi včelího vosku, které přetrvávaly po staletí a vyvinuli také olověnou bílou barvu [8,10], která se používala až do 19. století, kdy byla z důvodu toxicity nahrazena oxidem zinečnatým a ve 20. století oxidem titaničitým [11].

Přesto že jsou nátěrové hmoty nedílnou součástí lidstva již od pravěku, až v 19. století došlo k využívání nátěrových hmot, tak jak je známe dnes. Jak postupovalo 19. století, malba interiérů domů se stala stále častější, a to jak z dekorativního důvodu, tak i proto, že barva účinně zabraňovala hnilobě stěn od vlhkosti. Také se stále častěji používal lněný olej jako levné pojivo. Ovšem umělé alkydové pryskyřice byly objeveny až poté, co stimul druhé světové války vytvořil nedostatek lněného oleje [11]. Během 20. století byla také objevena většina dnes používaných pryskyřic, jako jsou např. akrylátové [12], amidové [13], močovino-formaldehydové [14] a urethanové [15] pryskyřice.

V dnešní době má celosvětový průmysl barev a nátěrů produkci okolo 40 milionů tun/rok a neustále roste, přičemž průmyslové barvy z toho tvoří přibližně 55 % a dekorativní barvy 45 % [16]. Průmysl nátěrových hmot je jedním z nejvíce regulovaných odvětví na světě, a z tohoto důvodu byli výrobci v posledních 40 letech nuceni zavádět technologie s nízkým obsahem těkavých organických rozpouštědel (VOC) či bez-rozpouštědel [17].

Kromě omezování množství VOC, které mají vliv na zdravotní aspekty a životní prostředí, jsou na nátěrové hmoty kladeny i čím dál tím vyšší požadavky na jejich udržitelnost, bezpečnost a snižování nákladů, což nutí technologický a akademický výzkum k přeměně základních nátěrových hmot na vodou-ředitelné [18]. Vodou-ředitelné povlaky jsou vynikající alternativou k povlakům na bázi rozpouštědel, protože jsou levné a mají vyšší potenciál snižovat uhlíkové stopy a emise VOC [19].

Vodou-ředitelné nátěrové hmoty představují vysoce kvalitní, univerzální a ekologicky šetrnou volbu splňující evropské (BPD – Biocidal Products Directive) i americké (EPA - U.S. Environmental Protection Agency) předpisy, které vyžadující, aby se obsah VOC nacházel pod limitem 350 g/l vody [19]. Vodou-ředitelné nátěrové hmoty však podléhají mikrobiální kolonizaci, což je efekt, kterému je zapotřebí zabránit, neboť je ve světě stále větší poptávka po antimikrobiálních nátěrech, a to zejména na místech, kde je vyžadován vysoký stupeň hygieny, jako jsou například nemocnice, školy, provozovny vyrábějící léčiva a potraviny, ale i domácnosti kde by měli snížit riziko šíření infekcí [20]. Mikrobiální infekční nemoci jsou závažným zdravotním a sociálně-ekonomickým problémem, který přitahuje pozornost veřejnosti po celém světě jako hrozbu pro lidské zdraví [21]. Prevence tvorby biofilmu a adheze bakterií na různé materiály je předmětem výzkumu [22,23]. Pro barvy a nátěry existuje široký výběr přísad (často toxických) poskytujících trvalou ochranu před nepříznivými účinky mikroorganismů [24–26]. Antibiotika patří k nejrozšířenějším a nejúčinnějším látkám pro tento účel. Bakterie jsou však stále odolnější vůči antibiotikům, z důvodu jejich širokému využívání, a proto je naléhavě nutné najít místo nich nové alternativy [27–29]. V minulosti byly používány různé anorganické a organické sloučeniny, ale mnoho z nich je dnes již zakázáno z důvodu jejich škodlivosti pro lidské zdraví a/nebo životní prostředí a tím nesplnění příslušných evropských právních předpisů. Evropská unie konkrétně přijala směrnici 98/8/ES, která stanovuje rámec pravidel pro uvádění biocidních přípravků na trh s cílem zajistit vysoký stupeň ochrany lidí a životního prostředí. Nové poznatky stimulují další omezení týkající se množství a počtu látek vykazujících antimikrobiální účinky (které patří mezi biocidy), a proto je třeba hledat nové alternativy antimikrobiální ochrany [23,30,31]. Nanočástice poskytují nové přístupy k vývoji antibakteriálních materiálů, neboť nanočástice oxidu kovů vykazují potenciál pro snížení bakteriální kontaminace [32–34] a současně mohou příznivě ovlivnit strukturální vlastnosti nátěrového filmu [35,36].



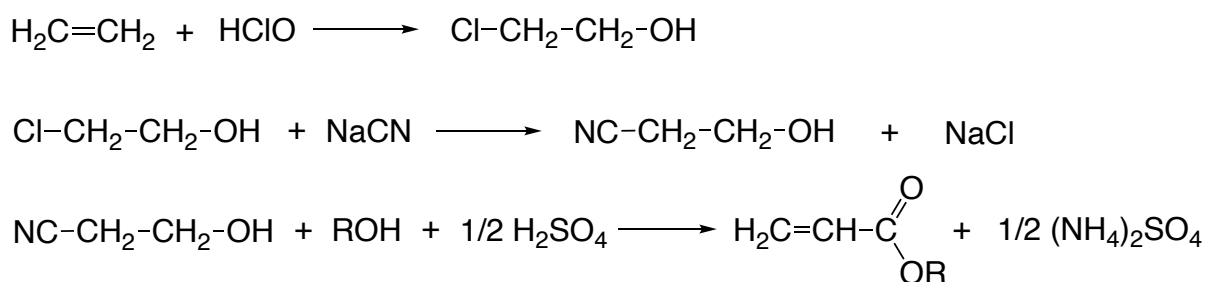
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Vodou ředitelné akrylátové disperze

Za posledních 100. let nacházejí ochranné a dekorativní povlaky na bázi akrylátových a methakrylátových polymerů stále větší uplatnění v různých průmyslových, dekorativních, ale i uměleckých aplikacích. K tomuto rozšířenému použití došlo především díky univerzálním a jedinečným vlastnostem těchto polymerů [12].

### 1.1.1 Historie akrylátových pryskyřic

Ačkoli byla kyselina akrylová poprvé syntetizována v roce 1843 a polymerována v roce 1847, vlastnosti odvozených monomerů a polymerů nebyly rozsáhle zkoumány až do klasického díla Otta Röhma, počínaje rokem 1901. První obecný syntetický proces výroby akrylových esterů, který provedl v Německu v roce 1927 O. Röhm a jeho spolupracovník O. Haas [37], je vyobrazen na obrázku 1.



**Obrázek 1** Schéma reakční rovnice pro výrobu prvních akrylátových esterů

V následujících desetiletích vyvinuli O. Röhm a O. Haas, ale i další výzkumníci, procesy pro přípravu různých akrylových monomerů. Kromě těchto primárních metod pro syntézu akrylových monomerů bylo dalšími reakcemi těchto monomerů připraveno mnoho dalších esterů a funkčních monomerů [37–39].

První použitelná disperze akrylátové pryskyřice byla vyvinuta O. Röhem a O. Haasem v roce 1934. Syntetická barva byla poprvé použita ve 40. letech 20. století a kombinovala některé vlastnosti oleje a akvarelu [40]. V letech 1946–1949 vynalezli L. Bocour a S. Golden akrylátovou pryskyřici na bázi alkoholu [41] a brzy poté vynalezl S. Golden vodou-ředitelnou akrylátovou barvu zvanou „Aquatec“ [42]. První akrylátové emulze byly vyvinuty O. Röhem a O. Haasem v roce 1953 [12] a akrylátové emulze (latexy) byly poprvé komerčně prodávány

v 60. letech minulého století, které se zřejmě staly za posledních 60. let největším pokrokem v barvách pro domácnost [43].

## 1.2 Akrylátové latexy

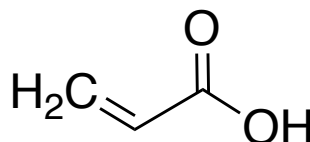
Akrylátové latexy představují současná nejmodernější pojiva pro povlaky kompatibilní s VOC, a to pro širokou škálu povrchů, jako jsou např. kovy, plasty či dřevo. Díky tomu tvoří v dnešní době většinu trhu s nátěrovými hmotami. Vyznačují se nízkou toxicitou a hořlavostí, vysokou odolností proti působení světla a rychlým zasycháním při pokojové teplotě. Neméně důležitou výhodou je dobrá použitelnost pro cílového zákazníka, díky snadné omyvatelnosti vodou (před vytvrzením) a nízkému zápachu [44,45].

Vytvrzené akrylátové latexy se vyznačují kvalitním, dobře slinutým, a přitom relativně fyzikálně-mechanicky a chemicky odolným nátěrovým filmem. Fyzikálně-mechanické a chemické vlastnosti nátěrového filmu lze do jisté míry ovlivnit vhodnou formulací tzn. složením polymerní disperze, či tyto nedostatky překonat zavedením příčných vazeb do nátěrového systému [45,46].

Pro syntézu akrylových disperzí se používá emulzní radikálová polymerace základních monomerů – esterů kyseliny akrylové a/nebo kyseliny metakrylové [44].

### Kyselina akrylová

Kyselina akrylová je nejjednodušší organickou nenasycenou karboxylovou kyselinou, viz obrázek 2. Jedná se o korozivní bezbarvou kapalinu mísitelnou s vodou, ethery, alkoholy a chloroformem, která se vyznačuje charakteristickým zápachem. Soli a estery kyseliny akrylové jsou společensky známy jako akryláty. Nejvýznamnějšími alkylestery kyseliny akrylové jsou methyl, ethyl, butyl a 2-ethylhexylakrylát. Kyselina akrylová a její estery snadno reagují nejen vzájemně (polyakryláty), ale také s jinými monomery (akrylamidy, akrylonitril), a to reakcí na její dvojnou vazbu [47].



*Obrázek 2 Chemický vzorec kyseliny akrylové*

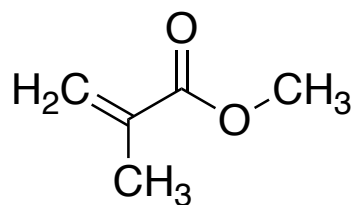
Kyselina akrylová se vyrábí z propylenu, vedlejšího produktu výroby ethylenu a benzínu. Používá se např. při výrobě laků a plastů, ale také jako chemický meziprodukt. Každoročně se jí vyrobí přes milion tun [48].

Neexistují žádné informace o karcinogenních, reprodukčních či vývojových účincích, ale je silně dráždivá pro pokožku, sliznice a oči. V případě zasáhnutí očí může způsobit až slepotu [47,48].

### Kyselina metakrylová

Kyselina metakrylová je alifatickou nenasycenou monokarboxylovou kyselinou. Jedná se o nízkotající tuhou látku, tzn. čirou bezbarvou kapalinu vyznačující se ostrým zápachem, která je žíravá pro kovy i tkáně. Známa je především díky svým esterům, z nichž nejvýznamnějším je snadno polymerizovatelný methylester, který je základním monomer celé skupiny technicky významných polymethylmethakrylátových materiálů, mezi které patří např. reaktivní pryskyřice či organické sklo [49].

Methylmethakrylát, viz obrázek 3, je methylester kyseliny metakrylové a jedná se o čirou organickou bezbarvou kapalinu. Vyrábí se několika metodami a tou nejčastější je kondenzace acetonu a kyanovodíku [50]. Methylmethakrylát vykazuje nízkou toxicitu a po kontaktu s kůží je lehce dráždivou látkou, který má schopnost vyvolat senzibilizaci kůže u vnímavých jedinců. Její výpary dráždí dýchací orgány a oči a mimo jiné vykazuje také antimikrobiální vlastnosti [51].



**Obrázek 3** Chemický vzorec methylmethakrylátu

#### 1.2.1 Emulzní radikálová polymerace

Slovo „emulze“ pochází z latinského slova "mléko", neboť mléko je technicky emulze tuku a vody. Emulze je tedy heterogenní směs dvou či více kapalin, které se samovolně nesměšují, přičemž jedna kapalina (dispergovaná fáze) je rozptýlena uvnitř druhé (kontinuální fáze) ve formě jemné disperze [52].

Technologický vývoj emulzní radikálové polymerace započal v roce 1920 a získává stále na větším významu, neboť se jedná o ekologickou metodu, která je zásadní pro výrobu

široké škály polymerních disperzí, což se odráží i v celosvětové produkci, která se pohybuje v řádu několika milionů tun ročně [53]. Oproti jiným polymeračním technikám má emulzní radikálová polymerace několik výhod, například polymerace je rychlejší než v roztoku či v systému za stejné teploty a průměrná molekulová hmotnost je obvykle také mnohem vyšší, konverze je v podstatě 100% a kontrola viskozity a rozptýlení tepla jsou mnohem méně problematické oproti polymeraci v bloku [54].

Emulzní radikálová polymerace je komplikovaná syntéza, která je ovlivněna celou řadou podmínek. Mezi hlavní faktory patří volba použitých monomerů, iniciátoru, emulgátoru (povrchově aktivní látky), ale také samotný průběh polymerace.

#### *1.2.1.1 Princip vzniku latexových částic*

Vznik latexových polymerních částic je jeden z nejméně objasněných kroků emulzní radikálové polymerace, neboť časová a rozměrová stupnice se nachází pod mezí detekovatelnosti většiny dostupných experimentálních technik [55]. Jelikož vznik latexových částic není možné určit experimentálně, jsou uznávány tři postuláty způsobu nukleace:

**Micelární nukleace** vychází z teorie *Harkins–Smith–Ewart* a jedná se o heterogenní nukleaci předpokládající použití hydrofobních monomerů. Nukleace probíhá v micelách a ke vzniku latexových částic dochází vstupem radikálu do micelární fáze. K ukončení nukleace dochází ve chvíli, kdy koncentrace emulgátoru klesne pod tzv. kritickou micelární koncentraci (CMC). Úbytek emulgátoru je zapříčiněn jeho absorpcí na povrchu vzniklých latexových částic [56].

**Homogenní nukleace** vychází z teorie *Hanssen–Ugelstad–Fitch–Tsai* známé jako HUFT teorie. Jedná se o homogenní nukleaci, která probíhá zejména v přítomnosti hydrofilních monomerů. Nukleace probíhá ve vodném prostředí, kde solubilizovaný monomer reaguje s dalšími monomery, čímž dochází ke vzniku oligomeru. Polymerní částice vzniká ve chvíli, kdy oligomer dosáhne kritické délky řetězce [57].

**Částicová nukleace** předpokládá, že během prvního kroku, stejně jako u homogenní nukleace, dochází k vysrážení oligomerních částic a následné adsorpci na rozhraní mezi vodnou fází a monomerní kapkou. Po určitém čase dochází k nárůstu hydrofobity oligomerů/agregátů, což vede k jejich vstupu do polymerní kapky, kde se vytvoří polymerní částice. Tento typ mechanismu je zejména typický pro miniemulzní polymeraci [55].

### 1.2.1.2 Mechanismus emulgace monomerů

V procesu emulzní radikálové polymerace se monomery, které jsou ve vodě jen málo rozpustné, polymerují ve vodném prostředí za přítomnosti emulgátoru, neboť vyjma methylakrylátu se ostatní methakryláty a akryláty s vodou téměř nemísí. Nízká rozpustnost monomerů v disperzním prostředí je jednou ze základních podmínek emulzní radikálové polymerace [44].

Emulzní radikálová polymerace obvykle začíná tvorbou micel. Monomery v disperzním prostředí tvoří kapky, jež jsou suspendovány a stabilizovány emulgátory, tak aby systém zaujal co nejnižší povrchovou energii. To znamená, že molekuly emulgátoru se navzájem spojují a tvoří micely, které obklopují malé množství monomerů, k čemuž dochází, když molekuly emulgátoru dosáhnou své CMC. Zároveň však zůstává významné množství emulgátoru rozpuštěno ve vodné fázi. Přidáním hydrofobního monomeru, jsou monomery rozděleny na tři lokusy: (i) micely, (ii) kapičky monomerů, které jsou stabilizovány přebytkem emulgátoru a (iii) monomery rozpuštěné ve vodné fázi (malé procento). Monomery v kapkách jsou podstatně větší než micely a tvoří více než 95 % monomerů. Na počátku polymerace se obecně velikost micel pohybuje v rozmezí 2–10 nm a každá micela obsahuje 50–150 molekul emulgátoru, přičemž koncentrace micel v systému je přibližně  $10^{19}$ – $10^{21}$  micel na  $\text{dm}^3$ . Emulgované kapky monomerů jsou přibližně o 3 řády větší a s koncentrací o 6 řádů nižší [58,59].

Ve vodě rozpustný iniciátor se přidává do vodné fáze, kde se během polymerace pomalu rozkládá na volné radikály. Volné radikály reagují s monomery rozpuštěnými ve vodné fázi za vzniku ve vodě rozpustných oligomerních radikálů. Ve chvíli, kdy oligomerní radikály dosáhnou kritické délky řetězce, aby byly dostatečně hydrofobní, vstupují do micel, čímž nukleují polymerní částice. Vzhledem k vysoké koncentraci micel ve srovnání s kapičkami monomerů je nukleace micel dominantním mechanismem nukleace částic. Vstup oligomerních radikálů do micel je tzv. micelární nukleací (též nazývanou heterogenní nukleací) a je dominantní v případě, pokud je koncentrace emulgátoru nad jeho CMC. Rovněž může docházet k tzv. homogenní nukleaci (zejména když je koncentrace emulgátoru pod jeho CMC) kde, když oligomery s nízkou molekulovou hmotností dosáhnou svého limitu nerozpustnosti, dochází k jejich vysrážení. Následně jsou stabilizovány emulgátorem a stávají se polymerními částicemi [44,54,59,60].

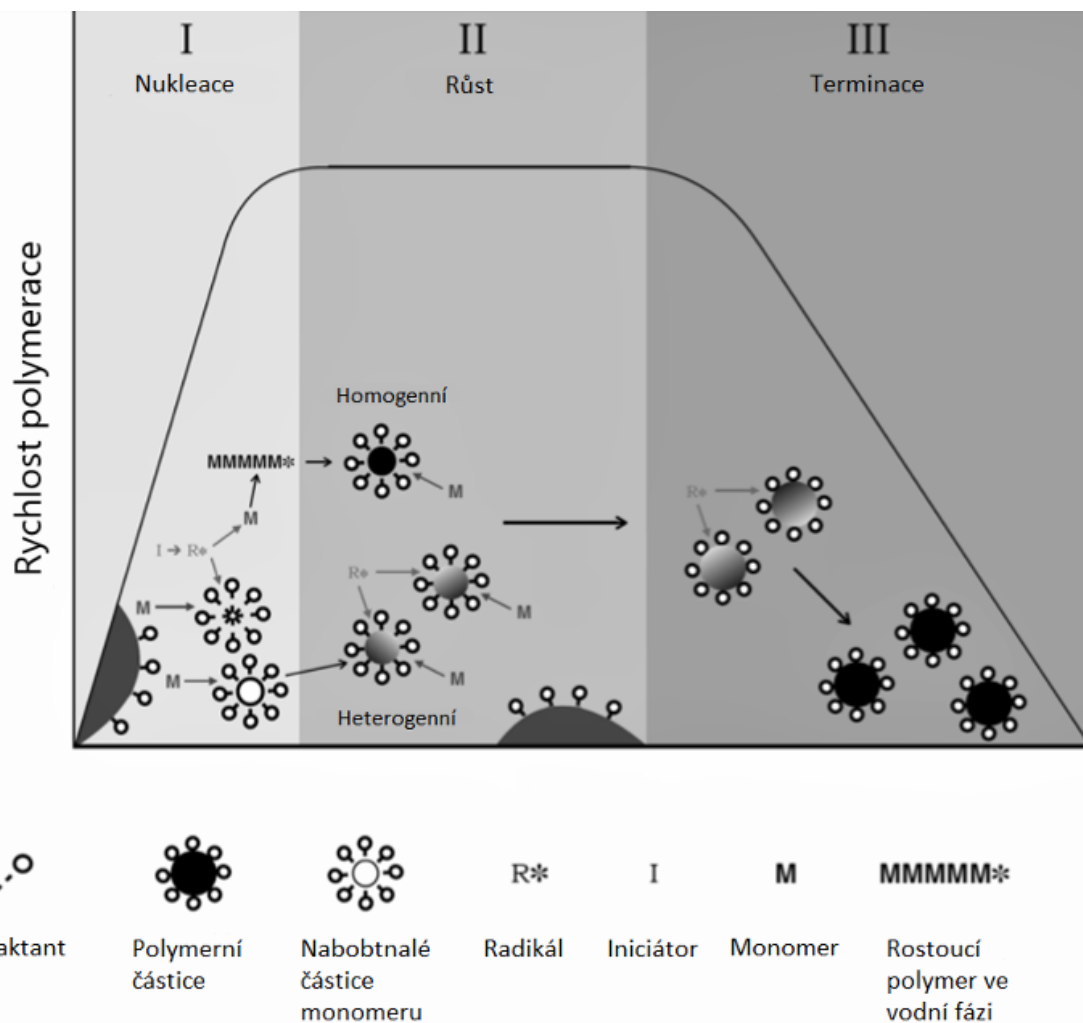
Běžně používanými emulgátory jsou aniontové a neiontové povrchově aktivní látky, či kombinace obou typů, čímž lze docílit zlepšení stability rozptýlených kapiček monomerů. Typickými aniontovými emulgátory jsou amonné, sodné a draselné soli mastných kyselin

a typickými neionogenními povrchově aktivními látkami jsou polyvinylalkohol, poly(ethylenoxid) a hydroxyethylcelulózy [54,58].

### *1.2.1.3 Princip emulzní radikálové polymerace*

Emulzní radikálová polymerace, jak již bylo řečeno, probíhá přednostně v částicích a je iniciována iniciátory rozpustnými ve vodě. Zpravidla se jedná o redoxní iniciační systémy nebo tepelné iniciátory, které se při teplotě 75–90 °C rozkládají na radikály, které reagují s monomery. Vodou rozpustný iniciátor zajišťuje prostorové oddělení iniciace od propagace, čímž vznikají polymery o vysoké molekulové hmotnosti při relativně vysoké polymerační rychlosti [50]. Průběh emulzní radikálové polymerace (viz obrázek 4) je složen ze tří fází:

- **V úvodní fázi** dochází k difúzi primárních radikálů do micel. Na jednu rostoucí částici obvykle připadá průměrně jeden radikál. Reakcí s monomery vzniká aktivní centrum, které při následné propagaci roste. Na konci této fáze (5–15 hm. % konverze monomerů) jsou v micelách spotřebovány všechny monomery a počet částic (a v důsledku toho rychlost polymerace) se stává konstantní [50,59].
- **S postupující polymerací** difundují do polymer-monomerních částic další molekuly monomeru z malých kapek. Termodynamická rovnováha udržuje konstantní koncentraci monomerů v polymer-monomerních částicích a rychlost polymerace tedy zůstává konstantní (žádné nové částice nejsou nukleovány). Micely nabývají na objemu a zvyšuje se jejich molární hmotnost. Naopak malé kapky postupně ubývají, dokud nevymizí, což signalizuje ukončení druhé fáze [59,61].
- **V závěrečné fázi** probíhá terminační reakce, která začíná kdekoli mezi 40–80 hm. % konverze monomerů. Zbýlý monomer ve vodné fázi difunduje do částic, ale jelikož do systému není přiváděno dostatečné množství nového monomeru, koncentrace polymeru se v každé částici zvyšuje a tím dochází ke snižování rychlosti reakce, dokud není dosaženo úplné přeměny. Výsledným produktem je polymer o vysoké molekulární hmotnosti [50,59].



**Obrázek 4** Schéma mechanismu emulzní radikálové polymerace; převzato a upraveno [59]

Konečné latexové polymerní částice mají obvykle průměr 50–300 nm. Viskozita latexů se pohybuje v rozmezí 30–1000 mPa.s a obsah pevných látek je mezi 30–70 hm. %. Je možná různá morfologie částic, např. core-shell, uzavřené a podobné měsíciům. Morfologie je závislá např. na hydrofobicitě a reaktivitě monomerů, teplotě skelného přechodu ( $T_g$ ) výsledných polymerů, přítomnosti plnidel a distribuci volných radikálů. Morfologii ovlivňují také podmínky polymerace, jako je formulace, strategie vsádkového dávkování, iniciační metoda a teplota [54,59,61].

#### 1.2.1.4 Mechanismus emulzní radikálové polymerace

Schopnost nenasycených sloučenin reagovat radikálovým mechanismem plyne z charakteru dvojné vazby. Z hlediska kinetiky je radikálová polymerace řetězovou reakcí a její mechanismus je určen základními elementárními pochody, kterými jsou iniciace (zahájení), propagace (růst řetězce) a terminace (ukončení).

**Iniciací** rozumíme napadení molekuly monomeru primárním radikálem, vzniklým rozpadem iniciátoru. Proces iniciace v sobě zahrnuje tedy dva kroky:

- rozpad iniciátoru vyobrazený rovnicí (1)



- vlastní iniciační reakci viz rovnice (2)

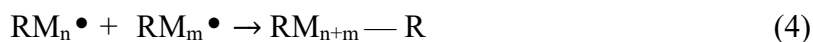


**Propagace** je mnohonásobně opakovaná reakce monomeru s rostoucím radikálem vyobrazená rovnicí (3). Počet opakování tohoto kroku při růstu jedné makromolekuly se pohybuje ve stovkách až mnoha tisících. Obecně se předpokládá, že rychlostní konstanta tohoto kroku se nemění s délkou rostoucího řetězce radikálu.



**Terminace** rostoucího radikálu může probíhat dvěma způsoby.

*Terminace rekombinací* způsobuje spojování radikálů kovalentní vazbou a ukončení reakce, jak je vyobrazeno rovnicí (4).



*Terminace disproportionací* probíhá pomocí transferu vodíku z jednoho rostoucího řetězce na druhý, přičemž vznikají dvě mrtvé makromolekuly, z nichž jedna nese dvojnou vazbu na konci řetězce [52] viz rovnice (5).





### 1.2.1.5 Kinetika emulzní radikálové polymerace

Celková rychlost spotřeby monomerů s koncentrací latexových částic  $N$  a konstantní koncentrací monomerů  $[M]$  v latexových částicích, může být vyjádřena pomocí rovnice (6):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \Sigma [M_i^*] \quad (6)$$

Koncentrace, při které dochází k růstu řetězců  $\Sigma M_i^*$  je definována počtem micel. Při předpokladu, že všechny micely obsahují pouze jeden radikál, je jasné, že tento radikál zaniká ve chvíli, kdy vstupuje do micely další radikál. Z tohoto důvodu se polymerace v micelách vyskytuje v polovině případů viz rovnice (7):

$$\Sigma [M_i^*] = \frac{N}{2} \quad (7)$$

a pro celkovou míru spotřeby monomeru tedy platí rovnice (8):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \frac{N}{2} \quad (8)$$

Z toho vyplývá, že celková rychlost polymerace je konstantní a nezávislá na počáteční rychlosti a konverzi monomerů. Rychlost se však zvyšuje s koncentrací emulgátoru, neboť  $N$  bude vyšší. Rychlost propagace v aktivní latexové částici se rovná  $k_p[M]$  a životnost rostoucího řetězce je reciproční frekvencí s jakou radikály vstupují do latexové částice. Pokud mají všechny latexové částice stejnou pravděpodobnost, že budou napadeny radikálem, potom se průměrná životnost rostoucího řetězce rovná  $N/\rho$  a tedy průměrný polymerační stupeň je vyjádřen pomocí rovnice (9):

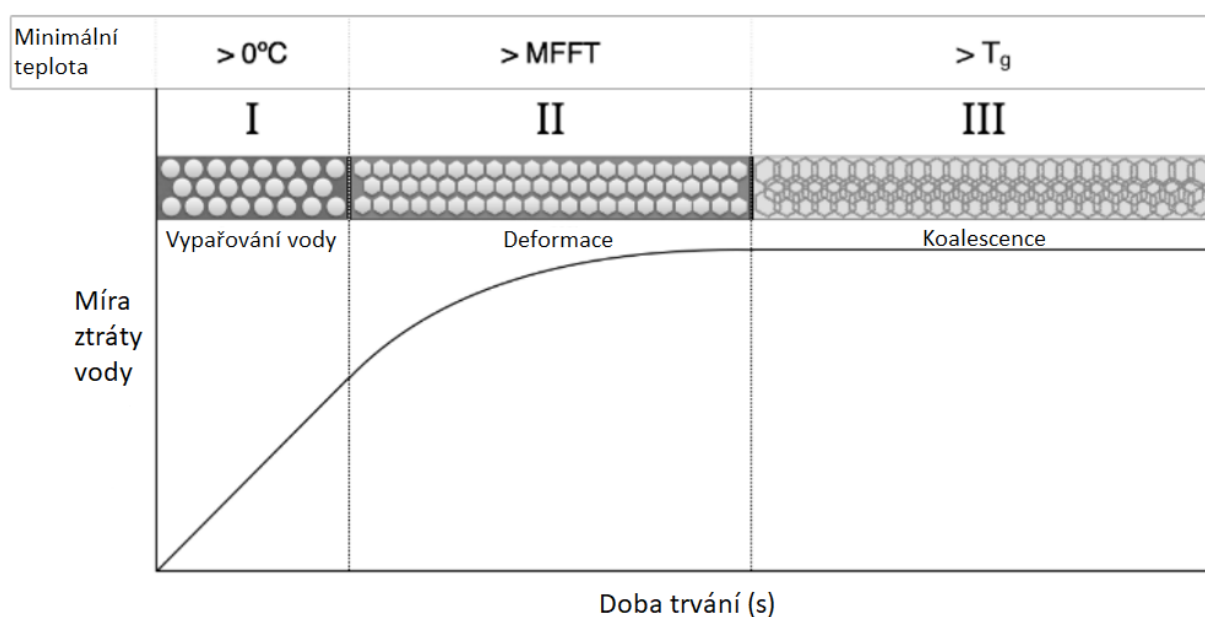
$$\bar{P}_n = k_p [M] \frac{N}{\rho} \quad (9)$$

Celkový i číselně průměrný stupeň polymerace se tak zvyšuje s  $N$  a tím i koncentrací emulgátoru [53].

## 1.2.2 Tvorba latexového filmu

Ke tvorbě nátěrového filmu dochází po aplikaci latexu na podkladový materiál, přičemž působící teplota musí přesahovat minimální filmotvornou teplotu (MFFT) daného systému. Vystavení nátěrového filmu této teplotě, a to po určitou dobu vede k jeho přeměně na polymerní transparentní film [62].

Mechanismus tvorby filmu se obecně chápe ve třech krocích: (i) sušení (odpaření vody a seskupení částic), (ii) deformace částic a (iii) koalescence, jak je vyobrazeno na obrázku 5. (i) Sušení začíná, jakmile je latex rovnoměrně rozložen na substrát, přičemž dochází k odpařování vody konstantní rychlostí, dokud není dosaženo objemové frakce polymeru 0,6–0,75. Během této fáze tvoří částice koordinované pole, jehož specifická orientace závisí na iontové síle, viskozitě a dalších faktorech. (ii) K deformaci částic dochází, když se rychlost odpařování zpomaluje, částice se dostávají do těsného kontaktu a začnou se deformovat na mnohostěnné struktury působením mezifázového napětí (vzduch-voda, voda-polymer a polymer-vzduch) dle Dilonovy teorie [63], osmotického tlaku dle Sheetzovy teorie [64] a povrchových adhezivních sil dle Brownovy teorie [65]. (iii) Nakonec polymerní řetězce difundují přes hranice částic, dochází k jejich zapletení a tím zpevnění nátěrového filmu, což vede ke snížení povrchové energie systému a částice se spojí do souvislého filmu. Typ emulgátoru použitého ke stabilizaci částic může ovlivnit pohyblivost částic a tím rovnoměrnost následného filmu [59].



**Obrázek 5** Mechanismus tvorby filmu polymerního latexu; převzato a upraveno z: [59]

Konvenční cesta tvorby latexových povlaků je primárně založena na koalescenci termoplastických polymerních částic [52], která je výsledkem fyzikálního spojení polymerních částic. Kvalita koalescence hraje rozhodující roli ve vlastnostech výsledného filmu. Fyzikální zesíťení však nedosahuje vlastností chemického zesíťení, které poskytuje podstatně vyšší kvalitu nátěrového filmu a tím lepší užité vlastnosti. Fyzikálně zesíťené povlaky akrylátových latexů obecně vykazují špatnou odolnost vůči rozpouštědlům, nízkou přilnavost k povrchu a lepidlost za vyšších teplot, a naopak křehkost při nižších teplotách. Proto se jeví jako vhodné fyzikální zesíťení doplnit tzv. síťující chemií [66].

Síťování patří mezi velmi rozšířenou metodu pro modifikaci vlastností polymerů a jejich směsí. Síťování lineárních polymerů je charakteristické pro kaučuky, kde poté mluvíme o vulkanizaci. Avšak v poslední době se síťování uplatňuje i u jiných lineárních polymerů, např. polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu, kterým tento proces propůjčuje výhodné vlastnosti, zejména tvarovou stálost za zvýšených teplot a zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností [67]. Procesy používané k zesíťení latexů budou podrobně probrány v následující kapitole 1.3.

### 1.3 Samo-sít'ující akrylátové latexy

Pod pojmem sít'ované polymery rozumíme makromolekulární látky, jejichž řetězce jsou vzájemně spojeny chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou sít' (viz obrázek 6). Vznikají buď sesít'ováním lineárního nebo rozvětveného polymeru, nebo vzájemnou reakcí dvou nebo více monomerů o formální funkčnosti vyšší než 2 [68].



**Obrázek 6** Schéma ideální trojrozměrné sítě zesítěného polymeru [69]

Na základě metody syntézy se sít'ování dělí na sít'ování *in situ* a post-sít'ování. Sít'ování *in situ* je proces přímého zesítění během syntézy a post-sít'ování je proces zesítění až po polymeraci. V prvním stádiu sít'ovacího procesu, tj. při zavedení malého počtu příčných vazeb do lineárního polymeru o konečné molekulové hmotnosti, vzrůstá nejprve molekulová hmotnost polymeru bez toho, aby vznikla trojrozměrná polymerní sít'. Při jisté koncentraci příčných vazeb se však objeví první stopy trojrozměrné struktury – gelu, systém se nachází ve svém bodě gelace. Při jakékoli vyšší koncentraci příčných vazeb se poté polymer skládá ze dvou složek: gelu, který je nerozpustný v rozpouštědlech, ve kterých byly rozpustné lineární řetězce (většinou jimi botnají) a solu, který je rozpustný a lze jej extrahovat. V bodě gelace se vlastnosti polymeru značně mění a při určitém stupni zesítění polymer již nelze tvarovat [68,69].

Tento přehled je zaměřen na obecný popis fyzikálního a chemického zesítění, přičemž je uvedena jak pro fyzikální, tak pro chemické zesítění jedna konkrétní strategie, která umožňuje samo-sít'ování jednosložkových akrylátových polymerních disperzí (latexů), konkrétně ty, které jsou použity k zesítění latexů v této práci. Jedná se o (i) reakci keto-hydrazidové funkční skupiny a (ii) kovový komplex (solí, chelátů) reagující s funkční skupinou hlavního řetězce, jako je karboxylová skupina nebo acetoacetoxylová skupina. Dalšími sít'ovacími reakcemi schopnými probíhat při nízkých teplotách, které nabízejí vynikající vlastnosti filmu oproti běžným dvousložkovým sít'ujícím latexovým systémům jsou (i) reakce acetoacetyldiaminové funkční skupiny [70], (ii) samokondenzace N-methylolové

funkční skupiny [71], (iii) samokondenzace organofunkčních silanů [72] a (vi) funkční monomery vytvrditelné UV zářením [73].

### 1.3.1 Síťování polymerů

Do dnešního dne se používají tři typy zesílení a to chemické, fyzikální a biologické zesílení [74]. Chemické zesílení je zesílení volnými radikály, kondenzací, zářením nebo zesílení „malou molekulou“. Zatímco u síťování zářením je stupeň zesílení řízen vysoce energetickým ionizujícím, gama nebo rentgenovým zářením a jejich dávkou [75], u ostatních typů chemického síťování je stupeň zesílení řízen množstvím síťovadla, reakční dobou, teplotou, rychlostí míchání a iniciátorem, popř. katalyzátorem (typ a koncentrace). Fyzikální zesílení je ve srovnání s chemickým zesílením slabé, neboť je tvořeno sekundárními silami (Van der Waalsovy síly, vodíková vazba, iontová vazba). Biologické zesílení je jednou z nově vznikajících síťovacích metod, ale do dnešního dne není tato metoda vyvinuta pro průmyslové použití [76]. Z tohoto důvodu je v tomto přehledu dále uvažován jen chemický a fyzikální způsob síťování.

#### 1.3.1.1 Fyzikální síťování

V trojrozměrné síťové struktuře se objevují specifická místa tzv. uzly. Uzel je místo, kde v případě chemického síťování je síť spojena pomocí kovalentních vazeb. U fyzikálního síťování v místě uzlu nevzniká kovalentní vazba, ale vazba iontová, komplex, vodíkový můstek či spoj pomocí mezimolekulových sil. Fyzikálně síťované gely vznikají z roztoků polymeru tak, že se úseky makromolekulárních řetězců sdružují působením fyzikálních sil do útvarů, které plní funkci uzlů. Takto vzniklé spoje jsou zpravidla v jednom nebo i ve třech rozměrech podstatně větší než kovalentní uzly, proto je lépe volit přesnější název uzlové nebo spojové oblasti [77]. V této části bude dále uvažováno fyzikální síťování pomocí iontových vazeb a komplexu.

#### Iontová vazba

Iontová vazba je druh vnitromolekulární chemické vazby, která vzniká v případě, když jeden nebo více elektronů valenční sféry atomu přejde do valenční sféry jiného atomu/sloučeniny tak, že oba dosáhnou konfigurace inertního plynu. Atomy jsou k sobě vázány především díky elektrostatické přitažlivé síle, jež působí mezi částicemi s opačným nábojem. Kromě toho má iontová vazba úzký vztah k polarizované kovalentní vazbě. Iontovou vazbu

obsahují pevné látky, většinou různé soli, např. chlorid sodný nebo fluorid vápenatý. Iontové vazby u polymerních systémů vychází z působení elektrostatických sil mezi nábojem funkční skupiny a iontem v roztoku [78].

### Vznik komplexu

Kromě sloučenin obsahující ryze vazby kovalentní anebo iontové existují rovněž sloučeniny, které obsahují vazbu komplexní. Ta je typická tím, že celý elektronový pár tvořící vazbu poskytuje jedna částice, jež se nazývá donor (dárce). Valenčním elektronům poskytuje volný (vakantní) orbital druhá z vázaných částic nazývaná akceptor (příjemce). Komplexní vazba se nachází mezi ligandem a centrálním atomem. Ligandy mají buď záporný, anebo žádný náboj, zatímco centrální atom může mít náboj libovolný. Vytváří se mezi makromolekulárními matricemi a ionty kovů. Potenciál je zde daný karboxylovou či jinou funkční skupinou. Podstatný vliv na tuto vazbu má i hodnota pH. Tvorba těchto vazeb je velmi důležitá při odstraňování toxických kovů z podzemních a odpadních vod [79].

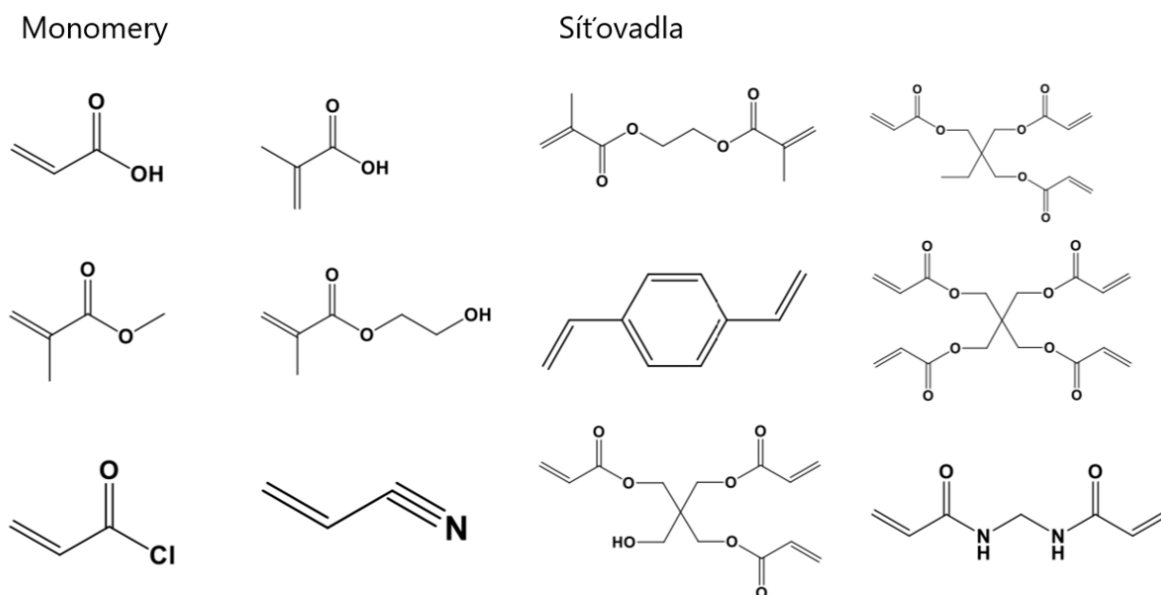
#### *1.3.1.2 Chemické síťování*

Lineární polymery obsahující v řetězci reaktivní místa jsou schopny reagovat se síťujícím činidlem za vzniku chemických příčných vazeb. Síťovací činidlo může obsahovat dvě, tři nebo čtyři síťovací místa. Příčná vazba spojuje strukturální jednotky různých řetězců, přičemž síťovací činidla se v některých případech stávají součástí příčné vazby, např. při vulkanizaci kaučuku sírou. V jiných případech síťovací činidla pouze přinutí reaktivní místa strukturálních jednotek ke vzájemnému spojení, aniž by se síťovací činidla stala součástí příčné vazby, např. při síťování účinkem peroxidů, zářením apod. Z tohoto důvodu je příčnou vazbou jakékoliv spojení dvou nebo více strukturálních jednotek různých řetězců makromolekul v jednom místě bez ohledu na chemickou povahu vzniklého uzlu. Vzhledem k tomu, že mají polymery velkou délku makromolekulárních řetězců, stačí přídavek relativně malého množství síťovacího činidla a relativní molekulová hmotnost polymeru vzroste do nekonečna (je dána velikostí vzorku) [80].

### Volná radikálová polymerace

Obecně se pro získání chemicky zesíťovaných polymerů používají techniky suspenzní, emulzní a disperzní polymerace [81]. Tento typ polymeru je velmi stabilní a spadá do degradovatelného i nedegradovatelného typu [82]. Volná radikálová polymerace se zpravidla provádí v přítomnosti iniciátoru a tepla. Tímto způsobem se většinou polymerují

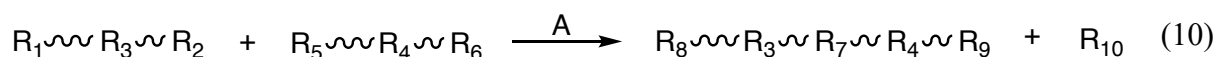
monomery na bázi kyseliny akrylové a akrylátů. Typické akrylátové monomery a síťovadla polymerované radikálovou polymerací jsou uvedeny na obrázku 7.



**Obrázek 7** Monomery a síťovadla používané pro volnou radikálovou polymeraci

### Kondenzační polymerace

Polymery získané touto technikou mohou být degradovatelné nebo nedegradovatelné v závislosti na můstkových skupinách vytvořených během polymerace [83]. Tento typ polymerace se provádí v přítomnosti katalyzátoru, tepla nebo kombinací. Kondenzační polymerací lze síťovat všechny polymery kromě polymerů na bázi esterů, etherů, amidů a iminů [84]. Obecné reakční schéma syntézy chemicky zesítěného polymeru kondenzační polymerací je znázorněno na rovnici 10.



Kde v rovnici (i)  $R_1$  a  $R_2$  představují funkční sloučeniny (monomery) na bázi diolu, diaminu a dithiolu, (ii)  $R_3$  a  $R_4$  představují alifatické/aromatické bifunkční sloučeniny, (iii)  $R_5$  a  $R_6$  představují trifunkční nebo multifunkční sloučeniny (síťovadla), např. na bázi polyolu či polyaminu, (iv)  $R_7$ ,  $R_8$  a  $R_9$  představují spoje založené na esterech, amidech, imidech a iminech, (v)  $R_{10}$  představuje vedlejší produkt jako je voda, alkohol, formaldehyd atd. a (vi)  $A$  představuje katalyzátor.

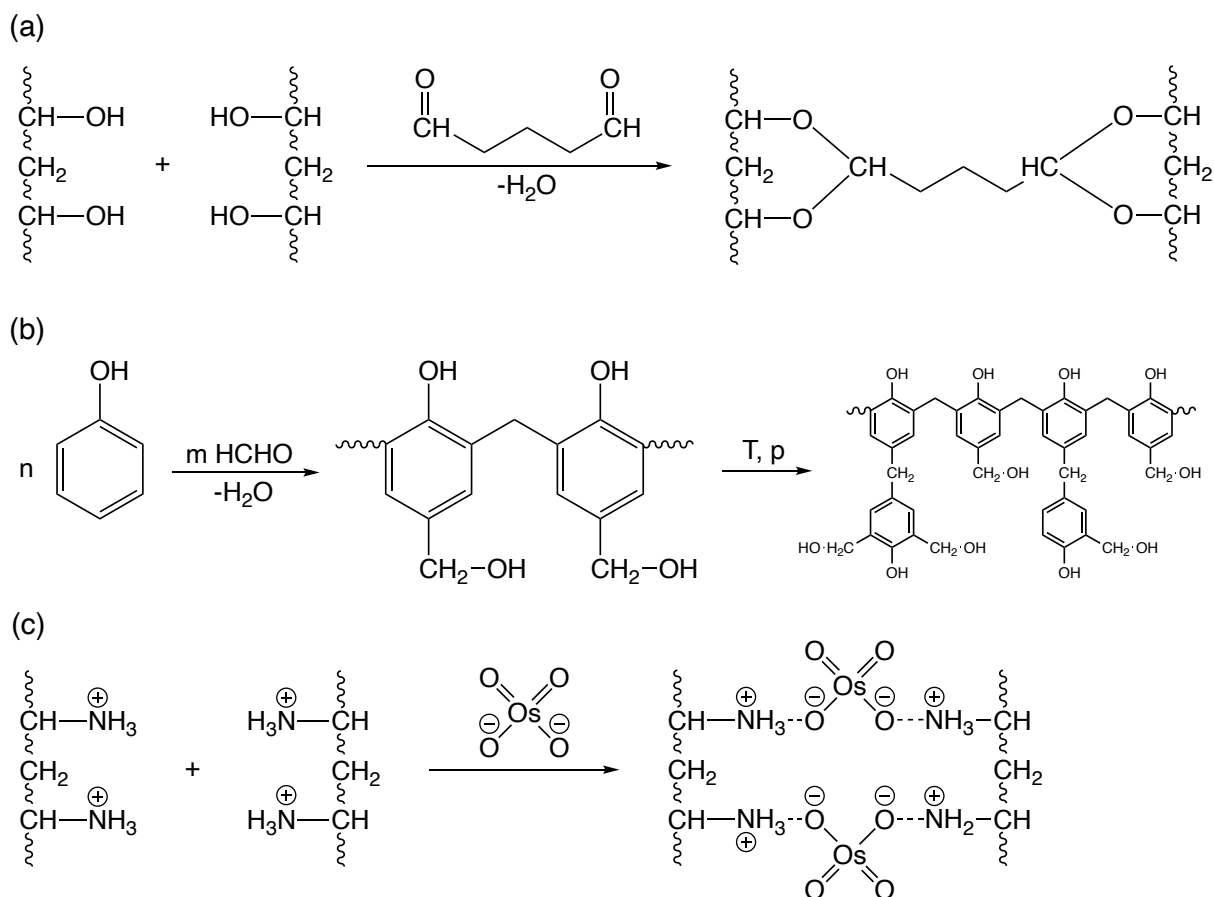
## Záření

Ve srovnání s radikálovou a kondenzační polymerací je záření levnou cestou k získání zesítného polymeru a obvykle se provádí při teplotě okolí. Polymerace pomocí záření je nejbezpečnějším a nejčistším způsobem polymerace. Výhodou této metody jsou nízké emise VOC, energetické úspory, vyšší produkce a vynikající lesk povlaku. Pro tento typ polymerace nejsou zapotřebí žádné chemické přísady, jako je iniciátor, rozpouštědlo, ochranný koloid nebo povrchově aktivní látky. V některých případech je však používán fotoiniciátor v závislosti podle složky, která foton absorbuje. Rozlišujeme (i) fotopolymeraci přímou, kdy monomer absorbuje fotony bez pomoci fotoiniciátoru a (ii) fotopolymeraci iniciovanou, která je založena na účasti fotoiniciátoru. Podle aktivního centra dělíme fotopolymerace na radikálové a kationtové. Čas potřebný pro fotopolymeraci je značně krátký, tzn. v rozmezí několika sekund až několika minut, zatímco tepelná polymerace může trvat i několik hodin. Mimo doby záření je důležitá i dávka a typ záření, které ovlivňují stupeň zesítnění polymeru. Stupeň zesítnění závisí na oblasti použití polymeru. Monomery a síťovadla uvedené na obrázku 7 mohou být polymerovány zářením [76].

## Síťování „malými molekulami“

Kromě multifunkčního (bi-, tri- nebo tetra-) síťujícího činidla působí také některé malé molekuly jako síťovací činidlo. K získání zesítného polymeru byly potenciálně použity malé molekuly jako je glutaraldehyd, formaldehyd, oxid osmičelý, dichroman draselný a manganistan draselný [85,86]. Tento typ metody se obecně používá pro polymery obsahující funkční skupiny na bázi alkoholu, karboxylové kyseliny a aminu. Jedná se o velmi rozšířenou techniku, která je široce používána jako adiční či kondenzační polymerace. Polymery získané tímto způsobem jsou nedegradovatelné, tzn. tento typ síťování nelze zvrátit teplem, světlem, kyselinou nebo zásadou. V posledním desetiletí byla zveřejněna potenciální práce o použití formaldehydu jako síťujícího činidla [87]. Dalším široce používaným síťujícím činidlem s malou molekulou je oxid osmičelý. Např. D. Hopwood použil k fixaci proteinů, hovězího sérového albuminu a bloků tkáně oxid osmičelý, dichroman draselný a manganistan draselný [86,88]. Chemické zesítnění polymerů malými molekulami pomocí glutaraldehydu, formaldehydu a oxidu osmičelého je znázorněno na obrázku 8.





**Obrázek 8** Chemický sítění polymerů pomocí malé molekuly: (a) glutaraldehydu, (b) formaldehydu a (c) oxidu osmičelého

### 1.3.2 Síťovací prostředky

Jedná se o látky, které se účastní síťovacích reakcí, tj. spojování lineárních či rozvětvených makromolekulárních řetězců do struktury prostorové sítě pomocí příčných vazeb.

#### 1.3.2.1 Síťovací činidla

Aktivátory síťování jsou všechny látky, které aktivují síťovací reakci, tj. zmenšují její aktivační energii. To se projevuje menší závislostí rychlosti síťování na teplotě a zároveň mají vliv na výsledek síťovací reakce, jejíž účinnost významně zvyšují, tzn., vzniká hustější síť než v jejich nepřítomnosti. Aktivátory síťování dělíme podle prostředku, který síťování způsobuje [68].

### *1.3.2.2 Aktivátory síťování*

Aktivátory síťování jsou všechny látky, které aktivují síťovací reakci, tj. zmenšují její aktivační energii. To se projevuje menší závislostí rychlosti síťování na teplotě a zároveň mají vliv na výsledek síťovací reakce, jejíž účinnost významně zvyšují, tzn., vzniká hustější síť než v jejich nepřítomnosti. Aktivátory síťování dělíme podle prostředku, který síťování způsobuje na (i) aktivátory síťování peroxidy (např. trimethakrylát, glykoldimethakrylát atd.), přičemž aktivními částicemi jsou radikály, vznikající jejich rozpadem a (ii) senzibilizátory radiačního síťování, kdy ozáření polymeru, resp. polymerní směsi (např. diallylftalát či divinylbenzen), se získá při určité dávce záření podstatně více příčných vazeb [67,68].

#### Aktivátory síťování peroxidy

Při síťování organickými peroxidy jsou aktivními částicemi radikály, vzniklé jejich rozpadem. V polymerech, kde tyto radikály mají malou síťovací účinnost, se osvědčily přísady vícefunkčních monomerů, jako jsou např. trimethakrylát, glykoldimethakrylát, triallylizokyanurát atd., které ji významně zvyšují, neboť přednostně reagují s nestálými radikály na stálejší. Přitom se zúčastňují tvorby sítě. Zvýšení síťovací účinnosti v jejich přítomnosti činí často více než 20 % [67].

#### Senzibilizátory radiačního síťování

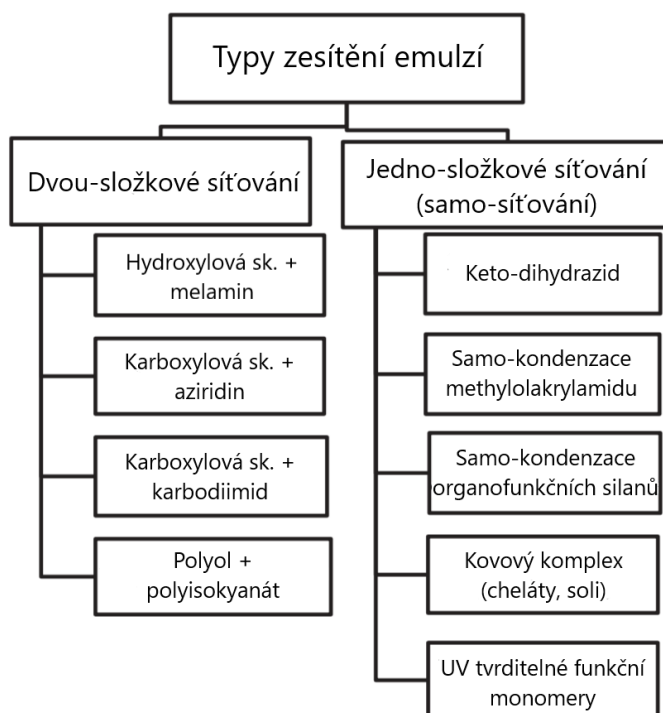
Zájem o esterové a další podobné monomery (např. diallylftalát nebo divinylbenzen) vyvolalo vývoj radiačního síťování. V jejich přítomnosti se ozáření polymeru, resp. polymerní směsi, získá při určité dávce záření podstatně více příčných vazeb. Příčinou je vytvoření větší koncentrace volných radikálů a potlačení nežádoucích štěpných reakcí, které jsou předpokladem praktického využití radiačního síťování polymerů [68].

### *1.3.2.3 Urychlovače síťování*

Reakce síťovacího činidla s polymerem probíhá někdy velmi pomalu, což je v technologické praxi ekonomicky neúnosné. Proto se síťující reakce v těchto případech urychlují látkami (např. aminy, kovové soli vyšších mastných kyselin, oxidy kovů atd.), které z pochopitelných důvodů nazýváme urychlovače [67].

### 1.3.3 Síťování jednosložkových akrylátových latexů

Akrylátové latexy našly široké uplatnění v moderní technologii povlaků díky rostoucí poptávce po povlacích šetrných k životnímu prostředí. U nátěrových hmot na bázi akrylátových latexů je ale zapotřebí zlepšení nebo modifikace mechanických, tepelných a chemických vlastností polymerů, což je náročným úkolem při syntéze. Pokud je vloženo do polymerního řetězce dodatečné síťování, dochází ke změně (zlepšení) mechanických, chemických a tepelných vlastností polymeru. Pro dosažení zesíťené struktury je klíčovým parametrem funkčnost  $>2$ . Reaktivita funkčních skupin pro dodatečné síťování může být řízena pomocí teploty, UV záření,  $O_2$ , odpařováním  $H_2O$ , změnou pH atd. Vědci popsali mnoho mechanismů síťování akrylátových latexů [87,89,90]. Příklady běžně používaných typů síťování akrylátových latexů jsou zobrazeny na obrázku 9.



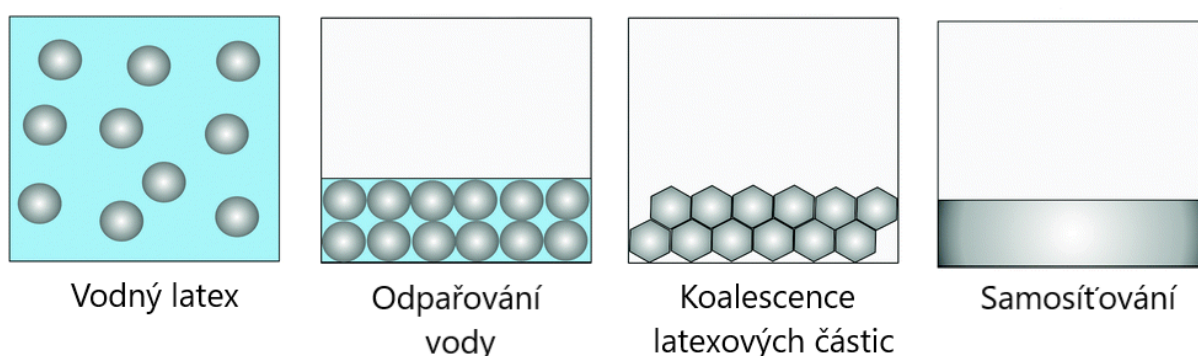
**Obrázek 9** Typy síťování akrylátových latexů

U dvou-složkových síťovacích systémů je zpravidla jedna ze síťovacích složek (síťovací činidlo) přimíchána těsně před aplikací latexu. Ve chvíli, kdy je přidáno síťovací činidlo, započíná síťovací reakce a systém musí být aplikován, než dojde k zesíťení. Dvou-složkové síťované latexy nabízejí zajímavé vlastnosti filmu, jako je vynikající přilnavost, retence lesku, voděodolnost, odolnost proti oděru, odolnost proti korozi, tepelná stabilita atd. Mají však i významné nevýhody, které jejich použití omezují, jako je omezená doba

zpracovatelnosti, nízká adheze k plastovému substrátu, požadavky na vysokou vytvrzovací teplotu a dlouhou dobu zahřívání, silně kyselá katalyzátory požadované pro vytvrzení, uvolňování vedlejšího produktu po vytvrzení vedoucí k problémům se znečištěním životního prostředí, některé síťující látky jsou dráždivé, alergické, toxické a mutagenní nebo citlivé na hydrolyzu, vyžadují velké množství povrchově aktivních látek, síťovací činidlo musí být skladováno samostatně atd. [91–93]. Z tohoto důvodu je výhodné využít jednosložkovou samo-síťující chemii, jak se odráží v počtu publikací a patentů, neboť mají dobrý potenciál pro použití jako vysoce výkonné povlakové materiály.

#### 1.3.4 Jednosložkové samo-síťující akrylátové latexy

V současné době je technickou výzvou vývoj systémů vytvrzovatelných při laboratorní teplotě, které nevyžadují míchání dvou rozdílně funkcionalizovaných latexů či přidání externího síťovacího činidla, ale místo toho dochází po aplikaci nátěru k reakci mezi funkčními skupinami polymerních řetězců s následným zesítním do trojrozměrné struktury [94]. Proces tvorby filmu je znázorněn na obrázku 10.



**Obrázek 10** Proces vzniku filmu z jednosložkového samo-síťujícího latexu

Semikontinuální emulzní polymerace je běžně používaným způsobem přípravy akrylátových latexů a začlenění síťovadla do latexu zvyšuje hustotu zesítnění povlaku. Přidání síťovacího činidla se provádí buď na začátku, nebo po dokončení syntézy. Zvýšení hustoty zesítnění povlaku nabízí vynikající bariérové vlastnosti filmu, které zvyšují odolnost vůči vodě a rozpouštědlům, tvrdost, odolnost vůči poškození a abrazi [95].

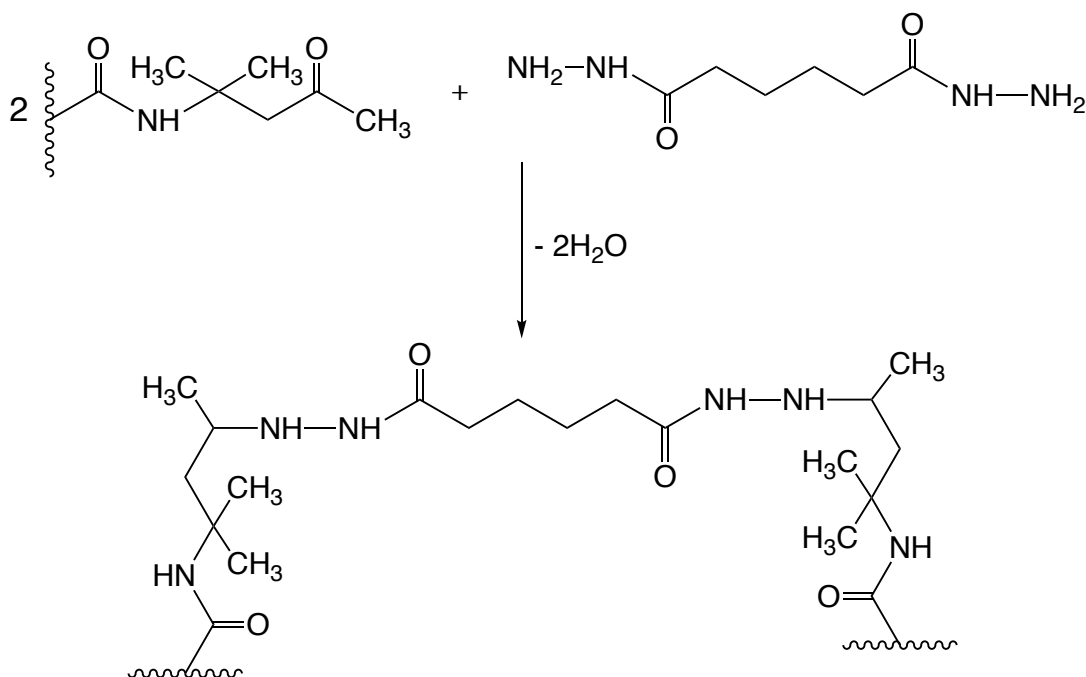
Reagovat jedno-složkově při laboratorní teplotě mohou (i) aminy, které vykazují vysokou nukleofilitu, díky čemuž může při laboratorní teplotě dojít k několika reakcím za vzniku iminu, (ii) acetoacetátová funkční skupina je relativně nová funkční skupina, která nabízí zajímavý potenciál díky široké škále skupin, se kterými může reagovat.

Acetoacetátové deriváty mohou reagovat se skupinami jako jsou izokyanáty, aminy, aktivované alkeny a aldehydy, (iii) acetátová funkční skupina představuje chráněnou formu aldehydové skupiny, která se regeneruje při poklesu pH a reakcí s aminem vede ke vzniku iminu, (iv) deriváty akrylamidu reagují samokondenzací alkoholové funkční skupiny na akrylamidovém monomeru a (v) kovové ionty, které reagují s karboxylovými nebo acetoacetátovými skupinami polymerního řetězce za vzniku komplexu. Dvou-složkově při laboratorní teplotě mohou (vi) karboxylové skupiny za použití síťovacích činidel (a) karbodiimidů, jejichž obecná reakce zahrnuje kondenzaci karbodiimidového reakčního činidla s karboxylovou kyselinou, což vede k acetylmočovině a (b) aziridinů reagujících s karboxylovou skupinou, které vedou ke vzniku aminoesteru, (vii) hydroxylové skupiny, které reagují nejčastěji s melaminem nebo izokyanátem jako síťujícím činidlem a (viii) ostatní zesíťující reakce pomocí vody (sol-gel reakce, izokyanáty) a kyslíku (reakce vytvářející peroxidy, acetylenické vazby) [87].

#### *1.3.4.1 Síťování pomocí keto-hydrazidové reakce*

Keto-hydrazidový samo-síťující mechanismus spadá do dvousložkového systému, kde se používá kombinace funkčního monomeru a síťovadla, tzn. samotný síťovací prostředek nemůže film zesíťovat. V poslední době je předmětem zvýšeného zájmu systém založený na reakci karbonylových skupin vázaných v polymerním řetězci s aminoskupinou dihydrazidového síťovacího činidla, která je nazývána keto-hydrazidová reakce. Unikátní vlastností této reakce je rychlé vytvrzování při laboratorní teplotě. Tato vytvrzovací reakce je stimulována odpařováním vody z nátěrového filmu během sušení. Takto zesíťovaný film vytváří polymerní síť, která zvyšuje bariérové a mechanické vlastnosti a kontaktní úhel vody. Během studií keto-hydrazidové reakce bylo zjištěno, že tento reakční systém má mnoho dalších fascinujících charakteristik (nedostatky běžných akrylátových disperzí), jako je křehkost při nízkých teplotách a lepivost povrchu při vysokých teplotách jsou překonány zavedením keto-hydrazidového síťovacího systému. V důsledku naléhání společnosti o nezávadnost nátěrových hmot pro životní prostředí by mohl být tento reakční mechanismus nápomocný ve vývoji nových vysoce účinných nátěrových hmot, pokud by se používal s náležitým porozuměním [96]. Y. Nakayama [94] zkoumal systém, který by minimalizoval spotřebu energie potřebnou při zpracování a zároveň by bylo možné povlak snadno rozložit pro recyklaci potažených substrátů v přítomnosti vody, kyseliny (katalyzátor reakce) a rozpouštědla, které musí nátěrový film dostatečně rychle rozpustit, aby nedošlo k rekombinaci funkčních skupin a následnému zesíťování.

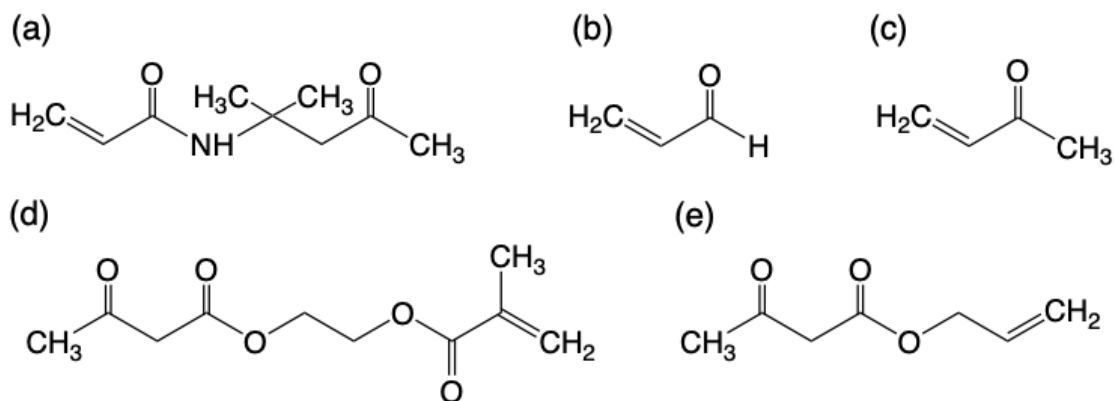
Jedná se o bezpečné a neznečišťující nátěrové hmoty, které lze snadno aplikovat, což je výhodné pro širokou škálu aplikací [96]. Pro tento mechanismus síťování jsou využívány různé karbonylové funkční monomery, jako je vinylmethylketon či akrolein, ale největší pozornost je věnována diacetonakrylamidu (DAAM). DAAM je vinylový funkční monomer, který má velmi dobrou reaktivitu s většinou komonomerů. DAAM je připravován neutralizací reakčního produktu acetonu, akrylonilonu a kyseliny sírové. Tato reakce je známá jako Ritterova reakce [97,98]. Karbonylové skupiny kopolymerovaného DAAM mohou snadno síťovat s aminovou skupinou v dihydrazidovém síťujícím činidle (viz obrázek 11).



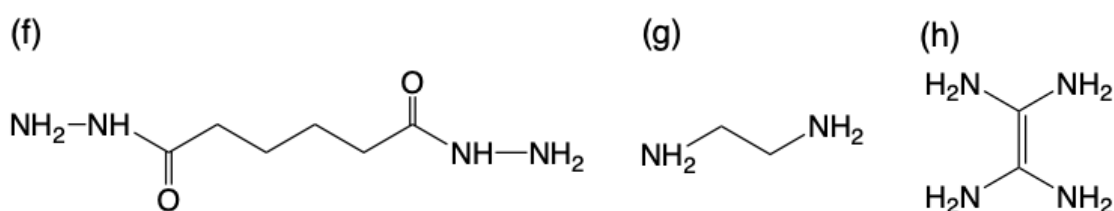
**Obrázek 11** Síťovací reakce mezi diacetonakrylamidem a dihydrazidem kyseliny adipové

Jak se odráží v mnoha publikacích a patentech, dihydrazid kyseliny adipové (ADH) je velmi často používán jako síťující činidlo pro tento typ síťování. Chemické struktury dalších karbonylových funkčních monomerů a síťovacích činidel na bázi aminových bází jsou uvedeny na obrázku 12.

Funkční monomery:



Sítovací činidla:



**Obrázek 12** Chemická struktura funkčních monomerů a sítovadel: a) diacetonakrylamid, b) akrolein, c) vinylmethylketon, d) acetoacetoxyethylmethakrylát, e) allyl acetoacetát f) dihydrazid kyseliny adipové, g) ethyldiamin, h) tetraaminoethylen

T. Y. Guo [99] a kol. studovaly akrylátové latexy na bázi kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, butylakrylátu a diacetonakrylamidu sítované dihydrazidem kyseliny adipové s různým způsobem zavedení karboxylových skupin na vliv zesítovací reakce. Použily kyselinu akrylovou a homopolymer kyseliny akrylové jako zdroje karboxylových skupin pro pochopení úlohy různých forem karboxylových skupin v zesítovací reakci. Bylo zjištěno, že latexový film obsahující kopolymerovanou kyselinu akrylovou má lepší vlastnosti, jako je odolnost vůči rozpouštědlům, odolnost vůči vodě a pevnost v tahu, než systém, do kterého byl přidán homopolymer kyseliny akrylové. X. Liu [100] a kol. studovali reologické a vytvrzovací reakce akrylátových latexů se zesílením DAAM-ADH. Bylo zjištěno, že pseudoplastičita se zvyšovala se zvyšujícím se obsahem DAAM a rychlost vytvrzování nátěrového filmu byla urychlena přidáním organického rozpouštědla a organické kyseliny do akrylátového latexu.

J. Machotová [101] a kol. byli jedni z prvních týmů, které použily tuto strategii sítování v oblasti protipožárních nátěrů. Syntetizovali hexaallylamino-cyklo-trifosfazen, nový multifunkční monomer zpomalující hoření, který byl zaveden do polymerního řetězce. Výsledný povlak vykazoval vysokou úroveň retardace hoření a neovlivňoval průhlednost, houževnatost, pružnost a adhezivní vlastnosti. N. Kessel [102] a kol. studoval základy

keto-hydrazidové reakce a poprvé uvedli, že touto reakcí vzniká imin a nikoliv enamín. I když je známo, že primární aminy a karboxylové skupiny poskytují iminy, zatímco enaminy se mohou tvořit reakcí aldehydů a ketonů se sekundárními aminy. Mimo jiné bylo zjištěno, že reakce je kysele katalyzovaná a její rychlost je nepřímo úměrná hodnotě pH. X. Zhang [103] a kol. potvrdili, že keto-hydrazidová reakce je kysele katalyzovaná a iniciovaná ztrátou vody a náhlým poklesem pH vznikajícím odpařováním amoniaku během procesu vytváření filmu. Proto neutralizované latexy s pH 7–8 vykazují dobrou stabilitu při skladování.

Nevýhodou keto-dihydrazidového vytvrzování je zvýšená absorpce vody z důvodu hydrofilnosti ADH [104]. N. V. Tale [105] a kol. místo ADH použili 1,3-diaminopropan, neboť ADH má horší rozpustnost ve vodě (10 g/100 ml) a náchylnost k alkalické a kyselé hydrolyze díky přítomnosti dvou amidových vazeb. Při použití 1,3-diaminopropanu se ukázalo, že po zesítní nejsou funkční skupiny náchylné ke kyselinám, zásadám či vodě, což nakonec poskytlo vynikající chemickou odolnost a odolnost vůči působení vody.

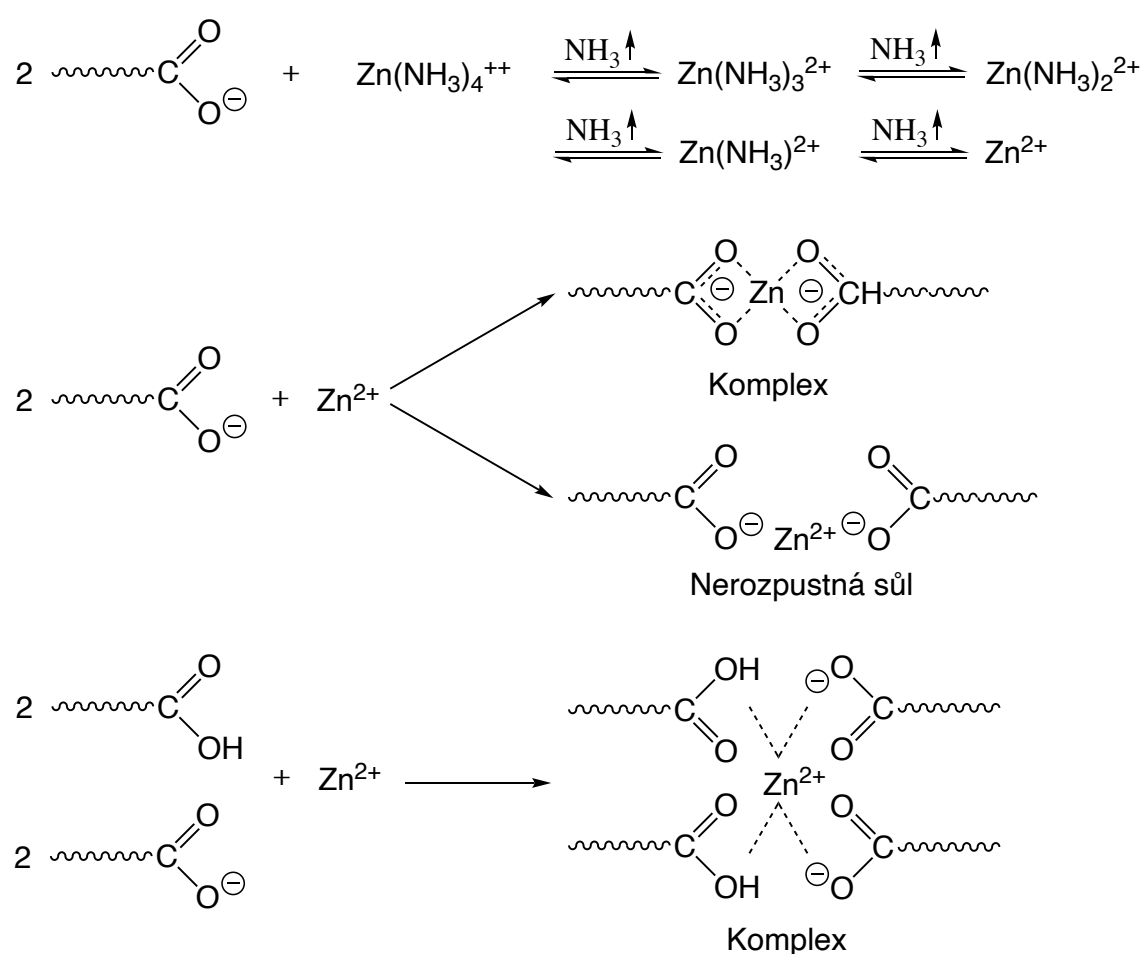
#### *1.3.4.2 Kovové komplexy (cheláty, soli)*

V průmyslu nátěrových hmot vzrůstá zájem o síťovací systém založený na reakci kovových iontů s karboxylovými či acetoacetátovými skupinami polymerního řetězce. Oproti keto-hydrazidové reakci se zde nejedná o chemické zesítnění, ale o fyzikální zesítnění pomocí iontových vazeb s následnou tvorbou komplexu. U tohoto procesu je však nutné řídit aktivitu kovových iontů ve vodném médiu [106]. Toho lze dosáhnout vytvořením komplexu s jinou molekulou, tj. chelatačním procesem. Slovo chelatace pochází z latinského slova chela, což znamená dráp, kvůli podobnosti struktury molekuly. Proces tvorby vazby mezi kovovým iontem a molekulami se nazývá chelatace. Vytváří více než dvě oddělené souřadné vazby mezi jedním centrálním atomem a ligandem. V zásadě se jedná o organické sloučeniny známé jako chelatační činidla či chelatační látky [107]. Množství kovového síťovadla závisí na množství karboxylové skupiny přítomné v polymerním řetězci [108]. Kovovým síťujícím činidlem jsou polyvalentní kovy nebo kovové komplexy. Běžně používané polyvalentní kovy jsou zinek, zirkonium, hliník, titan, chrom nebo směs libovolných dvou či více kovů [109–111]. Obvykle je kovové síťující činidlo ve formě soli nebo komplexu fosfátu, propionátu, síranu, dusičnanu, amoniaku, oxidu atd. [112,113]. Pokud se síťující činidlo přidává ve formě rozpustné soli, dramaticky se ovlivní stabilita latexů [114]. Proto se často volí nerozpustné oxidy kovů jako je např. ZnO. Kovové komplexy vytvořené chelatací jsou rozpustné ve vodě a kovové ionty nevykazují takovou chemickou aktivitu jako nekomplexované ionty. Nejvýraznějším znakem síťování akrylátových latexů kovovými ionty je rychlé zesítnění při laboratorní teplotě.



Tyto latexy nabízejí oproti běžným latexům vynikající tepelnou stabilitu, tvrdost, odolnost vůči vodě, povětrnostním vlivům, skvrnám, korozi atd. [115].

W. Yan [35] a kol. zkoumali samo-síťující latex syntetizovaný semikontinuální emulzní polymerací s oxidem zinečnatým jako síťujícím činidlem, který je tvrditelný při laboratorní teplotě. Výsledky ukázaly, že velikost částic klesala se vzrůstajícím obsahem kyseliny methakrylové (KMA) s optimálním poměrem 12 hm. % k celkovému množství monomerů. Začlenění ZnO zvýšilo stupeň zesítení, tvrdost a odolnost vůči vodě i alkoholu, přičemž optimální poměr ZnO ku KMA je 1 : 4. Síťovací reakce mezi kovovým iontem zinku a kyselým monomerem je znázorněna na obrázku 13.



**Obrázek 13** Schéma síťující reakce mezi iontem zinku a kyselým funkčním monomerem

K zajištění stabilního latexového systému se používá amoniak. Reakcí s amoniakem jsou zinečnaté ionty v latexu přítomny ve formě komplexu aminu zinečnatého, díky intenzivnímu koordinačnímu účinku mezi ionty zinku a amoniakem. Při odpařování amoniaku a vody během procesu formování filmu jsou ionty zinku uvolňovány z komplexu a reagují

s karboxylovými skupinami na povrchu latexových částic při laboratorní teplotě. Iontová reakce se nejdříve vytvoří mezi ionty zinku a karboxylovými skupinami a poté se transformuje do termodynamicky stabilnějšího koordinovaného komplexu (viz obrázek 13). Tento efekt je připisován přeskupení způsobenému kinetickými faktory, během procesu, kdy se částice latexu shromažďují, aby vytvořily těsnější uspořádání [35].

L. Yang [36] a kol. úplně porušili nízko teplotní vytvrzovací mechanismus a studovali zesíťování za použití  $Zn(NH_3)_4^{+2}$  jako koordinačního kovového síťovadla s monomermem s karboxylovou funkční skupinou. Autor dospěl k názoru, že kovové síťovadlo vyžaduje zvýšenou teplotu (s optimem 60 °C) pro úplné zesíťování. Toto síťování bylo použito v oblasti polyakrylátového hydrosolu.

Acetoacetylové funkční monomery byly rozsáhle použity kvůli jejich všestranným vlastnostem a potenciálu reagovat s kovy jako je Cu, Ag, Ni, Fe a Zr [116–118]. Tento zesíťovací mechanismus byl pomocí akrylátového latexu nejlépe použit v oblasti syntézy konvertoru rzi. Původní vícefázová rez se zde převádí na stabilní krystalické  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  chelatační reakcí s kyselinou přítomnou v polymerním řetězci. Běžně používanou kyselinou je kyselina třísllová. Y. Jin [119] a kol. zkoumali nový akrylátový latex na bázi kyseliny galové na rezistenci rzi pomocí polo-kontinuální polymerační techniky. Výsledný povlak vykazoval vynikající odolnost vůči korozi a adhezi ke kovovému substrátu.

## 1.4 Mikrobiální problematika

Výskyt infekčních onemocnění je celosvětovým problémem. Infekční mikroorganismy mají významný dopad na veřejné zdraví a takzvané nozokominální infekce zůstávají jednou z hlavních příčin úmrtnosti [120]. Z tohoto důvodu je důležité riziko vzniku infekčních onemocnění snižovat. Nejedná se jen o přímý vliv bakteriálních a virových infekcí, ale také o rizika spojená s výskytem plísní [121], stejně jako zhoršování stavu budov. Aby se zabránilo mikrobiálnímu osídlení, tak se běžně do produktů přidávají antimikrobiální přísady, počínaje zdravotnickými prostředky přes výrobky pro osobní péči pro každodenní použití až po stavební materiály [122]. Inovace v „samodekontaminačních“ povrchách [123] mají za cíl nejen zabránit biologickému poškození produktů, ale také zabít mikroorganismy při kontaktu s povrchy. Při výrobě „samodekontaminačních“ povrchů se používají různá antimikrobiální aditiva.

Antimikrobiální aditivum je obecně látka používaná k hubení, tlumení nebo omezování růstu mikroorganismů ve všech oblastech lidské činnosti. Antimikrobiální nátěry mají za úkol snížit riziko šíření infekcí a měly by být účinné po dobu několika let, ale zároveň musí být také odolné vůči působení chemických a fyzikálních vlivů a mít nízký či žádný vliv na životní prostředí a zdravotní aspekty. Aditiva s antimikrobiálními účinky jsou např. organická antimikrobiální aditiva, koloidní částice, nanočástice, organické polymery s reaktivními antimikrobiálními skupinami a také fotokatalytické oxidy, a to zejména oxid titaničitý a oxid zinečnatý. Antimikrobiální látky syntetizované v dnešní době jsou připravovány tak, aby jejich použití mělo co nejmenší dopad na životní prostředí, a proto jsou v dnešní době nejčastějšími činidly ty, které se dají ředit vodou. Použití agresivních látek se musí řádně zaznamenat a musí se dodržovat předepsaná pravidla a směrnice. Sledování aktivity antimikrobiálních povlaků pomocí stanovených norem a stanovenými metodami, vede k prevenci před kolonizací a růstem mikroorganismů. O každé provedené zkoušce musí být vyplněn řádný protokol, ze kterého je možné sledovat úspěšnost aktivních povrchů [124].

#### 1.4.1 Mikroorganismy kolonizující povrchy

Mikroorganismy jsou všude kolem nás a mohou být příčinou infekčních onemocnění. Mikroorganismy, které způsobují onemocnění se nazývají patogeny a patří mezi ně patogenní bakterie způsobující onemocnění jako je angína, ale i tuberkulózu a mor, plísně způsobující kožní onemocnění a histoplazmózu, protozoa způsobující malárii a spavou nemoc, dále kvasinky, které vyvolávají kožní, slizniční aj. onemocnění, ale také některé řasy a sinice. Kromě infekčních onemocnění, mikroorganismy také znehodnocují povrchy, na kterých rostou, neboť z těchto povrchů čerpají živiny a tvoří na nich biofilmy. Biofilmy se skládají z mikrobiálních buněk a jejich extracelulárních látek [125] a poskytují mikroorganismům mnohé vlastnosti nevyskytující se u planktonní formy, např. zvýšenou odolnost k antimikrobiálním látkám. Mezi nejvýznamnější mikroorganismy kolonizující povrchy jsou řazeny bakterie a plísně, neboť tyto typy mikroorganismů kolonizují širokou škálu materiálů, a to jak ve vnějším, tak vnitřním prostředí.

#### 1.4.2 Charakteristika vybraných mikroorganismů

Pojem mikroorganismus je široký termín, pod který spadají bakterie, plísně, kvasinky a dle některých definic i viry. Klasifikace mikroorganismů je velmi rozsáhlá, nahlízející na charakterizaci z mnoha hledisek. S vývojem techniky pro zkoumání buněk a jejich DNA došlo k objevení významu rRNA (malých ribozomových podjednotek), díky čemuž je možné na základě rozdílností a podobností v sekvencích rRNA rozdělit mikroorganismy do tří domén: bakterie, archea a eukarya, ale také přiřazení k příslušnému kmenu, třídě, řádu, čeledi i rodu [126].

Studie byla provedena na modelových druzích mikroorganismů, kterými byly bakterie a plísně vyskytující se v prostředí. Konkrétně grampozitivní bakterie *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) a *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) a gramnegativní bakterie *Escherichia coli* (*E. coli*) a *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*). Použité bakteriální kmeny *S. aureus* a *E. coli* jsou definovány normou jako vhodné modelové organismy a jedná se o nejběžněji testované bakterie k určení antimikrobiální účinnosti různých materiálů. Oproti tomu bakteriální kmen *K. pneumoniae* byl použit z důvodu zvýšené odolnosti tohoto nemocničního patogenu vůči široké škále antibiotik [127,128] a bakteriální kmen *E. faecalis* z důvodu jeho vysoké odolnosti vůči oxidativnímu stresu (autooxidací produkuje značný extracelulární superoxid a deriváty reaktivních forem kyslíku) [129,130]. *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*) a *Aspergillus brasiliensis* (*A. brasiliensis*) byli vybráni jako zástupci plísní

s přísnou aerobní povahou (rostoucí pouze za přístupu kyslíku). Jedná se o plísně vyskytující se běžně v mírných a subtropických oblastech, a to jak ve vnějším, tak ve vnitřním prostředí [131,132], porůstající stěny tzn. nátěry, stejně jako modelové druhy bakterií.

#### 1.4.2.1 Bakterie

Bakterie vznikly před více než 3 miliardami let a během této doby se vyvinuly do milionů různých druhů s jedinečnými vlastnostmi. Bakterie ovlivnily jak vývoj prostředí, tak vývoj nových živočišných druhů, neboť infekce jsou významnými faktory selekce [133].

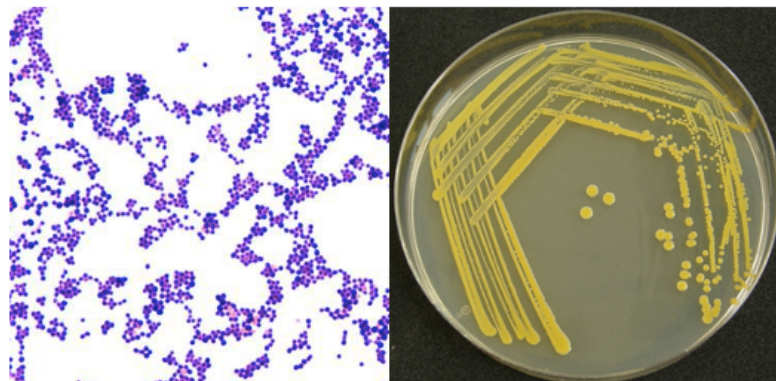
Bakterie spadají do domény jednobuněčných prokaryotických organismů, které nemají vytvořenou jadernou membránu ani jádro. Tvar bakterií je nejčastěji tyčinkovitý nebo kulovitý, můžeme však nalézt i bakterie s vláknitým tvarem. Bakterie tyčinkovitého tvaru se od sebe liší různými zakřiveními, délkou tyčinky nebo její šířkou, proto je v mikroskopu můžeme vidět jako kokovité. Kokovité bakterie se často vyskytují v řetězcích (např. rod *Streptococcus*), nebo ve shlucích připomínající tvar hroznů (např. rod *Staphylococcus*). Často se spojují s povrchy a vytvářejí husté agregace zvané biofilmy.

Typickou součástí bakteriálních buněk je peptidoglykanová buněčná stěna, jaderná oblast (nukleoid), DNA bez intronů, plazmidy a prokaryotický typ ribozomů. U bakterií se vyskytuje pohlavní rozmnožování jen za určitých podmínek, namísto toho se nejčastěji dělí binárně. K rozlišení bakterií se spolu s velikostí, tvarem a seskupením používá Gramovo barvení, které dělí bakterie na dvě skupiny podle struktury jejich buněčné stěny. Grampozitivní bakterie mají tlustou buněčnou stěnu obsahující mnoho vrstev peptidoglykanu a kyseliny teichoové a neobsahují vnější membránu. Na konci Gramova barvení mají grampozitivní bakterie fialovou barvu, neboť nedochází k vymytí primárního barviva (krystalové violeti). Naproti tomu gramnegativní bakterie mají relativně tenkou buněčnou stěnu sestávající z několika vrstev peptidoglykanů obklopených druhou vnější lipidovou membránou obsahující lipopolysacharidy a lipoproteiny. Gramnegativní bakterie jsou na konci Gramova barvení červené, neboť dojde k vymytí primárního barviva a bakterie jsou dobarveny sekundárním barvivem (safarinovým roztokem), aby byly viditelné v mikroskopu [134].

## ***Staphylococcus aureus***

### Základní charakteristika

*Staphylococcus aureus* je nejvýznamnější druh rodu *Staphylococcus* (čeleď *Staphylococcaceae*) zobrazený na obrázku 14. Jedná se o fakultativně anaerobní, nepohyblivé, grampozitivní koky o velikosti 0,7–0,9  $\mu\text{m}$ , které nejčastěji vytvářejí hroznovité shluky. Produkují zlatožlutý pigment a na krevním agaru způsobují úplnou hemolýzu. Jsou kataláza pozitivní, zkvašují manitol a produkují plazmakoagulázu.



**Obrázek 14** vlevo: *S. aureus* barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: *S. aureus* na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [135,136]

### Faktory virulence

Produkují velké množství biologicky aktivních látek, které se dělí do tří skupin: (i) adhezivní faktor – plazmakoagulázy a clumping (shlukovací) faktor, způsobující polymeraci rozpustného fibrinogenu na nerozpustný fibrin, a dále několik produktů polysacharidové podstaty označované jako sliz, které jim umožňují vázat se na vhodný povrch, díky čemuž mají významnou roli při tvorbě biofilmu; (ii) propagační a transportní faktor – hemolyziny ( $\alpha$ -hemolysin je typický pro *S. aureus*); (iii) ochranné faktory a toxiny – toxické exoproteiny, které stafylokoky chrání, anebo jsou původci toxikóz – toxin syndromu toxického šoku (TSST-1).

### Patogeneze

*S. aureus* přirozeně osidluje kůži a oblast nosohltanu lidí a teplokrevných zvířat. Při oslabení imunitního systému hostitele může vyvolat různá onemocnění jako jsou alimentární onemocnění, kožní záněty, pneumonie, bakteriální endokarditidy atd. *S. aureus* se množí při teplotách 7–48 °C, pasterační teploty nepřežívá, ale mrazení odolává velmi dobře.

Může růst v rozmezí pH 4–10, je relativně odolný sušení a je tolerantní k vyšším koncentracím NaCl v prostředí (10–15 %).

#### Epidemiologický význam

*S. aureus* je komenzálem člověka a teplotokrevných živočichů, ale také se pomnožují v potravinách skladovaných delší dobu při pokojové teplotě. Díky rychlému průběhu stafylokokové enterotoxikózy a podobnosti příznaků onemocnění s jinými alimentárními intoxikacemi je mnoho případů stafylokokové enterotoxikózy nezaznamenáno.

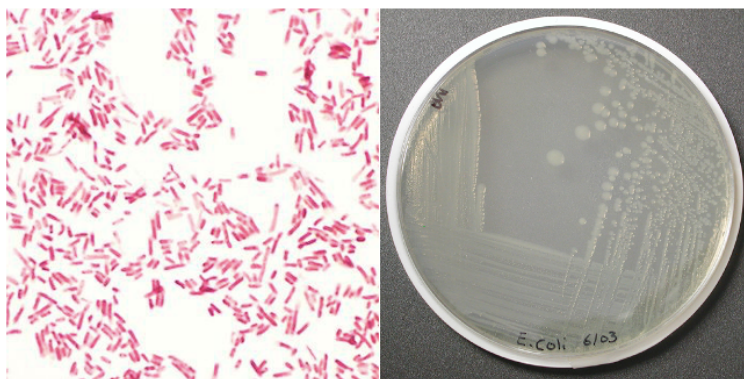
#### Další významné vlastnosti

Celosvětovým problémem je výskyt kmenů *S. aureus* rezistentních k oxacilinu (methicillin – rezistentní *S. aureus* = MRSA), antibiotiku používaném především při léčbě nozokomiálních infekcí. *S. aureus* dokáže tvořit mnohvrstevný biofilm [134,136].

### ***Escherichia coli***

#### Základní charakteristika

*Escherichia coli* je druh patřící do rodu *Escherichia* (čeleď *Enterobacteriaceae*) zobrazený na obrázku 15. Jedná se o fakultativně anaerobní, nesporotvorné, krátké gramnegativní tyčinky, které jsou pohyblivé díky přítomnosti peritrichálních bičků (po celém povrchu). Velikost buněk je v průměru 1–1,5 x 2–6 μm, vyskytují se jednotlivě, ve dvojicích nebo krátkých řetězcích a mohou tvořit polysacharidová pouzdra. Na povrchu buňky se vyskytují různé druhy fimbrií, které jim umožňují adhezi k hostitelským buňkám a v menší míře se vyskytují i tzv. sex pili. Glukózu a další cukry fermentují za tvorby kyselin a plynů, tvoří z tryptofanu indol a některé patogenní kmeny jsou acidorezistentní.



**Obrázek 15** vlevo: *E. coli* barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: *E. coli* na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [137,138]

## Faktory virulence

Kmeny *Escherichia coli* produkují řadu faktorů virulence a mezi nejvýznamnější patří shiga-like toxiny, hemolyziny a intimin.

## Patogeneze

Patogenní kmeny *E. coli* mohou způsobit různá onemocnění intestinální i extraintestinální povahy jako jsou gastroenteritidy, infekce močového traktu, septicémie, pneumonie a další. Rostou v teplotním rozmezí 7–48 °C, při pH 4–10, přežívají mrazení, jsou citlivé k záhřevu a pasterační teploty je devitalizují. Dobře rostou při obsahu NaCl do 2,5 %, ale tolerují i koncentrace vyšší (6–8 %). Běžně se používají jako modelové organismy pro studium fyziologie bakterií, metabolismu, genetické stavby či regulace a funkce buněčné stěny.

## Epidemiologický význam

Většina kmenů *E. coli* je nepatogenních a některé z nich tvoří běžnou součást střevní mikroflóry člověka a teplotokrevných zvířat. Nejběžnější příčinou přenosu infekce na člověka jsou kontaminované potraviny. Díky nízké infekční dávce (<50 bakterií) je další možnou cestou přenos fekálně-orální.

## Další významné vlastnosti

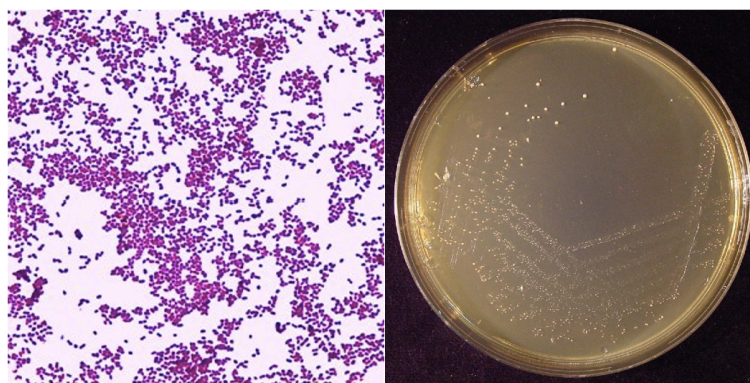
Jejich významnou vlastností je rezistence k antimikrobiálním látkám. Míra antibiotické rezistence je považována za ideální indikátor selekčního tlaku způsobeného používáním antibiotik. Mimo to patří *E. coli* mezi mikroorganismy schopné přenášet geny rezistence, a to jak na příbuzné i nepříbuzné druhy patogenních bakterií.

## ***Enterococcus faecalis***

### Základní charakteristika

*Enterococcus faecalis* je druh patřící do rodu *Enterococcus* (čeleď *Enterococcaceae*) zobrazený na obrázku 16, dříve řazený do skupiny D streptokokového systému. Jedná se o fakultativně anaerobní, nesporotvorné, nepohyblivé grampozitivní koky, vyskytující se ve dvojicích či řetězcích. Katalyzují různé zdroje energie, včetně glukózy, glycerolu, laktátu, malátu, citrátu, argininu a mnoha ketokyselin. Velikost buněk je v průměru 0,5–1 μm [139].





**Obrázek 16** vlevo: *E. faecalis* barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: *E. faecalis* na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [140,141]

### Faktory virulence

Kmeny *E. faecalis* produkují řadu faktorů virulence, mezi nejvýznamnější patří produkce extracelulárního superoxidu způsobující chromozomální nestabilitu v savčích buňkách a obsahují lytické enzymy, cytolysin, agregační látky, feromony a kyselinu lipoteichoovou [139].

### Patogeneze

Jako oportunní patogen může *E. faecalis* způsobit život ohrožující infekce, jako je endokarditida a sepse, infekce močových cest, meningitidu a další infekce u lidí, zejména v nozokomiálním (nemocničním) prostředí, kde přirozeně vysoké úrovně antibiotické rezistence nalezené u *E. faecalis* přispívají k jeho patogenitě [142]. Enterokoky přežívají velmi drsná prostředí, včetně extrémně alkalického pH (9,6) a vysoké koncentrace solí. Odolávají žlučovým solím, detergentům, těžkým kovům, etanolu, azidům a vysychání. Mohou růst v rozmezí 10 až 45 °C a přežít při teplotách 60 °C po dobu 30 minut [143].

### Epidemiologický význam

*E. faecalis* je komenzální bakterií obývajících gastrointestinální trakt lidí i zvířat [142,144]. Stejně jako ostatní druhy rodu *Enterococcus* se i *E. faecalis* vyskytuje u zdravých lidí. Lze jej použít jako probiotikum. Probiotické kmeny jako Symbioflor1 a EF-2001 se vyznačují nedostatkem specifických genů souvisejících s lékovou rezistencí a patogenézí [139].

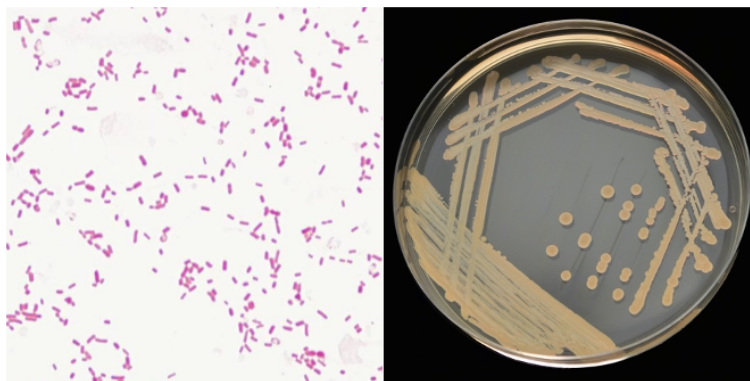
### Další významné vlastnosti

Kromě využití jako probiotikum, *E. faecalis* obsahuje enzym tyrosindekarboxylázu schopný dekarboxylovat L-dopa, klíčový lék v léčbě Parkinsonovy choroby [145].

### ***Klebsiella pneumoniae***

#### Základní charakteristika

*Klebsiella pneumoniae* je druh patřící do rodu *Klebsiella* (čeleď *Enterobacteriaceae*) zobrazený na obrázku 17. Jedná se o fakultativně anaerobní, gramnegativní, nesporotvorné, obvykle nepohyblivé tyčinky s výrazným pouzdrem na bázi polysacharidů. Velikost buněk je v průměru 0,3–1,5 x 0,5–5 μm, vyskytující se jednotlivě, ve dvojicích nebo řetězcích. *Klebsiella* může růst na běžném laboratorním médiu a nemá zvláštní požadavky na růst, jako ostatní zástupci *Enterobacteriaceae* [142].



**Obrázek 17** vlevo: *K. pneumoniae* barvený dle Grama pod světelným mikroskopem při zvětšení 1000x; vpravo: *K. pneumoniae* na MPA agaru po 24hodinové inkubaci při 37 °C; Převzato z [146,147]

### Faktory virulence

Faktorem virulence jsou pouzderné antigeny [142].

### Patogeneze

Ačkoli je *K. pneumoniae* součástí běžné flóry úst, kůže a střev, může při vdechnutí způsobit destruktivní změny v lidských a zvířecích plicích. V posledních letech se druhy *Klebsiella* staly významnými patogeny nozokomiálních infekcí. Kromě zápalu plic může *Klebsiella* způsobit také infekce v močových cestách, dolních žlučových cestách a v místech operačních ran [142]. *Klebsiella* zaujímá druhé místo za *E. coli* u infekcí močových cest u starších lidí [148].

### Epidemiologický význam

Většina kmenů *K. pneumoniae* je nepatogenních a některé z nich tvoří běžnou součást mikroflóry člověka a teplokrevných zvířat a zcela běžně se vyskytuje v půdě a vodě. Je nebezpečná pro novorozence, malé děti, důchodce a nemocné lidi, u nichž může vyvolat meningitidy a sepse [142].

### Další významné vlastnosti

Dle „European Center for Disease Prevention and Control“ je antibiotická rezistence *K. pneumoniae* závažným problémem. V roce 2005 byla míra rezistence na antibiotika 7 %, zatímco v roce 2010 již 15 % a v některých evropských státech dosahuje téměř 50 % [149].

#### *1.4.2.2 Mikroskopické vláknité houby – Plísně*

Plísně jsou spolu s kvasinkami a kvasinkovými organismy řazeny do samostatné říše hub. Jejich fosilní pozůstatky se datují podle nejnovějších údajů do období před 460 miliony let. Plísně jsou přítomny prakticky všude, včetně potravinářských materiálů, jako je chléb, ovoce a zelenina, které je při vysoké koncentraci činí nevhodnými ke konzumaci. Na druhou stranu, jsou ale také užitečné při přípravě potravin, jako je sýr a některé orientální potraviny. Spolu s plísněmi rozkládají organické materiály, významně se podílí na koloběhu látek a energie v přírodě, tzn. jsou potřebné k recyklaci živin v životním prostředí a jen nepatrná část plísní se přizpůsobila parazitismu na jiných organismech včetně člověka [134,150].

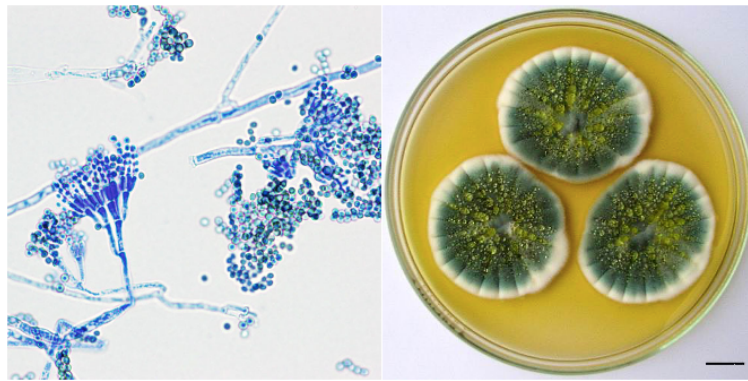
Plísně jsou mnohobuněčné eukaryotní organismy s heterotrofní výživou (živiny získávají absorpcí z okolního prostředí). Velká morfologická a fyziologická rozmanitost a adaptabilita plísní k nejrůznějším ekologickým podmínkám umožňuje jejich výskyt prakticky všude tam, kde existuje organická hmota [134,151].

Jedná se o vláknité houby, které jsou snadno rozeznatelné díky typickému růstu s bavlněným vzhledem. Nomenklatura plísní je složitá a identifikace se provádí pomocí mikroskopického vyšetření na základě viditelných morfologických charakteristik. Plísně se skládají z velkého množství vláken nazývaných Hyfy a hmota těchto Hyf je známá jako Mycelium. Hyfy mohou být klasifikovány jako vegetativní (rostoucí část) nebo plodné (reprodukční část). Spory plísní jsou jednobuněčné či mnohobuněčné výtrusy sloužící k jejich rozmnožování, šíření a přežívání v nepříznivých podmínkách. V případě mnoha patogenních plísní hrají spory rovněž významnou úlohu v patogenezi mykotických onemocnění [150,151].

## ***Penicillium chrysogenum***

### Základní charakteristika

*Penicillium chrysogenum* z rodu *Penicillium* (čeleď *Trichocomaceae*) je zobrazen na obrázku 18. Vykazuje typickou strukturu eukaryotních buněk. Velikost konidiofor je asi 200–300  $\mu\text{m}$  a konidií 2,5–4  $\mu\text{m}$ . Mají sametový povrch zbarvený žlutozeleně a vyznačují se paprscitým rýhováním pronikajícím i na jejich spodní stranu. Spodní strana kolonií je zbarvená žlutě a v mnoha případech lze pozorovat charakteristickou difuzi pigmentu do okolí půdy [152,153].



**Obrázek 18** vlevo: *P. chrysogenum* barvený modrým inkoustem a projasněný 10% KOH zobrazený pod světelným mikroskopem při zvětšení 400x; vpravo: *P. chrysogenum* na MALT agaru po inkubaci 10 dní při 25 °C; Převzato z [154,155]

### Faktory virulence

*P. chrysogenum* má na svém povrchu mnoho konidií, které jsou příčinou patogenity u lidí a také mají za následek vznik alergií. Do vzduchu se dostávají při rozmnožování. Kromě toho na svoji obranu produkují nejen penicilin, ale také proteiny, které mu poskytují rezistenci k určitým antibiotikům.

### Patogeneze

*P. chrysogenum* je zřídka patogenní, výjimkou jsou lidé s těžkým potlačením imunitního systému. Ale může působit také jako alergen a induktor astmatu. Obsahuje aktivní alergen, který způsobuje zúžení dýchacích cest s následným astmatickým šokem. *P. chrysogenum* roste v rozmezí teplot 4–37 °C [153].

### Epidemiologický význam

*P. chrysogenum* se hojně vyskytuje po celém světě. Je jedním z nejběžnějších druhů rodu *Penicillium* kontaminujících potraviny rostlinného i živočišného původu. Vyskytuje se také často na stěnách a ve vlhkých půdách s dostatečným množstvím uhlíku a dusíku.

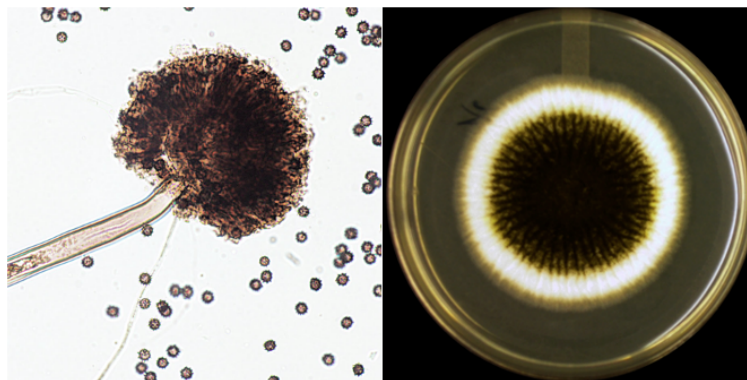
### Další významné vlastnosti

*P. chrysogenum* je široce studovaný druh *Penicillium* a má významnou roli ve zdravotnictví jako antibiotikum, neboť může vytvářet penicilin ( $\beta$ -laktamové antibiotikum), který inhibuje biosyntézu bakteriálních buněčných stěn ovlivňujících lýzu buňky a může také pomoci při ochraně plodin před určitými patogenními útoky [156].

### ***Aspergillus brasiliensis***

#### Základní charakteristika

*Aspergillus brasiliensis* z rodu *Aspergillus* (čeleď *Trichocomaceae*) je zobrazen na obrázku 19. *A. brasiliensis* patří do sekce *A. niger* (před zavedením sekvenování DNA byl součástí kmene *A. niger*), u kterých jsou společným znakem černé kolonie. Velikost konidiofor je různě dlouhá, často i 1–3 mm a konidie 3,5–5  $\mu$ m. Jsou to rychle rostoucí černé kolonie kulovitěho tvaru. Odlišení od dalších druhů černě zbarvených *Aspergillů* je na základě morfologických znaků dosti obtížná [157–159].



**Obrázek 19** vlevo: *A. brasiliensis* barvený černým inkoustem a projasněný 10% KOH zobrazený pod světelným mikroskopem při zvětšení 400x; vpravo: *A. brasiliensis* na MALT agaru po inkubaci 10 dní při 25 °C; Převzato z [160,161]

### Faktory virulence

*A. brasiliensis* produkuje nafto- $\gamma$ -pyrony, tensidol A a B a pyrofen společně s *A. niger*, ale produkuje také několik unikátních sloučenin, díky kterým byl zařazen jako samostatný druh.

Také jako jediný dokáže růst na D-galaktóze, a to naznačuje významný rozdíl mezi tímto druhem a ostatními černými aspergily [159,162].

### Patogeneze

*A. brasiliensis* je zřídka patogenní a je považován za netoxinogenní, oproti *A. niger*, který produkuje ochratoxin A (mykotoxin). Díky tomu je málo pravděpodobné, že způsobí lidské onemocnění. Výjimkou jsou lidé s těžkým potlačením imunitního systému [159,162]. *A. brasiliensis* roste v rozmezí teplot 15–46 °C.

### Epidemiologický význam

Vyskytují se hojně po celém světě s afinitou k teplejším oblastem. Jsou velmi rozšířené v půdě a často se vyskytují i ve vnitřním prostředí, kde tvoří černé kolonie. Kontaminují mnoho potravin, a to jak rostlinného, tak i živočišného původu [158].

### Další významné vlastnosti

Je využíván jako velmi odolný organismus na ověřování čistoty při studiích prováděných ve sterilních výrobních zařízeních. Používá se také v průmyslu, zejména při výrobě enzymů a také má roli při solubilizaci sulfidů těžkých kovů [157].

## 1.4.3 Přehled antimikrobiálních aditiv používaných v antimikrobiálních nátěrech

Antimikrobiální aditiva jsou klasifikována jako účinné látky a přípravky, které obsahují jednu či více aktivních látek, které se využívají k ničení, zneškodnění nebo zabránění šíření látek škodlivých pro organismus pomocí chemických nebo biologických prostředků. Antimikrobiální aditiva jsou součástí mnoha produktů, jako jsou dezinfekce, kosmetické přípravky, konzervační látky, pesticidy nebo antiseptika. Tyto antimikrobiální činidla v určitých koncentracích, za určitých podmínek a v určitém čase usmrcují patogeny.

Antimikrobiální přípravky by měly podle směrnice zajišťovat tyto vlastnosti:

- dostatečnou účinnost bez vzniku rezistence
- bez vedlejších účinků na lidský organismus a
- nesmí škodit životnímu prostředí

Účinné využití antimikrobiálního aditiva závisí na výběru nejvhodnější účinné látky s vhodnou koncentrací [163].

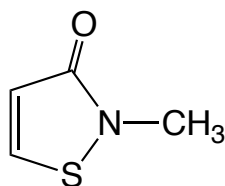
Existuje několik typů antimikrobiálních látek používaných v antimikrobiálních nátěrech. Při formulaci těchto nátěrových hmot je nutné dodržovat směrnice a nařízení Evropské Unie. Evropské Unie zavedla rámec pravidel týkajících se uvádění biocidních přípravků (které zahrnují antimikrobiální aditiva) na trh, aby tak zajistila vysoký stupeň ochrany člověka a životního prostředí a správné fungování společného trhu. Z tohoto důvodu jsou některé dříve používané biocidy dnes již zakázané. Vyplývá to z legislativních směrnic a nařízení EU jako jsou Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 98/8/ES o uvádění biocidních přípravků na trh a Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008. Cílem nařízení CLP (Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures – Klasifikace, označování a balení látek a směsí) je sjednotit kritéria pro klasifikaci a označování látek a směsí s platností od 1. 6. 2015 [164].

#### *1.4.3.1 Antimikrobiální aditiva na bázi organických sloučenin*

##### Isothiazolinony

Antimikrobiální aditiva na bázi isothiazolinonů jsou nejběžněji používány a prokázaly mimo jiné vynikající mikrobiální účinnost při aplikaci na povrchy, které jsou v kontaktu s vodou. Pro jejich správné použití je důležité znát jejich princip působení. Využívají dvoukrokový mechanismus zahrnující rychlou inhibici růstu a metabolismu, která se pohybuje v řádech minut. Ve druhém kroku dochází k nevratnému poškození buněk. Tento druhý krok probíhá v řádech hodin. Inhibice buňky je způsobena narušením metabolických drah, do kterých se zahrnují enzymy, např. dehydrogenáza. Dále je napaden dýchací řetězec buňky (spotřeba kyslíku), zamezení tvorby energie a znemožnění růstu. Smrt buněk vyplývá z destrukce proteinových thiolů a produkce volných radikálů. Přidáním různých aditiv včetně povrchově aktivních látek lze zvyšovat rychlost a rozsah usmrcování buněk. Tento jedinečný mechanismus umožňuje široké spektrum aktivity a jeho použití v malém množství. Působením tohoto mechanismu mají mikroby obtíže s dosažením rezistence [165].

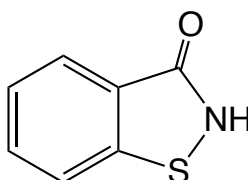
- **Methylisothiazolinon (MIT)** (2-Methyl-4isothiazolin-3-on)



**Obrázek 20** Chemický vzorek Methylisothiazolinonu

MIT je syntetická látka (viz obrázek 20) s konzervačními a antimikrobiálními účinky. Je to bezbarvá nebo tmavě hnědá látka bez chuti a zápachu, která je rozpustná ve vodě. Nachází se v drogistickém, kosmetickém, chemickém a stavebním průmyslu. Jako antimikrobiální látka působí proti bakteriím, řasám a plísním, které tvoří film v systémech vedoucích vodu, v zásobárnách pro palivo a dalších průmyslových zařízeních. O jeho používání je nutné vést řádné záznamy. Toxické účinky MIT jsou závislé na zinku a vyžadují aktivaci extracelulární signálně regulované kinázy prostřednictvím dráhy zprostředkované lipooxygenázou. K buněčné smrti napomáhá poškození DNA buňky a aktivace NADPH oxidázy (produkují superoxid vně nebo do fagozomů). Neboť MIT patří k jednomu z nejsilnějších kontaktních alergenů, má za následek zvýšený výskyt dermatitidy v populaci. Laboratorní studie mozkových buněk u savců ukazují, že MIT je neurotoxický a může takový být i pro vyvíjející se plod. Dále způsobuje alergické reakce (kůže, oči, plíce), je extrémně dráždivý k pokožce a může způsobit infarkt myokardu. Tato látka byla sice ještě koncem roku 2013 řazena mezi relativně neškodlivé, ovšem po mnoha výzkumech byly přehodnoceny názory na její bezpečnost a v srpnu 2016 Evropská Unie zakázala používání této látky v bezoplachových přípravcích (krémy, mléka apod.) a očekává se její další omezování. V nátěrových hmotách se používá běžně při koncentracích kolem 200 ppm. Jedná se o látku dráždivou, žíravou, s akutní toxicitou a nebezpečnou pro životní prostředí [166].

- **Benzisothiazolinon (BIT)** (1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on)



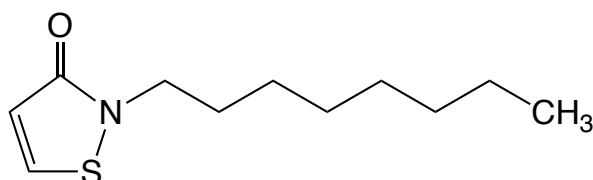
**Obrázek 21** Chemický vzorec Benzisothiazolinonu

BIT je nažloutlá pevná organická sloučenina obsahující benzen kondenzovaný na thiazolový kruh (viz obrázek 21). Jde o široce využívané antimikrobiální aditivum v průmyslovém odvětví, zejména v zařízeních na rekultivaci odpadních vod. Stejně jako u MIT je důležité vést záznam o jeho použití, protože je nebezpečný pro životní prostředí. Využívá se při výrobě jednorázových rukavic, anebo jako konzervační prostředek v ochranných nátěrech. V nátěrech se běžně používá samostatně s typickou koncentrací 200-400 ppm, nebo ve směsi s MIT. U lidí vyvolává dermatitidy, výjimečně může vyvolat astma při inhalování, je toxický pro vodní živočichy a při testování na zvířatech perorálně vyvolal podráždění očí a snížení



hmotnosti. Jedná se tedy o látku dráždivou, žíravou a nebezpečnou životnímu prostředí [167,168].

- **N-Oktylisothiazolinon (N-OIT)** (2-n-oktyl-2H-isothiazol-3-on)



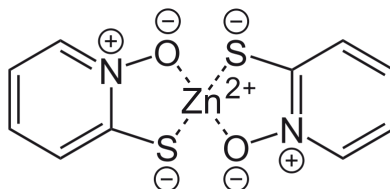
**Obrázek 22** Chemický vzorec *N*-Octylisothiazolinu

N-OIT je jantarově zbarvená kapalina patřící do rodiny isothiazolinonů (viz obrázek 22). Je to široce používané antimikrobiální aditivum s fungicidními účinky, využívané především jako ochranný film pro ochranu nátěrových hmot, jako prostředek na ochranu dřeva (do roku 2006) a v chladicích mazivech, tiskařských barvách a textiliích. Může být v prostředí degradován hydrolýzou, fotolýzou, mikrobiální degradací nebo působením nukleofilních částic. Jedná se o látku toxickou, žíravou a nebezpečnou pro vodní organismy. Výrobky musí být na obalu označeny při koncentracích vyšších 500 ppm [169].

#### Deriváty pyrithionu

Pyrithiony jsou fungistatické a bakteriostatické deriváty kyseliny aspergilové. Využívají se v antifoulingových nátěrech a v lokálních antibiotikách pro léčbu některých forem dermatitidy [170].

- **Pyrithion zinečnatý (ZPT)** (bis(2-pyridythiol)-1,1'-dioxid) zinečnatý

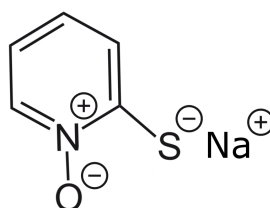


**Obrázek 23** Chemický vzorec *Zinc pyrithionu*

ZPT je organokovové (koordinační komplex zinku) antimikrobiální aditivum (viz obrázek 23) s bakteriostatickými, algicidními a fungicidními účinky. Jeho nejčastější využití je při výrobě povlaků, které zabraňují vzniku biofilmu a v exteriérových nátěrech proti

vzniku plísní a řas. V organismu ovlivňuje homeostázu kovu a oxidační stres, a to jak ve vodních organismech, tak i v modelových lidských buňkách. Je to aktivní složka nejčastěji využívaná při léčbě lupů a seboreické dermatitidě. Mechanismus působení proti plísním je základem jeho terapeutické aktivity. Vyšší hladina mědi v buňce narušuje shluky železa a síry, které plísně potřebují pro svůj růst, a tím je znemožněn jejich růst. Při zkoumání mechanismu způsobil nespecifické a reverzibilní změny ve tkáních, játrech i ve žlázách exponovaných organismů a poškození DNA v kožních buňkách [171].

- **Pyrithion sodný (SPT)** (2-pyridylthion)-N-oxid) sodný



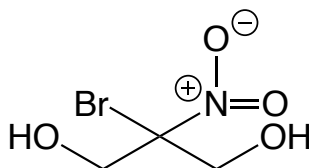
**Obrázek 24** Chemický vzorec sodium pyrithionu

SPT je sodná sůl pyrithionu (viz obrázek 24) a stejně jako ZPT má bakteriostatické, algicidní a fungicidní účinky. Přestože zůstává přesný mechanismus účinku zcela neobjasněn, předpokládá se, že pyrithion sodný interferuje s membránovým transportem, což vede ke ztrátě metabolické kontroly (stejným způsobem jako ZTP). Přesto, že je do Evropy dovážen v množství 10-100 tun za rok, jedná se o látku škodlivou při vdechnutí, toxickou při styku s kůží a velmi toxickou pro vodní organismy [172].

#### Aktivované halogenové sloučeniny

Využití halogenů pro dezinfekční aplikace je velmi známé. Aplikují se buď ve směsi, nebo je lze použít i samostatně. Nejvýznamnější je použití chlóru a bromu. Své uplatnění nachází při úpravách bazénové vody, pro chladičí vodu, při sterilizaci pitné vody, nebo jako dezinfekce odpadních materiálů. Halogeny ale představují nebezpečí při přepravě, skladování a manipulaci. Skladování vyžaduje vysokou opatrnost a preventivní opatření. V případě úniku halogenových plynů může dojít k velkému poškození okolních předmětů i k poškození lidského organismu. Pro tyto možné problémy byly vyvinuty alternativní způsoby, jak s halogenovými látkami zacházet [173].

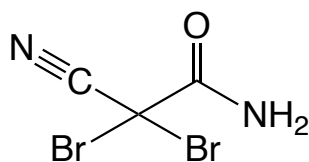
- **Bronopol** (2-bromo-2-nitro-1,3-propandiol)



**Obrázek 25** Chemický vzorec Bronopolu

Bronopol (viz obrázek 25) je bílá pevná látka, který se používá jako konzervační prostředek v různých odvětvích průmyslu, včetně kosmetických přípravků. Za aerobních podmínek katalyticky oxiduje látky obsahující thiolové skupiny s atmosférickým kyslíkem jako finálním oxidantem. Vedlejšími produkty této reakce jsou aktivní kyslík, jako je superoxid a peroxid, které jsou přímo zodpovědné za baktericidní aktivitu sloučeniny a za sníženou rychlost růstu bakterií. Katalytická oxidace thiolů v přítomnosti přebytku thiolu vede k vytvoření anoxického stavu. Za těchto podmínek převládá pomalejší reakce s thiol, které spotřebovávají bronopol. Spotřeba bronopolu jeho reakcí s thiol, bez zapojení kyslíku, vede k případnému odstranění bronopolu a obnovení růstu mikroorganismů. Bronopol je dráždivý, žíravý, nebezpečný životnímu prostředí a může působit jako alergen pro člověka [174].

- **Dibromonitrilpropionamid (DBNPA)** (2,2-dibromo-3-nitrilpropionamid)



**Obrázek 26** chemický vzorec DBNPA

DBNPA je zobrazen na obrázku 26 a jedná se o antimikrobiální aditivum s rychlým zabíjením, který se snadno hydrolyzuje za kyselých i alkalických podmínek. Je výhodný pro svou nestabilitu ve vodě, protože rychle ničí a poté rychle degraduje za vzniku řady produktů, v závislosti na podmínkách. DBNPA působí podobně jako typické halogenové antimikrobiální aditivum a používá se v široké škále aplikací. Je dráždivý, žíravý, nebezpečný životnímu prostředí a může působit jako alergen pro člověka [175].

#### 1.4.3.2 Nanočástice

V posledních letech nanočástice vyvolávají velký zájem, a to i pro své antimikrobiální účinky, které jsou důležité pro regulaci nebo inhibici růstu mikroorganismů. Vysoce účinnými jsou nanočástice stříbra, zinku či mědi. Tyto nanočástice mají široké spektrum baktericidních a fungicidních účinků. Tato specifická má využití především v lékařství, ekologických konstrukcích a také v zemědělství. Kovové nebo oxidové sloučeniny na bázi stříbra nebo mědi se řadí mezi nejvyužívanější antibakteriální látky. Použití samotného kovu v těchto aplikacích představuje několik problémů, které jsou způsobeny jejich povahou. Například měď je ekonomicky dostupnější než stříbro, avšak vykazuje korozní aktivitu. Další problém představuje zpracování a manipulace s materiály na bázi kovů, jako jsou slitiny. Aby se předešlo těmto problémům, jsou mnohem častěji používány nanočástice těchto kovů. Nanočástice vykazují vyšší aktivitu než částice kovu v mikro či makro velikosti a lze je zabudovat do polymerních matic. Baktericidní vlastnosti nanočástice jsou ovlivněny tvarem, velikostí a koncentrací [176,177].

#### Nanočástice oxidu hořečnatého

Oxid hořečnatý je důležitý anorganický oxid, který je široce používán v mnoha oblastech. Mnoho studií prokázalo, že nanočástice MgO mají antibakteriální aktivitu, a to jak na grampozitivní, tak i na gramnegativní bakterie, a dokonce i na endosporotvorné bakterie či viry [178,179].

Nanočástice MgO jsou antimikrobiální anorganické nanočástice na bázi lehkého kovu, které lze v těle účinně degradovat a metabolizovat. Uvolněné degradační produkty iontů  $Mg^{2+}$  a  $OH^-$  mohou být účinně vyloučeny z těla (pokud je normální funkce ledvin), čímž se odstraní obavy z nadměrné akumulace kovu v těle. Z tohoto důvodu je nyní zkoumán pro možné použití v lékařství jako alternativa k antibiotikům, vůči kterým si bakterie budují rezistenci a nanočásticím  $Ag_2O$ ,  $ZnO$  či  $TiO_2$ , které vykazují cytotoxicitu vůči lidským buňkám. Mnoho prací ukázalo, že antibakteriální aktivita nanočástic MgO závisí na velikosti a zvyšuje se s poklesem jejich velikosti. Kromě velikosti závisí antimikrobiální vlastnosti i na koncentraci. Vyšší koncentrace nanočástic MgO vedou k větší bakteriální inaktivaci. Přesný antibakteriální mechanismus nanočástic MgO je stále neznámý. Prozatím byla prokázána peroxidace lipidů a tvorba reaktivních druhů kyslíku, jako je superoxidový anion ( $\bullet O^{2-}$ ), peroxid vodíku ( $H_2O_2$ ) a hydroxidový radikál ( $\bullet OH^-$ ). Následně poškozují bakteriální povrch elektrostatickou interakcí mezi bakteriálním povrchem a nanočásticemi MgO [180].

### Nanočástice oxidu zinečnatého

Nanočástice oxidu zinečnatého jsou všestranné materiály, které se používají v různých výrobcích a aplikacích, jako jsou polovodiče, katalyzátory, barvy atd. Stále častěji se také vyskytují ve spotřebních výrobcích, jako je opalovací krém, díky jeho silným ultrafialovým absorpčním vlastnostem a tím, že je pod prahem velikosti viditelnosti lidskému oku [181].

Nanočástice ZnO vykazují atraktivní antibakteriální vlastnosti díky zvýšenému specifickému povrchu, což vede ke zvýšení reaktivity povrchu částic a také tvoří reaktivní druhy kyslíků (jak bylo popsáno výše u nanočástic MgO) a jsou fotooxidační a fotokatalytické. O ZnO je známo, že má cytotoxické účinky na savčí buňky, ale tato cytotoxicita je menší při podobných antimikrobiálních účincích (při stejné koncentraci) ve srovnání s jinými běžně používanými antimikrobiálními kovovými ionty, jako je měď či stříbro [182]. K. M. Reddy [183] a kol. zjistili, že nanočástice ZnO inhibují růst a způsobují ztrátu životaschopnosti buněk v koncentracích od 1 mmol/dm<sup>3</sup> do 3,4 mmol/dm<sup>3</sup>. Stejná koncentrace měly také minimální účinky na životaschopnost primárních lidských T buněk. Jedinečná antibakteriální funkce nanočástic oxidu zinečnatého je široce používána ve vyspělé antimikrobiální a samočisticí hygienické keramice, dlaždicích, nátěrech a plastech [184,185].

### Nanočástice oxidu lanthanitého

Nanočástice oxidu lanthanitého jsou díky svým vlastnostem vhodným kandidátem pro několik biomedicínských aplikací jako jsou implantátové senzory, optické snímací systémy či pro cílené uvolňování léčiv v těle řízené magnetickým polem. Díky tomu je nyní zkoumána jejich biokompatibilita a bezpečnost [186].

Při zkoumání bezpečnosti nanočástic La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bylo zjištěno, že potlačují růst bakterií, plísní i kvasinek. Při testech *in vitro* a *in vivo* se v testech *in vitro* projevovaly převážně uvolňováním reaktivních druhů kyslíku (stejně jako nanočástice ZnO a MgO), které způsobují mimo jiné i potlačení růstu mikroorganismů [186]. B. Balusamy [187] a kol. zkoumali tyto nanočástice u králíčích modelů a zjistili, že nebyly dráždivé ani senzibilizující a nevyvolávaly u myši žádné akutní účinky na systémovou toxicitu. Na druhou stranu projevují toxicitu pro játra po perorálním podání, což dokazuje, že tyto nanočástice jsou absorbovány v gastrointestinálním traktu a ukládány v játrech, ale nevyvolávají žádnou mutaci (oproti Ag<sub>2</sub>O a TiO<sub>2</sub>). Ve vodním prostředí bylo testování akutní toxicity prováděno na sladkovodní mikrořase *Chlorella sp.* a korýši *Daphnia magna*. Test inhibice růstu řas potvrdil nepřítomnost toxických účinků nanočástic La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na *Chlorella sp.* dokonce i ve vyšších koncentracích (1000 mg/l<sup>-1</sup>) po 72 h expozice. Podobně nebyly pozorovány žádné významné účinky

na *D. magna* při koncentracích do 250 mg/l<sup>-1</sup> a významné toxické účinky byly sledovány ve vyšších koncentracích 500 mg/l<sup>-1</sup> (smrtná dávka 1000 mg/l<sup>-1</sup>). Ch.-H. Limem [188] bylo dále zjištěno, že s rostoucí velikostí toxicita klesá.

#### 1.4.3.3 Antimikrobiální aditiva na přírodní bázi

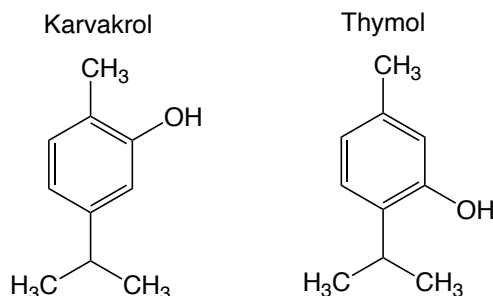
Alternativu k syntetickým antimikrobiálním aditivům představují antimikrobiální aditiva na přírodní bázi. Přírodní produkty získané z rostlin, které vykazují antimikrobiální aktivitu nepředstavují negativní dopad na životní prostředí ani na člověka. Nejvyužívanějšími jsou esenciální oleje, které obsahují sloučeniny s antibakteriálním účinkem. Hlavní složky esenciálních olejů zaujímají až 85 % z celkového množství sloučeniny. Vysoce účinnými antibakteriálními látkami na přírodní bázi jsou například thymol a karvakrol. Esenciální oleje jsou komplexní těkavé sloučeniny, které jsou syntetizované přirozeně v různých částech rostlin během procesu sekundárního metabolismu. Esenciální oleje mají velký potenciál v oblasti biomedicíny, protože účinně ničí několik bakteriálních, plísňových a virových patogenů. Přítomnost různých typů aldehydů, fenolů, terpenů a dalších antimikrobiálních sloučenin znamená, že esenciální oleje jsou účinné proti různorodému spektru patogenů. Reaktivita esenciálního oleje závisí na povaze, složení a orientaci jeho funkčních skupin [189,190].

Účinnost éterických olejů proti různým typům bakterií (grampozitivním a gramnegativním) se liší na základě jejich struktury. Proti grampozitivním kmenům vykazují antibakteriální aktivitu např. oleje ze santalového dřeva. Esenciální oleje ze skořice, hřebíčku, tymiánu, oregana a rozmarýnu vykazují antimikrobiální vlastnosti např. proti *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus* nebo *Pseudomonas aeruginosa* [191]. Jak je z výčtu však patrné, jejich použití není účinné vůči široké škále mikroorganismů.

#### Thymol a karvakrol

Thymol je hlavní složkou tymiánového oleje, karvakrol oleje oregánového. Strukturně jde o podobné látky, až na umístění hydroxylové skupiny (viz obrázek 27). Interakce thymolu ovlivňuje permeabilitu membrány, což vede ke ztrátě membránového potenciálu, a tím úniku draselných iontů, molekul adenosintrifosfát (ATP) a karboxyfluoresceinu. Dále thymol interaguje s membránově vázanými nebo periplazmatickými proteiny hydrofilními a hydrofobními interakcemi. Dokáže narušit i metabolickou dráhu citrátu, která ovlivňuje syntézu ATP. Karvakrol způsobuje strukturní a funkční poškození membrány mikrobu a dochází k uvolnění lipopolysacharidů ze stěny gramnegativních bakterií, a také zvyšuje propustnost cytoplazmatické membrány. Oba vykazují aktivitu proti kvasinkám

*Cryptococcus neoformans*, proti kmenům plísní kontaminujících potravu, včetně *Penicillium spp.* Thymol vykazuje účinek proti dermatofytickým plísním, pozastavuje růst mycelií *Aspergillus parasiticus* a inhibuje syntézu aflatoxinů. Též je účinný vůči *Aspergillus flavus* a jeho aflatoxinům [192].



**Obrázek 27** Chemický vzorec karvakrolu (vlevo) a thymolu (vpravo)

### Propolis

Propolis je pryskyřičný materiál od včel. Jeho chemické složení závisí na oblasti, ve které se včely vyskytují, proto je aktivita u extraktů z různých oblastí odlišná. Hlavními složkami jsou fenoly, včetně flavonoidů, fenolických kyselin a jejich esterů, vitaminů, cukrů, mastných kyselin a mikro a makroelementů. Vykazuje antifungální, antibakteriální, antivirové i antioxidační vlastnosti. Sníženou aktivitu vykazuje proti gramnegativním bakteriím [193].

### Včelí pyl

Jako aktivní látku v antimikrobiálních prostředcích lze použít i včelí pyl. Ten je složen ze sacharidů, celulózy, proteinů, lipidů, obsahuje spoustu vitaminů a karotenoidů. Jeho součástí jsou také fenolové sloučeniny, steroly a terpeny. Vyznačuje se antibiotickými, antioxidačními, antihepatotoxickými a antianemickými účinky. Principem antimikrobiální účinnosti proti grampozitivním i gramnegativním bakteriím, je přítomnost flavonoidů a fenolových kyselin. Flavonoidy interferují s metabolismem patogenních bakterií a mechanismus je založen na tvorbě komplexů se stěnou bakteriálních buněk s povrchově exponovanými adheziny a polypeptidy. Dále mohou reagovat s enzymy, které jsou uloženy v buněčné membráně, a dochází tak k narušení integrity buněčné stěny, blokaci iontových kanálů a inhibici toku elektronů v elektronovém transportním řetězci, který zajišťuje tvorbu molekul ATP [176].

#### 1.4.4 Mikrobiální kontaminace nátěrových hmot

Nátěrová hmota je jakýkoliv přípravek včetně transparentních laků, které pojí organická nebo syntetická látka vytvářející na povrchu předmětu film. Nanáší se vhodnou technikou tak, aby se na předmětu vytvořila požadovaná povrchová úprava očekávaných vlastností. Obecné složení nátěrové hmoty je pojivo (nejdůležitější součást), rozpouštědlo, pigmenty, plniva a aditiva. Nátěrové filmy se na určitém povrchu používají k dosažení dekorativních, korozivzdorných, ochranných nebo jiných funkčních účinků.

Ke kontaminaci povrchů může docházet různými způsoby v závislosti na druhu mikroorganismu a materiálu. Například u bakterií je kontaminace ve vnitřních prostorech způsobena jak přímým stykem s infikovanou osobou, tak nepřímým přenosem. U ostatních mikroorganismů je přenos šíření nejčastěji nepřímou cestou. Jednou z nejčastějších možností povrchové ochrany, a tudíž zabraňování šíření mikroorganismů na stavebních konstrukcích je využívání organických povlaků s účinnou antimikrobiální látkou.

V tropických podnebí a v provozech potravinářského průmyslu může docházet k poškození nátěrů plísněmi. Projevuje se to ztrátou lesku, změnou barvy i zjevným rozrušením. Nejvíce jsou plísněmi napadány nátěry z přírodních vysychavých olejů, jejichž organické pojivo je pro plísně vhodnou živnou látkou. Růst plísní je doprovázen vznikem různých látek, které nepříznivě působí na nátěr. U některých plísní jsou to zejména organické kyseliny (jablečná, citronová a glukonová kyselina) v koncentracích od 0,02 do 0,03 mol/l. Někdy však plísně rostou i na povrchu anorganických materiálů, které pro ně nemohou být živnou látkou. Na povrchu těchto materiálů pravděpodobně ulpívají různé nečistoty, které jsou pro plísně zdrojem živin. Dalšími možnými nátěry, které mohou být napadeny mikroorganismy, jsou vodou-ředitelné nátěrové hmoty, a to jak ve své kapalné formě, tak i po vytvrzení. Kromě znehodnocování nátěrů mikroorganismy může také docházet k přenosu infekcí vlivem křížové kontaminace [194].

Působením mikroorganismů mohou vznikat na nátěrech často nevratné a významné změny, které vedou k znehodnocení nátěrů, čímž dochází k přísunu degradačních činitelů k podkladovému materiálu a tím snižování jeho užitečných vlastností. Z tohoto důvodu jsou dnes do nátěrových hmot přidávány antimikrobiální látky, které zabraňují růstu mikroorganismů a tím zamezují degradaci jak nátěrového filmu, tak substrátu, na který jsou aplikovány. Mechanismus porůstání a degradace mikroorganismy závisí tedy nejen na typu použitého nátěru, ale i na substrátu na který je aplikován, jak je popsáno níže.



Pro dosažení antimikrobiální ochrany je důležitá vhodná volba nátěrové hmoty a antimikrobiálního přípravku v závislosti na prostředí, kterému bude nátěrový film vystaven, vůči kterým mikroorganismům má být systém účinný a na jaký typ podkladového materiálu je nátěr aplikován. V dnešní době není k dispozici univerzální antimikrobiální aditivum vůči všem druhům mikroorganismů, který by splňoval požadavky 98/8/ES [164].

Je třeba také zmínit, že v současné době je snahou vyvíjet i takové polymery, které by se po konci svého upotřebení rozložily buď působením UV záření nebo běžnými půdními organismy. Existují například přírodní polymery na bázi škrobu, které jsou biologicky rozložitelné. Vyvinuty byly i syntetické polymery, které jsou degradovatelné bakteriemi. Tyto polymery jsou prozatím mnohdy cenově velmi náročné a své uplatnění nacházejí zejména v obalovém průmyslu [195,196].

#### *1.4.4.1 Mikrobiální kontaminace minerálních materiálů*

Pojem „stavební minerály“ se používá k popisu všech minerálů používaných ve stavebnictví, například pro výrobu silnic, betonu nebo staveb. Největší složkou stavebních nerostů jsou agregáty (zrnitý, nebo částicový materiál), který je vhodný pro použití samostatně nebo s pojivem, jako je cement, vápno nebo bitumen. Dva hlavní typy přírodního kameniva jsou drcená hornina (vápenec, vyvřelá hornina a pískovec) a písek či štěrk [197].

Minerální povrchy, které jsou ošetřovány, nátěry můžeme rozdělit na vnitřní a vnější. Může na nich docházet ke kontaminaci všemi výše popsanými mikroorganismy. U vnitřních je nejčastější kontaminace bakteriemi a plísněmi, zatímco u vnějších plísněmi a řasami. Z vnějších minerálních povrchů kontaminované mikroorganismy jsou nejčastěji diskutovány fasády budov, přičemž s dnešním trendem zateplování budov je kontaminace mikroorganismy ještě vyšší než u fasád bez zateplení, neboť pokud na povrch zateplené fasády svítí slunce, velmi rychle se zahřeje. Pokud se povrch dostane do stínu, velmi rychle zchladne čímž mají nižší povrchovou teplotu než okolí. V důsledku toho se na nich rychleji usazují prachové částice a kondenzuje vzdušná vlhkost čímž vytvářejí příznivé podmínky k usazování a porůstání plísněmi a řasami. Z vnitřních minerálních povrchů kontaminované mikroorganismy jsou nejčastěji diskutovány stěny nemocničních zařízení, ale i domácností. Infekce (především bakteriální) šířené zdravotnickým zařízením představuje obrovský problém pro většinu zemí. Účinnost dekontaminace se snižuje s postupným vývojem mikrobiální rezistence na antibiotika a dezinfekční prostředky. Kontaminace povrchů bakteriemi je umožněna nejen přímým stykem ale například i z vody. Oproti nemocničním zařízením, kde je potřeba především zabránit kontaminaci bakteriemi z důvodu šíření nemocí, u domácností je velký problém výskyt plísní,

který je spojen s nadměrnou vlhkostí. Ta může být způsobena stavebními závadami, netěsnícími okny či nedostatečným větráním, neboť člověk dýcháním vytváří velké množství vodní páry [124].

#### *1.4.4.2 Mikrobiální kontaminace dřevěných materiálů*

Dřevo je definováno jako pevné pletivo stonků vyšších rostlin, které označujeme jako dřeviny. Je složeno z 40–50 % celulózy, 20–30 % ligninu, 20–30 % hemicelulózy, doprovodných organických složek (1–3 %) jako jsou terpeny, tuky, vosky, pektiny atd., doprovodných anorganických látek (0,1–0,5 %), které po spálení tvoří popel a různého množství vody. Obecné dělení dřeva je na měkké (jehličnany) a tvrdé (dub, buk, třešeň) [198].

Při kontaminaci dřevěných materiálů mikroorganismy dochází k biologické korozi dřeva, neboť živé organismy za určitých podmínek parazitují na dřevě. Jedná se především o bakterie, plísně a houby. Přičemž bakterie a plísně způsobují především estetické škody, neboť pokles pevnosti dřeva nastává pouze výjimečně. Často se však vyskytují bezprostředně před napadením dřeva nebezpečnými dřevokaznými houbami. Především rozkládají průvodní látky ve dřevě (cukry, pektiny a jiné), nemají však schopnost rozkládat makromolekulární složky buněčných stěn. Proces napadení plísněmi lze zastavit odstraněním podmínek k jejich životu (vysušením dřeva). U dřevěných lodí dochází k napadení především řasami a sinicemi, které se vyskytují ve vodním prostředí. Mikroorganismy mají ve vodných prostředích tendenci se uchytit a růst na pevném povrchu. Stejně jako u bakterií a plísní čerpají živiny z dřevěného materiálu. Mimo to řasy prorůstají póry či štěrbinami do svrchních částí dřeva, čímž rozrušují dřevěný materiál a také produkují agresivní metabolity, jako jsou organické kyseliny [199].

#### *1.4.4.3 Mikrobiální kontaminace kovových materiálů*

V chemii je kov element, který snadno vytváří pozitivní ionty (kationty) a vytváří kovové vazby. U kovových materiálů je hlavní složkou kovový prvek (Fe, Cu, Al, Au atd.). Vzhledem k tomu, že není možné vyrobit absolutně čistý kov, vždy se jedná o slitiny více kovů, popřípadě kovů s nekovy. Kovové materiály jsou důležité a univerzální technické materiály, používané v mnoha odvětvích díky jejich pevnosti, tažnosti a kujnosti [200].

Koroze kovů může být ovlivněna, nebo způsobena mikrobiální činností, buď přímo nebo nepřímo, jako důsledek metabolické činnosti mikroorganismů. Mikroorganismy zvyšují korozi jedním, nebo i několika způsoby zároveň:

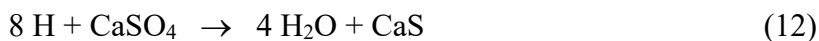
- mohou mít přímý vliv na rychlost anodické či katodické reakce
- mohou měnit odolnost kovu vlivem pochodů během látkové výměny (metabolismu), nebo produkty metabolismu
- mohou vytvářet korozní mikroprostředí tím, že tvoří při svém růstu a množení bariéry, čímž vznikají koncentrační články na povrchu kovu

Mezi mikrobiologickou činností ve vodě a půdě je jen malý rozdíl. O aktivní biologické činnosti rozhodují fyzikální charakteristiky prostředí a koncentrace chemických živin. Mikroorganismy způsobující korozi se dělí na anaerobní (nepotřebují k životu O<sub>2</sub>) a aerobní (potřebují k životu O<sub>2</sub>). Největší význam mají bakterie redukující sírany (např. *Sporovibrio desulphuricans*) vegetující v anaerobních podmínkách v bahně i vodě. Využívají elementární vodík z katodické korozní reakce železa k redukci síranů na sulfidy, a tím urychlují katodickou depolarizaci a korozi.

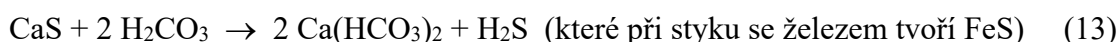
Korozní děj lze vyjádřit rovnicí (11).



Bakteriologická depolarizace probíhá reakcí dle rovnice (12).



a za přítomnosti CO<sub>2</sub> dle rovnice (13).



Úloha železitých bakterií (aerobních) v mikrobiologické korozi není zcela objasněna. Energii potřebnou pro životní proces získávají z oxidace Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup>. Rozpustné Fe<sup>2+</sup> se oxidují na povrchu organismů a usazují se jako hydroxid železitý, který má charakteristickou strukturu. Tyto bakterie se koroze přímo neúčastní. Kromě uvedených bakterií řada dalších mikroorganismů jako jsou plísně, řasy a protozoa podporují korozi kovů tím, že vytvářejí na povrchu kovu biofilmy, čímž vytvářejí koncentrační články a mimo to pod nimi klesá koncentrace O<sub>2</sub>, čímž se vytváří prostředí pro anaerobní bakterie [201].

## 2 CÍLE A ZÁMĚRY DISERTAČNÍ PRÁCE

V teoretické části byla zpracována rešerše související s problematikou disertační práce, zabývající se akrylátovými latexy a možnostmi jejich síťování se zaměřením na jedno-složkové latexy síťované při pokojové teplotě, neboť u nátěrových hmot na bázi akrylátových latexů je zapotřebí zlepšení nebo modifikace jejich mechanických, tepelných a chemických vlastností. V další části byla popsána mikrobiální problematika zaměřující se na různé strategie antimikrobiální ochrany nátěrových hmot a nátěrových filmů včetně popisu nejběžněji se vyskytujících mikroorganismů kolonizující povrchy a materiálů které chráníme před jejich napadením, neboť akrylátové latexy, jako zástupci vodou-ředitelných nátěrových hmot jsou náchylné k mikrobiální kontaminaci.

Díky zvyšujícímu se tlaku veřejnosti na nezávadnost výroby a zpracování nátěrových hmot pro lidské zdraví a životní prostředí jsou v dnešní době stále častěji využívány vodou-ředitelné nátěrové hmoty s nízkým či žádným obsahem VOC. Mezi nejčastěji používanými vodou-ředitelné nátěrové hmoty patří akrylátové latexy, které ale díky jejich fyzikální povaze tvorbě filmu nedosahují vlastnostem nátěrových hmot síťovaných chemicky. Z tohoto důvodu je vhodné do akrylátových latexů začlenit tzv. síťující chemií. Přestože zavedení síťující chemie nabízí mnoho užitečných vlastností, na trhu je stále k dispozici jen velmi málo komerčních produktů, z tohoto důvodu jsme se zaměřili na jedno-složkové latexy síťované při pokojové teplotě, které jsou pro finálního zákazníka nejkomfortnější volbou. K síťování byla využita keto-hydrazidová chemie, která nijak významně neovlivňuje stabilitu latexu při skladování. Dalším problémem vodou-ředitelných nátěrových hmot je, že podléhají mikrobiální kolonizaci, což je závažný problém, neboť mikroorganismy znehodnocují povrchy, na kterých rostou a také mohou být zdrojem infekčních onemocnění. Z tohoto důvodu je vhodné zamezení jejich růstu. K zamezení růstu mikroorganismů jsou využívány antimikrobiální aditiva, které jsou ale často toxické jako pro lidi, tak pro životní prostředí a z tohoto důvodu jsou stále hledány nové alternativy mikrobiální ochrany. Vhodnou alternativou se zdají nanočástice, které mají potenciál snižovat mikrobiální kolonizaci a zároveň mohou mít příznivý vliv na strukturální vlastnosti nátěrového filmu.

Cílem předložené disertační práce je syntéza ekologicky nezávadných samo-síťujících akrylátových latexů s nanočásticemi MeO při různých koncentracích a charakterizace jejich základních vlastností, zejména antimikrobiální účinnosti, propůjčených latexu nanočásticemi, a to v porovnání s akrylátovým latexem bez obsahu příslušných nanočástic syntetizovaným

stejným postupem. Cílem práce je rovněž stanovit, zda síťující chemie zlepší, jinak nízkou, antikorozi účinnost akrylátových nátěrových filmů.

**Cíle disertační práce lze přehledně shrnout do těchto bodů:**

- 1. Syntéza a charakterizace akrylátových latexů s různým typem a koncentrací anorganických nanočástic** (konkrétně MgO, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kombinace MgO a ZnO).
  - Syntéza čtyř sérií akrylátových latexů technikou semi-kontinuální emulzní radikálové polymerace, lišící se typem a obsahem anorganických nanočástic (konkrétně MgO, ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o koncentraci 0,5, 1 a 1,5 hm. % a kombinace nanočástic MgO a ZnO, kde MgO bylo vždy dodáno o koncentraci 1 hm. % a ZnO o koncentraci 0,25, 0,5 a 0,75 hm. %) a srovnávacího latexu bez obsahu příslušných nanočástic.
  - Základní charakterizace akrylátových latexů a stanovení efektivity inkorporace anorganických nanočástic do koloidního systému akrylátových latexů.
  - Studium vlivu anorganických nanočástic na fyzikálně-mechanickou a chemickou odolnost nátěrových filmů pomocí normovaných zkoušek.
  - Studium vlivu anorganických nanočástic na odolnost vůči vzniku bleskové koroze po nanesení na ocelový podklad a po zrychleném laboratorním testu.
  - Stanovení stupně zesíťení zavedeného do latexu keto-karboxylovou chemií a vloženými anorganickými nanočásticemi.
  - Studium vlivu anorganických nanočástic na antibakteriální účinnost pomocí modifikované normy ISO 22196.
  - Výběr nejúspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů pro další studium.
  
- 2. Rozšířená charakterizace nejúspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů** (L<sub>MgO</sub>-1,5%, L<sub>ZnO</sub>-1,5%, L<sub>La2O3</sub>-1,5%, L<sub>MgO+ZnO</sub>-1,75%).
  - Studium struktury a rozšířené testování vlivu anorganických nanočástic na fyzikálně-mechanickou odolnost nátěrových filmů.
  - Studium struktury a distribuce vložených anorganických nanočástic do akrylátových latexů.
  - Stanovení antibakteriální účinnosti dle ISO 22196, antifungální účinnosti pomocí modifikované normy ASTM D5590 a cytotoxicity dle ISO 10993-5.

3. **Příprava a studium antikoročních nátěrových hmot na bázi nejúspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů** ( $L_{MgO-1,5\%}$ ,  $L_{ZnO-1,5\%}$ ,  $L_{La_2O_3-1,5\%}$ ,  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$ ).
- Formulace pigmentovaných modelových antikoročních nátěrových hmot.
  - Studium a výběr nejvhodnější dispergační techniky pro přípravu pigmentovaných modelových antikoročních nátěrových hmot.
  - Studium vlivu nanočástic a OKP na fyzikálně-mechanickou a chemickou odolnost nátěrových filmů pomocí normovaných zkoušek.
  - Studium vlivu nanočástic a OKP na korozní odolnost nátěrových filmů pomocí korozních testů a elektrochemické techniky.
  - Studium vlivu pigmentace na antibakteriální účinnost pomocí modifikované normy ISO 22196 a antifungální účinnosti pomocí modifikované normy ASTM D5590.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část je rozdělena na charakterizaci vstupních surovin a chemikálií; soupis použitého přístrojového vybavení; syntézu akrylátových latexů; formulaci a dispergaci modelových antikoročních nátěrových hmot; přípravu zkušebních vzorků k testování; přípravu živných půd, mikrobiálních kultur a sterilních podmínek pro mikrobiální testování a na popis metodik charakterizace akrylátových disperzí a/nebo modelových antikoročních nátěrových hmot a jejich organických povlaků, včetně charakterizace použitých práškových materiálů.

#### 3.1 Použité suroviny a chemikálie

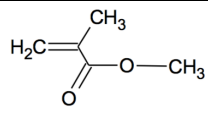
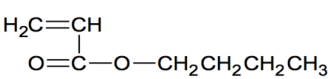
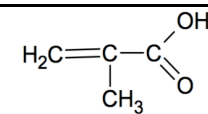
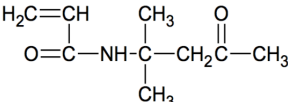
V následujícím textu jsou charakterizovány veškeré suroviny a chemikálie, které byly použity k syntéze akrylátových latexů, pigmenty/plniva a aditiva použité pro přípravu antikoročních nátěrových hmot, pojivové emaily a veškeré chemikálie, které byly použity k testování nátěrových filmů.

##### 3.1.1 Použité suroviny a chemikálie k syntéze akrylátových latexů

###### 3.1.1.1 Monomery

Syntéza akrylátových latexů byla provedena za použití monomerů uvedených v tabulce 1 obsahující základní informace o monomerech, charakteristické vlastnosti monomerů jsou uvedeny v tabulce 2.

*Tabulka 1* Soupis použitých monomerů

Monomer	Zkratka	Chemický vzorec	Výrobce
Methylmethakrylát	MMA		Sigma-Aldrich s.r.o., USA
Butylakrylát	BA		Sigma-Aldrich s.r.o., USA
Kyselina methakrylová	KMA		Sigma-Aldrich s.r.o., USA
Diacetonakrylamid	DAAM		Sigma-Aldrich s.r.o., USA

*Tabulka 2 Charakteristické vlastnosti monomerů*

Monomer	Mr [g.mol <sup>-1</sup> ]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	CAS No.
MMA	100,1	-48	100	105	0,943	80-62-6
BA	128,2	-64	147	-54	0,883	141-32-2
KMA	86,1	15	160	228	1,018	79-41-4
DAAM	169,2	56	120	77	0,965	2873-97-4

### 3.1.1.2 Nanočástice

#### Oxid hořečnatý:

Sumární vzorec:	MgO
CAS No.:	1309-48-4
Čistota:	98 %
Velikost částic:	<200 nm
Výrobce/Dodavatel:	Xuancheng Jingrui New Materials Co., Čína

#### Oxid zinečnatý:

Sumární vzorec:	ZnO
CAS No.:	1314-13-2
Čistota:	99,9 %
Velikost částic:	<100 nm
Výrobce/Dodavatel:	Lach-Ner, Česká republika

#### Oxid lanthanitý:

Sumární vzorec:	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CAS No.:	1312-81-8
Čistota:	99,9 %
Velikost částic:	<100 nm
Výrobce/Dodavatel:	Sigma-Aldrich s.r.o., USA



### 3.1.1.3 Chemikálie použité k syntéze akrylátových latexů

#### Dihydrazid kyseliny adipové (ADH)

Funkce:	síťovadlo
CAS No.:	1071-93-8
Sumární vzorec:	$C_6H_{14}N_4O_2$
Obsah aktivní složky:	>98 %
Molární hmotnost:	174,2 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	1,29 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Sigma-Aldrich s.r.o., USA

#### Disponil FES 993 IS

Funkce:	emulgátor
CAS No.:	68891-38-3
Složení:	polyglykoethersulfát mastného alkoholu, sodná sůl
Charakteristika:	anionaktivní tenzid na bázi sodné soli mastné kyseliny
pH:	7 – 8,5
Hustota:	1,1 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	BASF, Německo

#### Peroxodisíran amonný

Funkce:	iniciátor
CAS No.:	7727-54-0
Sumární vzorec:	$(NH_4)_2S_2O_8$
Obsah aktivní složky:	99,9 %
Molární hmotnost:	228,2 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	1,98 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Lach-Ner s.r.o., Česká republika

### 3.1.2 Použité suroviny a chemikálie k přípravě antikoročních nátěrových hmot

#### 3.1.2.1 Pigmenty a plniva

##### Hematit Bayferrox 130 M

Složení:	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CAS No.:	1309-37-1
Hustota:	5,2053 g.cm <sup>-3</sup>
Olejové číslo:	25,175 g.100 g <sub>PIG</sub> <sup>-1</sup>
KOKP:	41,45
Výrobce/Dodavatel:	Lanxess, Německo

##### HEUCOPHOS® ZP-10

Složení:	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
CAS No.:	7779-90-0
Hustota:	3,2585 g.cm <sup>-3</sup>
Olejové číslo:	22,135 g.100 g <sub>PIG</sub> <sup>-1</sup>
KOKP:	56,23
Výrobce/Dodavatel:	Heubach Ltd., Německo

##### Plastorit® Micro

Složení:	směs SiO <sub>2</sub> , (Mg,Fe,Li)AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> a Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
CAS No.:	12511-31-8
Hustota:	2,7674 g.cm <sup>-3</sup>
Olejové číslo:	26,36 g.100 g <sub>PIG</sub> <sup>-1</sup>
KOKP:	55,94
Výrobce/Dodavatel:	Imerys, Francie

### 3.1.2.2 Aditiva

#### ACRYLOS ASE-60

Funkce:	reologické aditivum
Složení:	směs $C_4H_5Cl_2NOS$ a $C_4H_5NOS$
CAS No.:	26172-55-4; 2682-20-4
Sušina:	28,15 %
Viskozita:	4.500 mPa.s
pH:	2,1–3,2
Výrobce/Dodavatel:	DOW, USA

#### AMP-90<sup>TM</sup>

Funkce:	aditivum upravující pH
Složení:	směs $C_4H_{11}NO$ a $C_5H_{13}NO$
CAS No.:	124-68-5; 27646-80-6
Viskozita:	148 mPa.s
pH:	11,3
Výrobce/Dodavatel:	DOW, USA

#### EMADOX A4

Funkce:	aditivum vůči vzniku bleskové koroze
Složení:	směs $C_7H_5NaO_2$ , $NaNO_2$ a dalších nespécifikovaných látek
CAS No.:	532-32-1; 7632-00-0
Sušina:	56,73 %
Viskozita:	70 mPa.s
pH:	8,1–8,7
Výrobce/Dodavatel:	Labema, Francie

#### PAT-ADD DA 108

Funkce:	dispergační aditivum
Složení:	směs polykarbonátů a sodných solí
Sušina:	65,85 %
Viskozita:	<150 mPa.s
pH:	9,5–10,5
Výrobce/Dodavatel:	Patcham, Spojené arabské emiráty

#### PAT-ADD DA 202

Funkce:	dispergační aditivum
Složení:	vodný roztok polymerů
Sušina:	72,36 %
Viskozita:	<1.200 mPa.s
pH:	5–6
Výrobce/Dodavatel:	Patcham, Spojené arabské emiráty

#### PAT-ADD AF 34

Funkce:	odpěňovací aditivum
Složení:	směs bez bližší specifikace
Obsah aktivní složky:	> 96 %
Viskozita:	<1.200 mPa.s
pH:	4–5
Výrobce/Dodavatel:	Patcham, Spojené arabské emiráty

#### PAT-ADD AF 43

Funkce:	odpěňovací aditivum
Složení:	směs bez bližší specifikace
Obsah aktivní složky:	> 99 %
Viskozita:	<3.000 mPa.s
pH:	3–5
Výrobce/Dodavatel:	Patcham, Spojené arabské emiráty

#### PAT-ADD RHEOL 100

Funkce:	reologické aditivum
Složení:	směs C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O a dalších nspecifikovaných látek
CAS No.:	112-59-4; 7732-18-5
Sušina:	40,32 %
Viskozita:	<40.000 mPa.s
pH:	4–6
Výrobce/Dodavatel:	Patcham, Spojené arabské emiráty

### PAT-ADD RHEOL 125P

Funkce:	reologické aditivum
Složení:	směs C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O a dalších nespecifikovaných látek
CAS No.:	112-59-4; 7732-18-5
Sušina:	28,35 %
Viskozita:	<8.000 mPa.s
pH:	5–7
Výrobce/Dodavatel:	Patcham, Spojené arabské emiráty

### 3.1.3 Komerční emaily

#### ETERNAL 1405

Typ pojiva:	akrylátový latex
Sušina:	>50 %
Viskozita:	>2.500 mPa.s
pH:	7,5–9,5
Hustota:	1,31 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Austis, Česká republika

#### UNIPUR TOP 0444

Typ pojiva:	vodou-ředitelný polyuretan
Sušina:	>48 %
Viskozita:	>.3000 mPa.s
pH:	7–9
Hustota:	1,32 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Biopol Paints, Česká republika

### 3.1.4 Suroviny a chemikálie použité k testování

#### Amoniak

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	7664-41-7
Sumární vzorec:	NH <sub>3</sub>
Molekulová hmotnost:	17,03 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,73 kg.m <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

#### Chloroform

Funkce:	odmašťující látka/látka pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	67-66-3
Sumární vzorec:	CHCl <sub>3</sub>
Molekulová hmotnost:	119,38 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	1,48 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

#### Diethylether

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	60-29-7
Sumární vzorec:	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O
Molekulová hmotnost:	74,12 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,71 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

#### Ethanol

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	64-17-5
Sumární vzorec:	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Molekulová hmotnost:	46,07 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,79 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### Ethyl-acetát

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	141-78-6
Sumární vzorec:	$C_4H_8O_2$
Molekulová hmotnost:	88,11 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,90 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### Hydroxid sodný

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	1310-73-2
Sumární vzorec:	NaOH
Molekulová hmotnost:	40,00 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	2,13 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### Kyselina octová

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	64-19-7
Sumární vzorec:	$CH_3COOH$
Molekulová hmotnost:	60,05 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	1,05 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### Kyselina sírová

Funkce:	látko pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	7664-93-9
Sumární vzorec:	$H_2SO_4$
Molekulová hmotnost:	98,08 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	1,83 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### Methylethylketon

Funkce:	látka pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	78-93-3
Sumární vzorec:	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Molekulová hmotnost:	72,11 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,81 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### n-hexan

Funkce:	látka pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	110-54-3
Sumární vzorec:	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Molekulová hmotnost:	86,18 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,66 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

### Tetrahydrofuran

Funkce:	extrakční činidlo/látka pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	109-99-9
Sumární vzorec:	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Molekulová hmotnost:	72,11 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,89 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Lach-Ner, Česká republika

### Toluen

Funkce:	bobtnací činidlo/látka pro stanovení chemické odolnosti povlaku
CAS No.:	108-88-3
Sumární vzorec:	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Molekulová hmotnost:	92,14 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota:	0,87 g.cm <sup>-3</sup>
Výrobce/Dodavatel:	Lach-Ner, Česká republika



## 3.2 Přístrojové vybavení a použité zařízení

### Příprava akrylátového latexu:

- Polymerační aparatura pro přípravu vodné disperze
- Ultrazvuková lázeň KRAINTEK K-12.F., Kraintek s.r.o., Slovenská republika
- Digitální dispergátor T18 ULTRA-TURRAX, IKA Works, Německo

### Charakterizace pojiva:

- Laboratorní vakuová sušárna Memmert VO200-230V 29L, Memmert GmbH, Německo
- Přenosný pH – metr Mettler Toledo FiveEasy FE20, Merck KGaA, Německo
- Rotační viskozimetr Brookfield LVDV-E Viscometer, Brookfield Engineering Laboratories, Kanada
- Reometer: MCR 702 MultiDrive, Anton Paar, Rakousko
- Jednotka na kontrolu teploty Thermo Haake A10, Thermo Fisher Scientific, USA
- Minimum film forming bar MFFT-60, Rhopoint Instruments, Velká Británie
- DLS Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., Velká Británie
- Proudový analyzátor Stabino<sup>®</sup>, Colloid Metrix, Německo
- Infračervený spektroskop s Fourierovou transformací VERTEX 70, Bruker, USA

### Charakterizace práškových materiálů:

- RTG práškový difraktometr Empyrean, PANalytical, Nizozemí
- ICP-OES spektrometr Integra 6000, GBC Scientific Equipment, Austrálie
- Mikroskop atomárních sil Dimension Icon, Bruker, USA
- Skenovací elektronový mikroskop LYRA 3, Tescan, Česká republika
- Plynový autopyknometr AccuPyc II 1320, Micromeritics, USA
- Laserový difrakční spektrometr Microtrac S3500 Bluewave, Microtrac MRB, Japonsko
- Skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzní rentgenovou analýzou Phenom ProX, Thermo Fisher Scientific, USA
- Naprašovací přístroj SCD 050, Oerlikon Balzers, Česká republika
- BET analyzátor NOVA 2200e, Quantachrome, Rakousko

### Příprava antikoročních nátěrových hmot:

- SpeedMixer DAC 150 SP, Hauschild, Německo
- Ruční ultrazvukový homogenizátor UP200Ht, Hielscher, Německo

- Disolver DISPERMAT D-51580, VMA-Getzmann GmbH, Německo
- Míchací kulový mlýn LabStar, Netzsch GmbH & Co. KG, Německo

Stanovení fyzikálně-mechanické odolnosti nátěrového filmu:

- Leskoměr Micro Tri – Gloss, BYK-Gardner, Německo
- Spektrometru ColorQuest XE, Hunterlab, USA
- Tříbodové mechanické měřidlo tloušťky, BYK-Gardner, Německo
- Tloušťkoměr MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo
- Kyvadlový přístroj 3034M001 Elcometer, kyvadlo typu Persoz, Německo
- Mobilní analyzátor smáčivosti MSA One-Click SFE, Krüss, Německo
- Řezací nůž pro stanovení přilnavosti, Elcometer Instruments GmbH, Německo
- Přístroj na stanovení odolnosti úderem 1615, Elcometer, Anglie
- Přístroj na stanovení odolnosti ohybem 1506, Elcometer, Anglie
- Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti hloubením, ERICHSEN, Německo
- Optický mikroskop Axio Vision Imager M2, Zeiss, Německo

Stanovení chemické a antikorozi odolnosti nátěrového filmu:

- Kondenzační truhlová komora KB 400 MA-TR-K, Gebr. Liebisch, Německo
- Truhlová komora SKB400ATR s kondenzací mlhy NaCl, Gebr. Liebisch, Německo
- QUV box LU-0819, Q-LAB, USA
- Potenciostat VSP-300 Biologic (Francie)

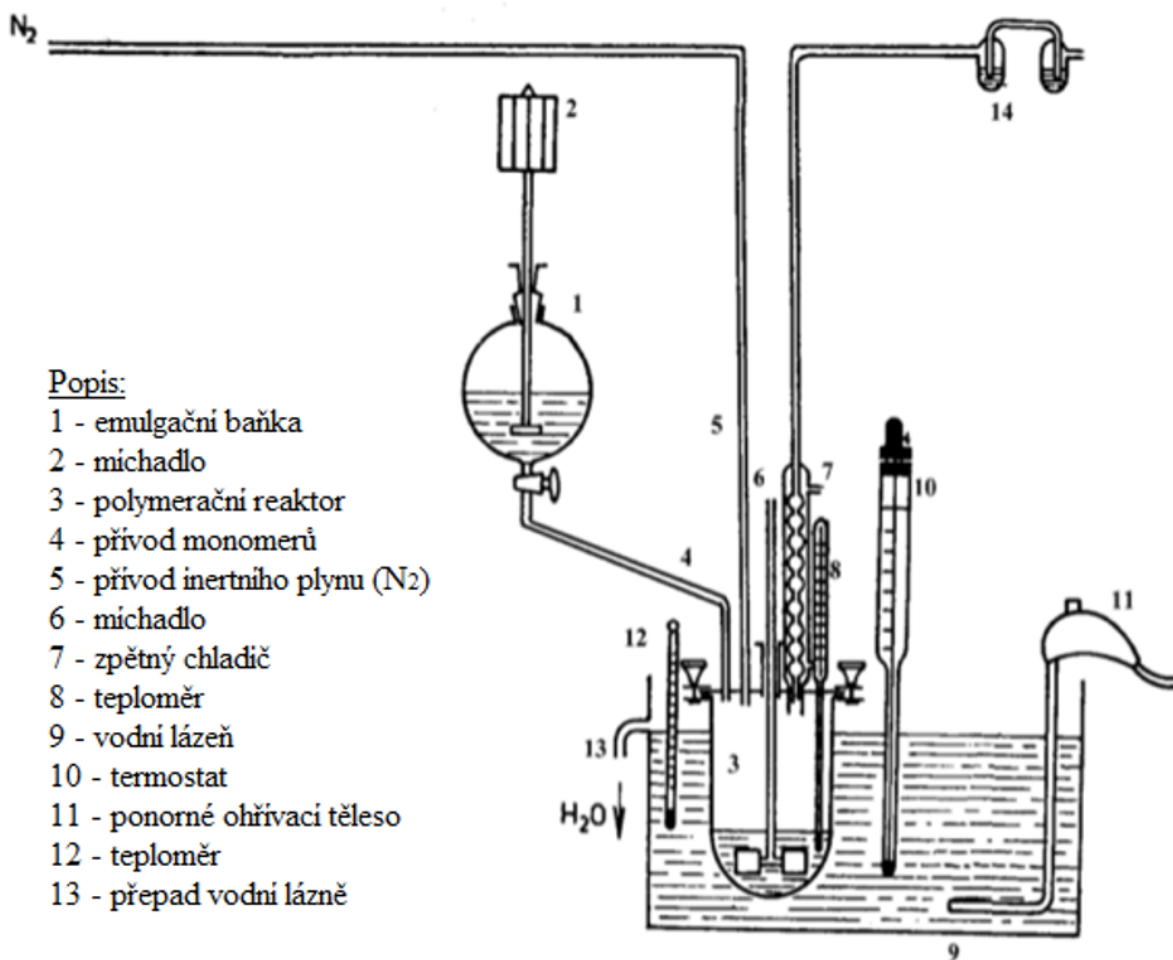
Stanovení antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity nátěrového filmu:

- Biologický termostat BT 120M, Laboratorní přístroje Praha, Česká republika
- Sterilizátor STERIMAT 5104.2, BMT Medical Technology s.r.o., Česká republika
- Sterilizátor Sterilab, BMT Medical Technology s.r.o., Česká republika
- Autokláv PS 20A, Chirana, Slovenská republika
- Světelný box, GTI Minimatcher 4e, USA
- Optický mikroskop Eclipse E200, Nikon, Japonsko
- Počítačka kolonií LBK 2002, POL-EKO-APARATURA sp.j., Polsko
- Mikropipety Discovery Comfort, HTL, Polsko
- Spektrometr Infinite M200PRO, Tecan, Švýcarsko

Dále bylo použito běžné vybavení chemické a mikrobiologické laboratoře.

### 3.3 Syntéza akrylátových latexů

Technikou semikontinuální emulzní radikálové polymerace byly připraveny čtyři série akrylátových latexů lišících se typem a obsahem anorganických nanočástic. Syntéza byla provedena na aparatuře zobrazené na obrázku 28.



**Obrázek 28** Polymerační aparatura pro přípravu akrylátových latexů;  
převzato a upraveno z [29]

Pro umožnění mezičásticového síťování byl do polymerního řetězce začleněn DAAM poskytující ketonkarbonylové funkční skupiny umožňující síťování s hydrazidovým síťovacím činidlem. DAAM a nanočástice byly dodány do systému až ve druhé fázi přikapávání monomeru. Podrobné složení monomerů tvořících všechny latexy je uvedeno v tabulce 3. Poměr akrylátových monomerů tvořících latexové částice byl zvolen tak, aby vypočtená teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) latexového polymeru byla okolo 10 °C (vypočteno dle Foxovy rovnice [202]) pro zajištění dostatečné tvorby filmu a nepřilnavého povlaku.

**Tabulka 3** Poměr akrylátových monomerů tvořící latexy

Monomery	1. Fáze		2. Fáze	
	[%]	[g]	[%]	[g]
MMA	43	86	39	78
BA	53	106	52	104
KMA	4	8	4	8
DAAM	-	-	5	10

Vzorky latexů jsou označeny dle odpovídajících nanočástic na  $L_0$  reference bez odpovídajících anorganických nanočástic, zatímco vzorky  $L_{ZnO}$  obsahovaly nanočástice ZnO, vzorky  $L_{MgO}$  obsahovaly nanočástice MgO a vzorky  $L_{La_2O_3}$  obsahovaly nanočástice  $La_2O_3$ , každý o koncentraci 0,5, 1 a 1,5 hm. % (vztaženo na celkové množství monomerů). Poslední řada  $L_{MgO+ZnO}$  akrylátových latexů kombinovala nanočástice MgO a ZnO, přičemž nanočástice MgO byly dodávány vždy v koncentraci 1 hm. % a nanočástice ZnO 0,25, 0,5 a 0,75 hm. % (vztaženo na celkové množství monomerů).

Latexy byly připraveny ve skleněné reakční nádobě pod atmosférou dusíku při polymerační teplotě 85 °C podle postupu uvedeného v tabulce 4. Emulze monomeru byla poté přidávána po kapkách do míchaného reaktoru (přibližně 2 ml/min) ve dvou stupních s 15 min pauzou. Když byla přidána veškerá emulze, systém se ponechal reagovat dalších 120 min, aby se dokončil proces polymerace. (Teplota reakční nádoby byla během syntetického procesu udržována na 85 °C.)

**Tabulka 4** Složení polymerního systému

Suroviny	Násada do reaktoru [g]	1. Fáze [g]	2. Fáze [g]
Voda	140,0	150,0	250,0
Disponil FES 993	1,0	14,8	14,8
Peroxodisíran amonný	0,8	0,8	0,8
Monomery	-	200,0	200,0
Nanočástice MeO <sup>a</sup>	-	-	2–7

<sup>a</sup> Pro latex s 0,5 % - 2 g, 1 % - 4 g, 1,5 % - 6 g a 1,75 % - 7 g nanočástic MeO

Pro přípravu série latexů s nanočásticemi ZnO a  $La_2O_3$  byly nanočástice dispergovány ve vodné fázi. Nejprve byl smíchán nanoprášek ZnO/ $La_2O_3$  s vodou, která byla určena k přípravě monomerní emulze druhé fáze. Pro usnadnění fragmentace aglomerátů byla disperze provedena pomocí T18 digitálního dispergátoru ULTRA-TURRAX (IKA Works, Německo) při 17 000 otáček/min po dobu 15 min, poté následovalo ošetření v ultrazvukové ledové lázni KRAINTEK K-12.F (Kraintek s.r.o., Slovensko) po dobu 1 h. Připravená vodná suspenze nanočástic byla poté smíchána s monomery, emulgátorem a iniciátorem za účelem přípravy

emulze monomerů druhé fáze, dispergována při 3000 otáček/min po dobu 3 min a okamžitě dodána do emulgační baňky a bylo spuštěno přikapávání.

Pro přípravu série latexů s nanočásticemi MgO postup zahrnoval přípravu suspenze monomerů s nanočásticemi. Nejprve byl nanoprášek MgO smíchán s monomery MMA a BA, které byly určeny k přípravě emulze monomerů druhé fáze. Pro usnadnění fragmentace aglomerátů byla disperze provedena pomocí digitálního dispergátoru T18 ULTRA-TURRAX (IKA Works, Německo) při 14 000 otáček/min po dobu 45 min za chlazení v ledové lázni. Poté následovalo ošetření v ultrazvukové ledové lázni KRAINTEK K- 12 .F (Kraintek s.r.o., Slovensko) po dobu 45 min. Připravená suspenze monomeru s nanočásticemi byla poté smíchána s vodou, iniciátorem emulgátoru a zbytkem monomerů (KMA a DAAM) určenými k přípravě emulze monomerů druhé fáze. Homogenizace proběhla pomocí dispergace při 3000 otáček/min po dobu 3 min a emulze poté byla okamžitě dodána do emulgační baňky a bylo spuštěno přikapávání. V případě série latexu s kombinací nanočástic MgO a ZnO byla druhá fáze přikapávání suspenze rozdělena na dvě části, nejprve byla přikapána suspenze nanočástic MgO a poté suspenze nanočástic ZnO připravené podle postupu výše pro příslušné nanočástice.

Po syntéze se pevné látky odfiltrovaly pro výpočet obsahu koagulátu, pH studeného latexu se upravilo na 8,5 pomocí 10% vodného roztoku amoniaku (pro latexy s počátečním pH pod 8,5) a nakonec se přidal 10% vodný roztok ADH v množství odpovídajícím molárnímu poměru DAAM : ADH = 2 : 1, čímž byla připravena samo-síťující akrylátová pojiva. Každý latex byl syntetizován třikrát, aby byly zajištěny spolehlivé výsledky.

### 3.4 Příprava modelových antikoročních nátěrových hmot

Pro přípravu modelových antikoročních nátěrových hmot byl zvolen jako antikoroční pigment hydrát fosforečnanu zinečnatého HEUCOPHOS® ZP-10 jako pigment se střední antikoroční účinností, dále plnivo na bázi křemičitanu Plastorit® Micro pro zvýšení přilnavosti výsledného nátěrového filmu k substrátu a plnivo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematit Bayferrox 130 M. Všechny pigmenty/plniva byly voleny tak, aby byly kompatibilní s akrylátovými latexy a zároveň aby výrazně neovlivňovaly antikoroční odolnost nátěrového filmu z důvodu sledování efektu nanočástic na antikoroční vlastnosti.

#### 3.4.1 Formulace modelových antikoročních nátěrových hmot

Formulace modelových nátěrových hmot byla provedena v programu „FORMUL“. Pro přípravu antikoročních nátěrů byla použita nejúspěšnější syntetizovaná akrylátová pojiva (viz výsledky v kapitole 4.1) s nejvyšší použitou koncentrací MeO nanočástic a akrylátová pryskyřice bez obsahu nanočástic jako reference.

Dispergace byla provedena pomocí vysokokoncentrovaných pigmentových vodných past. Nátěrové hmoty zkoumaných akrylátových latexů byly připraveny při objemové koncentraci pigmentu (OKP) 3, 5 a 10 % pigmentu HEUCOPHOS® ZP-10, jako plniva pro zajištění mechanických vlastností byly aplikovány Plastorit® Micro a hematit Bayferrox 130 M při parametru pigmentového systému Q = 45 %. Pro usnadnění dispergace a dosažení požadovaných vlastností nátěrových hmot v kapalném i zaschlém stavu byla do formulace přidána dispergační aditiva PAT-ADD DA 108 a 202, odpěňovací aditiva PAT-ADD AF 34 a 43, reologická aditiva ACRYLOS ASE-60 a PAT-ADD RHEOL 100 a 125P a aditivum vůči vzniku bleskové koroze EMADOX. Všechna aditiva byla přidána tak, aby nepřesáhla 1 hm. % z celkového množství nátěrové hmoty. Složení antikoročních nátěrových hmot v hm. % je uvedeno v Příloze A.

#### 3.4.2 Dispergace modelových antikoročních nátěrových hmot

Příprava antikoročních nátěrových hmot byla nejprve provedena pomocí různých dispergačních metod u latexu bez obsahu nanočástic s OKP 3 %, pomocí kterého byla hledána ideální dispergační a mlecí metoda. (Latex L<sub>0</sub> byl zvolen, jelikož se jedná o referenci, bez vedlejšího efektu nanočástic a OKP 3 % z důvodu největšího podílu plniva  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který má z použitých práškových materiálů největší měrný povrch.) Ke zkoumání nejhodnější

metody pro přípravu antikoročních nátěrových hmot byla zvolena kombinace klasických metod a pokročilých metod dispergace a metod předdispergace za využití laboratorních zařízení následujících typů:

- ultracentrifuga – SpeedMixer (typ/název SpeedMixer DAC 150 SP; Hauschild, Německo)
- rychloběžná míchačka – disolver (typ/název DISPERMAT D-51580; VMA-Getzmann, Německo)
- ultrazvukový dispergátor – ultrazvuk (typ/název UP200Ht; Hielscher, Německo)
- kuličkový mlýn se soustavou míchadel – BeadMill (typ/název LabStar; Netzsch, Německo) s náplní skleněných kuliček o velikosti  $r = 1$  mm a
- stacionární kuličkový mlýn (typ/název DISPERMAT D-51580; VMA-Getzmann, Německo) s náplní skleněných kuliček o velikosti  $r = 1$  mm

Kromě využití samostatných dispergačních metod v případě (i) zařízení ultracentrifugy SpeedMixer a (ii) disolveru byla použita vždy jejich kombinace, a to kombinace (iii) zařízení SpeedMixer s disolverem, (iv) zařízení SpeedMixer, ultrazvuku a disolveru, (v) disolveru, ultrazvuku a disolveru, (vi) disolveru, zařízení typu kuličkový mlýn BeadMill a disolveru a (vii) disolveru, stacionárního kuličkového mlýnu a disolveru. Níže jsou popsány jednotlivé použité dispergační techniky.

Dle získaných výsledků (viz kapitola 4.3) byla následně vybrána jako nejvhodnější dispergační metoda kombinující disolver, ultrazvuk a disolver (kapitola 3.4.2.5) a mlecí metoda kombinující disolver, stacionární kuličkový mlýn a disolver (kapitola 3.4.2.7). Tyto vybrané metody byly následně použity pro přípravu všech nátěrových hmot.

#### *3.4.2.1 Dispergační zařízení typu centrifugy*

Dispergace pomocí zařízení SpeedMixer byla provedena předložením do dispergační nádoby vody a dispergačních aditiv dispergovaných při 500 otáček/min po dobu 60 s, následně byly přidány aditiva vůči vzniku bleskové koroze a odpěňující aditiva, které byly dispergovány při 3000 otáček/min po dobu 60 s. Následně byly přidány pigmenty/plniva, které byly dispergovány při 500 otáček/min po dobu 60 s a bezprostředně poté při 3000 otáček/min po dobu 60 s, nakonec byl přidán latex a rheologická aditiva a vše bylo společně dispergováno při 1500 otáček/min po dobu 60 s.

#### 3.4.2.2 *Disolver*

Dispergace pomocí disolveru byla provedena dle formulace uvedené v Příloze A v daném pořadí při 1500 otáček/min. Disolver i dispergační nádoba byly zvoleny tak, aby byl dosažen maximální možný mechanický příkon způsobený prstencovým efektem. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečný dispergační efekt přidané složky v systému. Na závěr byl celý systém se všemi složkami ponechán dispergovat dalších 20 min, pro dosažení co nejhomogennějšího systému.

#### 3.4.2.3 *Dispergační zařízení typu centrifugy-disolver*

Dispergace pomocí ultracentrifugy SpeedMixer a disolveru byla provedena v prvním kroku pomocí zařízení SpeedMixer, kde byla předložena do dispergační nádoby voda a aditiva vůči vzniku bleskové koroze, které byly dispergovány při 500 otáček/min po dobu 60 s, následně bylo přidáno odpěňující aditivum spolu s  $\frac{1}{4}$  navážky latexu, které byly dispergovány při 3000 otáček/min po dobu 60 s. Poté byl celý systém přesunut do dispergační nádoby pro dispergaci pomocí disolveru. Dispergace pomocí disolveru byla provedena při 1500 otáček/min, kde byly postupně přidávány pigmenty/plniva, zbylé  $\frac{3}{4}$  navážky latexu a reologická aditiva. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečnou účinnost dispergace každé přidané složky v systému. Na závěr byl celý systém se všemi složkami ponechán dispergovat dalších 20 min.

#### 3.4.2.4 *Dispergační zařízení typu centrifugy-ultrazvuk-disolver*

Dispergace pomocí ultracentrifugy SpeedMixer, ultrazvuku a disolveru byla provedena v prvním kroku pomocí zařízení SpeedMixer, kde byla předložena do dispergační nádoby voda a aditiva vůči vzniku bleskové koroze, které byly dispergovány při 500 otáček/min po dobu 60 s, následně byly přidáno odpěňující aditivum spolu s  $\frac{1}{4}$  navážky latexu, které byly dispergovány při 3000 otáček/min po dobu 60 s. Nakonec byly přidány pigmenty/plniva a dispergační aditiva, které byly dispergovány při 500 otáček/min po dobu 60 s a bezprostředně poté při 3000 otáček/min po dobu 60 s. Poté byl systém dispergován pomocí ultrazvuku s použitou input energií 95 Ws/ml. Následovalo přesunutí do disolveru s dispergací při 1500 otáček/min, kde byly postupně přidávány zbylé  $\frac{3}{4}$  navážky latexu a reologická aditiva. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat



po dobu 3 min pro dostatečnou účinnost dispergace každé přidané složky v systému. Na závěr byl celý systém se všemi složkami ponechán dispergovat dalších 20 min.

#### *3.4.2.5 Disolver-ultrazvuk-disolver*

Dispergace byla rovněž provedena pomocí disolveru, ultrazvuku a disolveru. Nejprve byla dispergace provedena na disolveru dle formulace uvedené v Příloze A, vyjma reologických aditiv, v daném pořadí při 1500 otáček/min. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečné rozdispergování přidané složky v systému a na závěr 15 min. Poté byl systém dispergován pomocí ultrazvuku s použitou input energií 95 Ws/ml. Následovalo přesunutí do disolveru s dispergací při 1500 otáček/min, kde byla postupně přidávána reologická aditiva. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečný dispergační efekt každé přidané složky v systému. Na závěr byl celý systém se všemi složkami ponechán dispergovat dalších 20 min.

#### *3.4.2.6 Disolver-kuličkový mlýn s míchadly-disolver*

Dispergace pomocí disolveru, kuličkového mlýnu se soustavou míchadel BeadMill a disolveru byla nejprve provedena na disolveru dle formulace uvedené v Příloze A v daném pořadí, vyjma reologických aditiv, při 1500 otáček/min. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečné rozdispergování přidané složky v systému a na závěr 15 min. Poté byl systém dispergován pomocí BeadMillu s použitou input energií 95 Ws/ml. Následovalo přesunutí do disolveru s dispergací při 1500 otáček/min, kde byla postupně přidávána reologická aditiva. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečný dispergační efekt každé přidané složky v systému. Na závěr byl celý systém se všemi složkami ponechán dispergovat dalších 20 min.

#### *3.4.2.7 Disolver-stacionární kuličkový mlýn-disolver*

Dispergace pomocí disolveru, stacionárního kuličkového mlýnu a disolveru byla provedena nejprve na disolveru dle formulace uvedené v Příloze A v daném pořadí, vyjma reologických aditiv, při 1500 otáček/min. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečné rozdispergování přidané složky v systému a na závěr 15 min. Poté byl systém dispergován pomocí stacionárního

kuličkového mlýnu při 2000 otáček/min. Následovalo přesunutí do disolveru s dispergací při 1500 otáček/min, kde byly postupně přidávány reologická aditiva. Dispergace byla provedena postupně, po přidání každé složky byl systém ponechán dispergovat po dobu 3 min pro dostatečnou účinnost dispergace každé přidané složky v systému. Na závěr byl celý systém se všemi složkami ponechán dispergovat dalších 15 min.

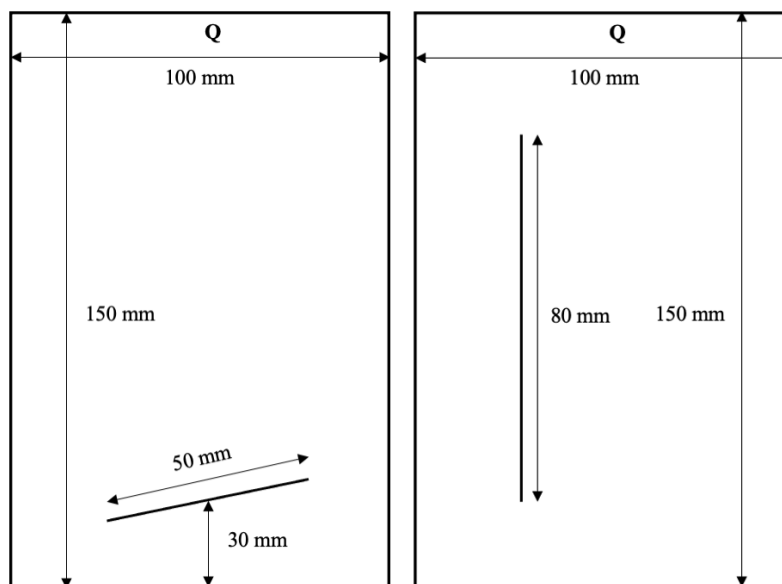
### **3.5 Příprava zkušebních vzorků**

#### **3.5.1 Příprava zkušebních vzorků na skleněné panely**

Zkoumané nátěrové hmoty byly pro stanovení fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti nanесeny na skleněné panely o rozměrech 200 x 100 x 5 mm. Skleněné panely byly před nanесením povlaku dokonale očištěny horkou vodou s tenzidy a odmaštěny chloroformem. Zhotovení nátěrů bylo provedeno pomocí nanášecího pravítka se štěrbinou 150–250  $\mu\text{m}$  při teplotě  $23 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti vzduchu  $50 \pm 5$  % a i při stejných podmínkách byly připravené nátěrové filmy ponechány kondiciovat za zvolených standardních podmínek dle ČSN EN 23270.

#### **3.5.2 Příprava zkušebních vzorků na ocelové panely**

Pro stanovení mechanické odolnosti byly nátěrové hmoty nanесeny na nízkouhlíkové ocelové panely třídy 11 o rozměrech 215 x 45 x 1 mm, pro stanovení bleskové koroze o rozměrech 102 x 51 x 0,8 mm a pro korozní zkoušky o rozměrech 152 x 102 x 0,8 mm. Povrch panelu byl před nanесením povlaku odmaštěn chloroformem a na takto připravené panely byl zhotoven nátěr nanášecím pravítkem se štěrbinou 150–250  $\mu\text{m}$  při teplotě  $23 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti vzduchu  $50 \pm 5$  %. Při stejných podmínkách byly nátěrové filmy ponechány kondiciovat dle ČSN EN 23270. Pro korozní zkoušky byly zhotoveny nátěry nanášecím pravítkem se štěrbinou 250  $\mu\text{m}$  pro první nátěr a druhý nátěr byl zhotoven nanášecím pravítkem se štěrbinou 200  $\mu\text{m}$  s intervalem vysychání 48 h. V případě použití emailu byl na takto připravené vzorky zhotoven třetí nátěr nanášecím pravítkem se štěrbinou 150  $\mu\text{m}$ . Poté byly vzorky umístěny do klimatizované místnosti, kde byly vzorky uloženy týden při konstantní teplotě  $23 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti vzduchu  $50 \pm 5$  % dle ČSN EN 23270. Před umístěním do korozních komor byly vzorky ošetřeny těsnicí samolepící páskou, aby se zabránilo nežádoucímu podkorodování zkoušených vzorků z míst, kde nebyl nanесen nátěr a byly opatřeny zkušebním řezem, viz obrázek 29.



**Obrázek 29** Korozní řezy pro kondenzační zkoušku (vlevo); pro korozní zkoušku v solné mlze a pro zkoušku povětrnostní (vpravo)

### 3.5.3 Příprava volných filmů

Pro stanovení antimikrobiálních vlastností a cytotoxicity, reálného obsahu nanočástic, extrahovatelného podílu a mikrosnímky AFM a SEM byly vytvořeny volné filmy vylitím nátěrové hmoty do silikonové formy o rozměrech 100 x 50 x 2 mm ve kterých byly nátěry ponechány kondiciovat po dobu 7 dní při konstantní teplotě  $23 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti vzduchu  $50 \pm 5$  %. Po uplynutí této doby byly volné filmy z podložky vyjmuty a přemístěny do vakuové sušárny, kde byly ponechány zasychat do konstantní hmotnosti. Následně z nich byly zhotoveny testovací tělíška. Pokud byly vzorky použity k antimikrobiálnímu testování, byly před samotným testováním vystaveny UV záření (280–400 nm) po dobu 20 min.

### 3.5.4 Příprava zkušebních vzorků na dřevěných panelech

Pro stanovení antimikrobiálních vlastností byly zkoumané nátěrové hmoty nanесeny na dřevěné panely o rozměrech 30 x 30 x 5 mm. Před nanесením povlaku byly dřevěné panely sterilizovány horkým vzduchem v sušárně o teplotě 120 °C po dobu 12 h. Po vychladnutí byl na takto připravené dřevěné panely aplikován nátěr štětcem ve dvou na sebe kolmých směrech a čtyřech vrstvách, přičemž mezi jednotlivými nanášenými vrstvami byl dodržován časový odstup minimálně 4 h. Nanесení a zaschnutí nátěrového filmu probíhalo při teplotě  $23 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti vzduchu  $50 \pm 5$  %. Před samotným testováním byly takto připravené vzorky vystaveny UV záření (280–400 nm) po dobu 20 min.

### 3.6 Příprava pro mikrobiální testování

#### 3.6.1 Příprava fyziologického roztoku a živných půd

##### Fyziologický roztok:

Výrobce/Dodavatel: Lachema a.s., ČR

Složení:	- demineralizovaná voda	1000 ml
	- chlorid sodný	8,5 g
	- koncentrát $\text{KH}_2\text{PO}_4$	1,25 ml

Postup přípravy: Příprava fyziologického roztoku byla provedena rozpuštěním 8,5 g NaCl v 1000 ml demineralizované vody s následným přidáním 1,25 ml koncentrátu  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Následně byl fyziologický roztok po dobu 20 min sterilizován v autoklávu při teplotě 121 °C a tlaku 215 kPa. Po vychladnutí byl roztok uchováván v lednici při teplotě 2–5 °C.

##### Splachovací médium SCDLP:

Výrobce/Dodavatel: Lachema a.s., ČR

Složení:	- demineralizovaná voda	1000 ml
	- Soyabean Casein Digest Medium	30 g
	- lecitin	1 g
	- Tween 20	7 g

Postup přípravy: Příprava splachovacího média SCDLP byla provedena rozpuštěním 30 g Soyabean Casein Digest Medium, 1 g lecitinu a 7 g Tweenu 20 ve 1000 ml demineralizované vody. Následně bylo splachovací médium po dobu 20 min sterilizováno v autoklávu při teplotě 121 °C a tlaku 215 kPa. Po vychladnutí byl roztok uchováván v lednici při teplotě 2–5 °C.

##### Nutrient broth:

Výrobce/Dodavatel: Merck KGaA, Německo

Složení:	- demineralizovaná voda	1000 ml
	- hovězí extrakt	3 g
	- pepton	5 g

Postup přípravy: Příprava nutrient brothu byla provedena navážením 8 g prášku do 1000 ml demineralizované vody. Následovala sterilizace po dobu 20 min v autoklávu při teplotě 121 °C a tlaku 215 kPa. Po vychladnutí byl roztok uchováván v lednici při teplotě 2–5 °C.

#### Živný agar No. 2 – MPA

Výrobce/Dodavatel: HIMEDIA, Indie

Složení půdy:

-	demineralizovaná voda	1000 ml
-	agar	15 g
-	masový pepton	10 g
-	hovězí extrakt	10 g
-	chlorid sodný	5 g

Postup přípravy: Příprava živného agaru No. 2 byla provedena navážením 40 g práškového agaru do 1000 ml demineralizované vody. Následně byla půda po dobu 20 min sterilizována v autoklávu při teplotě 121 °C a tlaku 215 kPa. Po sterilizaci a ochlazení na teplotu 45 °C byl živný agar naléván do jednorázových Petriho misek. Ztuhlý agar v miskách byl poté uchováván v lednicích při teplotě 2–5 °C půdou vzhůru.

#### MALT agar

Výrobce/Dodavatel: HIMEDIA, Indie

Složení půdy:

-	demineralizovaná voda	1000 ml
-	sladový extrakt	30 g
-	agar	15 g

Postup přípravy: Příprava MALT agaru byla provedena navážením 45 g práškového agaru do 1000 ml demineralizované vody. Následně byla půda po dobu 20 min sterilizována v autoklávu při teplotě 121 °C a tlaku 215 kPa. Po sterilizaci a ochlazení na teplotu 45 °C byl živný agar naléván do jednorázových Petriho misek. Ztuhlý agar v miskách byl poté uchováván v lednicích při teplotě 2–5 °C půdou vzhůru.

Sterilizace živných půd byla provedena na principu dezinfekce vlhkým vzduchem, která je nejčastějším a nejspolehlivějším typem sterilizace. V průběhu dochází ke karamelizaci cukrů, denaturaci bílkovin, inaktivaci vitamínu či až k hydrolytickému poškození sloučenin.

### 3.6.2 Příprava čistých mikrobiálních kultur

K testování byly použity následující sbírkové kultury mikroorganismů:

Bakterie:	<i>Staphylococcus aureus</i>	CCM 4516
	<i>Escherichia coli</i>	CCM 4517
	<i>Enterococcus faecalis</i>	CCM 3956
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	CCM 4425
Plísně:	<i>Penicillium chrysogenum</i>	CCM 8034
	<i>Aspergillus brasiliensis</i>	CCM 8222

Zásobní kultury bakterií byly kultivovány na MPA agaru v termostatu při teplotě 37 °C po dobu 24 h a plísně byly kultivovány na MALT agaru při laboratorní teplotě 25±2 °C po dobu 7 dní. Po inkubaci byly mikroorganismy uchovány v chladu (v lednici při 5±2 °C) a jednou měsíčně byly přeočkovány.

Pro testování nátěrů byly vždy použity čerstvé kolonie ihned po inkubaci, které byly připraveny dle potřeby z kultur zásobních za stejných kultivačních podmínek.

### 3.6.3 Příprava sterilních podmínek při testování

Při testování antimikrobiální účinnosti je důležité dbát na sterilní podmínky, aby se zabránilo možné kontaminaci a následnému znehodnocení vzorků. Sterilizací rozumíme soubor činností, které slouží k odstranění nebo usmrcení mikroorganismů.

#### Sterilizace prostředí

Sterilizace vzduchu a povrchů laboratoře byla provedena pomocí UVR-Mi UV germicidním zářením. UV lampa s vlnovou délkou záření 280–400 nm byla spuštěna každý den ráno po dobu 20 min, aby došlo ke zbavení ovzduší nežádoucích zárodků virů, kvasinek a spor plísni. Při samotném provádění testů byla sterilita nejbližšího prostředí zajištěna plamenem z kahanu.

### Sterilizace skleněného vybavení laboratoře

Sterilizace skleněného vybavení laboratoře byla provedena pomocí sterilizátoru STERIMAT při teplotě 170 °C po dobu 30 min. Sterilizátor funguje na principu dezinfekce suchým vzduchem s nucenou cirkulací vzduchu a v průběhu dochází k usmrcení mikroorganismů. Tento typ sterilizace je určen pro sterilizaci předmětů z kovu, skla a keramiky a nelze zde sterilizovat termolabilní materiál.

### Sterilizace umělohmotného vybavení laboratoře

Sterilizace umělohmotného vybavení laboratoře byla provedena pomocí autoklávu PS 20A po dobu 20 min, při teplotě 105 °C a tlaku 101,5 kPa. Sterilizátor funguje na principu dezinfekce vlhkou párou a jedná se o nejčastější a nejspolehlivější typ sterilizace termolabilních nástrojů a laboratorních materiálů.

### Sterilizace kovového vybavení laboratoře

Sterilizace kovového vybavení laboratoře byla provedena pomocí Bunsenova kahanu, jehož plamen dosahuje teploty až 1550 °C. Dezinfekce plamenem patří mezi sterilizace suchým vzduchem a jedná se o nejstarší a nejspolehlivější způsob sterilizace, ale s omezením jen na kovové vybavení, jako jsou kultivační klíčky, pinzety atd. Vyžhání bylo provedeno ve 2/3 plamene do červeného žáru, kdy dochází ke karamelizaci cukrů, denaturaci bílkovin, inaktivaci vitamínu či až k hydrolytickému poškození sloučenin a tím k usmrcení veškerých mikroorganismů.

### 3.7 Metody hodnocení vlastností nátěrové hmoty a organických povlaků

#### 3.7.1 Charakterizace akrylátových latexů

Obsah koagulátu a hrubých nečistot v latexech byl stanoven síťovou analýzou dle normy ČSN 64 9008 – zkoagulované částice byly odděleny na jemném síti, vysušeny, zváženy a procentuální obsah koagulátu byl vypočten dle rovnice (14); stanovení obsahu sušiny bylo stanoveno dle normy ČSN EN ISO 3251, přičemž obsah sušiny je dán vztahem v rovnici (15); hodnota pH byla stanovena dle normy ČSN EN ISO 787-9 na přístroji pH-metrem Mettler Toledo FiveEasy FE20 (Merck KGaA, Německo) s kombinovanou elektrodou pracující na principu ustálení potenciálů; stanovení zdánlivé viskozity bylo provedeno dle normy ČSN ISO 2555 na přístroji Brookfield Viscosimeter LVDV-E (Brookfield, Kanada) za použití dvou sousých válců a dle normy ČSN EN ISO 2884 na rheometru MCR 702 MultiDrive (Anton Paar, Rakousko) s uspořádáním deska-deska a podmínkami měření: rotační rychlost: 1–1000 otáček.s<sup>-1</sup>, velikost štěrbin: 0,5 mm a teploty: 25 °C, která byla udržována pomocí jednotky na kontrolu teploty Thermo Scientific Haake A10 (Thermo Fisher Scientific, USA), v obou případech se měří vzniklé smykové síly tzv. brzdny efekt vzorku, ze kterého se za použití softwaru vypočítá viskozita; stanovení hustoty pojiva bylo provedeno pyknometrickou metodou při teplotě 20 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %; minimální filmotvorná teplota (MFFT) byla stanovena pomocí přístroje MFFT-60 (Rhopoint Instruments, UK) dle normy ISO 2115, přičemž teplotní spád kovové desky byl nastaven tak, aby se předpokládaná hodnota MFFT (přechod mezi slynutým a popraskaným filmem) nacházela uprostřed desky; stabilita při skladování latexů byla provedena ve dvou režimech: 1. při 50 °C po dobu 2 měsíců; 2. při 25 °C po dobu 2 let. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí zeta potenciálu a velikosti částic metodou dynamického rozptylu světla (DLS) na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, UK); stanovení pH stability systému bylo provedeno pomocí steamovacího (proudového) potenciálu na přístroji Stabino® (Colloid Metrix, Německo), přičemž měření bylo při alkalizaci provedeno přikapáváním 1M roztoku NaOH a při okyselování přikapáváním 1M roztoku HCl a bylo sledováno pH, při kterém dojde k destabilizaci systému.



$$\text{obsah koagulátu [\%]} = \frac{m_k}{\frac{S}{100} \times m_e + m_k} \times 100 \quad (14)$$

$$S = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (15)$$

Kde  $m_k$  je hmotnost koagulátu [g],  $m_e$  je hmotnost emulze [g],  $S$  je obsah sušiny [%],  $m_0$  je hmotnost vzorku před vysušením [g] a  $m_1$  je hmotnost vzorku po vysušení [g].

Chemická struktura připravených latexových polymerů byla studována pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) na sekundárním modulu na přístroji VERTEX 70 (Bruker, USA). Infračervená spektra byla získána celkovou zeslabenou odrazivostí na vestavěném celoreflexním diamantovém krystalu v rozsahu od  $4500 \text{ cm}^{-1}$  do  $625 \text{ cm}^{-1}$  s použitým rozlišením  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Stanovení bylo provedeno pro každý syntetizovaný latex (každý typ latexu byl syntetizován třikrát) tak, aby byly zajištěny spolehlivé výsledky. Stanovení pH stability a FT-IR bylo provedeno ve společnosti European center for dispersion, Selb-Německo.

### 3.7.2 Charakterizace nanočástic

Sledování změny chemické povahy příslušných vložených nanočástic oxidu kovu během syntézy bylo prováděno pomocí rentgenové difrakční (XRD) spektroskopie na Empyrean (PANalytical, Nizozemí) při 40 mA a 45 kV. Přístrojové uspořádání zahrnovalo povrchový detektor PIXcel3D-Medipix3 s poloměrem goniometru 240 mm, rychlostí skenování =  $0,033453 \text{ }^\circ/\text{s}$  a Ni filtrem (pro výběr vlnové délky Cu  $K\alpha$ ) na difraktovaném paprsku. Metoda interního standardu implementovaná v softwaru Topas v4.2 byla aplikována přidáním 10 hm. % vnitřního standardu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NIST SRM 676a) do vzorků. Testování bylo prováděno jak na původně dodaných nanočásticích oxidů kovů, tak na vzorcích podrobených simulaci polymerace provedené stejně jako u syntézy latexů (viz tabulka 4), pouze bez obsahu příslušných monomerů. Takto získaná vodná suspenze byla dekantována a anorganický prášek byl sušen při  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantní hmotnosti a analyzován.

Stanovení skutečného obsahu nanočástic ve vysušených latexových nátěrových filmech bylo provedeno pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) za použití Integra 6000 (GBC Scientific Equipment, Austrálie). Vzorek byl testován ve formě aerosolu s rychlostí průtoku  $1,5 \text{ ml/min}$  a příkon Ar plazmatu činil  $1000 \text{ W}$ . Obsah nanočástic byl vypočten za použití zjednodušeného předpokladu, že veškerý stanovený

kov v polymerním filmu byl pouze ve formě příslušného oxidu (kromě nanočástic na bázi  $\text{La}_2\text{O}_3$ , kde na základě výsledkům XRD analýzy byl použit  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ).

Přítomnost a umístění anorganických nanočástic na povrchu latexových filmů bylo hodnoceno pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Charakterizaci vzorků poskytl AFM Dimension Icon (Bruker, USA) v režimu PeakForce Quantitative Nanoscale Mechanical s použitím hrotů ScanAsyst-Air ( $k = 0,4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Topografie a mechanické chování povrchu filmu bylo sledováno při skenovací frekvenci 0,5 Hz s rozlišením  $512 \times 512$  pixelů na ploše  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Kromě toho byla pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) na přístroji LYRA 3 scanning electron microscope (Tescan, Česká republika) sledována distribuce anorganických nanočástic uvnitř latexových povlakových filmů. Krycí lomy polymerních filmů byly pokryty 20 nm vrstvou uhlíku a proměřeny při urychlovacím napětí 5 kV. Testování ICP-OES, AFM a SEM bylo provedeno na volných filmech akrylátových latexů.

Pomocí SEM byla sledována také změna morfologie nanočástic před a po jejich vystavení podmínkám polymerace, a to stejným způsobem přípravy jako u XRD. Nanočástice byly pozlacené 18 nm vrstvou Au a proměřeny při urychleném napětí 10 kV.

Veškeré měření bylo provedeno třikrát a ze získaných hodnot byl vypočten aritmetický průměr. Měření XRD a SEM-EDX bylo provedeno v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) Univerzity Pardubice. Měření ICP-OES bylo provedeno ve společnosti MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem a pro latexy obsahující nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  na Ústav environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice. Měření AFM bylo provedeno na Katedře obecné a anorganické chemie, Univerzity Pardubice.

### 3.7.3 Charakterizace pigmentů a plniv

Pro formulaci antikoročních nátěrových hmot bylo u všech použitých pigmentů/plniv stanoveno olejové číslo metodou tlouček – miska [203], olejové číslo je definováno spotřebou lněného oleje v gramech, které je potřebné na vytvoření pasty definovaných vlastností ze 100 g pigmentu a je definováno vztahem uvedeným v rovnici (16); měrná hmotnost, provedená na plynovém autopyknometru AccuPyc II 1320 (Micromeritics, USA), který stanovuje hustotu pigmentu na základě měření plynu (helium), které je vytěsněno vzorkem pigmentu a výpočet kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP), KOKP je definována jako objemová koncentrace pigmentu (OKP) při které se prudce mění vlastnosti nátěrového filmu a je definována vztahem uvedeným v rovnici (17):

$$o. \check{c}. = \frac{100 \times V_{LO} \times \rho_{LO}}{m_{PIG}} \quad (16)$$

$$KOKP = \frac{\frac{10\,000}{\rho_{PIG}}}{\frac{100}{\rho_{PIG}} + \frac{o.\check{c}.}{\rho_{LO}}} \quad (17)$$

kde o.č. je olejové číslo [g/100 g<sub>PIG</sub>]; V<sub>OL</sub> je objem spotřebovaného lněného oleje [ml]; ρ<sub>LO</sub> je hustota lněného oleje [g/cm<sup>3</sup>]; m<sub>PIG</sub> je hmotnost navážky pigmentu [g]; KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu [-] a ρ<sub>PIG</sub> je hustota pigmentu [g/cm<sup>3</sup>].

U pigmentů a plniv byla dále stanovena distribuce velikostí částic pomocí laserového difrakčního spektrometru s dynamickou analýzou obrazu dle ISO 13320 na přístroji Microtrac S3500 Bluewave (Microtrac MRB, Japonsko) s využitím ultrazvukové lázně proti sedimentaci částic během měření, pětinasobným proměřením a se sledovaným rozmezím velikostí částic d<sub>10</sub> – d<sub>95</sub>.

Stanovení velikost, morfologie a chemické složení všech použitých pigmentů a plniv bylo provedeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou analýzou (SEM-EDX). Měření bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific, USA). Práškové materiály byly pozlaceny 20 nm vrstvou Au pomocí přístroje SCD 050 (Oerlikon Balzers, Česká republika) a proměřeny při urychleném napětí 15 kV. Pozorování bylo provedeno v režimu sekundárních a zpětně odražených elektronů při různém zvětšení. Pro měření EDX byly použity vzorky bez povrstvení.

Stanovení specifického povrchu, objemu pórů a distribuce velikosti pórů bylo provedeno pomocí BET analyzátoru povrchu a velikosti pórů NOVA 2200e (Quantachrome, Rakousko). Pomocí BET byla stanovena skutečná (specifická) povrchová plocha částic, včetně nepravidelností povrchu a stěn pórů na atomové úrovni adsorpcí nereaktivního plynu (dusíku). Z důvodu slabé interakce plynů a pevných látek byl pevný materiál chlazen kryogenní kapalinou (tekutým dusíkem) za izotermických podmínek.

Veškeré měření bylo provedeno třikrát a ze získaných hodnot byl vypočten aritmetický průměr. Stanovení distribuce velikostí částic, specifického povrchu a SEM-EDX měření bylo provedeno ve společnosti European center for dispersion, Selb-Německo.

### 3.7.4 Charakterizace vlastností organických povlaků

#### 3.7.4.1 Stupeň zesítnění latexových filmů

Stupeň zesítnění zavedený do latexových polymerů byl hodnocen na základě obsahu gelu a hustoty zesítnění. Obsah gelu byl stanoven extrakcí v Soxhletově extraktoru tetrahydrofuranem (THF) po dobu 24 h dle normy ČSN EN ISO 6427. Hustota zesítnění byla hodnocena z experimentů bobtnání provedených na vzorcích suchého gelového polymeru, které byly ponořeny do toluenu při 35 °C po dobu jednoho týdne. Vzorek byl poté vyjmut, rychle osušen gázou a zvážen, aby se získala nabobtnalá hmotnost vzorku. K výpočtu hustoty zesítnění (vyjádřené jako moly zesíťování na cm<sup>3</sup> polymerní sítě) byly použity rovnice (18–21), využívající teorii Floryho a Rehnera [204], jak je uvedeno v následujícím textu:

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p [\phi^{1/3} - \phi/2]}{-[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (18)$$

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p} \quad (19)$$

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (20)$$

$$\text{Hustota zesítnění} = \frac{\rho_p}{M_c} \quad (21)$$

kde  $M_c$  je průměrná molekulová hmotnost mezi zesítněním,  $V_1$  je molární objem toluenu (106,3 cm<sup>3</sup>/mol);  $\rho_p$  je hustota polymeru, která byla vypočtena na 1,11 g/cm<sup>3</sup> pro BA/MMA/KMA (53/43/4 hm. %) kopolymer z 1,06, 1,18 a 1,015 g/cm<sup>3</sup> pro poly(BA), poly(MMA) a poly(KMA), v tomto pořadí;  $\phi$  je objemový podíl gelového polymeru v nabobtnalém gelu;  $W_p$  a  $W_s$  jsou hmotnostní podíly gelového polymeru a rozpouštědla (toluenu) v nabobtnalém gelu;  $\rho_s$  je hustota rozpouštědla (0,8669 g/cm<sup>3</sup>);  $\chi$  je parametr interakce polymeru a rozpouštědla;  $\delta_1$  je parametr rozpustnosti polymeru, který byl vypočítán jako 9,16 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> pro BA/MMA/KMA (53/43/4 hm. %) kopolymer z 9,0, 9,3 a 9,8 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> pro poly(BA), poly(MMA) a poly(KMA), v tomto pořadí a  $\delta_2$  je parametr rozpustnosti toluenu, 8,9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

#### 3.7.4.2 Optické vlastnosti organických povlaků

Optické vlastnosti organických povlaků byly hodnoceny nejprve pomocí vzhledu, sledována byla přítomnost zákalu (Z), množství cizích částic (Č), množství bublin (B),

množství prasklin (X) a vzhled povrchu (P) podle kritérií uvedených v tabulce 5; pomocí lesku nanesených organických povlaků na skleněné panely potažené černou matnou barvou (RAL 9005) pomocí přístroje micro TRI-gloss  $\mu$  (BYK-Gardner, Německo) s geometrií 20°, 60° a 85° dle ČSN EN ISO 2813; průhlednost a bělení vodou zaschlých organických povlaků byla hodnocena propustností světla (měření propustnosti při vlnové délce 500nm) pomocí spektrometru ColorQuest XE (Hunterlab, VA, US) v režimu Transmittance. Nejprve bylo provedeno měření průhlednosti a poté byly povlakové filmy ponořeny do destilované vody při teplotě místnosti a po uplynutí předepsané doby bylo okamžitě provedeno měření na exponovaných místech povlakového filmu. Rozsah vybělení vody W je dán vztahem  $W = 100(T_0 - T_t)/T_0$ , kde  $T_0$  je propustnost vzorku před expozicí v destilované vodě a  $T_t$  je propustnost vzorku po provedení zkoušky ponořením; barevnost pigmentovaných nátěrových filmů byla hodnocena pomocí spektrometru ColorQuest XE (Hunterlab, VA, US) v režimu RSIN (Reflectance Specular Included) se šěrbinou 19,812 mm. Barevnost byla hodnocena nejprve u připravených nátěrových filmů a poté po jejich vystavení UV záření v QUV boxu LU-0819 (Q-LAB, USA).

**Tabulka 5** Kritéria pro hodnocení vzhledu organických povlaků

Zákal	Částice	Bubliny	Praskliny	Povrch
<b>Z1</b> bez zákalu	<b>Č1</b> 0 částic/cm <sup>2</sup>	<b>B1</b> bez bublin	<b>X1</b> bez prasklin	<b>P1</b> hladký slitý
<b>Z2</b> slabý zákal	<b>Č2</b> 3 částic/cm <sup>2</sup>	<b>B2</b> ojedinělé bubliny	<b>X2</b> ojedinělé praskliny	<b>P2</b> Stopy po pravítku
<b>Z3</b> silný zákal	<b>Č3</b> 10 částic/cm <sup>2</sup>	<b>B3</b> bubliny po celé ploše	<b>X3</b> praskliny po celé ploše	<b>P3</b> Pomerančová kůra, dolíčky
<b>Z4</b> zbělení	<b>Č4</b> více jak 10 částic/cm <sup>2</sup>	–	–	–







### 3.7.4.3 Fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemická odolnost organických povlaků

Tloušťka nátěrových filmů byla hodnocena dle normy ČSN EN ISO 2808, a to na skleněných panelech pomocí třibodového mechanického tloušťkoměru (BYK-Gardner, Německo) a na ocelových panelech pomocí elektromagnetického hloubkoměru MINITEST 1100 (ElektroPhysik, Německo); tvrdost nátěrových filmů byla hodnocena dle normy ČSN EN ISO 1522 – Nátěrové hmoty – Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla; Kyvadlo typu Persoz provedeném na přístroji Kyvadlo 3034M001 Persoz, König (Elcometer Instruments GmbH, Německo); stanovení smáčivosti, respektive kontaktního úhlu, bylo provedeno pomocí mobilní analýzy obrazu na přístroji MSA One-Click SFE

(Krüss, Německo), pro měření byla použita metoda přisedlé kapky. Ke stanovení byl použit systém kapalin diiodomethan - destilovaná voda o objemu 1  $\mu$ l. Přístroj MSA nadávkuje kapalinu na testovaný povrch, následuje přímá analýza kontaktních úhlů a odvození výsledků volné povrchové energie, přičemž všechny kroky jsou automatizované. Stanovení smáčivosti bylo provedeno ve společnosti European center for dispersion, Selb-Německo.

Mechanické vlastnosti (mechanická odolnost) nátěrových filmů byly posuzovány dle normy ČSN EN ISO 6272-2 – Nátěrové hmoty – Zkoušky rychlé deformace (rázová houževnatost), provedeném na zařízení Elcometer 1615 (Elcometer Instruments, Německo) s proměnným nárazem kovového padajícího závaží o hmotnosti 1 kg a koncem ve tvaru polokoule o průměru  $20 \pm 1$  mm; dle normy ČSN EN ISO 1520 – Nátěrové hmoty – Zkouška hloubením na Erichsonově přístroji – Elcometer 1620 (Elcometer Instruments, Německo) vtlačováním vrcholu polokulovitěho vtlačovacího tělesa o průměru 20 mm do ocelového panelu; dle normy ČSN EN ISO 1519 – Nátěrové hmoty – Zkouška ohybem (na válcovém trnu) na zařízení Elcometer 1506 pro ohybovou zkoušku se sadou trnů 2, 4, 5 a 6 mm (Elcometer Instruments, Německo) a dle normy ČSN ISO 2409 – Nátěrové hmoty – mřížková zkouška pomocí CrossCut nože Elcometer 1542 (Elcometer Instruments, Německo) se 6 paralelními noži. Po zhotovení mřížky bylo vizuálně hodnoceno poškození podle klasifikační škály od 0 do 5, kdy 0 je nejlepší (viz tabulka 6).

**Tabulka 6** Klasifikační škála hodnocení poškození nátěru mřížkovou metodou

Hodnocení přilnavosti	Vzhled	Projevy poškození
0		Okraje řezů jsou hladké, žádný čtverec nevykazuje stopy po odloupenutí.
1		Nepatrné odloupenutí v místech křížení řezů s poškozením nátěru do 5 % z celkové plochy.
2		Nepatrné nebo částečné odloupenutí v místech křížení řezů s poškozením nátěru 5–15 % celkové plochy.
3		Částečné nebo úplné odloupenutí v místech křížení řezů, nebo podíl řezů s poškozením nátěru 15–35 % celkové plochy.
4		Na povrchu nátěru jsou viditelné velké změny s poškozením mřížky v rozmezí 35–65 %.
5		Poškození, které je větší než u stupně 4

Chemická odolnost nátěrových filmů byla hodnocena dle normy ASTM D-4752-10 – zkouška otěrem methylethylketonem (MEK). Tato norma byla dále modifikována použitím i jiných chemikálií než MEK jako zástupce ketonů, jmenovitě: *n*-hexan jako zástupce alifatických uhlovodíků, toluen jako zástupce aromatických uhlovodíků, chloroform jako zástupce halogenovaných uhlovodíků, ethanol jako zástupce alkoholů, ethyl-acetát jako zástupce esterů, diethylether jako zástupce etherů, tetrahydrofuran jako zástupce cyklických etherů, kyselina sírová jako zástupce anorganických kyselin, kyselina octová jako zástupce organických kyselin, amoniak jako zástupce azanů a hydroxid sodný jako zástupce hydroxidů. Testování bylo provedeno vatovou tyčinkou namočenou v testované chemikálii otíráním nátěru tzv. dvojtahy s rychlostí přibližně 1 dvojtah/s. Sledoval se počet dvojtahů, při kterém dojde k poškození povlaku, pokud nedošlo k poškození do 300 dvojtahů, test byl ukončen.

Každý test byl proveden třikrát. Všechny nátěrové filmy byly před zkouškami vystaveny teplotě  $21 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti  $55 \pm 5$  % v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270.

#### 3.7.4.4 Korozní odolnost a blesková koroze organických povlaků

Odolnost nátěrových filmů proti bleskové korozi byla hodnocena pomocí laboratorního testu k identifikaci/měření bleskové koroze. Testy byly provedeny: 1. Na nátěrových filmech nanesených na ocelových panelech, které byly vyhodnoceny po 2 h zasychání při  $21 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti  $50 \% \pm 5$  %. 2. Bylo pokračováno v testování s následným skladováním v chladničce při 5 °C po dobu 16 h. Po vyjmutí z chladničky byl celý nátěrový film rovnoměrně pokryt filtračním papírem, který byl předem navlhčen destilovanou vodou a přikryt deskou z těžkého skla, aby se dosáhlo úplného kontaktu mezi nátěrovým filmem a filtračním papírem napuštěným vodou. Voda se nechala působit 2 h při teplotě místnosti. Filtrační papír byl poté odstraněn, nátěrový film byl vysušen a projevy koroze byly hodnoceny dle normy ASTM D 610-85 a zbarvení bylo hodnoceno pomocí Gardnerovy jodometrické stupnice [194] uvedené v tabulce 7.

**Tabulka 7** Gardnerova jodometrická stupnice

Stupeň	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
mg I <sub>2</sub> /100 cm <sup>3</sup>	1	2	4	6	10	20	30	45	65	100	150	200	300	500

Stanovení korozní odolnosti organických povlaků bylo provedeno dle normy ČSN 03 8131 – Korozní zkouška v kondenzační komoře, provedené v komoře KB 400 MA-TR-K (Gebr. Liebisch, Německo) se 100% vlhkostí vzduchu a teplotou  $38 \pm 2$  °C; dle normy ČSN ISO 9227 – Korozní zkouška v umělých atmosférách – Zkouška solnou mlhou, za použití solné truhlové komory SKB400ATR (Gebr. Liebisch, Německo), která stimuluje prostředí se zvýšeným obsahem chloridů – 5 % mlha NaCl za zvýšené vlhkosti vzduchu a teplotě  $35 \pm 1$  °C; dle normy ASTM D 4587 – Fluorescenční UV-kondenzační expozice barvy a souvisejících nátěrů, za použití komory QUV Accelerated Weathering Tester LU-0819 (Q-Lab, USA) s cykly 8 h UV záření při 60 °C a 1 h kondenzace v temnu při 50 °C.

Zkušební vzorky ošetřené těsnicí samolepící páskou byly opatřeny zkušebním řezem až na podklad o délce 5 cm pro ČSN 03 8131, s řezem o délce 8 cm pro ČSN ISO 9227 a ASTM D 5894-96 a bez zkušebního řezu pro ASTM D 4587. Po expozici bylo provedeno vyhodnocení korozních projevů na nátěru, a následně byl nátěrový film odstraněn a byly vyhodnoceny korozní projevy v ploše panelů. Vyhodnocení ochranné funkce organického povlaku proti podkorodování a podkorodování bylo provedeno dle normy ASTM D 610-85, hodnocení puchýřů v ploše a v řezu bylo provedeno dle normy ASTM D 714-87 a hodnocení koroze zkušebního řezu bylo provedeno dle normy ASTM D 1654-92, hodnocena byla šířka poškození v milimetrech vzniklá vlivem koroze a vypočítaná podle rovnice (22).

$$M = C - \frac{W}{2} \quad (22)$$

Kde M je koroze v řezu [mm]; C je šířka koroze v řezu [mm] a W je šířka řezu [mm].

Na základě získaných hodnot antikorozní účinnosti organických povlaků (stupeň puchýřovatění, koroze v řezu a podkorodování podkladu) byla dle normy ČSN ISO 2409 zjištěna celková antikorozní účinnost sjednocením výsledků dle stupnice viz tabulka 8.



**Tabulka 8** Stupnice hodnocení celkové antikoroziční účinnosti dle normy ČSN ISO 2409

Stupnice pro hodnocení antikoroziční účinnosti	Hodnocení dle ASTM D 714-87 [st.]	Hodnocení dle ASTM D 1654-92 [mm]	Hodnocení dle ASTM D 610-85 [%]
100	-	0	< 0,03
95			0,1
90		0 – 0,5	0,3
85			
80		0,5 – 1,0	1
75	8F		
70	6F	1,0 – 2,0	3
65	4F		
60	2F	2,0 – 3,0	10
55	8M		
50	6M	3,0 – 5,0	
45	4M		
40	2M	5,0 – 7,0	16
35	8MD		
30	6MD	7,0 – 10	
25	4MD		
20	2MD	10 – 13	33
15	8D		
10	6D	13 – 16	
5	4D		
0	2D	> 16	> 50

Z těchto přiřazených hodnot byla následně vypočtena celková antikoroziční účinnost dle rovnice (23).

$$\text{Antikoroziční účinnost} = \frac{A+B+C}{3} \quad (23)$$

Kde A je hodnota ASTM D 714-87; B je hodnota ASTM D 1654-92 a C je hodnota ASTM D 610-85.

Pro stanovení polarizačního odporu, proudové hustoty a výpočtu rychlosti koroze byla zvolena elektrochemická technika lineární polarizace. Stanovení bylo provedeno v elektrochemických celách, které jsou složeny z pracovní elektrody, kterou tvoří testovaný vzorek, referenční elektrody (nasyčená kalomelová elektroda) a protielektrody (platinová elektroda). Testované vzorky přesně definované plochy byly vystaveny působení elektrolytu 1M chloridu sodného po dobu 12 h, během kterých byl měřen samovolný korozní potenciál, a po 12 h expozici byly elektrochemickou technikou lineární polarizace naměřeny polarizační křivky s následným vyhodnocením lineárního úseku těchto polarizačních křivek v okolí korozního potenciálu na potenciostatu VSP – 300 Potentiostav (Biologic, Francie).

Stanovení polarizačního odporu bylo založeno na předpokladu, že střed polarizační křivky se nachází v nejbližším okolí korozního potenciálu linární a protíná pod určitým úhlem osu nulové proudové hustoty. Polarizační odpor odpovídá převrácené hodnotě směrnice přímky lineární extrapolace a korozní proudová hustota byla vypočítána dle rovnic 24 a 25.

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p} \quad (24)$$

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 \times (\beta_a \times \beta_c)} \quad (25)$$

Kde  $I_{cor}$  je proudová hustota [A];  $R_p$  je polarizační odpor [ $\Omega$ ],  $B$  je konstanta pro partikulární systém,  $\beta_a$  je teflonová anodická směrnice [mV] a  $\beta_c$  je teflonová katodická směrnice [mV].

Hodnota polarizačního odporu stanovená potenciodynamickou polarizací byla použita pro výpočet korozní rychlosti dle rovnice 26 za předpokladu že: korozní napadení je rovnoměrné, v průběhu měření nedochází ke změně korozního mechanismu, korozní potenciál se v průběhu měření nijak významně nemění a že vedle korozní rychlosti nedochází k jiné anodické reakci a ohmický odpor v soustavě je v porovnání s polarizačním odporem zanedbatelný.

$$C_R = \frac{I_{cor} \times K \times EW}{\rho \times A} \quad (26)$$

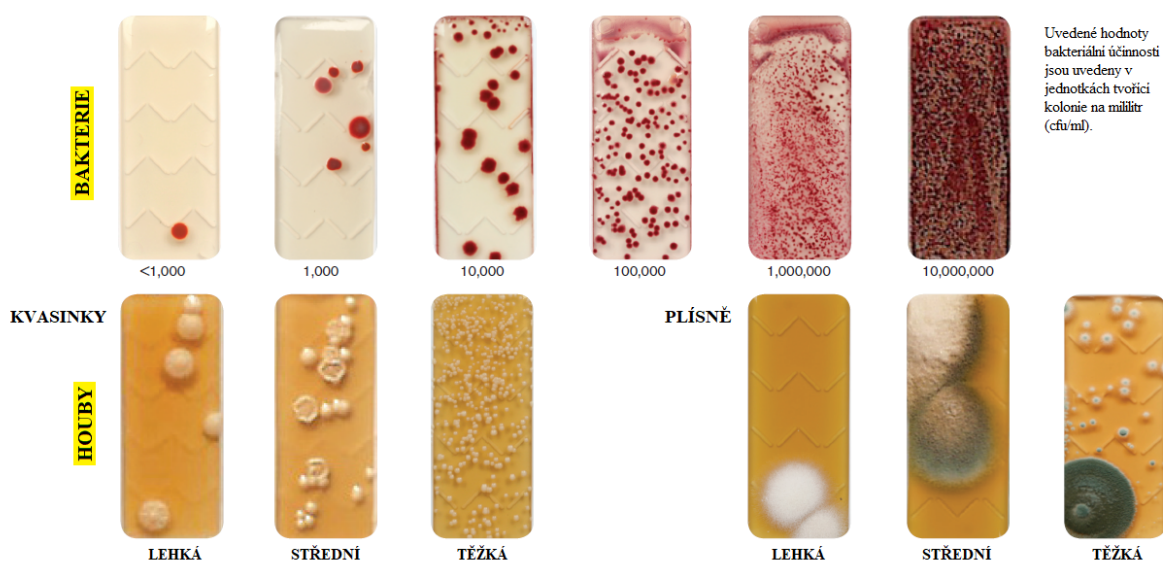
Kde  $C_R$  je korozní rychlost [mm.rok<sup>-1</sup>],  $K$  je konstanta definující jednotku korozní rychlosti [3272 mm],  $EW$  je ekvivalentní hmotnost [Fe: 27,925 g.mol<sup>-1</sup>],  $\rho$  je hustota panelu [Fe: 7,874 g.cm<sup>-3</sup>] a  $A$  je plocha proměřované oblasti [0,7854 cm<sup>2</sup>].

Každý test korozní odolnosti byl proveden na třech vedle sebe jdoucích panelech. Všechny nátěrové filmy byly před zkouškami vystaveny teplotě  $21 \pm 2$  °C a relativní vlhkosti  $55 \pm 5$  % v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270.

### 3.7.5 Stanovení antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity

#### 3.7.5.1 Stanovení antimikrobiální účinnosti kapalných akrylátových latexů

In-Can antimikrobiální účinnost (stabilita) kapalných akrylátových latexů s dispergovanými nanočásticemi MeO byla testována pomocí Preventol® DipSlides (LANXESS, Německo). Test antimikrobiální účinnosti „In-Can stabilita“ spočíval v ponoření agarové části DipSlide do latexu na 10 s, s následnou inkubací při 30 °C po dobu 120 h. Výsledek byl vyhodnocen pomocí standardů zobrazených na obrázku 30.



**Obrázek 30** Standardy pro hodnocení antimikrobiální účinnosti InCan (uvedené hodnoty jsou kolonie bakterií na mililitr CFU/ml; převzato a upraveno [205])

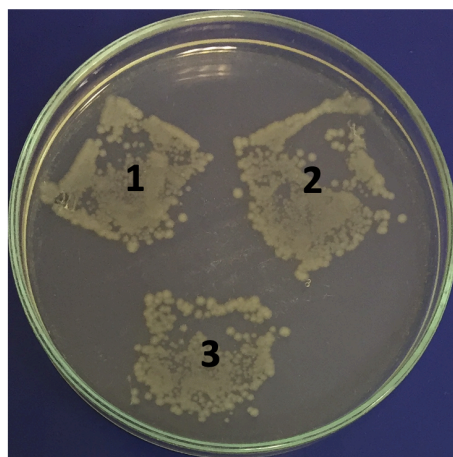
#### 3.7.5.2 Stanovení antimikrobiální účinnosti organických povlaků

Antimikrobiální účinnost povlakových filmů byla hodnocena u všech připravených vzorků pomocí modifikované metody ISO 22196 [206] pro stanovení antibakteriální účinnosti. Na základě této upravené metody byla pro každou sérii vybrána nejúčinnější koncentrace daných nanočástic, která byla následně testována dle normy ISO 22196. U vybraných vzorků byla dále stanovena jejich antifungální účinnost modifikovanou metodou ASTM D5590 [207]. Pro antimikrobiální testy byly použity čtyři bakteriální kmeny, a to *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, CCM 4516), *Escherichia coli* (*E. coli*, CCM 4517), *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*, CCM 3956) a *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*, CCM 4425) a dva kmeny hub, jmenovitě *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*, CCM 8034) a *Aspergillus brasiliensis* (*A. brasiliensis*, CCM 8222). Všechny mikrobiální kmeny poskytla Česká sbírka mikroorganismů (Masarykova univerzita, Česká republika).

Testování antibakteriální účinnosti dle normy ISO 22196 a modifikované metody ISO 22196 bylo provedeno na sterilních filmech o rozměrech 25 × 25 mm<sup>2</sup> a dřevěných panelech o rozměrech 40 × 40 mm<sup>2</sup> ošetřených povlakem, na které bylo naočkováno 0,1 ml specifické standardizované bakteriální suspenze (24hodinová kultura). Vzorky byly poté překryty sterilním polypropylenovým filmem (sterilizovaným 70% ethanolem) o rozměrech 20 x 20 mm<sup>2</sup>. Takto připravené vzorky byly inkubovány při 35 °C po dobu 24 h v atmosféře s 95% relativní vlhkostí. V případě modifikované ISO 22196 byly vzorky po odstranění polypropylenové fólie otištěny na MPA živný agar No. 2 (HIMEDIA, Indie). Každý vzorek byl natištěn na tři různé oblasti agaru (viz obrázek 31) a inkubovány při 35 °C po dobu 24 h. Výsledky byly poté vyhodnoceny pomocí stanovení počtu a rozsahu vytvořených kolonií, jak je uvedeno v tabulce 9.

**Tabulka 9** Hodnocení růstu bakterií obtiskovou metodou (modifikace ISO 22196)

Stupeň kontaminace	Hodnocení kontaminace
0	Bez nárůstu
1	Odečitatelné množství (jednotlivé kolonie)
2	Odečitatelné množství (spojené kolonie)
3	2. otisk rozeznatelné kolonie, 3. otisk lze odečíst
4	3. otisk rozeznatelné kolonie
5	Přerostlé, souvislý film



**Obrázek 31** Řazení otisků pro modifikovanou normu ISO 22196

V případě, že bylo postupováno dle normy ISO 22196, vzorky po odstranění polypropylenové fólie byly spláchnuty 2,5 ml splachovacího roztoku SCDLP (Lachema a.s., Česká republika) a z takto připravené mikrobiální suspenze byla připravena ředící řada od 0 do 10<sup>-7</sup>. Z takto připravené ředící řady byl vždy odebrán 1 ml, který byl vložen do Petriho misky a zalit cca 45 °C teplým MPA živným agarem No. 2 (HIMEDIA, Indie), celý systém byl

promíchán a inkubován při teplotě 35 °C. Po 24hodinové inkubaci bylo provedeno odečtení bakteriální kontaminace (u ředění s 30–300 bakteriálních kolonií). Ze získaných hodnot byl vypočten aritmetický průměr a byl proveden přepočet dle rovnic (27 a 28):

$$N = (100 \times C \times D \times V)/A \quad (27)$$

$$R = U_t - A_t \quad (28)$$

kde N je počet životaschopných bakterií na cm<sup>2</sup> testovaného zorku, R je antimikrobiální aktivita, C je průměrný počet bakterií, D je hodnota ředění, V je objem SCDLP přidaného ke vzorku [ml], A je Povrchová plocha krycí fólie [mm<sup>2</sup>], U<sub>t</sub> je průměrná hodnota logaritmu životaschopných bakterií neošetřených zkušebních vzorků po 24hodinové inkubaci (blank) [kolonií/cm<sup>2</sup>] a A<sub>t</sub> je průměrná hodnota logaritmu životaschopných bakterií testovaných zkušebních vzorků po 24hodinové inkubaci [kolonií/cm<sup>2</sup>].

Testování antifungální účinnosti modifikovanou metodou ASTM D5590 bylo provedeno na sterilních volných filmech o rozměrech 25 × 25 mm<sup>2</sup> a dřevěných panelech o rozměrech 40 × 40 mm<sup>2</sup> ošetřených povlakem. 5-ti denní kultury byly suspendovány ve fyziologickém roztoku s 0,005 % TWEEN® 20 (Sigma-Aldrich, Česká republika). Použity byly standardizované suspenze *P. chrysogenum* a *A. brasiliensis*. Sterilní vzorky umístěné do středu Petriho misky s MALT agarem (HIMEDIA, Indie) byly naočkovány 0,1 ml specifické standardizované plísňové suspenze, která byla rovnoměrně rozložena (hokejkou ve tvaru L) po celém povrchu. Takto připravené vzorky byly inkubovány při 25 ± 2 °C a 90% relativní vlhkosti po dobu 28 dnů. Výsledky byly poté vyhodnoceny standardní specifikací od 0 do 4, přičemž 0 představuje nejlepší antifungální účinnost, tj. bez růstu plísní, jak je uvedeno v tabulce 10.

**Tabulka 10** Hodnocení růstu plísní dle modifikované normy ASTM D5590

Stupeň kontaminace	Hodnocení kontaminace
0	Bez nárůstu
1	Stopa růstu (<10 %)
2	Lehký nárůst (10–30 %)
3	Střední nárůst (30–70 %)
4	Silný nárůst (>70 %)

Všechna antimikrobiální testování byla vždy provedena trojmo pro každý vzorek, aby byly zajištěny spolehlivé výsledky antimikrobiální účinnosti.

### 3.7.5.3 Stanovení cytotoxicity organických povlaků

Stanovení cytotoxicity bylo provedeno dle normy ISO 10993-5 na linii myších embryonálních fibroblastů, konkrétně buněčné linii NIH/3T3 (ATCC CRL-1658, USA). Buněčná linie byla kultivována v DMEM (BioSera, Francie) obsahující 10 % telecího séra (BioSera, Francie) a 100 U.ml<sup>-1</sup>/100 µg.ml<sup>-1</sup> penicilin/streptomycin (BioSera, Francie). Buňky byly inkubovány při 37 °C v 5 % oxidu uhličitém ve atmosféře s 100% vlhkostí. Extrakty polymerních filmů byly připraveny podle protokolu popsáno v normě ISO 10993-12, konkrétně extrakční poměr 0,1 g vzorku na 1 ml kultivačního média. Testované materiály byly extrahovány v kultivačním médiu při 37 °C za míchání po dobu 24 h. Takto připravené extrakty (100%) byly poté zředěny v kultivačním médiu za účelem získání série ředění s koncentracemi 75 a 50 %. Ke stanovení životaschopnosti buněk byl použit MTT assay (Duchefa Biochemie, Nizozemsko). Absorbance byla měřena při vlnové délce 570 nm pomocí přístroje Infinite M200PRO (Tecan, Švýcarsko). Výsledky cytotoxicity jsou uvedeny v procentech jako snížení životaschopnosti buněk kultivovaných v přítomnosti extraktů ve srovnání s buňkami kultivovanými v médiu bez extraktů testovaných materiálů. Měření bylo provedeno v Centru Polymerních Systémů, Univerzity Tomáše Bati.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Kapitola „výsledky a diskuse“ disertační práce je rozdělena do tří základních podkapitol na základě zadaných cílů práce. První podkapitola 4.1 je věnována charakterizaci syntetizovaných latexů a jejich nátěrových filmů v závislosti na typu a obsahu anorganických nanočástic. Druhá podkapitola 4.2 se zaměřuje na podrobné studium nejúspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů a třetí podkapitola 4.3 je věnována studiu nevhodnější dispergační techniky pro akrylátové latexy, přípravě antikoročních nátěrových hmot a jejich testování, včetně sledování vlivu pigmentace na antimikrobiální vlastnosti.

### 4.1 Syntéza a charakterizace akrylátových latexů s různým typem a koncentrací anorganických nanočástic

Syntetizovány a hodnoceny byly čtyři série akrylátových latexů s různým typem a obsahem anorganických nanočástic, jmenovitě MgO, ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o koncentraci 0,5, 1 a 1,5 hm. % a kombinace nanočástic MgO a ZnO, kde MgO bylo vždy dodáno o koncentraci 1 hm. % a ZnO o koncentraci 0,25, 0,5 a 0,75 hm. %, vzhledem k polymeru. Změny užitečných vlastností latexů vlivem anorganických nanočástic byly hodnoceny: (i) vůči referenčnímu systému bez obsahu příslušných nanočástic, syntetizovaného stejným postupem, tj. semi-kontinuální emulzní radikálovou polymerací, (ii) jednotlivé typy nanočástic oxidů kovů mezi sebou a (iii) efekt při zvyšující se koncentraci nanočástic v latexu.

#### 4.1.1 Charakterizace akrylátových latexů

Charakteristické vlastnosti všech připravených latexů jsou uvedeny v tabulce 11. Jak je z výsledků patrné, výsledné vlastnosti latexů byly ovlivněny jak typem přidaných nanočástic, tak jejich koncentrací. U všech řad latexů bylo zjištěno, že obsah koagulátu rostl se zvyšujícím se obsahem inkorporovaných anorganických nanočástic. Z toho lze usoudit, že přítomnost nanostrukturovaného MeO způsobila mírný pokles koloidní stability disperze během syntézy, pravděpodobně v důsledku hydratační reakce příslušného oxidu kovu za vzniku ve vodě nerozpustného relevantního hydroxidu a disociovaných OH<sup>-</sup> a Me<sup>x+</sup> iontů, což mělo za následek zvýšenou iontovou sílu disperzního média, tj. aglomeraci latexových částic. O přítomnosti disociovaných iontů (pravděpodobně v nízké koncentraci, ale nezanedbatelné) svědčí i zvýšená hodnota pH, která se opět zvyšovala s rostoucí koncentrací nanočástic. Při srovnání typů nanočástic je hodnota pH nejvyšší u latexů obsahujících nanočástice MgO, což odpovídá jejich

rozpuštěnosti ve vodě ve srovnání s nanočásticemi ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rozpuštěnost ve vodě při pokojové teplotě: MgO = 86 mg/l, ZnO = 1,6 mg/l a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4 mg/l [206]). Dále bylo zjištěno, že viskozita nebyla v případě latexů s nanočásticemi ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> významně ovlivněna obsahem anorganických nanočástic. Naproti tomu u vzorků obsahujících nanočástice MgO byl sledován nárůst viskozity projevující se výrazněji se zvyšujícím obsahem přidaných nanočástic, vlivem tzv. alkali-swelling efektu [208]. Sušina všech latexů byla srovnatelná a k mírnému snížení došlo pouze v případě latexu L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub> z důvodu zvýšené tvorby koagulátu.

**Tabulka 11** Charakterizace latexů lišící se typem a obsahem vložených anorganických nanočástic

Vzorek	Teoretický obsah nanočástic [hm. %]		Obsah koagulátu [hm. %] <sup>a</sup>	Sušina [%] <sup>a</sup>	pH [-] <sup>a</sup>	Viskozita [mPa.s] <sup>b</sup>	MFFT [°C] <sup>b</sup>
	Nátěrový film	Kapalné pojivo					
L <sub>0</sub>	0	0	0,1	40,14	2,12	19,3	8,1
L <sub>MgO-0,5%</sub>	0,5	0,2	0,3	39,43	7,50	24,7	3,0
L <sub>MgO-1%</sub>	1	0,4	0,5	39,91	8,62	31,8	2,2
L <sub>MgO-1,5%</sub>	1,5	0,6	0,6	41,02	10,24	39,2	0,5
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	0,5	0,2	0,4	39,12	5,53	25,1	9,0
L <sub>ZnO-1%</sub>	1	0,4	0,5	39,82	6,00	24,6	9,9
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	1,5	0,6	0,8	41,15	6,08	25,4	11,5
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	1,25	0,5	1,1	39,34	9,98	33,2	2,5
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	1,5	0,6	1,9	40,96	9,93	31,0	4,8
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	1,75	0,7	2,8	37,06	9,46	27,9	6,9
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	0,5	0,2	0,3	40,43	5,27	22,5	10,7
L <sub>La2O3-1%</sub>	1	0,4	0,6	39,27	5,71	22,9	11,9
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	1,5	0,6	1,0	40,03	5,85	22,8	14,4

<sup>a</sup> Stanoveno před přidáním amoniaku a ADH do latexu

<sup>b</sup> Stanoveno po přidáním amoniaku a ADH do latexu

Sledován byl také vliv typu a koncentrace nanočástic na MFFT, kde výsledky pravděpodobně naznačují dva jevy způsobené přítomností nanočástic, a to mezifázové iontové síťování v důsledku přítomnosti disociovaných iontů Me<sup>x+</sup> vedoucí ke zvýšení MFFT a hydroplastifikace karboxylového emulzního kopolymeru vedoucí ke snížení MFFT. První efekt byl výraznější u latexů obsahujících nanočástice ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které vykazovaly zvýšenou MFFT se zvyšující se koncentrací nanočástic, tj. se zvyšující se koncentrací disociovaných iontů Me<sup>x+</sup> vedoucích k iontově zesíťovanému filmu prostřednictvím reakce mezi karboxylovými skupinami emulzního kopolymeru a kovovým kationtem. Z tohoto důvodu byla mobilita a interdifúze polymerních řetězců potlačena a deformovatelnost latexových částic v koalescenční fázi se zhoršila, což vedlo ke zvýšení MFFT. Naproti tomu u latexů s nanočásticemi MgO byl výrazněji pozorován druhý efekt způsobující pokles MFFT



se zvyšující se koncentrací nanočástic, zjevně v důsledku hydroplastizace karboxylového emulzního kopolymeru. Rozpustnost MgO ve vodném disperzním médiu způsobující zvýšení pH, jak je popsáno výše, způsobila trvalou neutralizaci významného množství karboxylových skupin během tvorby filmu. Ionizované karboxylové skupiny jsou zodpovědné za vyšší množství molekulárně vázané vody v latexovém kopolymeru [207,209], což má za následek změkčení polymerních řetězců během procesu sušení filmu, což vede ke snížení MFFT i při hustém zesíťování. Významná hydroplastifikace latexových částic byla pozorována také u latexů kombinujících nanočástice MgO a ZnO, která se však s rostoucí koncentrací nanočástic ZnO snižovala (koncentrace inkorporovaných nanočástic MgO byla nastavena na konstantní – teoreticky 1 hm. % v povlaku). Tento efekt byl pravděpodobně způsoben snížením skutečného obsahu nanočástic MgO v latexu v důsledku zesílené tvorby koagulátu bohatého na nanočástice MeO.

#### 4.1.2 Hodnocení stability akrylátových latexů při skladování

S ohledem na riziko předčasné destabilizace latexů již během skladování v důsledku přítomnosti anorganických nanočástic bylo provedeno testování stability latexů během skladování. Velikost částic a zeta potenciál byly hodnoceny před skladováním (stejný den syntézy) a po skladování: (i) po 2 měsících při 50 °C a (ii) po 2 letech při teplotě místnosti. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 12. Z výsledků je zřejmé, že velikost latexových částic byla významně ovlivněna pouze v případě latexů obsahujících nanočástice MgO, kde se velikost částic zvětšovala se zvyšující se koncentrací MgO, pravděpodobně v důsledku tzv. alkali-swelling efektu [208]. V případě zeta potenciálu bylo zjištěno, že počáteční hodnoty klesají se zvyšující se koncentrací nanočástic, což bylo nejvýraznější u latexů obsahujících nanočástice MgO, pravděpodobně v důsledku zvýšené iontové síly disperzního média v důsledku rozpouštění příslušného MeO. Latexy obsahující teoretickou koncentraci  $\geq 1$  hm. % MgO vykazovaly hodnoty blízké -30 mV, což ukazuje na počáteční riziko nestability. Navzdory této skutečnosti se ukázalo, že všechny tyto latexy jsou stabilní během skladování a odolné vůči agregaci. Po testování nebyla v žádném latexu pozorována žádná zjevná koagulum, nedošlo k sedimentaci a nebyly pozorovány žádné významné změny testovaných vlastností. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že všechny latexy lze považovat za dlouhodobě stabilní.

**Tabulka 12** Výsledky stability latexů při skladovacích zkouškách

Vzorek	V den syntézy		Po zkoušce skladování		Po 2 letech při RT	
	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
L <sub>0</sub>	125,5 ± 2,0	- 39,0 ± 1,7	126,3 ± 3,7	- 37,0 ± 1,3	123,7 ± 2,8	- 38,2 ± 1,3
L <sub>MgO-0,5%</sub>	130,5 ± 1,2	- 34,7 ± 0,9	131,7 ± 2,6	- 34,8 ± 0,5	131,6 ± 2,2	- 34,2 ± 1,1
L <sub>MgO-1%</sub>	152,4 ± 2,6	- 28,5 ± 1,4	151,2 ± 1,8	- 26,5 ± 1,2	151,6 ± 1,8	- 25,0 ± 0,6
L <sub>MgO-1,5%</sub>	206,8 ± 3,5	- 26,8 ± 0,8	205,7 ± 3,6	- 25,0 ± 0,7	200,7 ± 3,6	- 24,3 ± 0,5
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	113,3 ± 1,3	- 37,5 ± 0,6	116,1 ± 2,0	- 38,9 ± 0,8	115,6 ± 3,9	- 41,1 ± 1,1
L <sub>ZnO-1%</sub>	121,9 ± 2,9	- 32,4 ± 0,4	122,5 ± 2,0	- 36,7 ± 1,1	126,5 ± 1,6	- 43,2 ± 1,4
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	123,9 ± 2,8	- 31,7 ± 0,3	126,1 ± 1,9	- 34,5 ± 0,6	128,1 ± 1,4	- 45,1 ± 1,1
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	161,0 ± 3,5	- 29,7 ± 1,3	159,4 ± 2,4	- 25,1 ± 0,3	162,5 ± 1,6	- 25,4 ± 1,2
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	147,3 ± 2,9	- 29,1 ± 1,2	148,8 ± 3,4	- 22,9 ± 0,9	152,5 ± 2,9	- 23,5 ± 1,0
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	140,1 ± 1,8	- 26,1 ± 1,0	138,7 ± 1,7	- 21,5 ± 0,7	141,2 ± 2,4	- 23,5 ± 1,0
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	92,7 ± 0,7	- 47,1 ± 1,4	92,1 ± 1,2	- 42,4 ± 1,4	92,7 ± 1,1	- 44,3 ± 1,5
L <sub>La2O3-1%</sub>	117,7 ± 1,4	- 43,8 ± 0,8	117,1 ± 0,6	- 39,3 ± 1,6	117,8 ± 1,0	- 43,3 ± 1,0
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	119,3 ± 1,7	- 39,0 ± 0,8	118,6 ± 1,1	- 35,2 ± 1,2	119,0 ± 1,5	- 38,0 ± 1,4

\* Veškeré měření bylo provedeno při ředění vodou v poměru 1:99.

#### 4.1.3 Reálný obsah nanočástic v nátěrových filmech a vodných disperzích

Obsah nanočástic začleněných v nátěrových filmech byl stanoven pomocí ICP-OES a byl použit pro výpočet reálného obsahu nanočástic v nátěrovém filmu a vodné disperzi. Analýza ukázala, že účinnost inkorporace nanočástic, rozpuštěných i stabilně dispergovaných ve vodném latexovém médiu, klesala s rostoucím obsahem anorganických nanočástic začleněných do latexu, jak je patrné z tabulky 13, což také ukazuje na nárůst podílu anorganických nanočástic zachyceného v koagulu (viz tabulka 11). Z tohoto důvodu se další snahy o zvýšení obsahu inkorporovaných nanočástic jeví jako neefektivní.

**Tabulka 13** Skutečný obsah nanočástic v nátěrových filmech a vodných disperzích

Vzorek	Teoretická koncentrace nanočástic v nátěrovém filmu [hm. %]	Koncentrace kovu [mg/kg]	Reálná koncentrace nanočástic v nátěrovém filmu [hm. %] <sup>b</sup>	Skutečná koncentrace nanočástic v kapalných disperzích [hm. %] <sup>c</sup>
L <sub>0</sub>	0	0	0	0
<b>Mg</b>				
L <sub>MgO-0,5%</sub>	0,5	2.948 ± 29	0,49	0,20
L <sub>MgO-1%</sub>	1	5.561 ± 23	0,92	0,36
L <sub>MgO-1,5%</sub>	1,5	7.900 ± 41	1,31	0,52
<b>Zn</b>				
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	0,5	3.561 ± 34	0,44	0,18
L <sub>ZnO-1%</sub>	1	7.288 ± 47	0,91	0,36
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	1,5	10.618 ± 31	1,32	0,53
<b>Mg + Zn</b>				
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	1 + 0,25 <sup>a</sup>	5.548 ± 41 + 1.728 ± 19	0,92 + 0,22	0,37 + 0,09
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	1 + 0,5 <sup>a</sup>	5.478 ± 37 + 3.158 ± 27	0,91 + 0,39	0,36 + 0,16
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	1 + 0,75 <sup>a</sup>	5.198 ± 34 + 4.209 ± 38	0,86 + 0,52	0,34 + 0,21
<b>La</b>				
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	0,5	3.683 ± 26	0,49	0,20
L <sub>La2O3-1%</sub>	1	7.004 ± 35	0,93	0,37
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	1,5	10.580 ± 31	1,41	0,56

<sup>a</sup> Latexy kombinující nanočástice MgO a ZnO byly vždy připraveny za použití konstantního množství MgO (1 hm. % vzhledem k polymeru) a různého množství ZnO (0,25, 0,5 a 0,75 hm. % vzhledem k polymeru) pro dosažení požadované koncentrace.

<sup>b</sup> Procento anorganických nanočástic ve vysušeném nátěrovém filmu z výsledků ICP-OES bylo vypočteno za použití zjednodušeného předpokladu, že stanovený kov (Mg a Zn) v polymerním filmu byl pouze ve formě odpovídajícího oxidu a La byl přítomen ve formě dioxid-uhlíčitanu (stanoveno pomocí XRD).

<sup>c</sup> Procento anorganických nanočástic v kapalném latexu bylo vypočteno ze skutečné koncentrace nanočástic v nátěrovém filmu a sušiny příslušného latexu.

#### 4.1.4 Vlastnosti povlaků akrylátových latexů

Hodnocení vlastností povlaků akrylátových latexů bylo rozděleno na hodnocení jejich hustoty zesílení vlivem kombinace keto-hydrazidového post-síťování a iontovým zesílením vlivem vložených anorganických nanočástic, optické vlastnosti a odolnost vůči bělení vodou, fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemickou odolnost a odolnost vůči vzniku bleskové koroze ocelového substrátu po nanesení akrylátových latexů.

##### 4.1.4.1 Hustota zesílení akrylátových latexů

Přestože byly nanočástice MeO primárně používány jako antimikrobiální přísady, byl zkoumán také jejich vliv na strukturní vlastnosti nátěrového filmu. Nanočástice málo rozpustných MeO mají potenciál působit jako síťovací činidla zajišťující iontové mezifázové síťování, což významně ovlivňuje vlastnosti výsledného nátěrového filmu [210]. Z tohoto důvodu byla úroveň síťování zkoumána z hlediska obsahu gelu, průměrné molekulové

hmotnosti mezi síťovacími spoji ( $M_c$ ) a hustoty síťování. Jak je patrné z výsledků v tabulce 14, všechny typy nanočástic MeO se ukázaly jako efektivní síťovací činidla. Oproti slepému povlaku (mezifázově zesíťovanému kovalentními vazbami v důsledku keto-hydrazidové reakce) se hustota zesíťení a obsah gelu zvýšily s koncentrací nanočástic MeO. Při porovnání jednotlivých použitých nanočástic MeO bylo zjištěno, že nanočásticový MgO byl nejúčinnějším síťovacím činidlem. To je pravděpodobně způsobeno jeho vyšší rozpustností, tj. vyšší koncentrací disociovaných dvojmocných kationtů, a tedy zvýšeným množstvím neutralizovaných skupin karboxylové kyseliny, jak bylo diskutováno výše. Dále se domníváme, že jak povrchové karboxylové skupiny, tak ty, které jsou pohřbeny uvnitř latexové částice, se podílely na iontovém zesíťení, které poskytlo iontové zesíťení mezi částicemi i uvnitř částice. V této perspektivě lze předpokládat, že k podstatnému vnitročásticovému zesíťení došlo již během syntézy polymeru po dodání nanočástic MgO. Dále měření ukázala, že nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  poskytly povlaky s vyšší hustotou zesíťení než ZnO, což je v dobrém souladu s teoretickými hodnotami rozpustnosti (4,0 a 1,6 mg/l pro  $\text{La}_2\text{O}_3$  a ZnO, v tomto pořadí). Navíc trivalentní povaha kationtu La může hrát roli také, neboť má schopnost vázat více karboxylových skupin než divalentní kationt Zn. V případě latexů kombinující nanočástice MgO a ZnO odpovídá stupeň zesíťení příspěvku jednotlivých MeO.

**Tabulka 14** Vliv typu a koncentrace nanočástic MeO na stupeň zesíťení

Vzorek	Obsah gelu [%]	$M_c$ [g/mol]	Hustota zesíťení [mol/cm <sup>3</sup> ]
L <sub>0</sub>	72,7 ± 0,3	76.500 ± 600	1,49 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>MgO-0,5%</sub>	89,4 ± 0,2	19.500 ± 300	5,74 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>MgO-1%</sub>	92,1 ± 0,3	14.700 ± 300	7,53 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>MgO-1,5%</sub>	95,9 ± 0,4	7.900 ± 300	1,40 × 10 <sup>-4</sup>
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	86,0 ± 0,1	29.500 ± 500	3,84 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>ZnO-1%</sub>	89,9 ± 0,7	22.500 ± 600	5,06 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	91,0 ± 0,5	16.500 ± 100	6,73 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	92,2 ± 0,5	13.300 ± 400	8,36 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	95,4 ± 0,4	8.600 ± 200	1,28 × 10 <sup>-4</sup>
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	96,5 ± 0,6	7.700 ± 400	1,40 × 10 <sup>-4</sup>
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	91,2 ± 0,3	26.200 ± 500	4,43 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>La2O3-1%</sub>	92,9 ± 0,5	20.500 ± 300	5,44 × 10 <sup>-5</sup>
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	95,3 ± 0,6	12.900 ± 300	8,67 × 10 <sup>-5</sup>

#### 4.1.4.2 Optické vlastnosti a odolnost vůči bělení vodou akrylátových latexů

Testování optických vlastností a odolnost vůči bělení vodou bylo testováno na nátěrových filmech nanesených na skleněné panely o tloušťce suchého filmu (DFT) =  $60 \pm 10 \mu\text{m}$  ponechaných kondiciovat 10 dní při teplotě  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50 \pm 5 \%$  v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270. Pro testování lesku byly použity skleněné panely potažené černou matnou barvou (RAL 9005) z důvodu jejich transparentnosti. Všechny nátěrové filmy měly velmi dobré vzhledové vlastnosti, byly bez zákalu, bez částic a měly hladký, slitý povrch bez prasklin a přítomnosti bublin. Výsledky lesku, transparentnosti a bělení vodou jsou uvedeny v tabulce 15. Ze získaných výsledku je patrné, že nátěrové filmy byly vysoce transparentní a vykazovaly vysoký lesk, bez ohledu na typ nebo koncentraci vložených nanočástic MeO. Vzhledem k vysoké průhlednosti a lesku povlakových filmů lze předpokládat, že anorganické nanočástice v povlakových filmech se vyskytovaly převážně v nanoměřítku a při tvorbě filmu nezhoršovaly koalescenci latexových částic [211]. Dále bylo zjištěno, že lesk i transparence akrylátových nátěrů se nemění v čase a jsou konstantní od prvního dne minimálně po dobu 100 dní, po kterých bylo prováděno měření.

**Tabulka 15** Porovnání optických vlastností nátěrových filmů (DFT =  $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) před a po působení vody

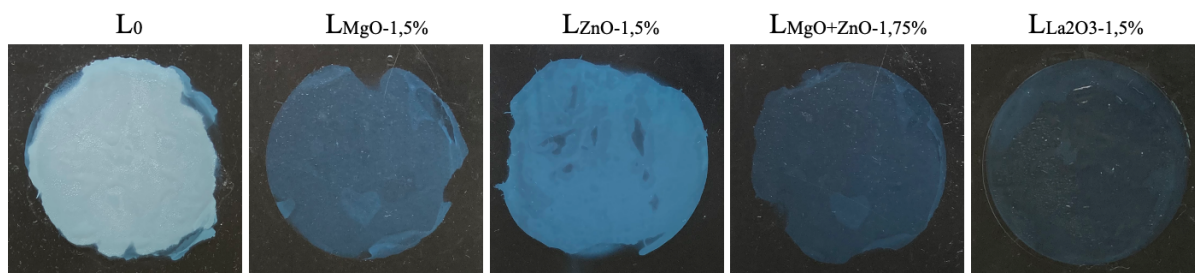
Vzorek	Před vystavením vodě		Bělení v důsledku působení vody	
	Lesk 20° [GU]	Transmitance [%] <sup>a</sup>	Transmitance [%] <sup>a,b</sup>	Snížení transmitance [%]
L <sub>0</sub>	79,9 ± 0,5	89,5 ± 0,3	44,8 ± 0,3	45,5 ± 0,4
L <sub>MgO-0,5%</sub>	78,7 ± 0,8	90,1 ± 0,2	53,9 ± 0,4	40,2 ± 0,3
L <sub>MgO-1%</sub>	78,4 ± 0,3	90,3 ± 0,3	83,9 ± 0,3	7,1 ± 0,4
L <sub>MgO-1,5%</sub>	78,2 ± 0,5	89,7 ± 0,4	85,3 ± 0,5	4,9 ± 0,3
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	80,0 ± 0,6	90,9 ± 0,5	49,5 ± 0,3	45,5 ± 0,4
L <sub>ZnO-1%</sub>	78,6 ± 0,4	90,0 ± 0,2	58,3 ± 0,4	35,2 ± 0,3
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	78,6 ± 0,3	89,4 ± 0,3	68,7 ± 0,3	23,1 ± 0,3
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	79,7 ± 0,5	89,9 ± 0,4	85,9 ± 0,3	5,3 ± 0,3
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	79,9 ± 0,4	89,8 ± 0,3	86,7 ± 0,4	3,5 ± 0,4
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	79,9 ± 0,2	89,9 ± 0,4	87,2 ± 0,5	3,0 ± 0,4
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	78,0 ± 0,2	90,1 ± 0,2	54,5 ± 0,4	39,5 ± 0,3
L <sub>La2O3-1%</sub>	77,3 ± 0,3	90,6 ± 0,4	78,8 ± 0,3	13,0 ± 0,4
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	77,6 ± 0,2	89,6 ± 0,3	87,6 ± 0,4	2,2 ± 0,3

<sup>a</sup> Měření bylo provedeno při 500 nm

<sup>b</sup> Hodnoty bělení vodou jsou uvedeny po 168hodinové expozici vody

Vzhledem k tomu, že akrylátové latexové nátěry vykazují špatnou odolnost vůči vodě (způsobující především bobtnání, bělení a ztrátu přilnavosti k podkladu), bylo provedeno také testování bělení vodou, protože zvýšení hustoty síťování je vhodným nástrojem pro zlepšení

odolnosti vůči vodě [102,212]. Je známo, že bělení vodou je způsobeno „vodnými doménami“ v objemu nátěrového filmu, které přesahují určitou velikost (světlo delších vlnových délek se rozptyluje silněji s rostoucí velikostí domény). Pokud je tedy polymer silně zesítný, obsahuje pouze malé vodné domény, které se lidskému oku zdají méně zakalené [102]. Výsledky měření ukázaly, že úroveň bělení vodou klesala se zvyšující se koncentrací nanočástic MeO a výsledky bělení vodou byly v dobrém souladu s výsledky hustoty síťování uvedenými v tabulce 14, vyjma série s nanočásticemi  $\text{La}_2\text{O}_3$ , která dosahovala nejlepších výsledků i přes mírně nižší hustotu zesítnění ve srovnání se sériemi obsahující nanočástice MgO (včetně kombinace MgO a ZnO). Z tohoto důvodu se domníváme, že na adsorpci vody nemá vliv pouze hustota zesítnění, ale hraje i významnou roli tuhost latexového polymeru (kapitola 4.1.4.3), která omezuje přítok molekul vody a tím neumožňuje růst vodných domén. Bylo zjištěno, že latexy obsahující MgO (včetně kombinace MgO a ZnO) a nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  v koncentracích nad 1 hm. % poskytují povlakové filmy vysoce odolné proti bělení vodou, jak je vyobrazeno na obrázku 32.



**Obrázek 32** Bělení akrylátových povlaků po 168hodinové expozici vody

Sledován byl také vliv doby expozice vody na nátěrové filmy, a z tohoto důvodu bylo provedeno měření po 1, 4, 8, 24, 48, 72 a 168 h, které je vyobrazeno na obrázku 33 (veškerá data jsou uvedena v Příloze B). Zatímco u latex bez obsahu nanočástic se bělení vodou ustálilo až po 72 h, tak u hustě zesítných latexů došlo k ustálení již v prvních hodinách. To je v dobrém souladu s hodnotami získanými po 168hodinové expozici a svědčí to o tom, že je potlačena interdifúze vody do latexového polymeru a tvorba propletenců ve fázi koalescence. V důsledku toho se vytvoří porézní povlaková struktura a usnadní se extrakce iontových složek vodou, což vede k poklesu osmotického tlaku (hlavní hnací síla absorpce vody). Kromě toho je zlepšená odolnost zesítných latexových povlaků vůči vodě také způsobena zvýšenou tuhostí zesítněného latexového polymeru, který omezuje přítok molekul vody a neumožňuje růst vodných domén, jak již bylo probráno dříve.



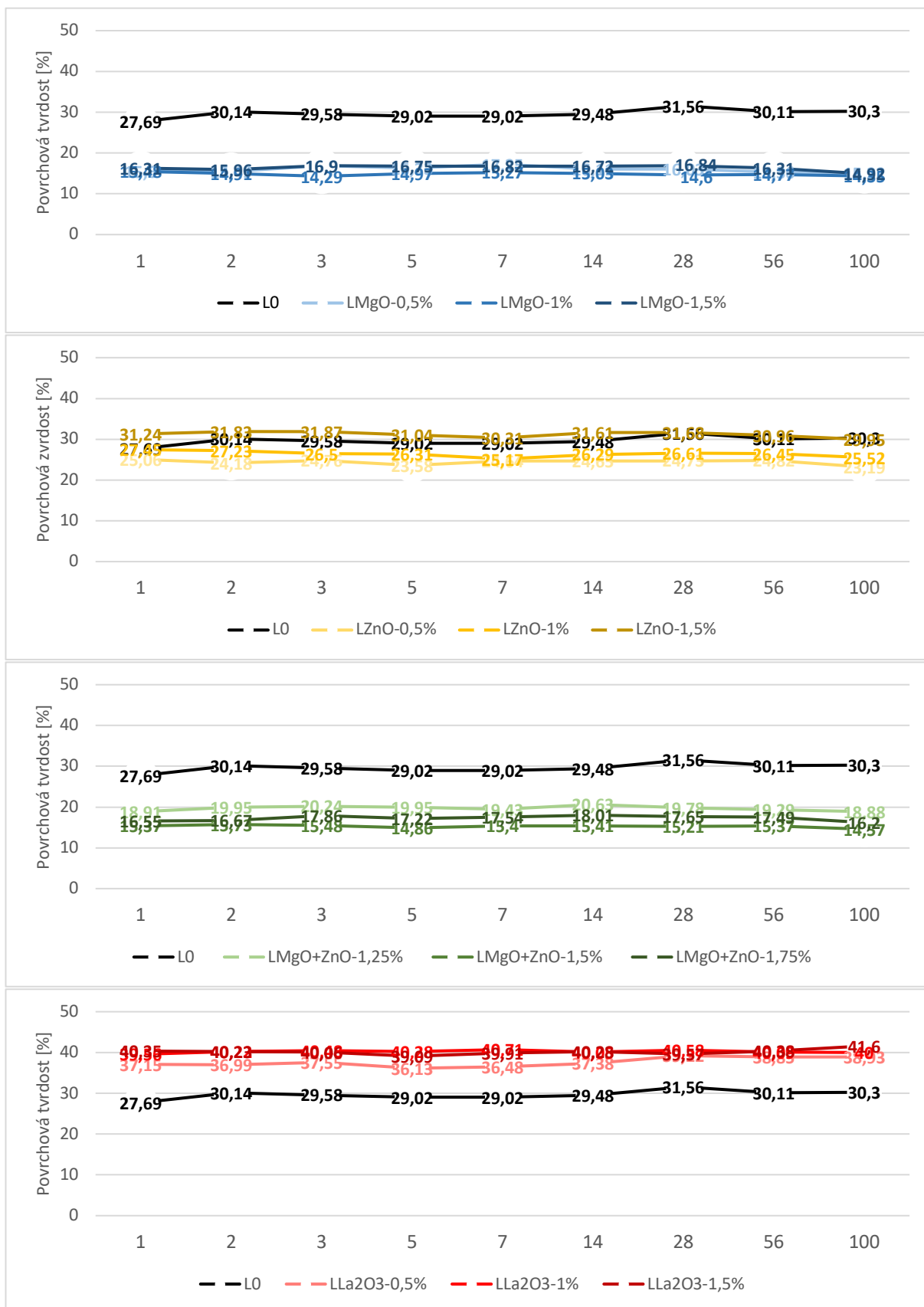
**Obrázek 33** Bělení akrylátových povlaků po expozici vody v čase

#### 4.1.4.3 Fyzikálně-mechanické vlastnosti akrylátových latexů

Veškeré testování fyzikálně-mechanických vlastností bylo provedeno na nátěrových filmech nanesených na skleněné nebo ocelové panely o DFT =  $60 \pm 10 \mu\text{m}$ . Povrchová tvrdost byla hodnocena na skleněných panelech a mechanická odolnost na ocelových panelech, vyjma přilnavosti, která byla hodnocena jak na ocelovém, tak skleněném substrátu. Měření, pokud není uvedeno jinak, bylo provedeno na nátěrech, které byly ponechány kondiciovat 10 dní při teplotě  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50 \pm 5 \%$  v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270.

Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností jsou uvedeny v tabulce 16. Měření povrchové tvrdosti ukázalo, že tvrdost povlaku byla závislá na koncentraci a typu inkorporovaných nanočástic MeO, a zároveň, že k vytvrzení filmu došlo již během prvních 24 h, jak je patrné z obrázku 34 (veškerá data jsou uvedena v Příloze C). Povlaky se zabudovanými nanočásticemi ZnO vykazovaly nižší povrchovou tvrdost při nižších koncentracích nanočástic ve srovnání s referenčním (slepým) povlakem. Tento jev lze přičíst konkurenčním účinkům hydroplastifikace (snížení tvrdosti) a iontového mezifázového síťování (zvýšení tvrdosti), přičemž oba jevy jsou indukovány rozpuštěnými molekulami  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . U latexů obsahujících nanočástice MgO bylo zjištěno výrazné snížení tvrdosti povlaku. To bylo pravděpodobně způsobeno významnou hydroplastifikací karboxy-funkcionalizovaného emulzního kopolymeru způsobenou vysokým obsahem rozpuštěného  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ve vodném disperzním médiu, jak bylo diskutováno výše. Naproti tomu u latexových povlakových filmů obsahujících nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  bylo zjištěno významné zvýšení povrchové tvrdosti, což je pravděpodobně způsobeno lepším účinkem iontového mezifázového zesíťování (a zvýšené tuhosti polymerních řetězců) oproti hydroplastifikaci. Výše diskutované konkurenční jevy hydroplastifikace a iontového síťování lze velmi dobře sledovat v případě latexových povlaků kombinujících nanočástice MgO a ZnO, kde byla pozorována snížená povrchová tvrdost v důsledku přítomnosti přidaného MgO, která se zvyšovala se zvyšující se koncentrací ZnO, tedy efekt hydroplastifikace latexových částic byl mírně potlačen rostoucím vlivem iontového síťování.





Obrázek 34 Vývoj povrchové tvrdosti nátěrů v čase měření

Testování mechanických vlastností ukázalo, že všechny nátěry vykazovaly zvýšenou rázovou houževnatost, na rub i líc, na rozdíl od referenčního latexu, což lze přičíst především hydroplastifikaci vedoucí ke změkčení emulzního kopolymeru. Latexové povlaky s nanočásticemi MgO tak překročily maximální hodnotu hodnocení ve srovnání s latexovými povlaky obsahujícími pouze nanočástice ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, což je v souladu s tvrdostí povrchu a výsledky MFFT. Testování adheze ukázalo, že všechny vzorky vykazovaly maximální možnou hodnotící hodnotu, a proto lze konstatovat, že typ a koncentrace vložených nanočástic nesnižují přilnavost povlakového filmu ke skleněnému či ocelovému substrátu. Testování porušení nátěru při změně tvaru podkladu ohybem ukázalo, že všechny vzorky vykazovaly maximální možnou hodnotící hodnotu, a díky tomu lze konstatovat, že typ a koncentrace vložených nanočástic nesnižují tuto odolnost vlivem zvýšení hustoty zesílení, a tím zvýšení tuhosti řetězců, pravděpodobně díky současné hydroplastifikaci emulzního kopolymeru. Stejně tak testování porušení nátěru při změně délky podkladu hloubením ukázalo maximální možnou hodnotící hodnotu, z tohoto důvodu byl nátěr opatřen křížovým řezem ve středu vtláčovacího tělesa (koule o průměru 20 mm), aby bylo zjištěno, zda při porušení nátěru dojde ke ztrátě přilnavosti, ale i v tomto případě vykazovaly všechny vzorky maximální možnou hodnotící hodnotu z důvodů, jak již bylo popsáno výše.

**Tabulka 16** Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností akrylátových povlaků (DFT = 60 ± 10 μm)

Vzorek	Povrchová tvrdost [%]	Mechanické vlastnosti [st.]					Přilnavost	
		Hloubení	Úder		Ohyb	sklo	ocel	
			Rub	Líc				
L <sub>0</sub>	29,7 ± 0,9	>10 <sup>a</sup>	10	40	<2 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	0	
L <sub>MgO-0,5%</sub>	17,5 ± 1,0	>10	>100 <sup>a</sup>	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO-1%</sub>	16,0 ± 1,2	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO-1,5%</sub>	13,2 ± 0,8	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	24,6 ± 0,5	>10	80	>100	<2	0	0	
L <sub>ZnO-1%</sub>	26,6 ± 0,7	>10	45	>100	<2	0	0	
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	31,3 ± 1,1	>10	35	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	15,3 ± 0,5	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	17,4 ± 0,9	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	19,8 ± 0,7	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	37,5 ± 0,8	>10	20	50	<2	0	0	
L <sub>La2O3-1%</sub>	40,0 ± 0,9	>10	15	60	<2	0	0	
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	41,5 ± 1,4	>10	15	75	<2	0	0	

<sup>a</sup> Maximální hodnotící hodnota (představující nejlepší vlastnost).

#### 4.1.4.4 Chemická odolnost akrylátových latexů

Chemická odolnost nátěrových filmů byla hodnocena pomocí testu MEK, jež je uvedena v tabulce 17. Bylo zjištěno, že začlenění nanočástic poskytlo vynikající odolnost nátěrových filmů vůči MEK. Tento jev byl pravděpodobně způsoben zvýšenou hustotou sítě v důsledku tvorby iontových vazeb mezi kovovými kationty a karboxylovými skupinami polymerních řetězců, jak bylo diskutováno výše. Ačkoli latexové filmy obsahující nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  vykazovaly vysokou hustotu zesíťení, bylo zjištěno, že jejich odolnost vůči MEK je nižší než u povlakových filmů obsahujících nanočástice ZnO (mající mírně nižší hustotu zesíťení ve srovnání s latexovými povlaky s  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Tento jev lze vysvětlit trojmocnou povahou lanthanu ve srovnání s dvojmocnou povahou iontů hořčíku a zinku, přičemž první z nich jsou schopny vázat více karboxylových skupin. Tímto způsobem je síť na bázi  $\text{La}_2\text{O}_3$  zprostředkována menším počtem iontových křížových spojů, o kterých se předpokládá, že jsou přednostně narušeny během testu MEK.

**Tabulka 17** Výsledky chemické odolnosti akrylátových nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ )

Vzorek	Chemická odolnost [počet tahů]						
	MEK	Toluen	Chloroform	Ethanol	Ethyl-acetát	THF	k. octová
L <sub>0</sub>	35 ± 7	180 ± 18	24 ± 8	250 ± 10	35 ± 5	19 ± 3	90 ± 7
L <sub>MgO-0,5%</sub>	223 ± 16	> 300	121 ± 10	> 300	235 ± 9	72 ± 6	211 ± 9
L <sub>MgO-1%</sub>	> 300 <sup>a</sup>	> 300	> 300	> 300	> 300	190 ± 16	258 ± 13
L <sub>MgO-1,5%</sub>	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	196 ± 14	> 300	79 ± 5	> 300	232 ± 6	69 ± 11	105 ± 7
L <sub>ZnO-1%</sub>	> 300	> 300	237 ± 12	> 300	> 300	145 ± 10	205 ± 7
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	265 ± 18	> 300
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	58 ± 5	228 ± 8	36 ± 5	> 300	29 ± 4	27 ± 5	128 ± 16
L <sub>La2O3-1%</sub>	178 ± 19	276 ± 12	48 ± 7	> 300	170 ± 9	42 ± 3	185 ± 19
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	213 ± 20	> 300	118 ± 7	> 300	> 300	133 ± 6	238 ± 25

<sup>a</sup> Maximální hodnotící hodnota (představující nejlepší odolnost).

Kromě využití MEK jako zástupce ketonů, bylo dále testování modifikováno za použití dalších typů chemikálií, jmenovitě: *n*-hexan jako zástupce alifatických uhlovodíků, toluen jako zástupce aromatických uhlovodíků, chloroform jako zástupce halogenovaných uhlovodíků, ethanol jako zástupce alkoholů, ethyl-acetát jako zástupce esterů, diethylether jako zástupce etherů, tetrahydrofuran jako zástupce cyklických etherů, kyselina sírová jako zástupce anorganických kyselin, kyselina octová jako zástupce organických kyselin, amoniak jako zástupce azanů a hydroxid sodný jako zástupce hydroxidů. Stejně jako v případě MEK,

bylo zjištěno, že začlenění nanočástic poskytlo vynikající odolnost nátěrových filmů i vůči výše popsaným chemikáliím, pravděpodobně z důvodů popsaných pro MEK. Dále bylo zjištěno, že všechny povlaky byly inertní vůči působení *n*-hexanu, diethyletheru, kyselině sírové, hydroxidu sodnému a amoniaku (z důvodu maximální odolnosti nebyly začleněny do tabulky 17).

#### 4.1.4.5 Odolnost vůči vzniku bleskové koroze ocelového substrátu po nanesení akrylátových latexů

Nevýhodou vodou-ředitelných laků a barev je vznik tzv. bleskové koroze po jejich aplikaci na kovový podklad, zejména ocel. Blesková koroze byla hodnocena podle jódové stupnice, tedy zbarvení ocelového substrátu promýváním ionty  $\text{Fe}^{2+}$ , a podle normy ASTM D 610-85, která byla použita pro sledování tzv. korozních center. Blesková koroze byla sledována po nanesení latexového povlaku na ocelový podklad a dále po podrobení povlaku zrychlené laboratorní zkoušce. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 18.

**Tabulka 18** Odolnost vůči vzniku bleskové koroze ocelového substrátu po nanesení akrylátového latexu ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ )

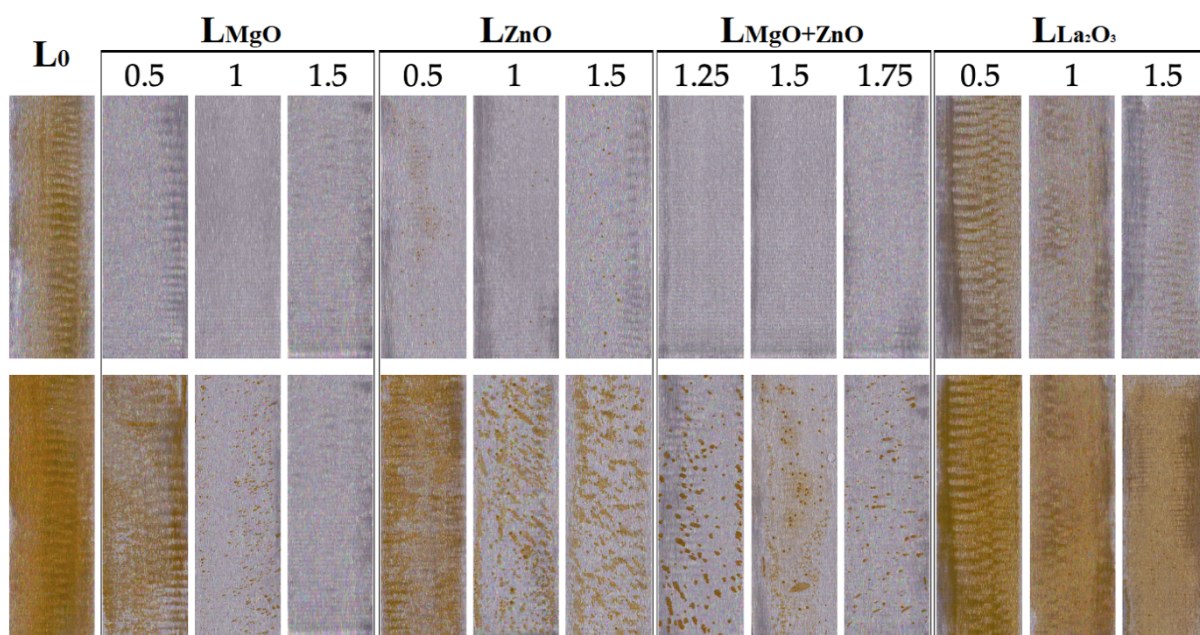
Vzorek	2 h po nanesení při RT		Po zrychleném laboratorním testu	
	ASTM D 610-85 [%]	Jodová stupnice [st.]	ASTM D 610-85 [%]	Jodová stupnice [st.]
L <sub>0</sub>	3	12	>50 <sup>b</sup>	14
LMgO-0,5%	0,01 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	>50	10
LMgO-1%	0,01	1	10	1
LMgO-1,5%	0,01	1	3	1
LZnO-0,5%	3	2	>50	11
LZnO-1%	1	1	16	1
LZnO-1,5%	3	1	16	1
LMgO+ZnO-1,25%	0,01	1	16	1
LMgO+ZnO-1,5%	0,01	1	10	1
LMgO+ZnO-1,75%	0,01	1	10	1
LLa2O3-0,5%	3	4	>50	10
LLa2O3-1%	1	3	30	9
LLa2O3-1,5%	0,3	2	30	8

<sup>a</sup> Maximální hodnotící hodnota (představující nejlepší odolnost).

<sup>b</sup> Minimální vyhodnocovací hodnota (představující nejhorší vlastnost).

Před zrychleným testem bylo zjištěno, že všechny typy nanočástic poskytovaly zvýšenou odolnost vůči bleskové korozi se zvyšující se koncentrací zabudovaných nanočástic. Vynikající výsledky byly dosaženy v systémech obsahujících nanočástice MgO, kde nebyla sledována žádná korozní centra ani barvení ocelového substrátu při všech koncentracích zabudovaných nanočástic MgO, a to i v případě kombinace nanočástic MgO a ZnO.

Naproti tomu výsledky zrychleného laboratorního testu ukázaly, že latexy obsahující nanočástice na bázi ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nevykazovaly žádný významný vliv na inhibici bleskové koroze, zatímco latexy obsahující nanočástice na bázi MgO zajistily snížení počtu mikroskopických korozních center se zvyšujícím se obsahem nanočástic MgO, jak je patrné z obrázku 35. Jsme toho názoru, že na vznik bleskové koroze měla vliv především hodnota pH povlaku po odpaření amoniaku (viz údaje o pH v tabulce 11). Fenomén inhibice bleskové koroze v důsledku alkalického pH byl diskutován a popsán v literatuře [213] a lze jej předpovědět pomocí Pourbaixových diagramů.



**Obrázek 35** Blesková koroze ocelového podkladu před (nahore) a po (dole) zrychleném laboratorním testem bleskové koroze

#### 4.1.5 Hodnocení antibakteriální účinnosti akrylátových latexů

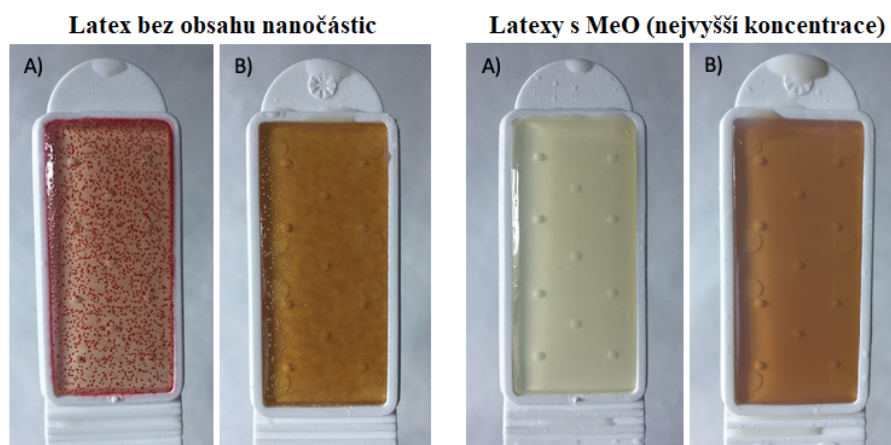
Výsledky InCan testování vodných disperzí poskytly důkaz o antimikrobiální účinnosti dispergovaných nanočástic MeO. Zatímco referenční latex (bez nanočástic) vykazoval přítomnost bakterií o nárůstu  $1 \times 10^6$  cfu/ml a vysoké pokrytí kvasinkami, latexy s nanočásticemi vykazovaly potlačení růstu mikroorganismů. Na základě výsledků se jako nejvhodnější antibakteriální přísada InCan jeví nanočástice ZnO, které vykazovaly mikrobicidní aktivitu již při nejnižší použité koncentraci. Naproti tomu nanočástice MgO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazovaly mikrobicidní aktivitu pouze při nejvyšší koncentraci a při nižších koncentracích nanočástic došlo pouze k částečnému potlačení růstu mikroorganismů, který se zvyšoval se zvyšující se koncentrací nanočástic, jak je uvedeno v tabulce 19.

**Tabulka 19** InCan stabilita vodných disperzí vůči kontaminaci mikroorganismy

Vzorek	Teoretický obsah nanočástic [hm. %]		InCan kontaminace mikroorganismy <sup>a</sup>	
	Nátěrový film	Kapalné pojivo	Bakterie [cfu/ml]	Kvasinky [st.]
L <sub>0</sub>	0	0	1 × 10 <sup>6</sup>	Silná
LMgO-0,5%	0,5	0,2	1 × 10 <sup>5</sup>	Silná
LMgO-1%	1	0,4	1 × 10 <sup>4</sup>	Střední
LMgO-1,5%	1,5	0,6	<1000	Bez kontaminace
LZnO-0,5%	0,5	0,2	<1000	Bez kontaminace
LZnO-1%	1	0,4	<1000	Bez kontaminace
LZnO-1,5%	1,5	0,6	<1000	Bez kontaminace
LMgO+ZnO-1,25%	1,25	0,5	<1000	Bez kontaminace
LMgO+ZnO-1,5%	1,5	0,6	<1000	Bez kontaminace
LMgO+ZnO-1,75%	1,75	0,7	<1000	Bez kontaminace
LLa2O3-0,5%	0,5	0,2	1 × 10 <sup>4</sup>	Střední
LLa2O3-1%	1	0,4	1000	Lehká
LLa2O3-1,5%	1,5	0,6	<1000	Bez kontaminace

<sup>a</sup> Stanoveno po přidání amoniaku a ADH do latexu.

Závažnou nevýhodou nanočástic ZnO je však jejich toxicita pro vodní prostředí [214,215] a savčí buňky [216–219]. Je proto vhodné snižovat koncentraci nanočástic ZnO na co nejnižší míru a hledat nové alternativy antimikrobiální ochrany. Z tohoto důvodu byla také připravena řada latexů kombinující nanočástice ZnO a MgO, kde antimikrobiální ochrana kapalného latexu nastala v teoretické koncentraci 0,25 hm. % ZnO a 1 hm. % MgO nanočástic. Antimikrobiální aktivitu nanočástic MeO lze přičíst peroxidaci lipidů, tvorbě reaktivních forem kyslíku nebo přítomnosti kationtů kovů ničících enzymy mikroorganismů. Zde je však třeba poznamenat, že přesný mechanismus antimikrobiální ochrany nanočástic oxidů kovů není dosud zcela objasněn. U alkalických latexů (tzn. bez dodatečné alkalizace) může hrát roli i jejich alkalita, která vytváří nepříznivé prostředí pro mikroorganismy a také zvyšuje aktivitu reaktivních forem kyslíku [219]. Na obrázku 36 je zobrazena InCan antimikrobiální stabilita latexů s nejvyšší koncentrací nanočástic ve srovnání s latexem bez obsahu nanočástic.

**Obrázek 36** InCan stabilita vodných disperzí: (A) Bakterie, (B) Plísně a/nebo Kvasinky

Příprava povlaků s antimikrobiálními vlastnostmi je zvláště významný úkol v dnešní době, kdy nozokomiální infekce jsou častěji způsobeny mikroby rezistentními na antibiotika. Navíc řada průmyslových výrobků nebo budov čelí tvorbě biofilmů, a proto materiál pro studium zahrnoval zástupce grampozitivních i gramnegativních druhů bakterií. V našem případě byly k testování antibakteriální aktivity vložených anorganických nanočástic v latexových nátěrových filmech použity grampozitivní bakterie (*S. aureus*, *E. faecalis*) i gramnegativní bakterie (*E. coli*, *K. pneumoniae*). Použité bakteriální kmeny *S. aureus* a *E. coli* jsou dány normou a jedná se o nejběžněji testované bakterie pro stanovení antimikrobiální účinnosti různých materiálů. Naproti tomu bakteriální kmen *K. pneumoniae* byl použit kvůli zvýšené rezistenci tohoto nemocničního patogenu vůči širokému spektru antibiotik [127,128] a bakteriální kmen *E. faecalis* byl zvolen pro svou vysokou odolnost vůči oxidativnímu stresu (autooxidací produkuje značný extracelulární superoxid a deriváty reaktivních forem kyslíku) [129,130]. Testování antibakteriální aktivity bylo provedeno na standardizovaných bakteriálních suspenzích o koncentraci *S. aureus* ( $5,6 \times 10^6$  cfu/ml), *E. coli* ( $6,5 \times 10^6$  cfu/ml), *E. faecalis* ( $4,9 \times 10^6$  cfu/ml) a *K. pneumoniae* ( $4,1 \times 10^6$  cfu/ml).

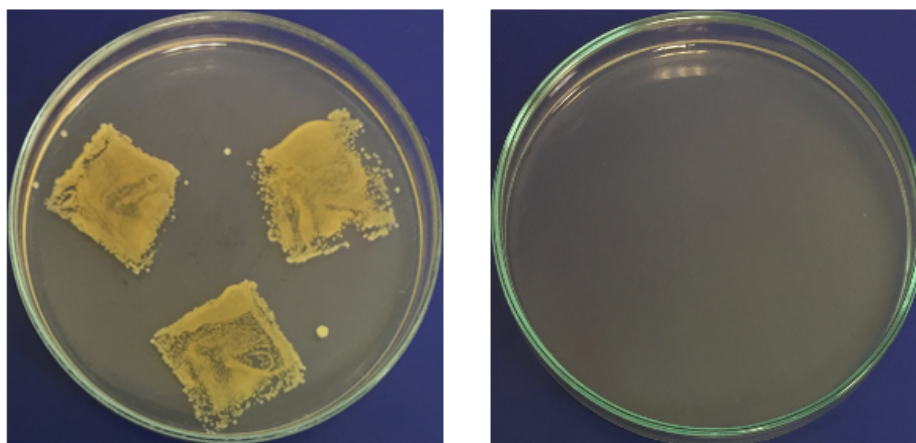
Mikrobiální testování všech připravených nátěrových filmů podle modifikované ISO 22196 ukázalo, že antibakteriální účinnost se zvyšovala se zvyšující se koncentrací zabudovaných anorganických nanočástic, jak je patrné z tabulky 20.

**Tabulka 20** Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů získané pomocí modifikované ISO 22196

Vzorek	Růst bakteriálních kolonií <sup>a</sup> [st.]							
	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>E. faecalis</i>		<i>K. pneumoniae</i>	
L <sub>0</sub>	5, 5, 5	<b>5</b>	5, 5, 5	<b>5</b>	5, 5, 5	<b>5</b>	5, 5, 5	<b>5</b>
L <sub>MgO-0,5%</sub>	5, 3, 3	<b>4</b>	4, 5, 5	<b>5</b>	3, 4, 4	<b>4</b>	1, 4, 1	<b>2</b>
L <sub>MgO-1%</sub>	1, 1, 3	<b>2</b>	5, 5, 5	<b>5</b>	2, 3, 3	<b>3</b>	0, 0, 0	<b>0</b>
L <sub>MgO-1,5%</sub>	0, 0, 0	<b>0</b>	0, 0, 0	<b>0</b>	0, 0, 0	<b>0</b>	0, 0, 0	<b>0</b>
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	0, 2, 2	<b>1</b>	0, 0, 0	<b>0</b>	3, 3, 3	<b>3</b>	0, 0, 0	<b>0</b>
L <sub>ZnO-1%</sub>	0, 0, 1	<b>0</b>	0, 0, 0	<b>0</b>	3, 3, 3	<b>3</b>	0, 0, 0	<b>0</b>
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	0, 0, 0	<b>0</b>	0, 0, 0	<b>0</b>	3, 3, 3	<b>3</b>	0, 0, 0	<b>0</b>
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	4, 5, 4	<b>4</b>	5, 5, 5	<b>5</b>	4, 4, 4	<b>4</b>	5, 5, 4	<b>5</b>
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	4, 3, 3	<b>3</b>	5, 5, 5	<b>5</b>	2, 3, 2	<b>2</b>	3, 3, 2	<b>3</b>
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	0, 0, 0	<b>0</b>	1, 0, 0	<b>0</b>	1, 2, 1	<b>1</b>	0, 0, 0	<b>0</b>
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	4, 5, 4	<b>4</b>	3, 4, 4	<b>4</b>	4, 4, 4	<b>4</b>	5, 5, 5	<b>5</b>
L <sub>La2O3-1%</sub>	1, 4, 4	<b>3</b>	0, 2, 2	<b>1</b>	4, 3, 3	<b>3</b>	5, 5, 3	<b>4</b>
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	0, 0, 0	<b>0</b>	0, 0, 0	<b>0</b>	1, 2, 2	<b>2</b>	0, 0, 0	<b>0</b>

<sup>a</sup> Stupnice pro hodnocení růstu bakteriálních kolonií: 0 – bez nárůstu; 1 – odečitatelné množství 1. otisku (jednotlivé kolonie); 2 – odečitatelné množství 1. otisku (spojené kolonie); 3 – 2. otisk rozpoznatelné kolonie, 3. otisk lze odečíst; 4 – 3. otisk rozpoznatelné kolonie; 5 – přerostlé, souvislý porost.

Dále testování odhalilo, že u každého typu nanočástic MeO při nejvyšší koncentraci v povlakovém filmu (teoreticky 1,5 hm. %, prakticky asi 1,3 hm. %) bylo dosaženo antimikrobiální aktivity povlaků (viz obrázek 37, veškerá fotografická dokumentace je uvedena v Příloze J), kromě bakterie *E. faecalis*, proti kterému vykazoval antimikrobiální aktivitu pouze povlak obsahující nejvyšší koncentraci nanočástic MgO. Nespornou odolnost *E. faecalis* vůči nanočásticím ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lze vysvětlit její vyšší odolností vůči oxidativnímu stresu, jak bylo uvedeno výše. Naproti tomu antimikrobiální účinnost latexových filmů s nanočásticemi MgO lze vysvětlit vysokou alkalitou nátěrového filmu (viz údaje o pH v tabulce 11), která vytváří nepříznivé prostředí pro mikroorganismy, a navíc zvyšuje aktivitu reaktivních druhů kyslíku [219]. Zde je třeba opět zdůraznit, že přesný antimikrobiální mechanismus nanočástic není dosud jednoznačně objasněn, ale předpokládá se peroxidace lipidů, tvorba reaktivních forem kyslíku, přítomnost kationtů kovů ničících enzymy mikroorganismů nebo internalizace nanočástic [220–222]. Svou roli může hrát i alkalita latexů.



**Obrázek 37** Antimikrobiální účinnost nátěrových filmů latexu bez obsahu nanočástic (vlevo) a latexů s MeO o nejvyšší koncentraci (vpravo) dle modifikované ISO 22196 vůči *S. aureus*

#### 4.1.4 Závěry plynoucí ze studie syntetizovaných akrylátových latexů

Tato část disertační práce byla věnována vývoji antimikrobiálních akrylátových latexů, u kterých se očekávala antimikrobiální aktivita jak v kapalném stavu, tak následně u povlakového filmu na různých substrátech bez použití komerčních (často toxických) antimikrobiálních přísad. Jako funkční antimikrobiální přísady byly použity různé typy povrchově neupravených nanočástic MeO, konkrétně MgO, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kombinace MgO a ZnO. K překonání typických nedostatků akrylátových latexů bylo do latexů zavedeno keto-hydrazidové mezifázové post-síťování. Anorganické nanočástice byly do latexu vloženy



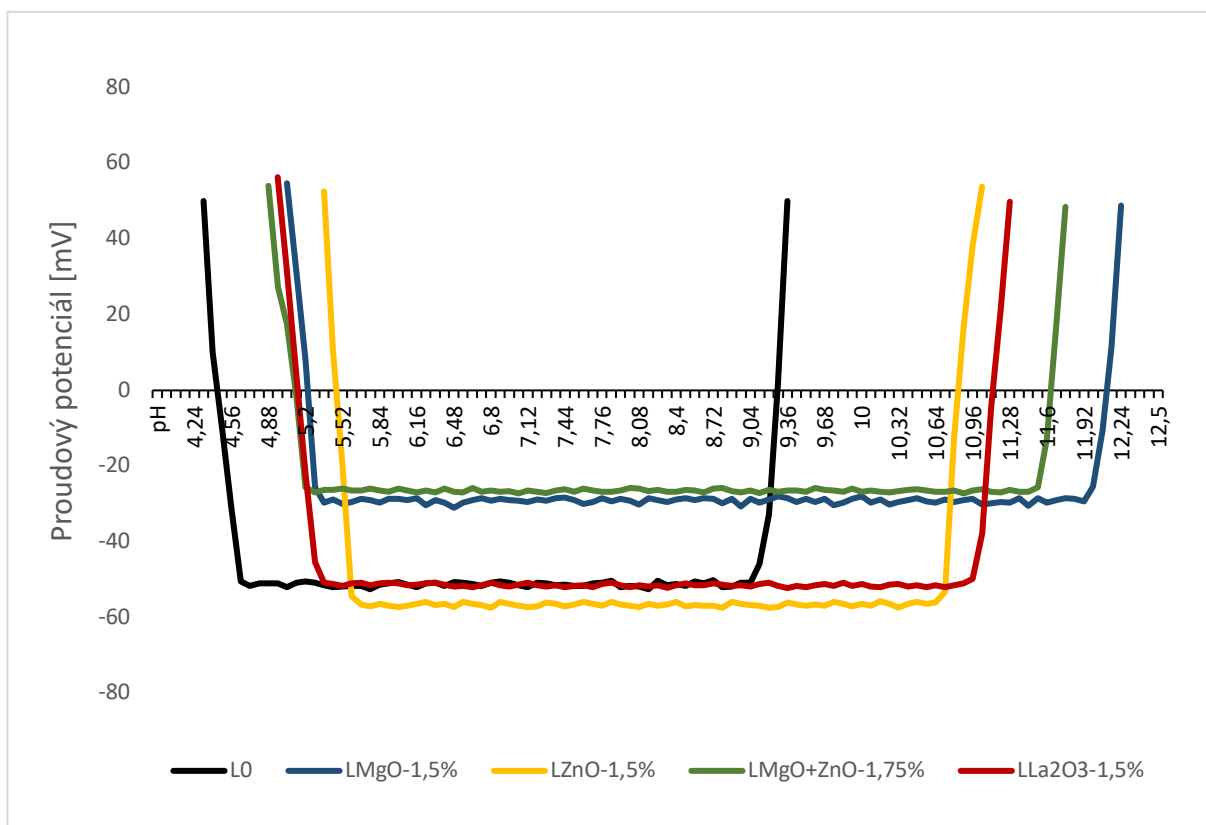
při druhé fázi semi-kontinuální emulzní radikálové polymerace a takto připravené latexy vykazovaly dlouhodobou stabilitu. Bylo zjištěno, že všechny použité nanočástice MeO poskytovaly antimikrobiální vlastnosti a při nejvyšší použité koncentraci (teoreticky 1,5 hm. %, reálně okolo 1,3 hm. % v suchém nátěrovém filmu a asi 0,5 hm. % v kapalném latexu) zajistily antimikrobiální stabilitu InCan kapalných latexů a baktericidní aktivita povlaků proti 3 ze 4 testovaných bakterií (*S. aureus*, *E. coli* a *K. pneumoniae*). Pouze povlaky s nejvyšší koncentrací vložených nanočástic MgO (reálně 1,31 hm. %) vykazovaly baktericidní aktivitu proti *E. faecalis*, pravděpodobně kvůli vysoké alkalitě povlaků způsobené hydratací MgO. Kromě antimikrobiální aktivity se ukázalo, že začlenění nanočástic MeO do akrylátového latexu poskytuje další výhody. Bylo zjištěno, že všechny typy anorganických nanočástic působí jako účinná iontová síťovadla poskytující vynikající odolnost vůči MEK a bělení vodou, aniž by došlo k ohrožení lesku a průhlednosti povlaků. Dále bylo zjištěno, že inkorporace nanočástic MgO do latexu způsobila významný pokles MFFT v důsledku hydroplastizace karboxy-funkcionalizovaného emulzního kopolymeru, který byl výrazněji se zvyšující se koncentrací nanočástic MgO (přeměněno převážně na  $Mg(OH)_2$ ). Vložení nanočástic MgO do latexu také zvýšilo odolnost vůči bleskové korozi ocelových substrátů, včetně počtu mikroskopických korozních center, kde při nejvyšší koncentraci nanočástic nebyla patrná tvorba korozního centra, pravděpodobně v důsledku alkality latexu. Lze konstatovat, že byla vyvinuta ekologicky nezávadná latexová pojiva využívající nanočástice MeO jako antimikrobiální přísady a samo-síťovací činidla a tyto materiály poskytují odolné hygienické povlaky vhodné pro ochranu různých materiálů.

## 4.2 Podrobná studie nejúspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů

Na základě získaných výsledků v podkapitole 4.1, byl z každé připravené série latexů vybrán nejúspěšnější zástupce pro podrobnější testování. Z každé série byl vybrán latex s nejvyšším obsahem inkorporovaných nanočástic, jmenovitě  $L_{MgO-1,5\%}$ ,  $L_{ZnO-1,5\%}$ ,  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$ ,  $L_{La_2O_3-1,5\%}$  a srovnávací latex bez obsahu nanočástic  $L_0$ . Hodnocení vlastností akrylátových latexů bylo rozšířeno o pH stabilitu akrylátových latexů, charakterizaci a umístění vložených nanočástic do akrylátových latexů, charakterizaci struktury akrylátových povlaků, stanovení smáčivosti akrylátových povlaků a stanovení jejich mikrobiální účinnosti a cytotoxicity.

### 4.2.1 Hodnocení pH stability akrylátových latexů

Neboť se pro úpravu vlastností či formulaci pigmentovaných nátěrových hmot využívá rozličných aditiv s širokým rozmezí pH, bylo také provedeno hodnocení pH stability akrylátových latexů. Stanovení bylo provedeno pomocí proudového potenciálu udávající potenciální rozdíl při nulovém proudu, který je produkovaný konvenčním tokem náboje v důsledku tlakového gradientu. Měření bylo při alkalizaci provedeno přikapáváním 1M roztoku NaOH a při okyselování přikapáváním 1M roztoku HCl s rychlostí přikapu 1 kapka za 5 s a bylo sledováno pH, při kterém dojde k destabilizaci systému. Jak je z obrázku 38 (veškerá data jsou uvedena v Příloze D) patrné, vlivem nanočástic došlo k posunu stability latexů do alkalické oblasti. U všech latexů s nanočásticemi došlo ke snížení stability v kyselé oblasti, a to přibližně o jednu hodnotu pH a zároveň ke zvýšení stability v alkalické oblasti. Posun stability v alkalické oblasti byl závislý na typu přidaných anorganických nanočástic a nejvýznamnější zvýšení stability bylo sledováno u latexu s nanočásticemi na bázi MgO. Získané hodnoty zvýšení stability v alkalické oblasti jsou v dobrém souladu s hodnotami pH latexů před jejich alkalizací (viz tabulka 11), což pravděpodobně souvisí se získanými hodnotami. Lze zde předpokládat, že neutralizované karboxylové skupiny vlivem nanočástic nereagují s alkalizačním činidlem takovou měrou jako u latexu bez nanočástic. Další možností je, že amoniak použitý k alkalizaci latexů je použit u latexů s nanočásticemi v menším množství pro dosažení pH 8,4–8,5 (či vůbec v případě latexů s nanočásticemi na bázi MgO), a tím pádem dochází k nabobtnání latexových částic tzv. alkali-swelling efektem později.



**Obrázek 38** pH stabilita akrylátových latexů

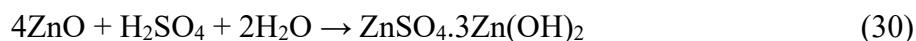
#### 4.2.2 Vložené nanočástice: charakterizace a umístění

Protože anorganické nanočástice MeO byly vloženy během syntézy latexu, mělo se za to, že mohou být během tohoto procesu chemicky transformovány. Pro stanovení chemické povahy transformovaných nanočástic byla provedena simulace vlivu polymeračních podmínek a reaktantů bez přítomnosti monomerů v reakčním systému s následnou izolací nanočástic z vodného prostředí dekantací a sušením na vzduchu. (Z tohoto důvodu bylo pravděpodobně odstraněno značné množství rozpuštěných sloučenin z původních MeO a zjištěná chemická povaha nanočástic tedy plně neodpovídá skutečným nanočásticím v latexovém nátěrovém filmu.) Následně původní a výsledný chemická struktura anorganických nanočástic byla porovnávána pomocí XRD, jak je uvedeno v tabulce 21.

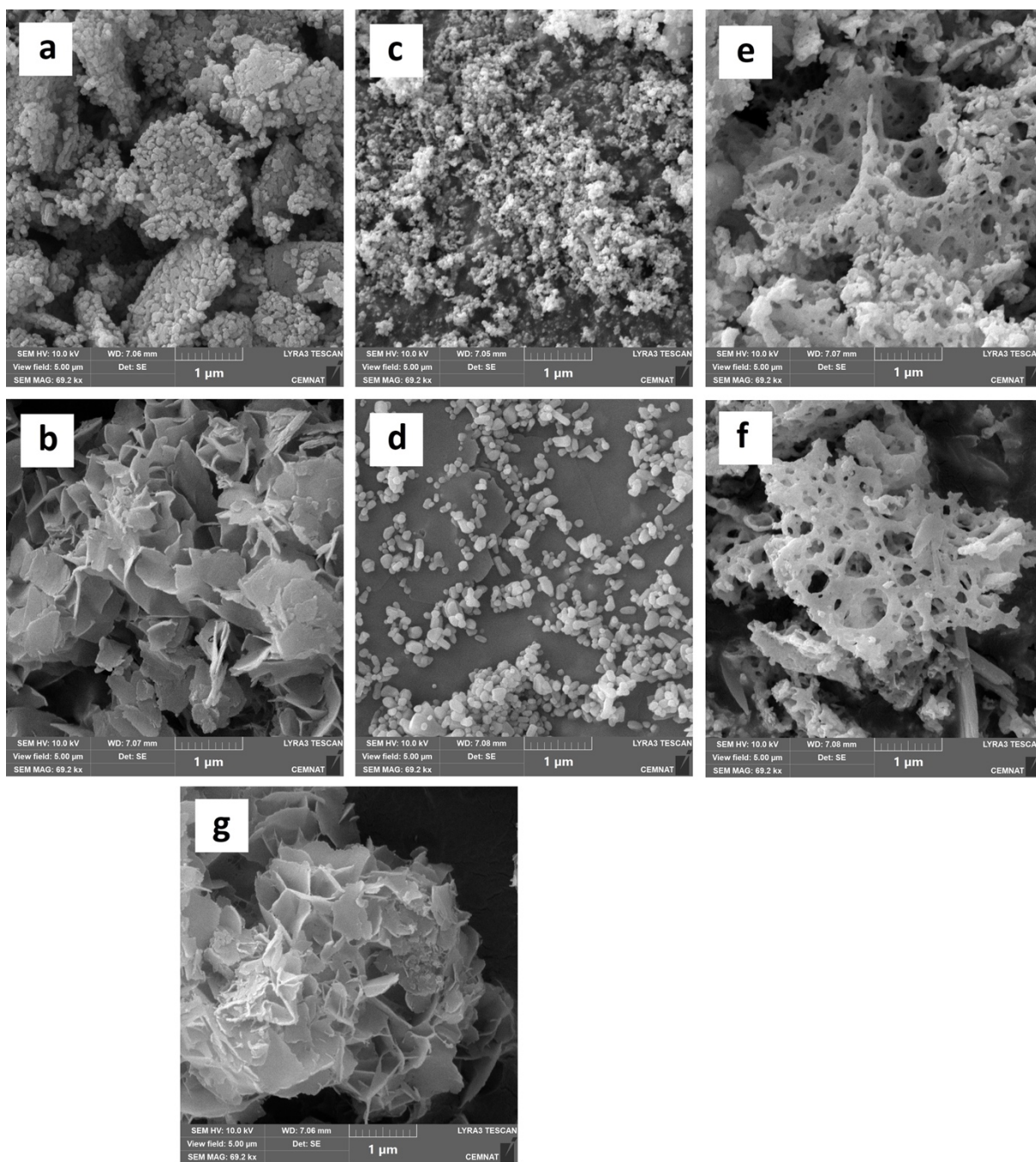
**Tabulka 21** Chemické složení nanočástic před a po vystavení podmínkám polymerace detekované pomocí XRD

Typ nanočástic	Původní chemické složení [hm. %]				Chemické složení po syntéze [hm. %]			
	Oxid	Hydroxid	Síran	Dioxid-uhličitan	Oxid	Hydroxid	Síran	Dioxid-uhličitan
MgO	82,6	17,3	~0	~0	~0	96,7	3,3	~0
ZnO	96,4	3,6	~0	~0	34,0	45,3	20,7	~0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~0	~0	~0	100	~0	~0	~0	100

Výsledky ukázaly, že nanočástice MgO, které byly v původním stavu periklas (MgO) s malou příměsí brucitu (Mg(OH)<sub>2</sub>), se po syntéze přeměnily téměř výhradně na brucit. Přeměnu MgO na Mg(OH)<sub>2</sub> ukazuje rovnice (29). Původní chemickou strukturou nanočástic ZnO byl zinec (amorfní ZnO), který se po syntéze z velké části přeměnil na hydroxid síran zinečnatý (ZnSO<sub>4</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub>). Přeměnu ZnO na ZnSO<sub>4</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub> znázorňuje rovnice (30). V systémech kombinující nanočástice MgO a ZnO probíhá konverze anorganických nanočástic stejně jako v případě vkládání samostatných nanočástic MgO nebo ZnO. Původní chemická struktura nanočástic La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl dioxid-uhličitan lanthanitý (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), což je v souladu s literaturou [223,224], neboť je známo, že oxid lanthanitý je velmi citlivý na vodu a oxid uhličitý, takže jeho vystavení těmto podmínkám (tj. včetně okolního vzduchu) vede k hydroxylaci a/nebo karbonizaci [223,225]. Přeměnu La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ukazuje rovnice (31). Výsledky ukázaly, že v případě nanočástic na bázi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedošlo k žádné transformaci v důsledku syntézy. Nanočástice byly ve formě La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> před i po syntéze.



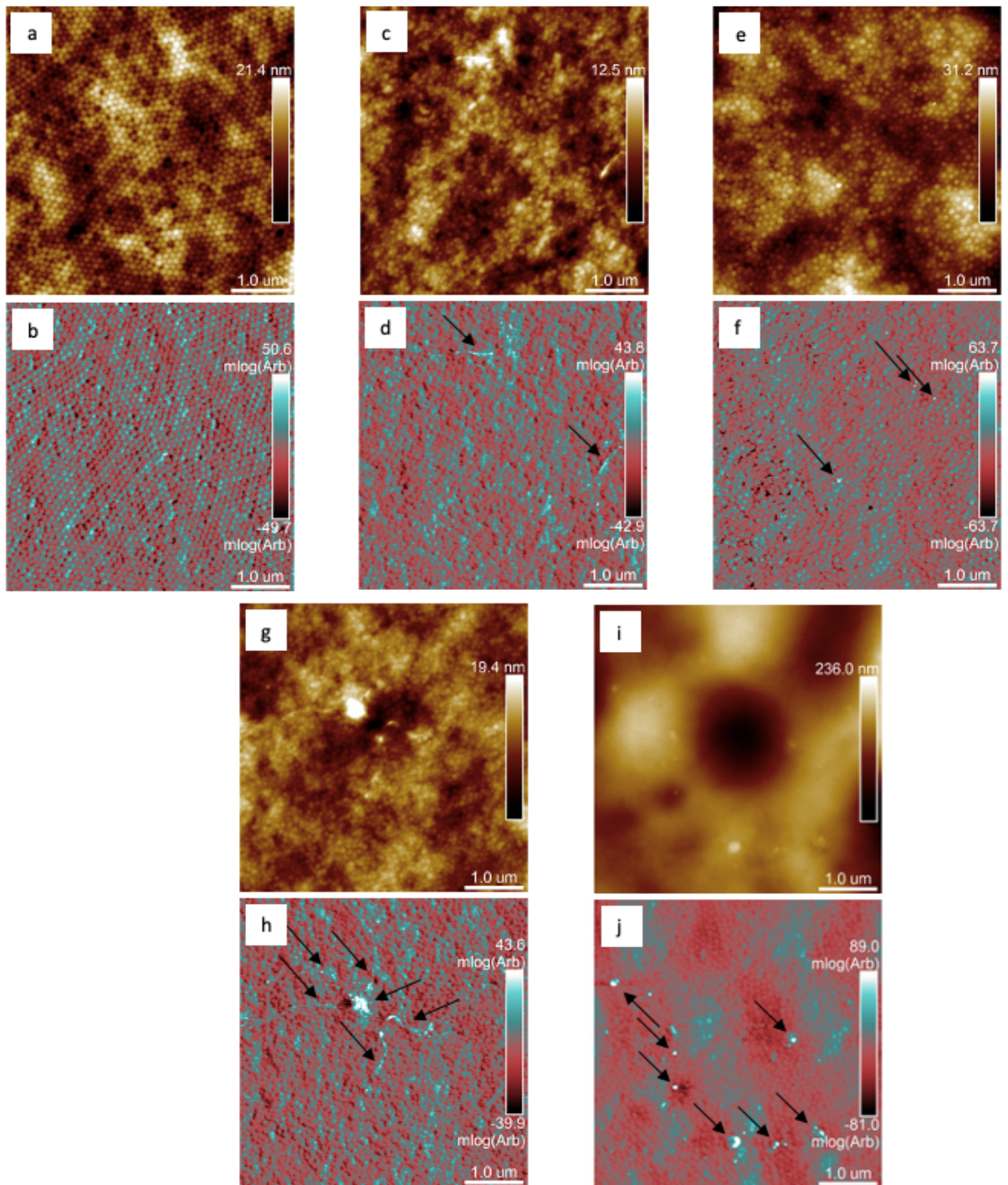
Vliv podmínek polymerace na morfologii nanočástic byl také sledován pomocí SEM, přičemž měření bylo prováděno před syntézou latexu (jak dodává výrobce) a po vystavení nanočástic simulaci vlivu podmínek polymerace. Jak je vidět na obrázku 39, všechny typy nanočástic byly ve formě aglomerátů, přičemž velikost primárních částic se lišila podle typu nanočástic. Nanočástice ZnO a MgO byly převážně sférické primární částice o velikosti 30–60 a 100–200 nm pro ZnO a MgO. Naproti tomu nanočástice La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> měly charakter porézní sítě („děrovaný sýr“) bez zřetelných primárních částic o délce až několik μm a hloubce v jednotkách nm. Po vystavení podmínkám polymerace byl v případě nanočástic ZnO pozorován mírný nárůst velikosti primárních částic, pravděpodobně v důsledku hydratace povrchu nanočástice vrstvou ZnSO<sub>4</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub>. U MgO byla pozorována změna tvaru částic ze sférického na lamelární, což je typická morfologie nanostrukturovaného Mg(OH)<sub>2</sub>. U nanočástic kombinující MgO a ZnO byly sledovány aglomerované kulovité částice, pravděpodobně se ZnO uprostřed s lamelárním charakterem ocasů (lamely Mg(OH)<sub>2</sub>), tzv. sněhové vločky. U nanočástic na bázi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebyla pozorována žádná významná změna v morfologii částic.



**Obrázek 39** SEM fotografie nanočástic před a po syntéze latexu: nanočástice na bázi MgO (a-před, b-po); nanočástice na bázi ZnO (c-před, d-po), nanočástice na bázi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e-před, f-po) a pro kombinaci nanočástic na bázi MgO a ZnO (a-před(MgO), c-před(ZnO), g-po(MgO+ZnO))

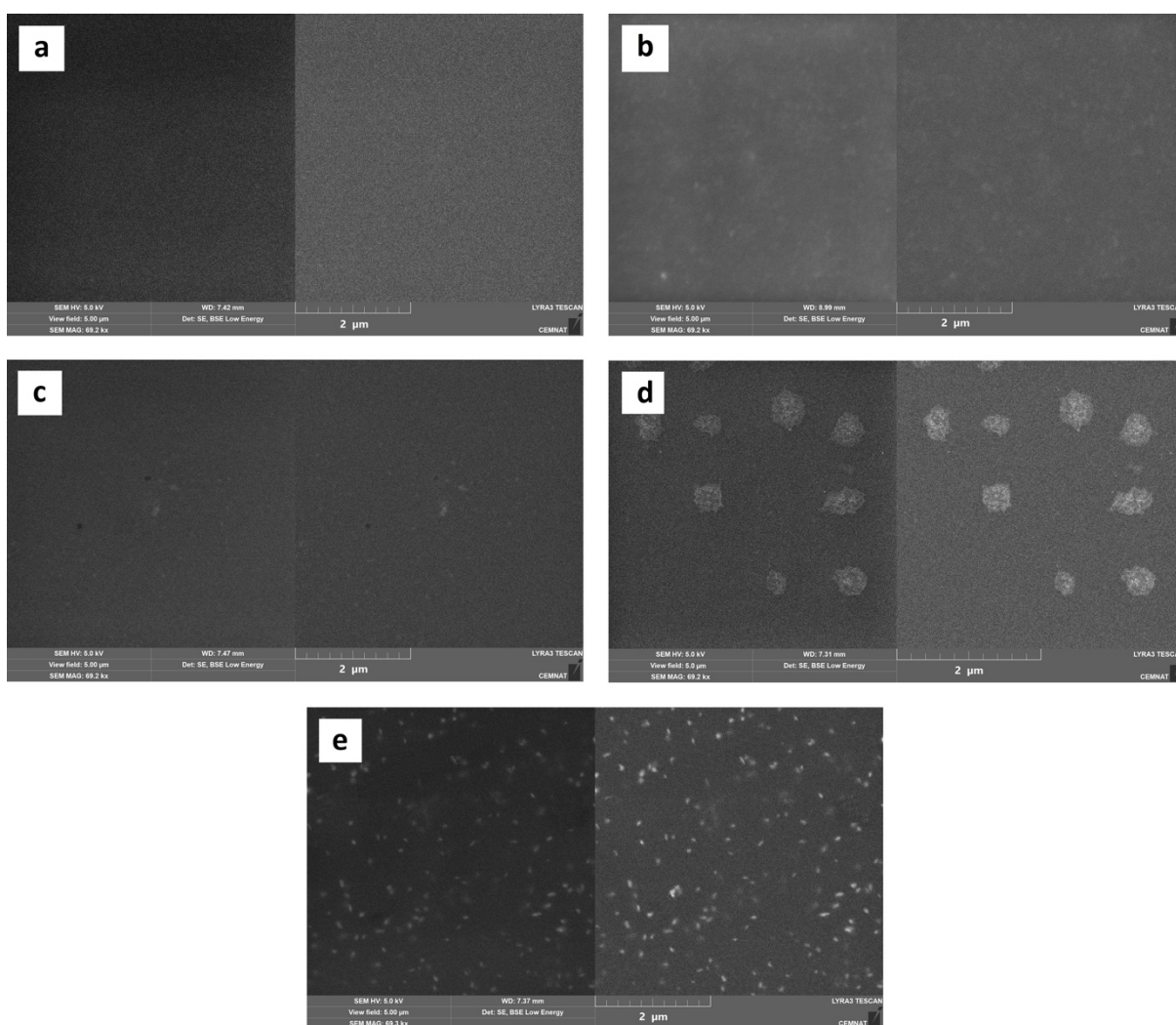
Přítomnost a umístění nanočástic MeO na povrchu vysušené polymerní matrice byla zkoumána pomocí AFM. Topografie a mechanické chování je znázorněno na obrázku 40. Výsledky AFM ukazují, že povrch latexu bez obsahu nanočástic vykazoval hexagonální strukturu a homogenní mechanickou mapu koalescovaných polymerních částic ve vysušeném nátěrovém filmu (viz obrázek 40 a, b). Přidání jakýchkoliv použitých nanočástic MeO vedlo

k částečné ztrátě hexagonální struktury a ztrátě homogenity mechanického chování, jelikož použité nanočástice jsou anorganické s výrazně tužším charakterem ve srovnání s částicemi polymeru [226]. Nanočástice MeO byly detekovány jako topograficky zvýšené (jasnější tečky v levém sloupci) a tužší (bílé tečky v pravém sloupci). Mechanická odezva je kontrastnější ve srovnání s topografií v důsledku částečného ponoření nanočástic MeO do polymerního filmu způsobeného povrchovým napětím během procesu sušení. Všechny typy částic MeO byly dobře separovány, splňující požadavek na nano-velikost (<100 nm) ve všech třech snímaných oblastech. Nanočástice na bázi MgO měly lamelární tvar o tloušťce <50 nm a délce >500 nm (viz šipky na obrázku 40 d). Nanočástice na bázi ZnO byly detekovány jako kulovité částice s laterální velikostí 80 nm, homogenně rozmístěné po povrchu (viz šipky na obrázku 40 f). Vzorek filmu se směsí nanočástic na bázi MgO a ZnO vykazoval odlišné chování částečně aglomerovaných kulovitých částic (pravděpodobně ZnO) uprostřed s lamelárním charakterem ocasů (lamely  $Mg(OH)_2$ ), tzv. sněhové vločky, (viz obrázek 40 h), jak již bylo probráno výše. Povrch vzorku s nanočásticemi na bázi  $La_2O_3$  byl ve srovnání s jinými vzorky drsný, a proto částice nejsou jasně viditelné (viz obrázek 40 i), ale pomocí mechanického chování v log modulu se ukázalo, že nanočástice  $La_2O_3$  byly dobře dispergované částice s průměrnou velikostí okolo 100 nm (viz šipky na obrázku 40 j).



**Obrázek 40** AFM skeny topografie (hnědé obrázky – horní polovina sloupce) a mechanického chování (v logu modulu, modro-červené obrázky – spodní polovina sloupce): pro slepý vzorek  $L_0$  (a,b), vzorek  $L_{MgO-1,5\%}$  obsahující nanočástice na bázi MgO (c,d), vzorek  $L_{ZnO-1,5\%}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO (e,f), vzorek  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$  obsahující nanočástice na bázi MgO a ZnO (g,h) a vzorek  $L_{La_2O_3-1,5\%}$  obsahující nanočástice na bázi  $La_2O_3$  (i,j).

Kromě toho byla pomocí SEM zkoumána morfologie a distribuce nanočástic MeO uvnitř vysušených latexových filmů. Mikrofotografie SEM byly pořízeny jak v režimu sekundárních elektronů (SE) (demonstrující topografický pohled), tak v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) (představujícím elementární povrchový kontrast). Jak je znázorněno na obrázku 41, vysušené polymerní materiály neobsahovaly žádné mikrovélké anorganické aglomeráty, kromě kombinace nanočástic MgO a ZnO, které tvořily tzv. sněhové vločky, jak je popsáno výše. V ostatních případech byly zapuštěné MeO ve formě primárních nanočástic, které byly pravidelně distribuovány uvnitř polymerní matrice, což je příznivá podmínka pro transparentnost finálních povlaků.

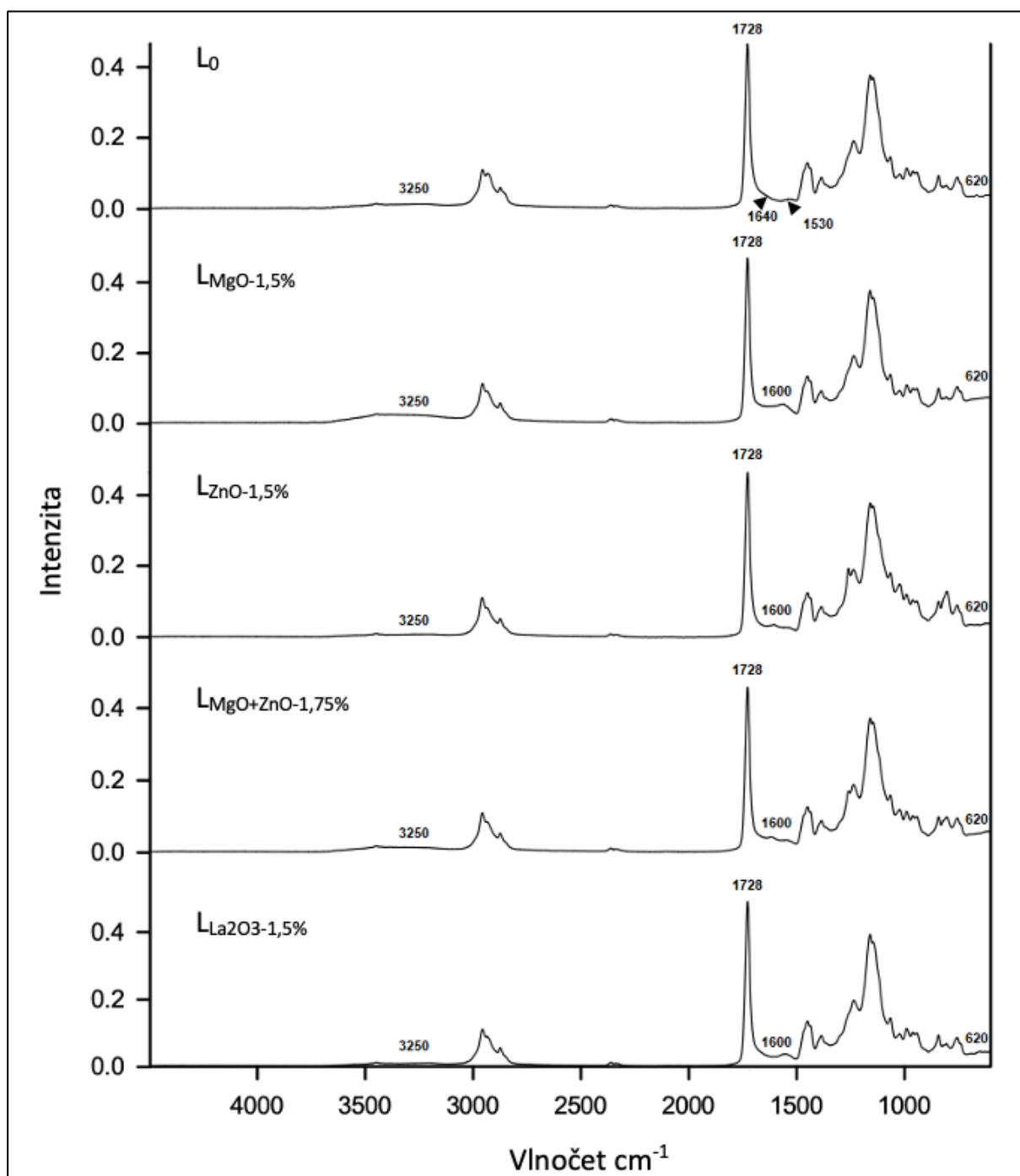


**Obrázek 41** SEM fotografie kryofraktur latexových povlaků pořízené v režimu sekundárních elektronů (vlevo) a zpětně odražených elektronů (vpravo): slepý vzorek (a), vzorek  $L_{MgO-1,5\%}$  obsahující nanočástice na bázi MgO-(b), vzorek  $L_{ZnO-1,5\%}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO (c), vzorek  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$  obsahující nanočástice na bázi MgO a ZnO (d) a vzorek  $L_{La_2O_3-1,5\%}$  obsahující nanočástice na bázi  $La_2O_3$  (e)



### 4.2.3 Charakterizace struktury akrylátových povlaků

Chemická struktura nátěrových filmů připravených z akrylátových latexů, lišících se obsahem vložených anorganických nanočástic, byla analyzována pomocí FT-IR spektroskopie. Reprezentativní absorpční spektra jsou uvedena na obrázku 42. Jak je ze spekter patrné, mezi odpovídajícími vzorky nejsou sledovány žádné významné rozdíly vlivem vložených anorganických nanočástic. Všechna spektra vykazují typický vzor akrylových polymerů s charakteristickým silným absorpčním pásem vazby C=O při  $1728\text{ cm}^{-1}$  přiřazeným skupině esteru karboxylové kyseliny. Charakteristický absorpční pás kolem  $1530\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$  objevující se ve spektrech lze přičíst deformační vibraci N–H vazeb a dokazuje, že DAAM byl kopolymerován s akrylovými monomery. Všechny polymery dále vykazovaly slabý absorpční pás kolem  $1640\text{ cm}^{-1}$  odpovídající se vši pravděpodobností vibracím N=C, což ukazuje, že v latexových polymerech probíhala mezičásticová samo-síťovací reakce ketohydrazidů [227]. Kromě toho se u všech vzorků latexu objevil široký absorpční pás vazby O–H kolem  $3250\text{ cm}^{-1}$ , významnější v případě přídavku MeO. Tento absorpční pás lze přiřadit protonované karboxylové skupině (z KMA) a vodíkem vázané vodě. Vyšší intenzita tohoto pásu v případě vzorků obsahujících anorganické nanočástice může být způsobena částečnou rozpustností MeO ve vodě, vedoucí ke tvorbě  $\text{Me}^{x+}$  a  $\text{OH}^-$  iontů, což způsobilo vyšší stupeň ionizace karboxylových skupin. Dále je z měření patrné, že nejintenzivnější pás je nalézán v případě latexů obsahující nanočástice na bázi MgO, což je v dobrém souladu s rozpustností těchto nanočástic. Ionizované karboxylové skupiny byly tedy zodpovědné za dodání vyššího množství molekulárně vázané (hydroplastifikující) vody do latexových kopolymerů [207,209]. Navíc se ve spektrech vzorků s anorganickými nanočásticemi objevil kolem  $1600\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$  slabý absorpční pás odpovídající karboxylátovému aniontu  $\nu_a(\text{COO})$ , což opět dokazuje přítomnost solí karboxylových kyselin a také naznačuje existenci iontového zesílení mezi karboxylovými skupinami a disociovanými  $\text{Me}^{x+}$  kationty. Všechny vzorky také vykazovaly slabý absorpční pás síranového aniontu  $\nu_a(\text{SO}_4^{2-})$  kolem  $620\text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá přítomnosti emulgátorů na bázi síranů a také persíranovému iniciátoru produkujícímu kyselinu sírovou jako výsledek reakce s vodou. Vyšší intenzita tohoto pásu se projevila v případě vzorků s nanočásticemi na bázi ZnO, což naznačuje, že původní nanočástice ZnO byly do určité míry převedeny na hydroxid síran zinečnatý ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) po vystavení podmínkám polymerace, jak bylo prokázáno již pomocí XRD analýzy.

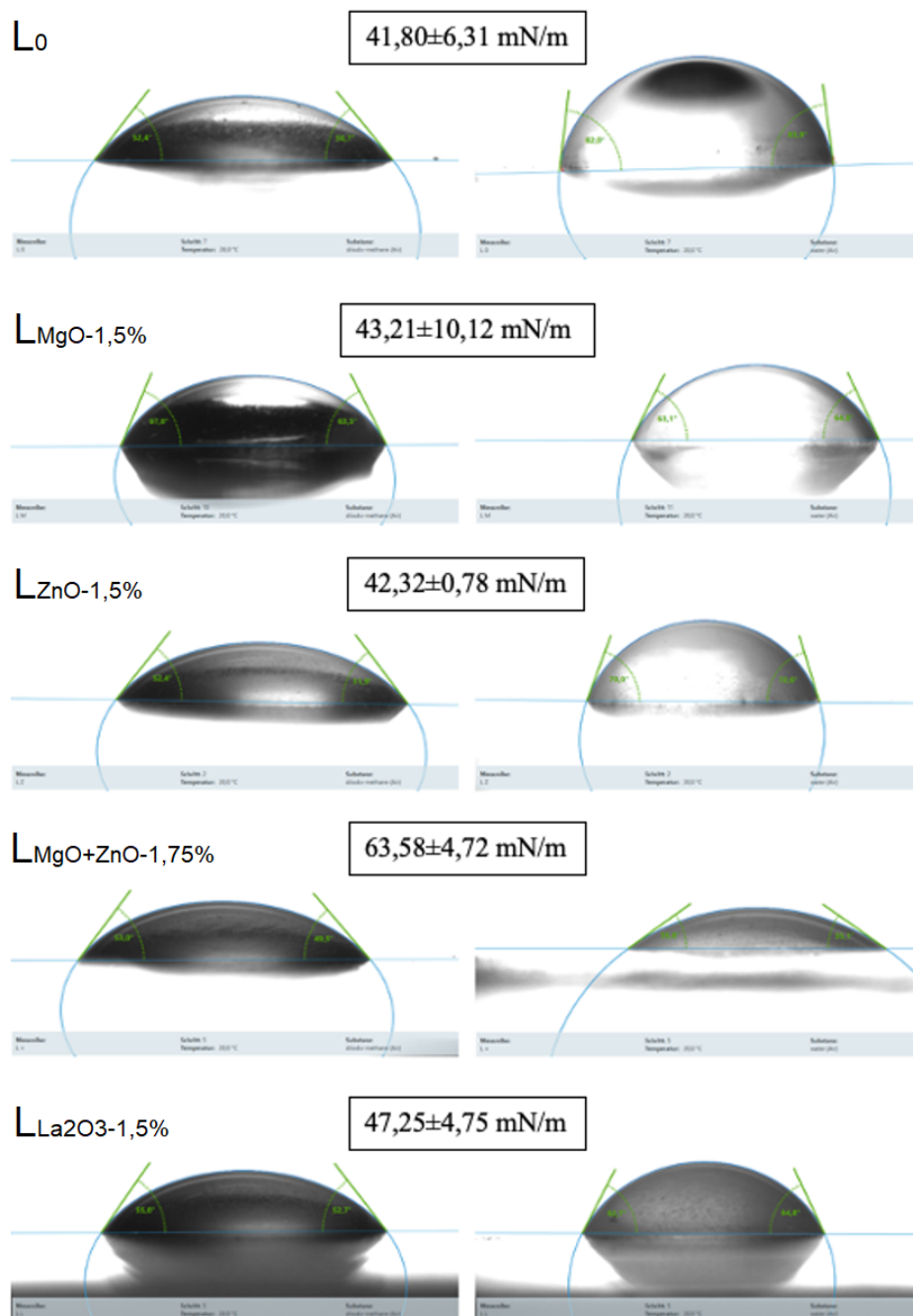


**Obrázek 42** FT-IR spektra akrylátových povlaků

#### 4.2.4 Stanovení smáčivosti akrylátových latexů

Vzhledem k tomu, že adheze mikroorganismů a následná tvorba biofilmu úzce souvisí s povrchovou energií konkrétního substrátu, byl kladen důraz i na studium povrchové energie akrylátových povlaků. Je známo, že adheze mikroorganismů je minimální v oblasti povrchové energie 20–30 mN/m [229]. Z tohoto důvodu byla cílem této studie zjistit, zda námi připravené

latexy poskytují povlaky s povrchovou energií nacházející se v tomto rozmezí povrchové energie i při odlišných okolních podmínkách (z hlediska relativní vlhkosti vzduchu). Povrchová energie byla vypočtena z kombinace kontaktních úhlů dvou kapalin: voda – diiodomethan. Výsledky hodnocení smáčivosti, a z toho plynoucí povrchové energie, jsou uvedeny na obrázku 43.



**Obrázek 43** Kontaktní úhel a povrchová energie vybraných akrylátových latexů

Ze získaných hodnot lze konstatovat, že vložené nanočástice nijak významně neovlivňují povrchovou energii povlaků akrylátových latexů, vyjma latexu kombinující nanočástice na bázi MgO a ZnO, který vykazuje zvýšenou povrchovou energii. Tato zvýšená povrchová energie je pravděpodobně způsobena zvýšenou koncentrací anorganického disociovaného podílu pocházejícího z nanočástic. Vlivem nanočástic tedy nedochází ke snížení povrchové energie pro dosažení minimální adheze mikroorganismů, ale zároveň také nedochází ke zvýšení povrchové energie, která by vedla k opačnému efektu. Z výsledků lze tedy konstatovat, že mikrobiální účinnost akrylátových povlaků není nijak významně ovlivněna povrchovou energií a mikrobiální účinnost je pravděpodobně primárně způsobena antimikrobiálním efektem vložených nanočástic.

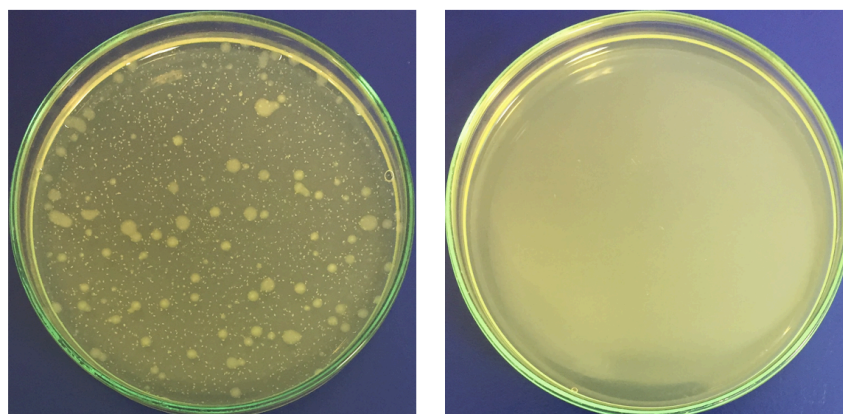
#### 4.2.5 Hodnocení antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity akrylátových povlaků

Stejně jako v případě modifikované metody ISO 22196 byly k testování antibakteriální aktivity vložených anorganických nanočástic v latexových povlakových filmech dle normy ISO 22196 použity grampozitivní bakterie (*S. aureus*, *E. faecalis*) i gramnegativní bakterie (*E. coli*, *K. pneumoniae*) z důvodů, jak již bylo probráno dříve. Testování antibakteriální aktivity bylo provedeno na standardizovaných bakteriálních suspenzích o koncentraci *S. aureus*  $7,4 \times 10^6$  cfu/ml, *E. coli*  $6,9 \times 10^6$  cfu/ml, *E. faecalis*  $4,9 \times 10^6$  cfu/ml a *K. pneumoniae*  $6,1 \times 10^6$  cfu/ml. Testování bylo provedeno jak na volných filmech, tak na dřevěných panelech a získané výsledky byly shodné. Bylo zjištěno, že výsledky uvedené v tabulce 22 korelují s výsledky získanými z modifikované normy ISO 22196 (viz tabulka 20), tj. všechny latexové povlaky s anorganickými nanočásticemi vykazovaly antimikrobiální aktivitu proti bakteriálním kmenům *S. aureus*, *E. coli* a *K. pneumoniae* a latexové povlaky obsahující nanočástice MgO poskytovaly antimikrobiální aktivitu také proti bakteriálnímu kmeni *E. faecalis* z důvodů diskutovaných výše. Příklad účinnosti povlaků vůči bakteriálnímu kmenu *E. coli* je zobrazen na obrázku 44 (veškerá fotografická dokumentace je uvedena v příloze J).

**Tabulka 22** Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů dle ISO 22196

Vzorek	Antibakteriální účinnost <sup>a</sup>							
	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>E. faecalis</i>		<i>K. pneumoniae</i>	
	U <sub>t</sub>	R	U <sub>t</sub>	R	U <sub>t</sub>	R	U <sub>t</sub>	R
L <sub>0</sub>	7,4	-	6,9	-	4,9	-	6,1	-
LMgO-1.5%	0	>7,4	0	>6,9	0	>4,9	0	>6,1
LZnO-1.5%	0	>7,4	0	>6,9	4,9	-	0	>6,1
LMgO+ZnO-1.75%	0	>7,4	0	>6,9	2,7	2,2	0	>6,1
LLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1.5%	0	>7,4	0	>6,9	4,3	0,6	0	>6,1

<sup>a</sup> Ze získaných hodnot byl vypočten aritmetický průměr a proveden přepočec podle rovnic (27 a 28) popsanych v teoretické části. R je antimikrobiální aktivita a U<sub>t</sub> je průměrná hodnota logaritmu životaschopných bakterií v jednotkách buněk/cm<sup>2</sup> neošetřených testovaných vzorků po 24hodinové inkubaci.

**Obrázek 44** Antimikrobiální účinnost nátěrových filmů: latexu bez obsahu nanočástic (vlevo) a latexů s MeO (vpravo) dle ISO 22196 vůči *E. coli*

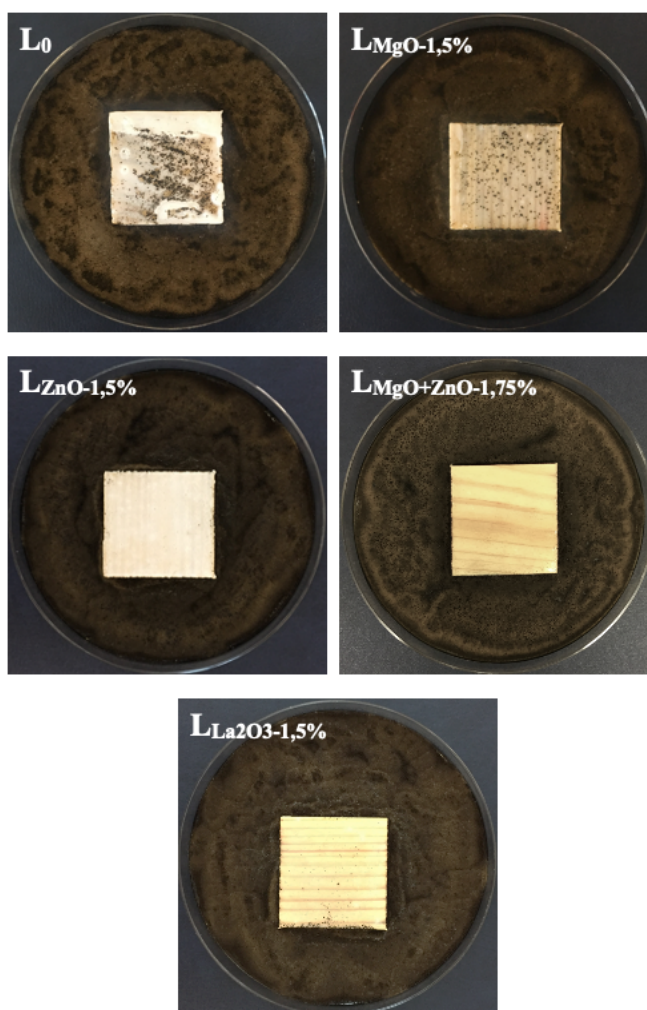
Pro nejúspěšnější latexy bylo provedeno také testování antifungální aktivity. Antifungální aktivita zabudovaných anorganických nanočástic v latexových nátěrových filmech byla hodnocena proti plísním *P. chrysogenum* a *A. brasiliensis*, které se běžně vyskytují v mírných a subtropických oblastech, a to jak ve venkovním, tak vnitřním prostředí [131,132]. Testování bylo provedeno pomocí modifikované normy ASTM D5590, a to jak na volných filmech, tak na dřevěných panelech, přičemž získané výsledky byly shodné. K testování byly použity standardizované suspenze, jmenovitě *P. chrysogenum* ( $2,4 \times 10^6$  spor/ml) a *A. brasiliensis* ( $3,1 \times 10^6$  spor/ml). Testování prokázalo fungicidní účinnost pouze u nátěrů obsahujících nanočástice ZnO (L<sub>ZnO-1,5%</sub> a L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>), jak je patrné z tabulky 23. Povlak s nanočásticemi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poskytl významné snížení růstu plísní, zatímco povlak s nanočásticemi MgO vykazoval mírný růst. Znázornění antifungální účinnosti je uvedeno na obrázku 45 (veškerá fotografická dokumentace je uvedena v příloze J). Vysoká účinnost nanočástic ZnO proti plísním byla již diskutována v literatuře [230–232]. Analogicky k antibakteriálnímu mechanismu lze mechanismus prevence růstu plísní připsat tvorbě reaktivních forem kyslíku,

elektrostatické interakci vedoucí k poškození buněčné membrány, uvolňování kovových iontů a internalizaci nanočástic, což také odpovídá tzv. obecně vyšší účinnost nanočástic ZnO při nižších koncentracích při antibakteriálním testování. Relativní význam těchto mechanismů závisí jak na prostředí, tak na fyzikálně-mechanických vlastnostech konkrétních nanočástic MeO.

**Tabulka 23** Výsledky antifungální aktivity nátěrových filmů dle modifikované ASTM D5590

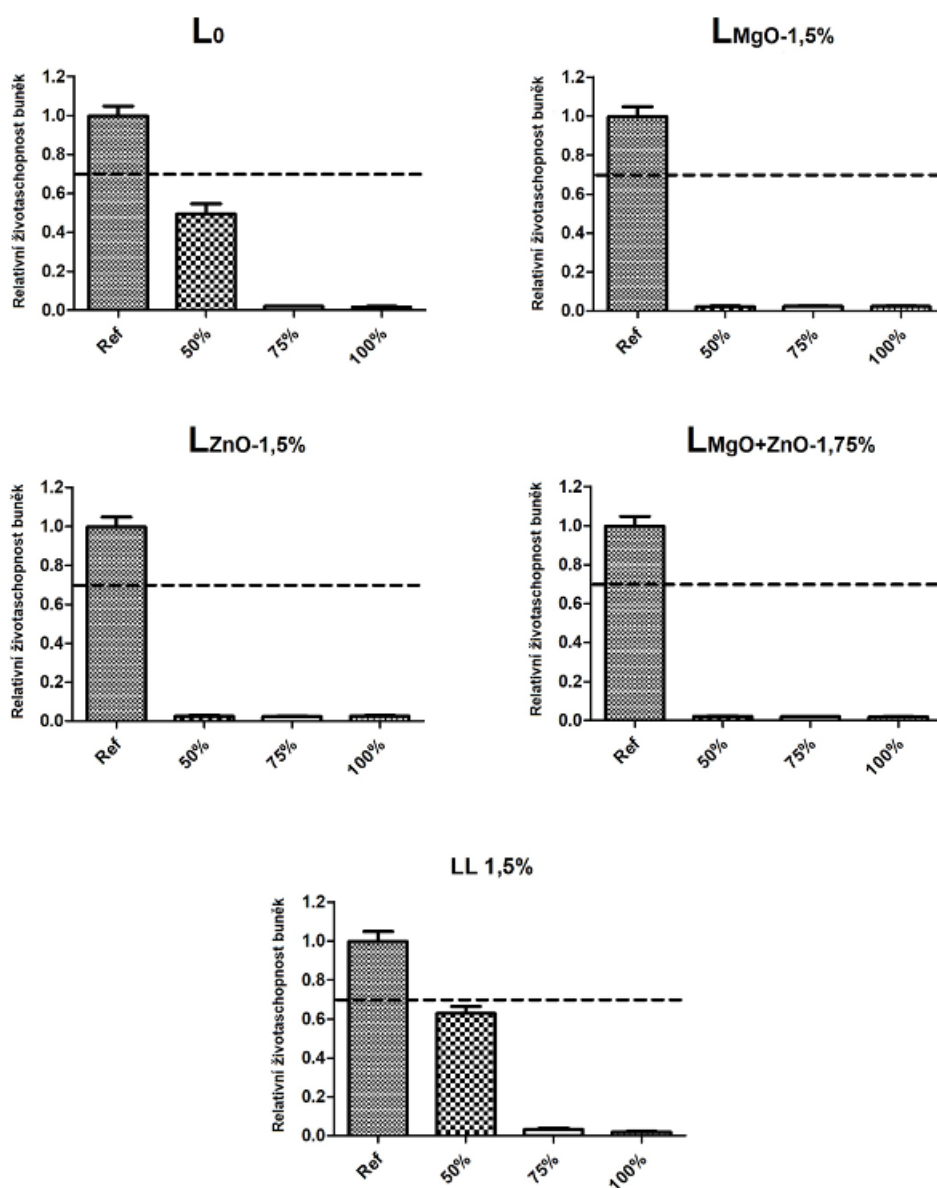
Vzorek	Antifungální účinnost <sup>a</sup> [st.]			
	<i>P. chrysogenum</i>	$\emptyset$	<i>A. brasiliensis</i>	$\emptyset$
L <sub>0</sub>	4, 4, 4	4	4, 4, 4	4
L <sub>MgO-1,5%</sub>	2, 3, 3	3	3, 2, 3	3
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	0, 0, 0	0	0, 0, 0	0
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	0, 0, 1	0	0, 0, 0	0
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	0, 1, 1	1	1, 0, 1	1

<sup>a</sup> Stupnice pro hodnocení růstu hub: 0 – bez růstu; 1 – stopa růstu (<10 %); 2 – nízký růst (10–30 %); 3 – mírný růst (30–70 %); 4 – silný růst (>70 %).



**Obrázek 45** Antifungální účinnost nátěrových filmů na dřevěných panelech vůči *A. brasiliensis*

Cytotoxicita byla hodnocena dle normy ISO 10993-5. Testované materiály byly extrahovány v kultivačním médiu při 37 °C za míchání po dobu 24 h. Takto připravené extrakty byly poté zředěny v kultivačním médiu za účelem získání série ředění s koncentracemi 75 a 50 %. Výsledky cytotoxicity jsou uvedeny v procentech jako snížení životaschopnosti buněk kultivovaných v přítomnosti extraktů ve srovnání s buňkami kultivovanými v médiu bez extraktů testovaných materiálů. Z výsledků uvedených na obrázku 46 je patrné, že všechny vzorky projevovaly značnou cytotoxicitu, a to včetně vzorku bez obsahu nanočástic, pravděpodobně z důvodu vymývání nezreagovaných síranů pocházejících z emulgátoru a iniciátoru během extrakce nátěrových filmů v kultivačním médiu.



**Obrázek 46** Cytotoxicita výluhů akrylátových povlaků

Nátěrové filmy obsahující nanočástice na bázi MgO a ZnO (včetně jejich kombinace) následně vykazovaly velmi vysokou cytotoxicitu. Zde předpokládáme, že vysoká cytotoxicita může být způsobena analogicky jako u baktericidní a fungicidní účinnosti tvorbou reaktivních forem kyslíku, elektrostatické interakci vedoucí k poškození buněčné membrány, uvolňování kovových iontů a internalizaci nanočástic. Relativní význam těchto mechanismů závisí jak na prostředí, na fyzikálně-mechanických vlastnostech, tak na rozpustnosti konkrétních nanočástic MeO. Zde je zapotřebí zmínit, že cytotoxicita u nátěrových filmů nehraje zásadní roli, protože se nepředpokládá jejich kontakt s tkáněmi. Problém je spíše inhalace nanočástic při jejich přípravě, a z tohoto důvodu je na základě získaných výsledků důležité dbát na dodržování bezpečnosti práce při jejich přípravě.

#### 4.2.6 Závěry plynoucí z rozšířené studie nejúspěšnějších akrylátových latexů

Tato část disertační práce byla věnována podrobné charakterizaci vybraných akrylátových latexů, charakterizaci a umístění vložených anorganických nanočástic a studiu struktury a vlastností povlaků. Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že vlivem polymeračních podmínek a reaktantů dochází k chemické transformaci anorganických nanočástic z původních oxidů kovů na hydroxidy, sulfidy či uhličitany, jmenovitě MgO na  $Mg(OH)_2$ , ZnO na  $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$  a  $La_2O_3$  se již před syntézou vyskytoval ve formě  $La_2O_2CO_3$ , jehož chemická podstata nebyla syntézou ovlivněna. Dále bylo zjištěno, že se anorganické nanočástice skutečně vyskytují ve formě nanočástic, neboť nebyly nalezeny žádné mikrovelké anorganické aglomeráty, a to jak na povrchu, tak uvnitř polymerní matrice, kromě kombinace nanočástic MgO a ZnO, které tvořily tzv. sněhové vločky reakcí nanočástic na bázi MgO a ZnO. V ostatních případech byly zapuštěné MeO ve formě primárních nanočástic, které byly pravidelně distribuovány uvnitř polymerní matrice, což je příznivá podmínka pro transparentnost finálních povlaků. Charakterizace struktury akrylátových povlaků ukázala, že spektra všech vybraných latexů vykazují typický vzor akrylových polymerů. Navíc byla dokázána mezičásticová samo-síťovací reakce ketohydrazidů, a kromě toho u latexů obsahující anorganické nanočástice vyšší intenzita ionizace karboxylových skupin a slabý absorpční pás odpovídající karboxylátovému aniontu  $va(COO^-)$ , což opět dokazuje přítomnost solí karboxylových kyselin a také naznačuje existenci iontového zesílení mezi karboxylovými skupinami a disociovanými  $Me^{x+}$  kationty. Studium antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity akrylátových povlaků prokázalo, že nanočástice vykazují antimikrobiální vlastnosti, a to nejen vůči bakteriím, ale i vůči plísním. Výsledky antibakteriální účinností



dle ISO 22196 korelují s výsledky získanými pomocí modifikované metody, tzn. byla sledována baktericidní aktivita proti 3 ze 4 testovaných bakterií (*S. aureus*, *E. coli* a *K. pneumoniae*) a pouze latex s 1,5 % MgO vykazoval baktericidní aktivitu proti *E. faecalis*. Naproti tomu pouze latexy obsahující nanočástice ZnO ( $L_{ZnO-1,5\%}$  a  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$ ) vykazovaly fungicidní aktivitu,  $L_{La_2O_3-1,5\%}$  vykazovaly stopu růstu (<10 %) a  $L_{MgO-1,5\%}$  vykazovaly mírný růst (30–70 %). Je to pravděpodobně způsobeno koncentrací reaktivních forem kyslíku, kde se předpokládá, že je nejvyšší u nanočástic ZnO, čemuž odpovídá i jejich obecně vyšší účinnost při nižších koncentracích při antibakteriálním testování. Dále bylo z výsledků povrchové energie zjištěno, že vlivem nanočástic nedochází k významné změně povrchové energie a tedy, že povrchová energie v tomto případě významně nepřispívá k antimikrobiální účinnosti. Dále bylo zjištěno, že všechny vzorky projevovaly značnou cytotoxicitu, a to včetně vzorku bez obsahu nanočástic, pravděpodobně z důvodu vymývání nezreagovaných síranů pocházejících z emulgátoru a iniciátoru během extrakce nátěrových filmů v kultivačním médiu. Zde předpokládáme, že vysoká cytotoxicita může být způsobena analogicky jako u baktericidní a fungicidní účinnosti tvorbou reaktivních forem kyslíku, elektrostatické interakci vedoucí k poškození buněčné membrány, uvolňování kovových iontů a internalizaci nanočástic. Zde je zapotřebí zmínit, že cytotoxicita u nátěrových filmů nehraje zásadní roli, protože se nepředpokládá jejich kontakt s tkáněmi. Problém je spíše inhalace nanočástic při jejich přípravě a z tohoto důvodu je na základě získaných výsledků důležité dbát na dodržování bezpečnosti práce.

### 4.3 Příprava a studium antikoročních nátěrových hmot

Pro přípravu antikoročních nátěrových hmot byly zvoleny nejúspěšnější zástupci z každé připravené série akrylátových latexů ( $L_{MgO-1,5\%}$ ,  $L_{ZnO-1,5\%}$ ,  $L_{La_2O_3-1,5\%}$ ,  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$ ) a srovnávací latex bez obsahu nanočástic  $L_0$ . Nejprve byla provedena charakterizace vstupních práškových materiálů a studie nejvhodnější dispergační techniky pro přípravu pigmentovaných modelových antikoročních nátěrových hmot. Na základě testování byla zvolena nejvhodnější dispergační a mlecí metoda, pomocí které byly připraveny pigmentované antikoroční nátěrové hmoty s rostoucí koncentrací OKP (3, 5 a 10 %) antikoročního pigmentu, u jejichž nátěrových filmů byly stanoveny fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemická a korozní odolnost. Sledován byl také vliv pigmentace na antibakteriální a antifungální účinnost nátěrových filmů.

#### 4.3.1 Charakterizace práškových materiálů

Před formulací nátěrových hmot byla provedena charakterizace všech komerčně použitých práškových materiálů. Jako antikoroční pigment byl zvolen hydrát fosforečnanu zinečnatého HEUCOPHOS® ZP-10 (ZP-10) jako pigment se střední antikoroční účinností, dále plnivo na bázi křemičitanů Plastorit® Micro (Plastorit) pro zvýšení přilnavosti výsledného nátěrového filmu k substrátu a plnivo na bázi oxidu železitého hematit Bayferrox 130 M (Hematit). Všechny práškové materiály pro formulace pigmentovaných nátěrových hmot byly zvoleny tak, aby byly kompatibilní s akrylátovými latexy a zároveň aby výrazně neovlivňovaly antikoroční odolnost nátěrového filmu z důvodu sledování efektu nanočástic na antikoroční vlastnosti, tak aby byly dobře porovnatelné rozdíly.

Práškové materiály byly nejprve podrobeny základní charakterizaci, potřebné pro provedení formulace antikoročních nátěrových hmot. Tedy stanovení hustoty a olejového čísla, pomocí kterých byla vypočtena KOKP. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 24.

**Tabulka 24** Hustota, olejové číslo a KOKP použitých komerčních práškových materiálů

Práškové materiály	$\rho_{pig}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	o.č. [g.100g <sup>-1</sup> ]	KOKP [-]
ZP-10	3,26 ± 0,02	22,14 ± 0,02	56,23
Plastorit	2,77 ± 0,02	26,36 ± 0,02	55,94
Hematit	5,21 ± 0,02	25,18 ± 0,02	41,45

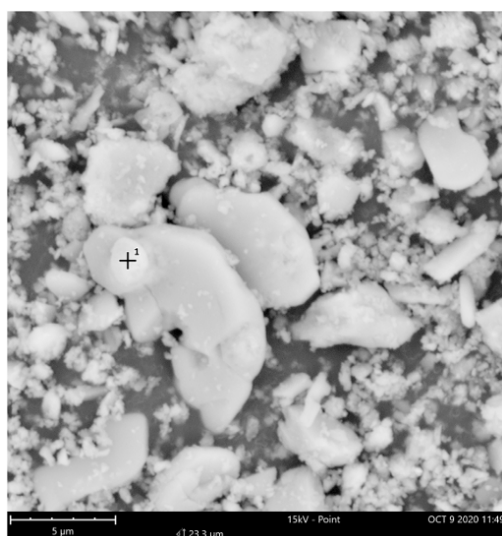
Práškové materiály byly dále podrobeny měření distribuce velikostí částic, tedy bez vystavení jakékoli dispergační metodě, tzn. práškové materiály byly pouze rozmíchány ve vodě

a měřeny pomocí laserového difrakčního spektrometru s dynamickou analýzou. Stanoven byl také měrný povrch práškových materiálů pomocí BET analýzy. Měření bylo provedeno pomocí vícebodové BET metody, kde pro dosažení lineární závislosti byl použit dusík jako adsorbát. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 25.

**Tabulka 25** Distribuce velikostí částic a měrný povrch použitých komerčních práškových materiálů

Práškové materiály	Distribuce velikostí částic [ $\mu\text{m}$ ]			Měrný povrch [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{95}$	
ZP-10	$1,08 \pm 0,02$	$3,23 \pm 0,08$	$19,51 \pm 0,15$	$6,276 \pm 0,031$
Plastorit	$2,42 \pm 0,05$	$9,52 \pm 0,13$	$34,18 \pm 0,2$	$4,999 \pm 0,025$
Hematit	$0,63 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,08$	$8,067 \pm 0,047$

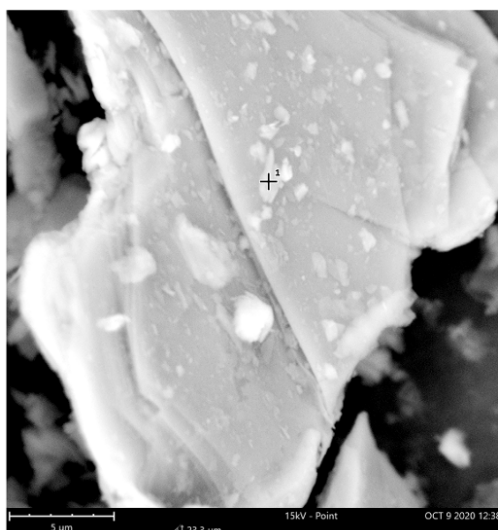
Z důvodu zkoumání morfologie (rozložení tvarů) a chemického složení komerčních práškových materiálů bylo provedeno měření pomocí SEM-EDX. Z měření bylo zjištěno, že morfologie všech práškových materiálů odpovídá jejich chemické struktuře, tedy ZP-10 vykazovali strukturu podobnou zeolitům [233], plnivo Plastorit, který je přírodní směsí slídy, chloritu a křemene vykazoval lamelární strukturu a plnivo na bázi hematitu vykazovalo typickou strukturu pravidelných nodulárních částic. Velikost všech práškových materiálů odpovídala hodnotám získaných pomocí laserové difrakce a nebyly sledovány ani žádné významné vedlejší příměsi (kontaminanty). V případě antikorozičního pigmentu ZP-10 byly sledovány stopy Niobu, který pravděpodobně pocházel z chemických aditiv používaných při výrobě - fosfátování [234] a u plniv (Plastorit a Hematit) nebyly žádné kontaminanty nalezeny. Získané mikrofotografie a zastoupení jednotlivých prvků jsou uvedeny pro pigment ZP-10 na obrázku 47, pro plnivo Plastorit na obrázku 48 a pro plnivo Hematit na obrázku 49.



**HEUCOPHOS® ZP-10**

Symbol prvku	Název	Hmotnostní %
Zn	Zinek	59,60
O	Kyslík	24,39
P	Fosfor	12,38
Nb	Niob	3,63

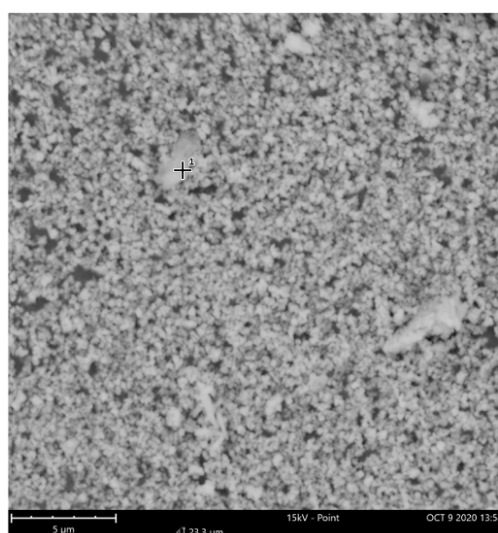
**Obrázek 47** Morfologie a chemické složení pigmentu HEUCOPHOS® ZP-10



#### Plastorit® Micro

Symbol prvku	Název	Hmotnostní %
O	Kyslík	53,39
Si	Křemík	13,16
Al	Hliník	11,92
Mg	Hořčík	11,69
Li	Lithium	7,59
Fe	Železo	2,25

*Obrázek 48 Morfologie a chemické složení plniva Plastorit® Micro*



#### Bayferrox 130 M

Symbol prvku	Název	Hmotnostní %
Fe	Železo	83,56
O	Kyslík	16,44

*Obrázek 49 Morfologie a chemické složení plniva hematit Bayferrox 130 M*

### 4.3.2 Studium dispergačních technik pro přípravu pigmentovaných nátěrových hmot

Pro formulaci pigmentovaných nátěrových hmot z nově syntetizovaných akrylátových latexů byla hledána ideální dispergační metoda pro dosažení co nejvyšší homogenity systému. Pro jednotlivé dispergační techniky byla využita dispergační zařízení: ultracentrifuga SpeedMixer (SM), disolver (D) a kombinace ultracentrifuga SpeedMixer a disolveru (SM+D), ultracentrifuga SpeedMixer, ultrazvuku (US) a disolveru (SM+US+D), disolveru, ultrazvuku a disolveru (D+US+D), disolveru, kuličkového mlýnu BeadMill a disolveru (D+BM+D) a disolveru, stacionárního kuličkového mlýnu a disolveru (D+SKM+D) dle postupu popsaného v kapitole 3.4.2. Testování bylo provedeno u latexu L<sub>0</sub> při OKP 3 % antikoroziního pigmentu.

Latex L<sub>0</sub> byl zvolen, jelikož se jedná o referenci, bez vedlejšího efektu anorganických nanočástic a OKP 3 % z důvodu největšího podílu plniva Hematit, který má z použitých práškových materiálů největší měrný povrch. Sledována byla velikost částic, viskozita a přítomnost částic (aglomerátů) na povrchu nátěrových filmů. Hodnoty velikosti částic a viskozity jsou uvedeny v tabulce 26 a přítomnost částic (aglomerátů) na povrchu nátěrového filmu na obrázku 50.

**Tabulka 26** Velikost částic a viskozita latexu L<sub>0</sub> při OKP 3 % po vystavení různým dispergačním metodám

L <sub>0</sub> OKP 3 %	Velikost částic [μm]			Viskozita [mPa.s] <sup>c</sup>
	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>95</sub>	
SM	0,490 ± 0,02	0,725 ± 0,07	12,46 ± 0,29	144 ± 12
D	0,562 ± 0,02	0,764 ± 0,09	9,611 ± 0,31	153 ± 18
SM+D	0,512 ± 0,02	0,762 ± 0,08	9,481 ± 0,27	158 ± 23
SM+US+D <sup>a</sup>	0,537 ± 0,02	0,754 ± 0,07	8,710 ± 0,21	154 ± 21
D+US+D <sup>a</sup>	0,498 ± 0,02	0,723 ± 0,07	8,110 ± 0,17	152 ± 17
D+BM+D <sup>a</sup>	0,520 ± 0,02	0,770 ± 0,08	3,623 ± 0,11	152 ± 12
D+SKM+D <sup>b</sup>	0,519 ± 0,02	0,764 ± 0,08	3,636 ± 0,13	153 ± 16

<sup>a</sup> Input energie = 120,8 Ws/ml (72,5 Ws/g).

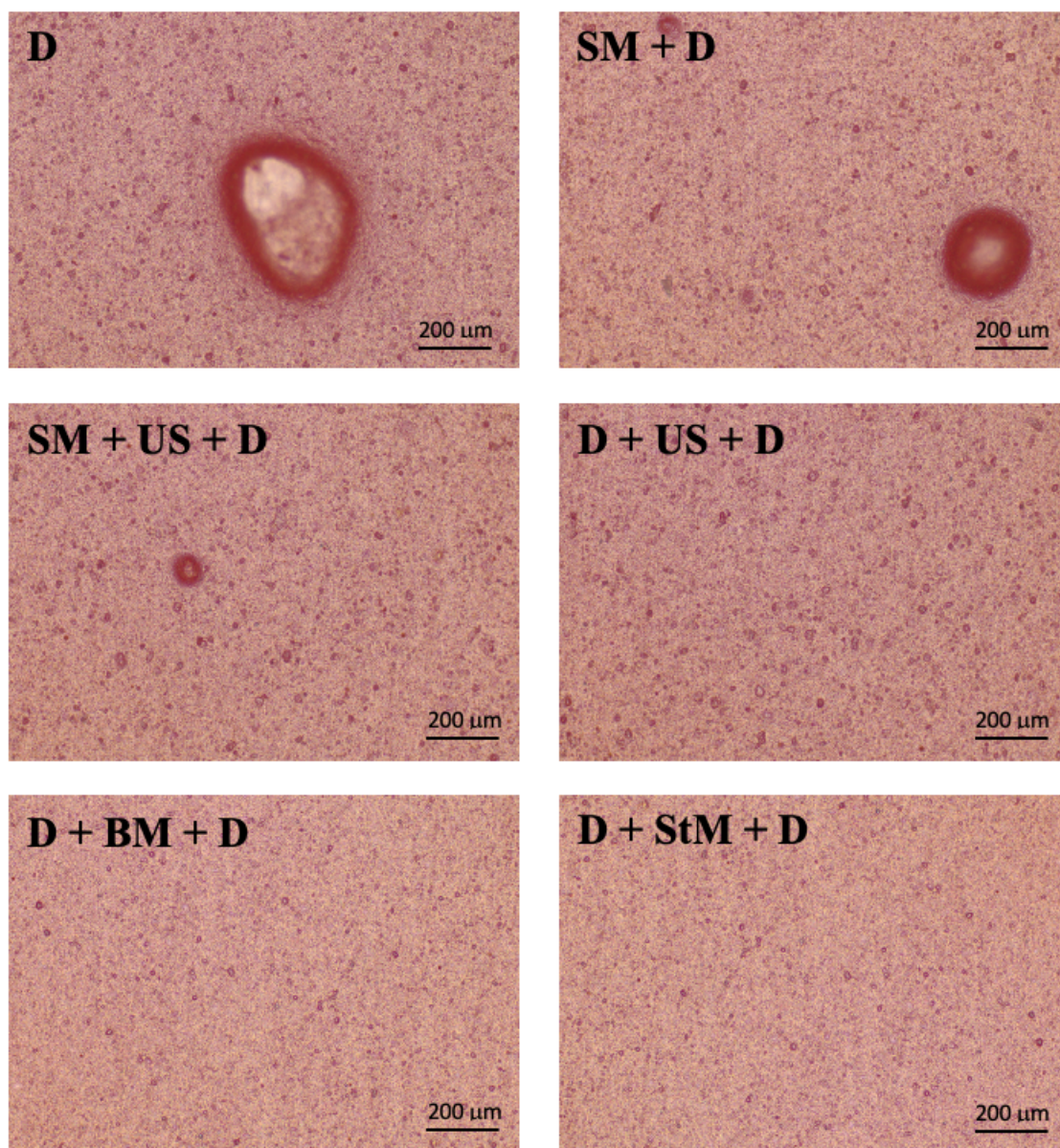
<sup>b</sup> Dispergace bylo provedena pro D při 1500 otáček/min a SKM při 2000 otáček/min.

<sup>c</sup> Výsledky jsou uvedeny při 1000 otáček/sekunda, uspořádání deska-deska se štěrbinou 0,5 mm.

Z výsledků je patrné, že viskozita nebyla typem dispergace nijak významně ovlivněna, přestože dochází s rostoucím smykovým namáháním jednotlivých dispergačních metod ke snížení velikosti částic, které je nejzřetelněji pozorováno u d<sub>95</sub>. V případě mlecích metod (D+BM+D a D+SKM+D) je patrné, že nedochází, jako v případě dispergačních metod, pouze k deaglomeraci částic, ale také k úpravě (zmenšení) velikosti částic vlivem štípání práškových materiálů skleněnými mlecími perlami. Dále bylo zjištěno, že dispergace pomocí SM se jeví jako nedostačující, neboť nedochází ke smočení všech práškových materiálů, které zůstávaly ve shlucích na okrajích dispergační nádoby.

V případě ostatních dispergačních technik, nebyly sledovány shluky primárních a sekundárních částic pigmentů a plniv výsledné kapalné nátěrové hmoty. Z tohoto důvodu byly připraveny jejich nátěrové filmy, které byly nejprve hodnoceny vizuálně s následným pozorováním pod optickým mikroskopem při různých zvětšeních pro zjištění povrchových vad. U nátěrových filmů připravených pomocí D a SM+D byly sledovány aglomeráty částic rozpoznatelné okem a po použití optického mikroskopu byly nalezeny aglomeráty i u nátěrů připravených pomocí SM+US+D. U ostatních nátěrů byly sledovány pouze částice v jednotkách mikrometrů, které jsou pravděpodobně převážně způsobeny primárními

částicemi. Povrchy nátěrových filmů pomocí optického mikroskopu jsou vyobrazeny na obrázku 50.



**Obrázek 50** Povrch antikoročních nátěrů připravených různými dispergačními/mlecími technikami

U všech připravených nátěrových hmot za použití rozdílných dispergačních technik, byla provedena také charakterizace jejich povlaků. A to stanovení vzhledu, lesku, fyzikálně-mechanických vlastností, chemické odolnosti a korozní odolnosti. Ze získaných výsledků však nebyly sledovány žádné významné změny užitných vlastností, pouze rozdíly ve vzhledu, kde byla sledována přítomnost částic o hodnotícím stupni 3 u systémů připravených pomocí D a SM+D. Díky tomu lze konstatovat, že přítomnost těchto aglomerátů nemá vliv na užitné vlastnosti, ale jsou pouze překážkou vizuální.

### 4.3.3 Studium antikorozičních nátěrových hmot na bázi akrylátových latexů s MeO

Na základě získaných výsledků byly zvoleny jako nejvhodnější dispergační technika kombinující disolver a ultrazvuk a jako mlecí technika kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn, pomocí kterých byly připraveny nátěrové hmoty vybraných akrylátových latexů (L<sub>0</sub>, L<sub>MgO-1,5%</sub>, L<sub>ZnO-1,5%</sub>, L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>, L<sub>La2O3-1,5%</sub>) při OKP 3, 5 a 10 % antikorozičního pigmentu. Zde je zapotřebí zmínit, že přestože výsledky D+BM+D a D+SKM+D dosahovaly srovnatelných výsledků, nakonec byla zvolena metoda se stacionárním kuličkovým mlýnem, neboť se jedná o metodu energeticky a časově méně náročnou a také dostupnější.

#### 4.3.3.1 Studium stability akrylátových disperzí vlivem dispergačního smykového namáhání

Jelikož akrylátové latexy jsou tvořeny latexovými částicemi dispergovanými ve vodném prostředí, které mohou být destabilizovány příliš vysokým smykovým namáháním, bylo provedeno testování jejich stability po vystavení jednotlivým dispergačním/mlecím technikám. Sledována byla viskozita, velikost částic a Zeta-potenciál, jako ukazatel stability. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulkách 27–29. Zde je zapotřebí zmínit, že možná destabilizace latexů vlivem dispergačních metod byla stanovena jako jeden z prvních ukazatelů, tedy zda jsou vybrané dispergační/mlecí metody použitelné pro syntetizované akrylátové latexy, ale z důvodu zachování posloupnosti textu je řazena v této části disertační práce.

**Tabulka 27** Studium stability akrylátových disperzí po působení disolveru

Latex	Velikost částic [nm]		Zeta-potenciál [mV]		Viskozita [mPa.s] <sup>a</sup>	
	Před	Po	Před	Po	Před	Po
L <sub>0</sub>	125,5 ± 2,0	126,3 ± 1,5	-39,0 ± 1,7	-41,3 ± 1,7	19,3	19,4
L <sub>MgO-1,5%</sub>	206,8 ± 3,5	204,7 ± 3,2	-26,8 ± 0,8	-24,9 ± 2,1	39,2	38,4
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	123,9 ± 2,8	124,6 ± 1,9	-31,7 ± 0,3	-31,1 ± 1,7	25,4	25,8
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	140,1 ± 1,8	146,3 ± 2,7	-26,1 ± 1,0	-28,5 ± 1,2	27,9	28,2
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	119,3 ± 1,7	120,5 ± 2,1	-39,0 ± 0,8	-38,2 ± 2,7	22,8	22,3

<sup>a</sup> Měření bylo provedeno na viskozimetru typu Brookfield

**Tabulka 28** Studium stability akrylátových disperzí po působení ultrazvuku

Latex	Velikost částic [nm]		Zeta-potenciál [mV]		Viskozita [mPa.s] <sup>a</sup>	
	Před	Po	Před	Po	Před	Po
L <sub>0</sub>	125,5 ± 2,0	125,6 ± 1,8	-39,0 ± 1,7	-41,4 ± 1,5	19,3	19,4
L <sub>MgO-1,5%</sub>	206,8 ± 3,5	198,0 ± 4,0	-26,8 ± 0,8	-25,7 ± 0,7	39,2	38,8
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	123,9 ± 2,8	127,5 ± 2,0	-31,7 ± 0,3	-32,0 ± 1,2	25,4	24,8
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	140,1 ± 1,8	144,5 ± 2,5	-26,1 ± 1,0	-25,8 ± 1,4	27,9	28,5
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	119,3 ± 1,7	118,1 ± 1,9	-39,0 ± 0,8	-37,0 ± 1,7	22,8	21,7

<sup>a</sup> Měření bylo provedeno na viskozimetru typu Brookfield

**Tabulka 29** Studium stability akrylátových disperzí po působení stacionárního kuličkového mlýnu

Latex	Velikost částic [nm]		Zeta-potenciál [mV]		Viskozita [mPa.s] <sup>a</sup>	
	Před	Po	Před	Po	Před	Po
L <sub>0</sub>	125,5 ± 2,0	125,9 ± 2,6	-39,0 ± 1,7	-40,2 ± 0,9	19,3	19,1
L <sub>MgO-1,5%</sub>	206,8 ± 3,5	201,7 ± 3,1	-26,8 ± 0,8	-24,5 ± 2,0	39,2	39,5
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	123,9 ± 2,8	125,3 ± 2,7	-31,7 ± 0,3	-31,8 ± 1,1	25,4	25,3
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	140,1 ± 1,8	141,5 ± 1,8	-26,1 ± 1,0	-24,1 ± 2,3	27,9	27,5
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	119,3 ± 1,7	117,5 ± 2,3	-39,0 ± 0,8	-37,5 ± 1,8	22,8	22,6

<sup>a</sup> Měření bylo provedeno na viskozimetru typu Brookfield

Z výsledků měření lze konstatovat, že vlivem podrobení akrylátových latexů smykovému namáhání dispergačních/mlecích technik nedochází k významné změně u žádné ze sledovaných charakteristik. Na základě získaných výsledků lze tedy říci, že vlastnosti akrylátových latexů nejsou dispergací nijak významně ovlivněny a lze je úspěšně použít k přípravě pigmentovaných antikoročních nátěrových hmot.

#### 4.3.3.2 Charakterizace velikosti částic a viskozity připravených nátěrových hmot

U připravených nátěrových hmot byla stanovena velikost a distribuce velikostí částic a také viskozita. Získané hodnoty pro dispergaci kombinující disolver a ultrazvuk jsou uvedeny v tabulce 30 a pro dispergaci kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn v tabulce 31. Ze získaných hodnot je patrné, že velikost částic u všech typů latexů rostla se zvyšujícím se OKP antikoročního pigmentu, což je v dobrém souladu se snižováním obsahu plniva Hematit s nejmenší velikostí částic a zároveň lze díky tomu předpokládat, že došlo k účinnému rozdispergování tohoto pigmentu. Viskozita naopak mírně klesala se zvyšujícím se OKP antikoročního pigmentu, a to opět pravděpodobně z důvodu snižování obsahu plniva Hematit. Neboť čím jsou použité částice menší (mají větší měrný povrch), tím více ovlivňují viskozitu, neboť je větší podíl polymerní matrice v kontaktu s dispergovanými částicemi. Dále byly pozorovány změny velikosti částic v případě využití různých dispergačních metod. Velikost částic v případě využití dispergace kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn poskytlo částice při  $d_{95}$  přibližně o polovinu menší, z důvodu účinné dezintegrace a zmenšení velikosti částic, jak již bylo probráno výše. Také viskozita byla stanovena vyšší, což je opět v dobrém souladu se zmenšováním práškových částic, které více ovlivňují viskozitu než částice větší s menším měrným povrchem.



**Tabulka 30** Distribuce velikostí částic a viskozita latexů po vystavení dispergaci kombinující disolver a ultrazvuk

Nátěrová hmota	OKP [%]	Distribuce velikostí částic [ $\mu\text{m}$ ]			Viskozita [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ] <sup>a</sup>
		d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>95</sub>	
L <sub>0</sub>	3	0,52 ± 0,02	0,74 ± 0,03	7,58 ± 0,09	6757 ± 26
	5	0,56 ± 0,01	0,76 ± 0,05	8,75 ± 0,11	6645 ± 31
	10	0,48 ± 0,02	0,83 ± 0,06	10,3 ± 0,14	6562 ± 28
LMgO-1,5%	3	0,53 ± 0,03	2,21 ± 0,04	5,23 ± 0,04	7567 ± 34
	5	0,55 ± 0,01	2,76 ± 0,02	6,54 ± 0,08	7348 ± 27
	10	0,58 ± 0,03	2,69 ± 0,07	8,66 ± 0,10	7154 ± 29
LZnO-1,5%	3	0,54 ± 0,02	0,79 ± 0,05	4,23 ± 0,06	7158 ± 19
	5	0,50 ± 0,03	0,82 ± 0,07	6,73 ± 0,05	7086 ± 24
	10	0,48 ± 0,02	0,82 ± 0,04	7,50 ± 0,11	7037 ± 26
LMgO+ZnO-1,75%	3	0,46 ± 0,01	0,84 ± 0,06	6,21 ± 0,06	7285 ± 22
	5	0,46 ± 0,02	0,89 ± 0,05	7,76 ± 0,10	7248 ± 24
	10	0,40 ± 0,01	0,97 ± 0,03	8,75 ± 0,13	7176 ± 25
LLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,5%	3	0,54 ± 0,02	0,80 ± 0,07	8,11 ± 0,08	6985 ± 22
	5	0,48 ± 0,03	0,76 ± 0,03	9,68 ± 0,05	6906 ± 25
	10	0,49 ± 0,01	1,74 ± 0,06	9,41 ± 0,15	6837 ± 21

\* Input energie = 120,8 Ws/ml (72,5 Ws/g).

<sup>a</sup> Výsledky jsou uvedeny při 1000 otáček/s, uspořádání deska-deska se štěrbinou 0,5 mm.**Tabulka 31** Distribuce velikostí částic a viskozita latexů po vystavení dispergaci kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn

Nátěrová hmota	OKP [%]	Distribuce velikostí částic [ $\mu\text{m}$ ]			Viskozita [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ] <sup>a</sup>
		d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>95</sub>	
L <sub>0</sub>	3	0,54 ± 0,04	0,79 ± 0,10	3,64 ± 0,10	7005 ± 29
	5	0,58 ± 0,02	0,78 ± 0,13	4,52 ± 0,08	7084 ± 27
	10	0,50 ± 0,03	0,85 ± 0,09	5,93 ± 0,11	7059 ± 32
LMgO-1,5%	3	0,52 ± 0,02	2,23 ± 0,07	3,26 ± 0,09	7747 ± 33
	5	0,57 ± 0,01	2,75 ± 0,08	4,13 ± 0,12	7694 ± 30
	10	0,59 ± 0,02	2,73 ± 0,11	5,19 ± 0,11	7605 ± 27
LZnO-1,5%	3	0,58 ± 0,04	0,82 ± 0,08	3,32 ± 0,08	7316 ± 26
	5	0,55 ± 0,03	0,84 ± 0,06	4,31 ± 0,09	7285 ± 28
	10	0,49 ± 0,05	0,86 ± 0,08	4,86 ± 0,14	7228 ± 31
LMgO+ZnO-1,75%	3	0,46 ± 0,02	0,87 ± 0,04	3,17 ± 0,09	7593 ± 29
	5	0,45 ± 0,03	0,92 ± 0,07	3,79 ± 0,13	7519 ± 34
	10	0,43 ± 0,02	0,98 ± 0,06	4,84 ± 0,12	7468 ± 28
LLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,5%	3	0,58 ± 0,02	0,87 ± 0,07	4,01 ± 0,11	7158 ± 26
	5	0,51 ± 0,04	0,83 ± 0,04	4,94 ± 0,09	7104 ± 25
	10	0,58 ± 0,03	1,79 ± 0,05	4,71 ± 0,13	6987 ± 29

\* Dispergace bylo provedena pro D při 1500 otáček/min a SKM při 2000 otáček/min.

<sup>a</sup> Výsledky jsou uvedeny při 1000 otáček/s, uspořádání deska-deska se štěrbinou 0,5 mm.

#### 4.3.4 Studium fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti antikoročních povlaků

##### 4.3.4.1 Fyzikálně-mechanické vlastnosti antikoročních povlaků

Veškeré testování fyzikálně-mechanických vlastností bylo provedeno na nátěrových filmech nanesených na skleněné nebo ocelové panely o DFT =  $60 \pm 10 \mu\text{m}$ . Vzhled, lesk a povrchová tvrdost byly hodnoceny na skleněných panelech a mechanické vlastnosti na ocelových panelech, vyjma přilnavosti, která byla hodnocena jak na ocelovém, tak skleněném substrátu. Měření, pokud není uvedeno jinak, bylo provedeno na nátěrech, které byly kondicionovány 10 dní při teplotě  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50 \pm 5 \%$  v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270.

Všechny připravené pigmentované antikoroční nátěrové filmy měly velmi dobré vzhledové vlastnosti, byly bez zákalu, bez částic a měly hladký, slitý povrch bez prasklin a přítomnosti bublin, což svědčí o dobré dispergovatelnosti pevných částic v polymerní disperzi a jejich kompatibilitě. Lesk antikoročních nátěrů byl matný, jak je patrné z tabulky 32, což je v dobrém souladu s mikrodrsnošší nátěrů sledovanou na fotografiích pořízených optickým mikroskopem (viz obrázek 50).

**Tabulka 32** Lesk antikoročních nátěrových filmů (DFT =  $60 \pm 10 \mu\text{m}$ )

Nátěrová hmota	OKP [%]	Lesk [GU]		
		20°	60°	85°
L <sub>0</sub>	3	1,2 ± 0,1	16,6 ± 0,2	60,4 ± 0,2
	5	0,5 ± 0,1	10,3 ± 0,1	54,6 ± 0,3
	10	0,9 ± 0,1	8,5 ± 0,2	52,2 ± 0,3
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	2,1 ± 0,2	24,1 ± 0,5	74,4 ± 0,7
	5	1,3 ± 0,1	16,6 ± 0,8	69,3 ± 0,9
	10	0,8 ± 0,1	9,2 ± 0,5	57,4 ± 0,8
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	0,3 ± 0,1	7,6 ± 0,2	55,4 ± 0,2
	5	0,4 ± 0,1	5,8 ± 0,1	50,1 ± 0,2
	10	0,4 ± 0,1	6,2 ± 0,1	44,4 ± 0,3
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	0,9 ± 0,1	17,5 ± 0,3	57,3 ± 0,4
	5	0,9 ± 0,1	15,3 ± 0,6	53,0 ± 0,6
	10	0,7 ± 0,2	11,8 ± 0,5	48,8 ± 0,5
L <sub>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,5%</sub>	3	0,8 ± 0,1	12,6 ± 0,5	49,5 ± 0,7
	5	0,7 ± 0,1	9,9 ± 0,2	47,8 ± 0,6
	10	0,6 ± 0,1	8,1 ± 0,3	44,9 ± 0,6

Lesk lze definovat jako fyziologicko-optický jev produkovaný povrchem předmětu. (Jsou to subjektivní dojmy, které jsou identifikovány našimi smysly.) Drsnost povrchu snižuje množství zrcadlově odraženého světla (světelné paprsky jsou odráženy pod různými úhly), což má za následek nízký lesk povrchu. Dále bylo zjištěno, že lesk antikoročních nátěrů se nemění v čase a je konstantní od prvního dne minimálně po dobu 100 dní, po kterých bylo prováděno měření. Tyto výsledky i výsledky povrchové tvrdosti testovaných nátěrů potvrzují rychlost zasychání a rychlost síťujících reakcí pojiv tohoto typu [210,235].

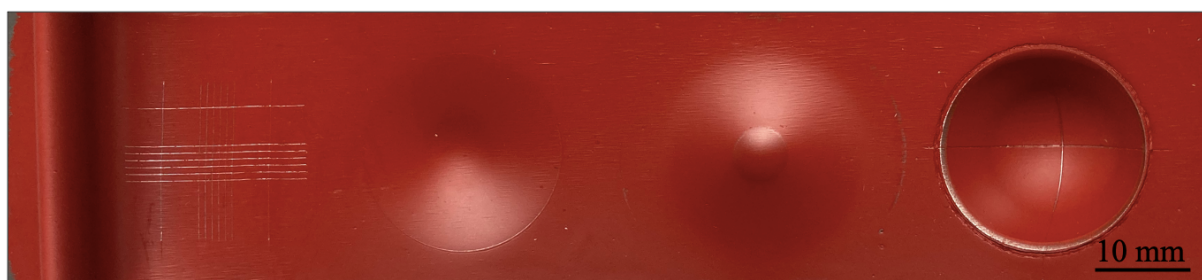
Měření povrchové tvrdosti ukázalo, že tvrdost povlaků byla částečně závislá, stejně jako u čistých pojiv, na typu anorganických nanočástic inkorporovaných do akrylátových disperzí, z důvodů, které byly popsány u hodnocení povrchové tvrdosti čistých pojiv. Tyto rozdíly však nebyly tak zřetelné jako u čistých pojiv, a to z důvodu přítomnosti pigmentů, které vyztužily povlak v případě latexů obsahující nanočástice na bázi MgO, ale zároveň snížily povrchovou tvrdost ostatních latexů, jak je patrné z tabulky 33. Pravděpodobně z důvodu částečného porušení hexagonální struktury a ztrátě homogenity mechanického chování, jelikož použité pigmenty jsou anorganické materiály s výrazně tužším charakterem ve srovnání s částicemi polymeru [226]. Dále bylo zjištěno, že OKP antikoročního pigmentu (poměrová změna zastoupení práškových materiálů) a typ dispergace nijak významně neovlivnili povrchovou tvrdost.

**Tabulka 33** Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností antikoročních povlaků ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ )

Vzorek	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]	Mechanické vlastnosti [st.]					Přilnavost	
			Hloubení	Úder		Ohyb	sklo	ocel	
				Rub	Líc				
L <sub>0</sub>	3	23,7 ± 1,1	>10 <sup>a</sup>	>100 <sup>a</sup>	>100	<2 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	0	
	5	23,0 ± 1,2	>10	>100	>100	<2	0	0	
	10	23,1 ± 0,9	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	18,4 ± 0,9	>10	>100	>100	<2	0	0	
	5	18,9 ± 0,9	>10	>100	>100	<2	0	0	
	10	17,1 ± 0,4	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	24,6 ± 1,0	>10	>100	>100	<2	0	0	
	5	23,9 ± 0,8	>10	>100	>100	<2	0	0	
	10	24,3 ± 0,5	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	19,3 ± 0,7	>10	>100	>100	<2	0	0	
	5	19,7 ± 0,3	>10	>100	>100	<2	0	0	
	10	20,5 ± 0,6	>10	>100	>100	<2	0	0	
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	26,4 ± 0,2	>10	>100	>100	<2	0	0	
	5	25,1 ± 0,9	>10	>100	>100	<2	0	0	
	10	27,4 ± 0,3	>10	>100	>100	<2	0	0	

<sup>a</sup> Maximální hodnotící hodnota (představující nejlepší vlastnost).

Testování mechanických vlastností ukázalo, že všechny nátěry (u obou typů dispergace) dosáhly u všech provedených testů maximálního hodnocení. Vysoká mechanická odolnost povlaků je velmi důležitá. Aby povlak mohl plnit antikorozi ochranu ocelového substrátu je zapotřebí, aby zůstal celistvý i při možném mechanickém namáhání. Došlo tedy ke zlepšení mechanických vlastností oproti povlakům nepigmentovaných latexů (vyjma latexů s nanočásticemi na bázi MgO, které dosáhly maximálního hodnocení). Tuto vyšší mechanickou odolnost pigmentovaných nátěrů lze vysvětlit vyztužením polymerní matrice anorganickými pigmenty. Pokud je povlak vystaven mechanickému namáhání, je napětí z polymerní matrice přeneseno na částice s výrazně tužším charakterem. Dále bylo zjištěno, že pigmentace akrylátových latexů nevedla ke snížení přilnavosti nátěrů k substrátu, pravděpodobně díky začlenění plniva Plastorit, který je znám svými příznivými účinky na adhezi [235] díky přítomnosti hydroxylových skupin, které s ocelovým či skleněným substrátem vytvářejí vodíkové vazby [236]. Na obrázku 51 je znázorněn nátěr na ocelovém panelu po vystavení mechanickému namáhání.



**Obrázek 51** Ukázka antikorozi povlaku ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po vystavení mechanickému namáhání

#### 4.3.4.2 Povrchová tvrdost a barevnost antikorozi povlaků po vystavení působení vody

Jak již bylo diskutováno výše, akrylátové latexy jsou známé pro svou nižší odolnost vůči působení vody. Protože bylo zavedením anorganických nanočástic dosaženo zvýšené odolnosti vůči působení vody, bylo zjišťováno, zda si tuto vlastnost zachovávají i po pigmentaci a zároveň zda nedochází k vymývání pigmentu/plniv. Testování bylo provedeno na nátěrech nanesených na skleněné panely, které byly z poloviny ponořeny do destilované vody. Měření bylo provedeno na počátku a po 1, 2, 4, 24, 48, 72, 120 a 240 h.

Měření bylo provedeno na nátěrech, které byly po expozici ponechány 60 min oschnou a následně bylo provedeno měření povrchové tvrdosti. Z výsledků povrchové tvrdosti bylo zjištěno, že ke změkčení nátěrů (pokud je sledováno) dochází již během první hodiny a dále zůstává konstantní, jak je patrné z tabulky 34 (veškerá data jsou uvedena v Příloze E).

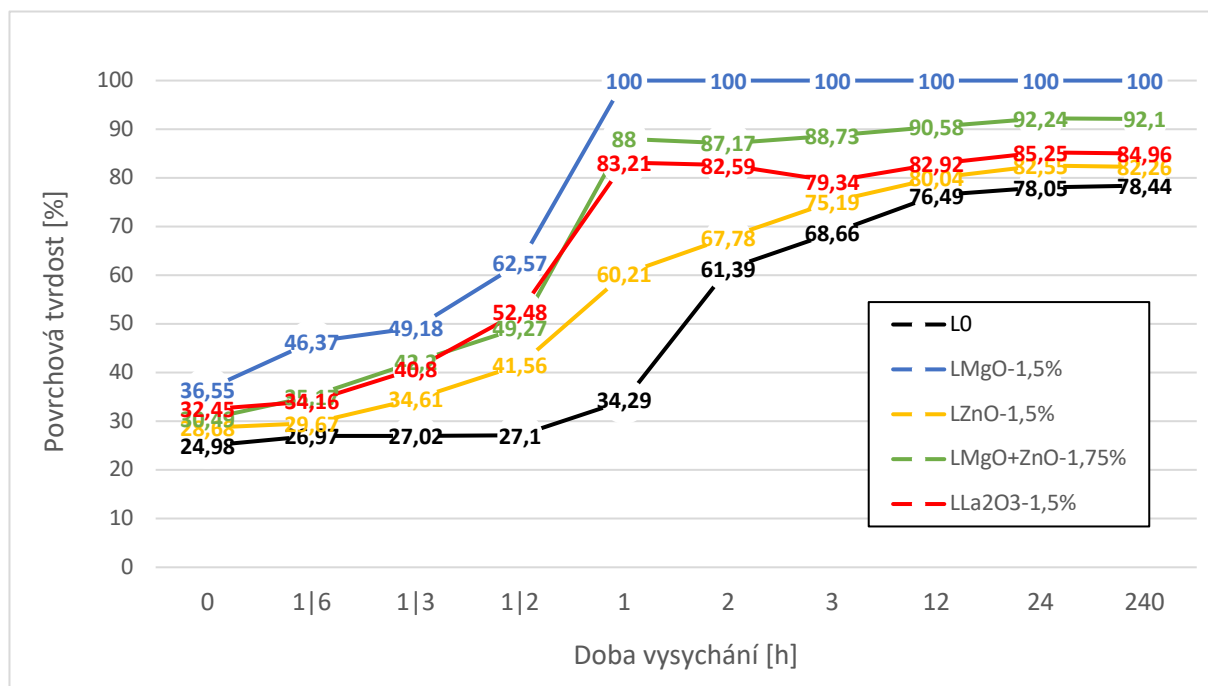
Výsledky měření ukázaly, že stejně jako u „bělení vodou“, vykazuje významnou roli, proti „změkčení“ nátěrů, hustota zesílení primárních latexů, a naopak nebyl sledován efekt procentuálního zastoupení jednotlivých pigmentů. Nejvyšší odolnost vůči „změkčení“ nátěrů vykazovaly systémy obsahující nanočástice MgO, systémy L<sub>MgO-1,5%</sub> nevykazovaly žádné „změkčení“ a systémy L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub> pouze snížení povrchové tvrdosti o 2 %, což lze vysvětlit vysokou hustotou zesílení a současnou hydroplastifikací emulzního kopolymeru vlivem těchto nanočástic, takže již nedocházelo vlivem působící vody k dalšímu změkčení emulzního kopolymeru. Latex bez obsahu nanočástic vykazoval vysoký stupeň „změkčení“ povlaků a odolnost dále rostla s hustotou zesílení vlivem příslušných nanočástic (L<sub>La2O3-1,5%</sub> vykazují vyšší hustotu zesílení, než L<sub>ZnO-1,5%</sub>).

**Tabulka 34** Povrchová tvrdost antikoročních nátěrů (DFT = 60 ± 10 μm) po vystavení působení vody

Nátěrová hmota	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]			
		Na počátku	Po 1 h	Po 24 h	Po 240 h
L <sub>0</sub>	3	23,7 ± 1,1	8,3 ± 0,7	8,7 ± 0,5	9,3 ± 0,3
	5	23,0 ± 1,2	9,0 ± 0,6	8,0 ± 0,4	8,9 ± 0,4
	10	23,1 ± 0,9	7,8 ± 0,8	8,7 ± 0,6	7,9 ± 0,6
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	18,4 ± 0,9	19,1 ± 0,4	21,0 ± 0,7	19,2 ± 0,5
	5	18,9 ± 0,9	19,8 ± 0,3	20,8 ± 0,5	19,5 ± 0,8
	10	17,1 ± 0,4	19,6 ± 0,5	18,6 ± 0,7	18,8 ± 0,6
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	24,6 ± 1,0	11,8 ± 0,8	12,3 ± 0,5	12,5 ± 0,5
	5	23,9 ± 0,8	13,2 ± 0,7	13,0 ± 0,4	13,2 ± 0,4
	10	24,3 ± 0,5	13,0 ± 0,6	14,3 ± 0,8	14,6 ± 0,7
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	19,3 ± 0,7	17,3 ± 0,9	18,6 ± 0,4	17,4 ± 0,7
	5	19,7 ± 0,3	18,9 ± 0,6	18,7 ± 0,7	18,0 ± 0,6
	10	20,5 ± 0,6	18,6 ± 0,7	19,2 ± 0,7	18,0 ± 0,2
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	26,4 ± 0,2	21,9 ± 0,5	23,6 ± 0,6	23,5 ± 0,7
	5	25,1 ± 0,9	21,2 ± 0,4	22,9 ± 0,5	23,1 ± 0,9
	10	27,4 ± 0,3	20,3 ± 0,7	22,8 ± 0,7	22,8 ± 0,8

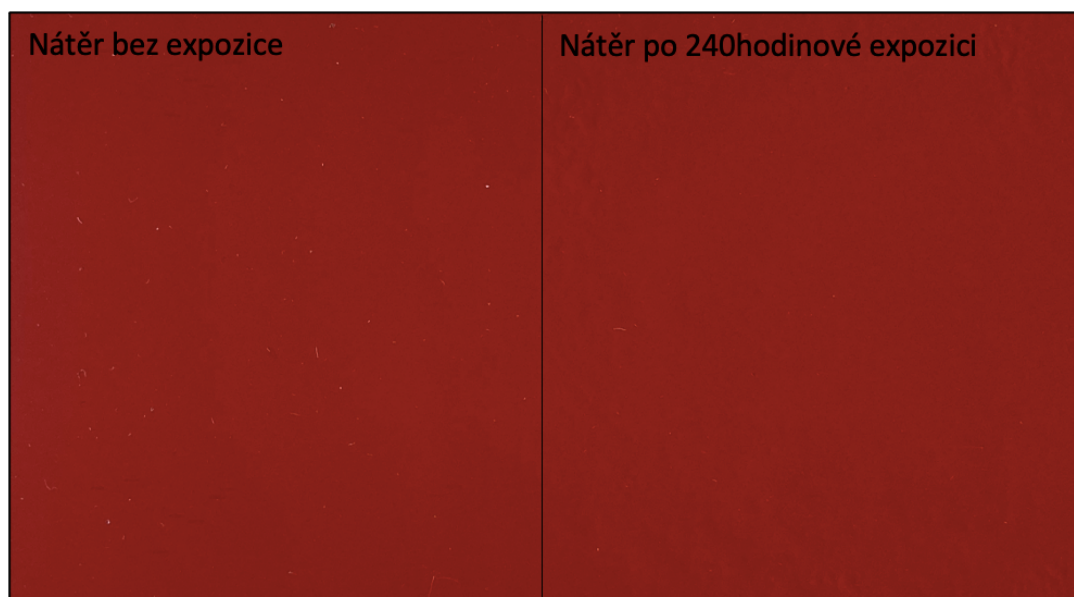
Z důvodu, že původní měření bylo provedeno po 60 min vysychání, bylo provedeno také měření sledující změnu povrchové tvrdosti s délkou vysychání u vybraných vzorků (OKP 10 %) po 240hodinové expozici ve vodě. Tedy zda dojde po dostatečném vyschnutí k navrácení původních vlastností nebo zda je plastifikace vodou trvalá. Z dat uvedených na obrázku 52 (veškerá data jsou uvedena v Příloze F) je patrné, že k navrácení k původním vlastnostem došlo pouze u systému na bázi L<sub>MgO-1,5%</sub> a to pravděpodobně z důvodů, které byly popsány již výše. Dále bylo z měření zjištěno, že čím pomaleji dochází k vysychání vody z nátěru, tím je systém méně odolný vůči působení vody, což je pravděpodobně způsobeno

intramolekulárním vázáním vody latexovými částicemi. Při dlouhodobém působení vody na nátěr tedy dochází, vyjma LMgO-1,5%, k trvalé plastifikaci nátěru.



**Obrázek 52** Změna povrchové tvrdosti nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) v závislosti na době vysychání po 240hodinové expozici vody

Z důvodu zjištění zadržování vody v povlaku, bylo také provedeno stanovení barevného odstínu nátěrů pomocí spektrometru, a to bezprostředně po expozici vody, kdy byly nátěry opatrně osušeny a proměřeny. Z měření bylo zjištěno, že v průběhu celého měření nedocházelo vlivem stálobarevných pigmentů/plniv k významné změně barevného odstínu, včetně zblednutí nátěrů a mírné odchylky od barvy nátěru před expozicí vody se nacházely v rozmezí experimentální chyby měření ( $\Delta E = 0,23-0,41$ ). Z výsledků měření lze konstatovat, že barevný odstín není nasákavostí vody nijak ovlivněn, jak je i patrné z obrázku 53 po 240hodinové expozici vody.



**Obrázek 53** Znárodnění barevné stálosti nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po 240hodinové expozici vody

#### 4.3.4.3 Chemická odolnost antikorozních povlaků

Chemická odolnost nátěrových filmů byla hodnocena pomocí MEK testu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 35, ze kterých je patrné, že stejně jako u nátěrů čistých pojiv, je sledována maximální odolnost u latexů obsahující nanočástice na bázi MgO a ZnO (včetně jejich kombinace), oproti tomu u latexu s nanočásticemi na bázi  $\text{La}_2\text{O}_3$  došlo k mírnému snížení odolnosti (odolnost čistého pojiva  $213 \pm 20$  tahů), pravděpodobně z důvodu sterického bránění pigmentu/plniv k vytvoření srovnatelného iontového zesítní. K tomuto jevu pravděpodobně došlo i u latexů obsahující nanočástice MgO a ZnO, ale jejich odolnost vůči působení MEK je při dané koncentraci nanočástic mnohem vyšší než 300 tahů/s, takže díky tomu i po pigmentaci vykazovaly maximální hodnotící odolnost. U latexu bez obsahu nanočástic bylo sledováno mírné zvýšení odolnosti vůči MEK díky pigmentaci antikorozního pigmentu [194]. Stejný jev byl sledován i v případě latexu s nanočásticemi na bázi  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**Tabulka 35** Výsledky chemické odolnosti akrylátových nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu m$ )

Vzorek	OKP [%]	Chemická odolnost [počet tahů]						
		MEK	Toluen	Chloroform	Ethanol	E-acetát	THF	k. octová
L <sub>0</sub>	3	41 ± 3	188 ± 14	22 ± 2	251 ± 7	48 ± 6	28 ± 3	71 ± 8
	5	50 ± 6	192 ± 9	36 ± 4	275 ± 13	69 ± 8	42 ± 5	52 ± 5
	10	73 ± 5	230 ± 15	51 ± 7	280 ± 8	87 ± 3	66 ± 5	39 ± 6
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	> 300 <sup>a</sup>	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	55 ± 7
	5	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	61 ± 4
	10	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	75 ± 6
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	78 ± 7
	5	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	97 ± 5
	10	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	120 ± 8
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	72 ± 5
	5	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	75 ± 9
	10	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	89 ± 9
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	144 ± 15	242 ± 8	35 ± 7	> 300	150 ± 11	62 ± 9	100 ± 8
	5	160 ± 13	262 ± 16	46 ± 8	> 300	176 ± 7	92 ± 13	88 ± 16
	10	166 ± 18	280 ± 23	100 ± 10	> 300	203 ± 14	130 ± 8	60 ± 11

<sup>a</sup> Maximální hodnotící hodnota (představující nejlepší odolnost).

Kromě využití MEK jako zástupce ketonů, bylo dále testování modifikováno, stejně jako u čistých pojiv, za použití dalších typů chemikálií, jmenovitě: *n*-hexan jako zástupce alifatických uhlovodíků, toluen jako zástupce aromatických uhlovodíků, chloroform jako zástupce halogenovaných uhlovodíků, ethanol jako zástupce alkoholů, ethyl-acetát jako zástupce esterů, diethylether jako zástupce etherů, tetrahydrofuran jako zástupce cyklických etherů, kyselina sírová jako zástupce anorganických kyselin, kyselina octová jako zástupce organických kyselin, amoniak jako zástupce azanů a hydroxid sodný jako zástupce hydroxidů. Stejně jako v případě MEK, bylo zjištěno, že začlenění nanočástic poskytlo vynikající odolnost nátěrových filmů i vůči výše popsaným chemikáliím, pravděpodobně z důvodů popsaných pro MEK. Výjimku tvořila kyselina octová, vůči které došlo u všech latexů vlivem pigmentace ke snížení chemické odolnosti. Výjimku tvořily povlaky obsahující nanočástice na bázi ZnO a MgO, což lze vysvětlit neutralizací kyseliny octové, jejich reakcí za vzniku octanu zinečnatého/hořečnatého a vody. Dále bylo zjištěno, že všechny povlaky byly inertní vůči působení *n*-hexanu, diethyletheru, kyselině sírové, hydroxidu sodnému a amoniaku (z důvodu maximální odolnosti nebyly začleněny do tabulky 35). Stejně jako u MEK byl sledován i stejný efekt OKP na odolnost u testovaných chemikálií, z důvodů popsaných výše.

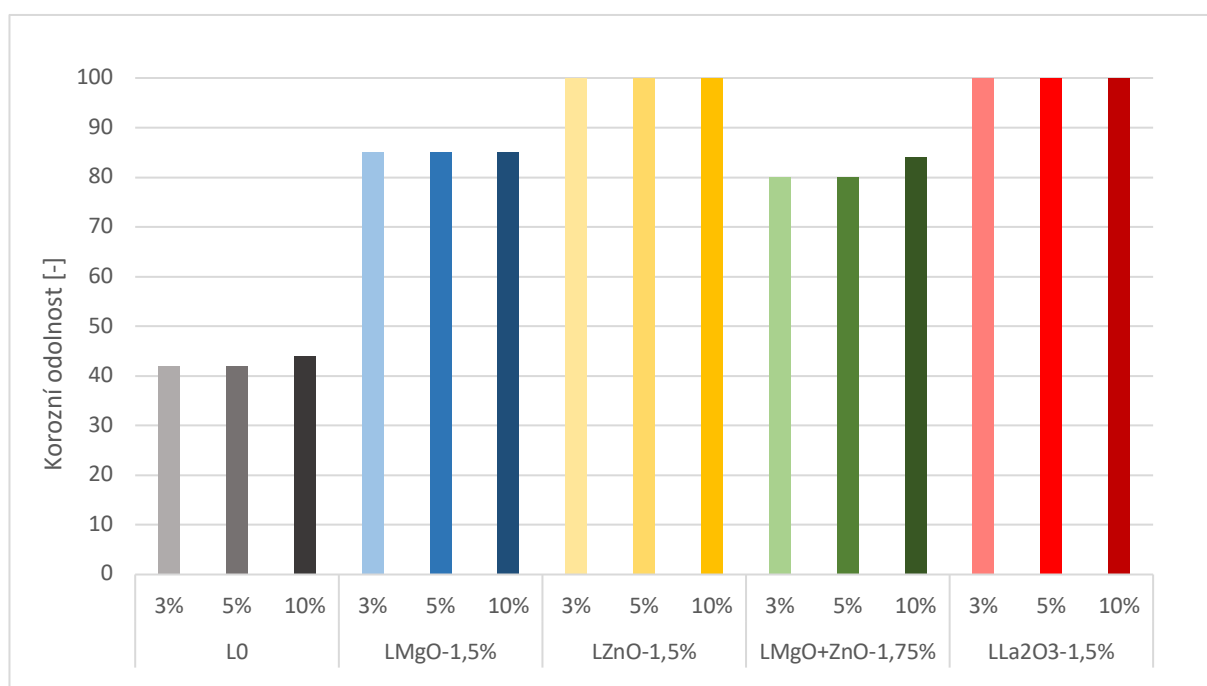


#### 4.3.5 Studium korozní odolnosti antikoročních povlaků

Hodnocení korozní odolnosti antikoročních nátěrů, které byly formulovány jako základní nátěr, bylo provedeno na nátěrových filmech o DFT = 100 ± 10 μm na ocelových panelech opatřených zkušebním řezem. Měření bylo provedeno na nátěrech, které byly ponechány 10 dní kondiciovat při teplotě 21 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 % v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270.

##### 4.3.5.1 Hodnocení odolnosti antikoročních povlaků vůči vlhkým atmosférám

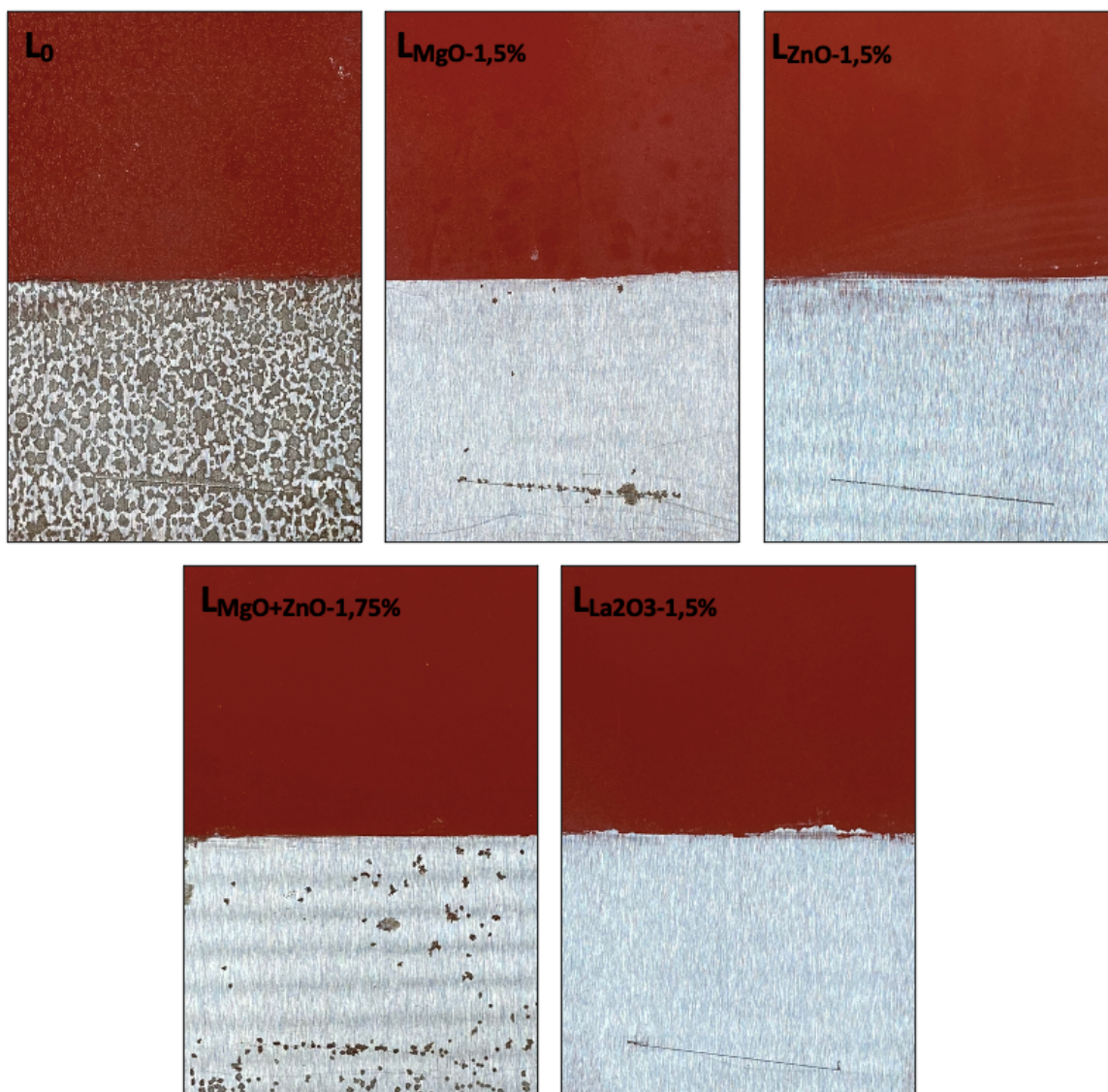
Hodnocení odolnosti vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí patří mezi základní charakteristiky korozní odolnosti povlaků. Jelikož se jedná o vodou-ředitelné systémy, bylo hodnocení provedeno po 480hodinové expozici. Získané hodnoty jsou uvedeny na obrázku 54, jako celková antikoroční odolnost, vypočtena pomocí rovnice (23) ze získaných testovaných charakteristik uvedených v Příloze G.



**Obrázek 54** Celková korozní odolnost antikoročních povlaků (DFT = 100 ± 10 μm) vůči vlhkým atmosférám po 480hodinové expozici

Z výsledků měření je patrné, že latexy s obsahem anorganických nanočástic vykazovaly velmi dobrou korozní odolnost vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí ve srovnání s latexe bez obsahu nanočástic, což je v dobrém souladu s jejich vyšší hustotou zesílení, která hraje významnou roli vůči interdifúzi molekul vody do povlaku. Všechny vzorky během

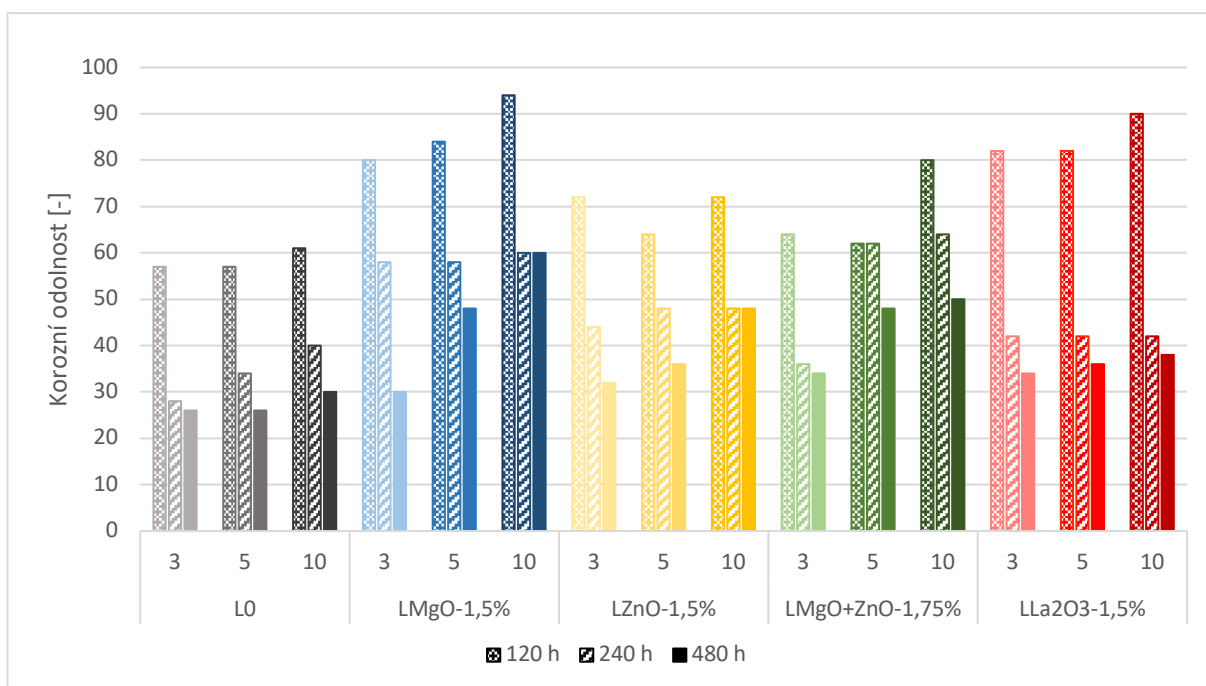
expoziční v atmosféře s vysokou relativní vlhkostí byly sledovány ve 120hodinových intervalech, díky čemuž bylo zjištěno, že k většině korozních projevů (nejlépe patrné u latexu bez obsahu nanočástic) dochází již během této doby, tzn. dále nedocházelo k významnému zhoršení a hodnoty zůstávaly téměř konstantní. Z tohoto pozorování lze usuzovat, že rychlé počáteční pronikání vody do nátěrů bez obsahu nanočástic je způsobeno povahou akrylátových latexů, neboť v jejich intersticiálních prostorech se vyskytují zbytky emulgátoru a iniciátoru, které vytvářejí koncentrační články zvyšující osmotický tlak, který urychluje interdifúzi molekul vody do povlaku. To má za následek tvorbu puchýřů a snížení přilnavosti organického povlaku k substrátu. Působením vody na povlak pravděpodobně dále vedlo k vymývání vodou rozpustných látek a po jejich vymytí již neexistoval difúzní hnací potenciál [237], díky čemuž nedocházelo k dalšímu výraznému zhoršování korozních projevů (osmotického typu). Ze získaných výsledků lze také konstatovat, že růst OKP antikorozičního pigmentu, ani typ dispergace nijak významně neovlivnily antikoroziční odolnost (z tohoto důvodu nejsou uvedeny hodnoty pro oba typy dispergace). Na obrázku 55 je znázorněna korozní odolnost vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí jednotlivých systémů při OKP 3 % (veškerá fotografická dokumentace je uvedena v příloze J), na kterém je patrné, že nejvyšší odolnost vykazovaly nátěry obsahující nanočástice na bázi ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které nevykazovaly žádné korozní projevy. Oproti tomu latexy obsahující nanočástice na bázi MgO (včetně kombinace MgO a ZnO) vykazovaly mírné snížení korozní odolnosti, a to především z důvodu koroze v řezu a puchýřů v řezu. U latexu L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub> bylo navíc sledováno prokorodování o rozsahu 3 %. Tato snížená odolnost oproti latexům s nanočásticemi na bázi ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i přes srovnatelné zesílení, může být vysvětlena vyšší rozpustností nanočástic MgO ve vodném prostředí (86 mg/l) nacházejících se v intersticiálních prostorech spolu se zbytky emulgátoru a iniciátoru zvyšující nadále osmotický tlak a nižší tvrdostí povlakových filmů vlivem hydroplastifikace akrylátového kopolymeru. Konkurenční děje zesílení, hydroplastifikace a interdifúze vody do povlaku byly tedy mírně posunuty v prospěch interdifúze vody do povlaku.



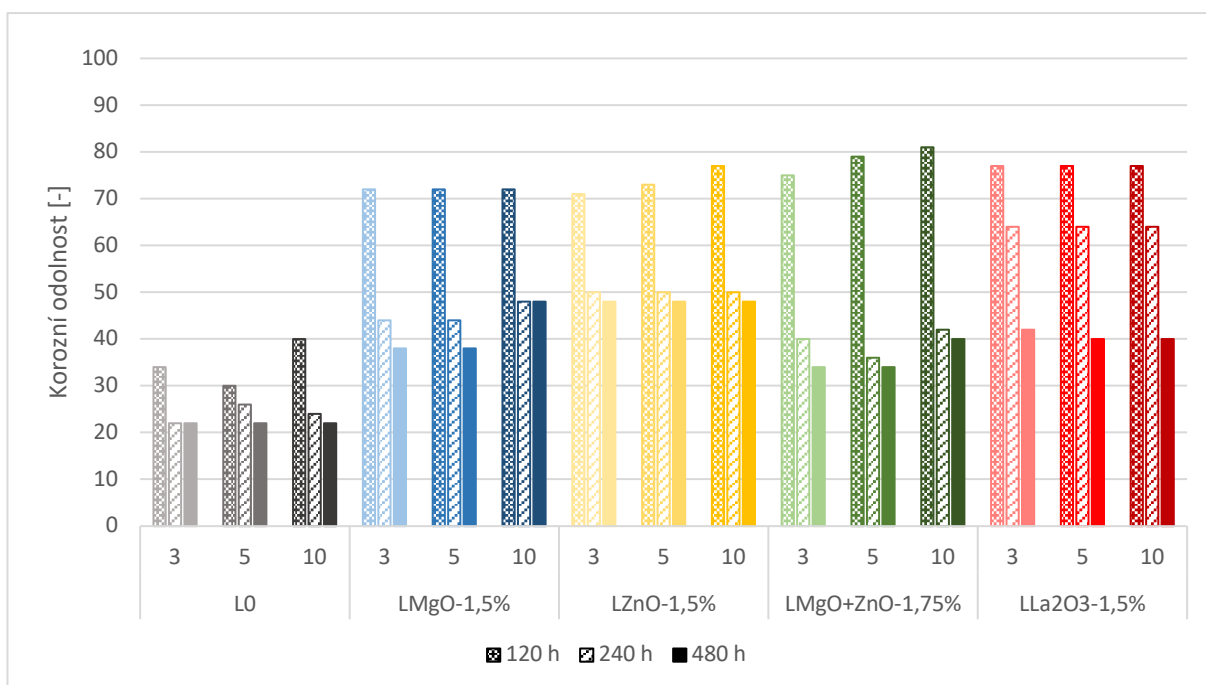
**Obrázek 55** Znárodnění korozní odolnosti antikorozičních nátěru ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči atmosféram s vysokou relativní vlhkostí při OKP 3 % po 480hodinové expozici

#### 4.3.5.2 Hodnocení odolnosti antikorozičních povlaků vůči neutrální solné mlze

Hodnocení odolnosti vůči neutrální solné mlze patří stejně jako odolnost vůči atmosféram s vysokou relativní vlhkostí mezi základní charakteristiky korozní odolnosti povlaků. Jelikož se jedná o vodou-ředitelné systémy, bylo hodnocení provedeno po 120, 240 a 480hodinové expozici. Získané hodnoty jsou uvedeny na obrázku 56 pro dispergaci kombinující disolver a ultrazvuk a na obrázku 57 pro dispergaci kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn, jako celková antikoroziční odolnost, vypočtena pomocí rovnice (23) ze získaných testovaných charakteristik uvedených v Příloze H.

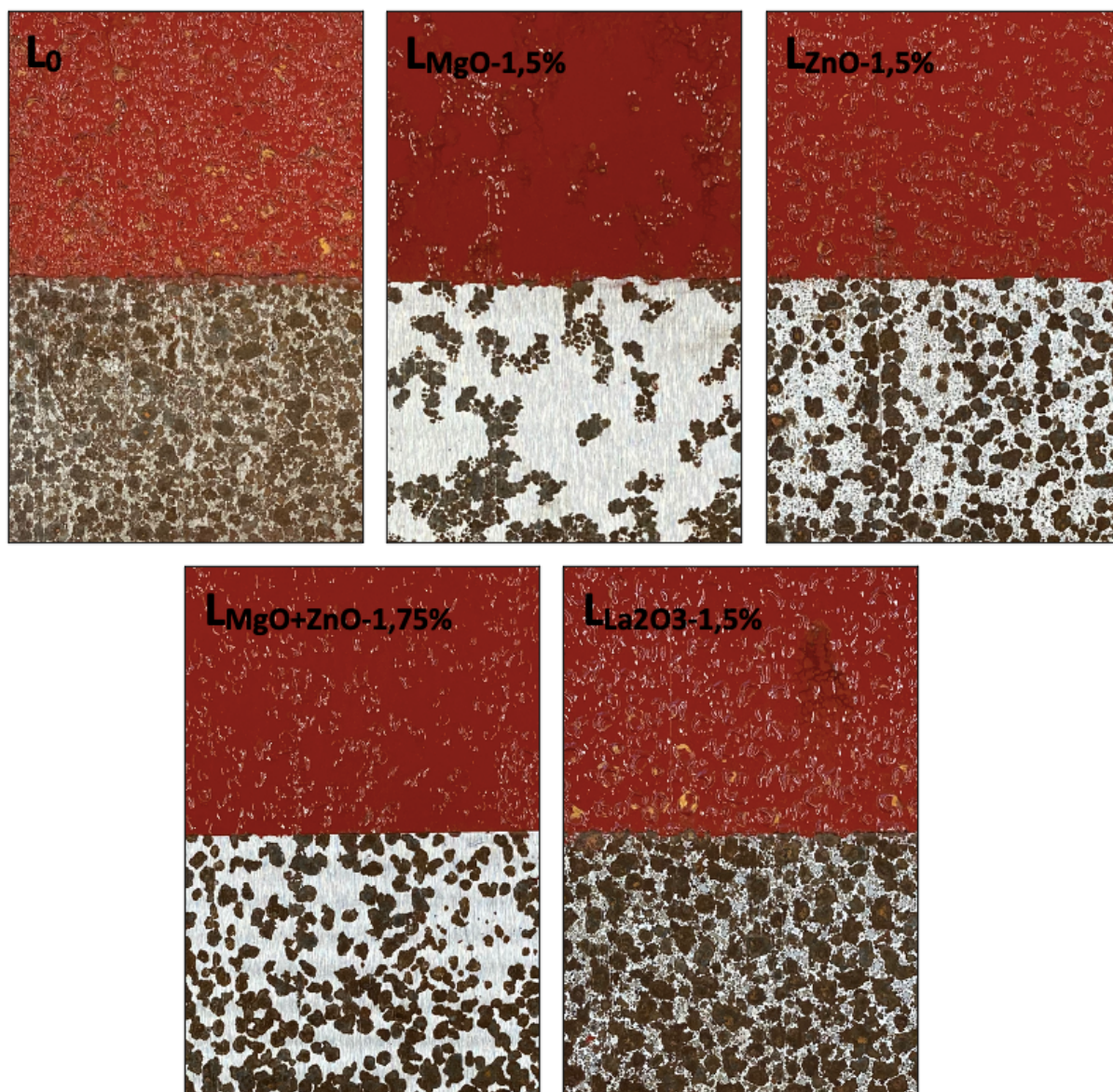


**Obrázek 56** Celková korozní odolnost antikoročních povlaků ( $DFT = 100 \pm 10 \mu m$ ) připravených pomocí dispergace kombinující disolvent a ultrazvuk vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici



**Obrázek 57** Celková korozní odolnost antikoročních povlaků ( $DFT = 100 \pm 10 \mu m$ ) připravených pomocí dispergace kombinující disolvent a stacionární kuličkový mlýn vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici

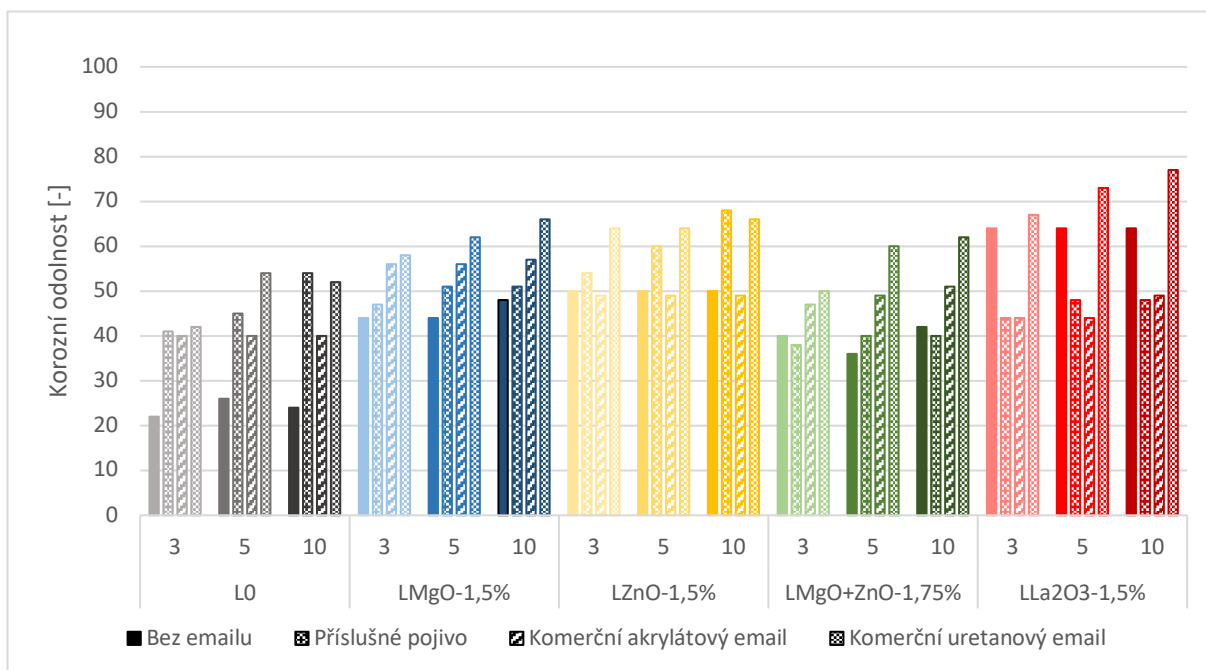
Ze získaných hodnot bylo zjištěno, že již po 120hodinové expozici došlo ke korozním projevům, které dále s délkou expozice rostly, což je oproti výsledkům získaných vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí v dobrém souladu s agresivnějším prostředí solné mlhy. Stejně jako v případě atmosféry s vysokou relativní vlhkostí pravděpodobně docházelo k difúzi molekul vody do povlaku, jak bylo vysvětleno výše, ale zároveň také na nátěr působily anionty chlóru, které jsou schopny prostupovat póry povlaku. Dále je ze získaných hodnot patrné, že latexy obsahující anorganické nanočástice vykazovaly vyšší korozní odolnost díky zesítnění, jak již bylo diskutováno. Ve srovnání s trendem sledovaným u atmosfér s vysokou relativní vlhkostí, zde byl sledován i efekt dispergace. U dispergace kombinující disolver a ultrazvuk byla sledována zvyšující se odolnost s růstem OKP antikoročního pigmentu, a to především při porovnání OKP 3 % a 10 %. Zvyšující se odolnost s růstem OKP je v dobrém souladu se zvyšující se koncentrací antikoročního pigmentu, který byl účinně rozptýlen v celém objemu filmu. Při porovnání s výsledky korozní odolnosti získanými pomocí dispergace kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn, kde je růst korozní odolnost s růstem OKP antikoročního pigmentu minimální, lze předpokládat, že určitou roli hraje i velikost částic pigmentu a plniv (velikost částic  $d_{95}$  viz tabulky 30 a 31), kde tedy kromě chemického působení antikoročního pigmentu dochází i k bariérovému mechanismu působení. Na obrázku 58 je znázorněna korozní odolnost vůči neutrální solné mlze jednotlivých systémů připravených pomocí dispergace kombinující disolver a ultrazvuk při OKP 10 % po 480hodinové expozici (veškerá fotografická dokumentace je uvedena v příloze J).



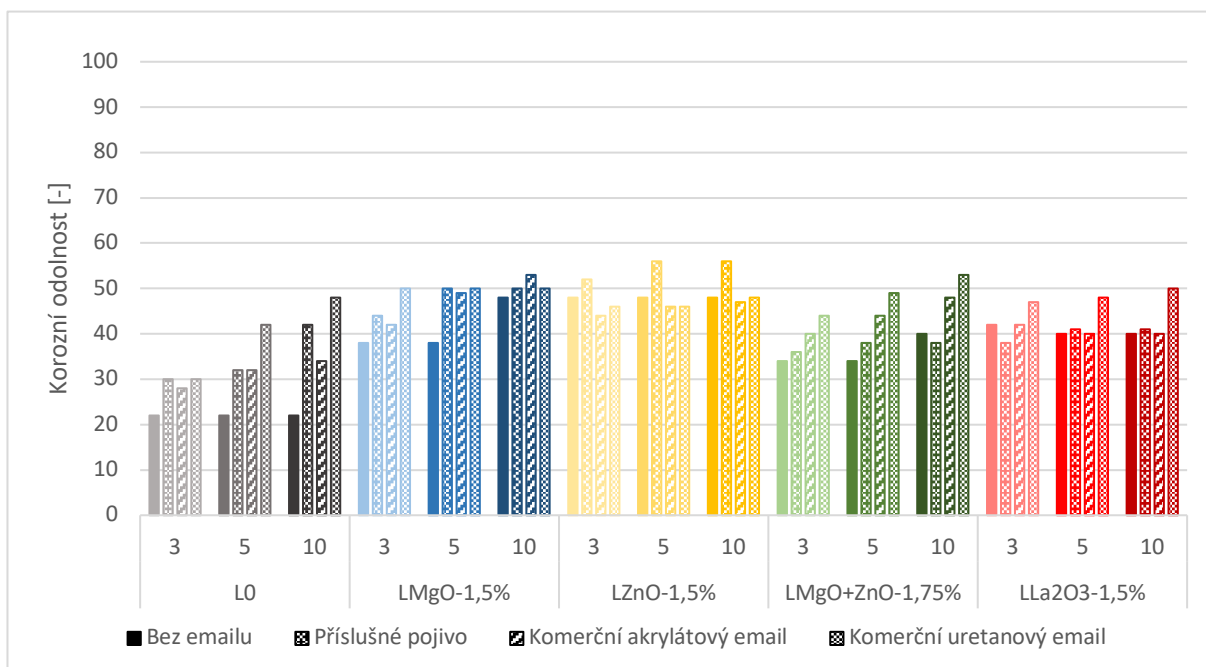
**Obrázek 58** Znárodnění korozní odolnosti antikorozičních nátěrů ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze jednotlivých systémů připravených pomocí dispergace kombinující disolver a ultrazvuk při OKP 10 % po 480hodinové expozici

Povlaky připravené dispergací kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn byly dále opatřeny emailem (vrchním nátěrem), a to povlakem čistého pojiva příslušného danému latexu, ze kterého byly vytvořeny základní antikoroziční povlaky a dále byly použity dva komerčně dostupné emaily. Jako vrchní nátěry byly aplikovány vodou-ředitelné emaily, jeden na bázi akrylátu a druhý na bázi polyuretanu. Emaily byly aplikovány na nátěry o  $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$ , tedy takto zhotovený systém dosahoval  $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$  a byl opět opatřen zkušební řezem. Vysychání mezi nátěry bylo 48 h při teplotě  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50 \pm 5 \%$  v klimatizované místnosti dle ČSN EN 23270. Hodnocení bylo provedeno po 240 a 480hodinové expozici. Získané hodnoty jsou uvedeny na obrázku 59 po 240hodinové

expozici a obrázku 60 po 480hodinové expozici, jako celková antikoroziční odolnost, vypočtena pomocí rovnice (23) ze získaných testovaných charakteristik uvedených v Příloze CH.



**Obrázek 59** Celková korozní odolnost antikorozičních povlaků ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) opatřených emailem vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici



**Obrázek 60** Celková korozní odolnost antikorozičních povlaků ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) opatřených emailem vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici

Jak je z měření patrné, opatření základních nátěrů vrchním emailem vedlo k nevýraznému zlepšení antikorozičních vlastností a nejednoznačným výsledkům, vyjma latexu

bez obsahu nanočástic, jehož základní nátěry vykazovaly velmi nízkou korozní odolnost. Zde je zapotřebí zdůraznit obecný jev, a to ten, že akrylátové latexy v nižších DFT jsou málo odolné vůči chloridovým iontům a je třeba je aplikovat při vyšších DFT s vhodně zvolenými vrchními emaily.

Z výsledků je patrné, že obecně nejnižší korozní odolnosti dosahovaly systémy opatřené komerčním akrylátovým emailem, a naopak nejvyšší odolnost dosahovaly systémy s komerčním polyuretanovým emailem. To je v dobrém souladu s povahou příslušných polymerních systémů, neboť polyuretany obecně vykazující vyšší korozní odolnost než akrylátové latexy. Vyšší korozní odolnost systémů s čistým pojivem příslušného latexu oproti komerční akrylátové barvě je pravděpodobně dána jejich síťující chemií (včetně L<sub>0</sub>, který obsahuje keto-hydrazidovou chemii), neboť běžné akrylátové latexy tvoří film pouze koalescencí polymerních částic.

Z výsledků získaných vůči neutrální solné mlze lze konstatovat, že zesítní vlivem vložených nanočástic zvyšuje korozní odolnost nátěrů, ale je nedostatečné k získání antikorozních nátěrů požadovaných vlastností, a je tedy zapotřebí zvolit k přípravě antikorozních barev s korozní odolností C3 a výše pigmenty s vysokou antikorozní účinností. Dále bude pravděpodobně zapotřebí zvýšit celkovou DFT nátěrového systému a jako vrchní nátěr zvolit chemicky zasychající pojivo. To by mohlo být náplní další práce, neboť zde je ještě spousta možností výzkumu pro zlepšení korozní účinnosti.

#### *4.3.5.3 Hodnocení odolnosti antikorozních povlaků po UV-kondenzační expozici*

Jelikož akrylátové polymery, především ty, které obsahují methylnmethakrylát, jsou známy pro svou vysokou odolnost vůči působení UV záření a testování korozní odolnosti vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí prokázalo, že antikorozní nátěry zesítněných latexů dosahují dobré odolnosti vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí, bylo provedeno testování fluorescenční UV-kondenzační expozice. Sledována byla změna lesku a barevného odstínu vlivem působení UV záření, tzn. zda dochází k poškození polymerní matrice a k uvolňování pigmentu/plniv (po každých 8 h záření probíhalo splachování vodou po dobu 1 h). Měření bylo provedeno po dobu 1000 h, během kterých byl hodnocen lesk a změna barevného odstínu a na konci měření bylo provedeno hodnocení korozní odolnosti nátěru.

Měření lesku a barevného odstínu bylo provedeno na nátěrech před a po 24, 48, 72, 120, 240, 360, 480 a 1000 h expozice. Z měření bylo zjištěno, že výsledky lesku a barevného odstínu nebyly ovlivněny typem dispergace a z tohoto důvodu jsou uvedeny hodnoty pro oba typy



dispergace jako společné. Ze získaných hodnot lesku (při geometrii 85°) uvedených v Příloze I, bylo vypočteno snížení lesku, které je uvedeno v tabulce 36. Jak je z měření patrné, systémy obsahující dodatečné iontové zesílení vykazovaly vyšší odolnost vůči ztrátě lesku, což lze vysvětlit možným zvýšením hustoty zesílení vlivem UV záření, neboť jak je známo, nanočástice oxidu zinečnatého byly použity jako alternativa k organickým fotoiniciátorům [238]. Tomu i odpovídá, že nejvyšší odolnost vykazují systémy obsahující nanočástice ZnO, neboť pravděpodobně mají vyšší účinnost než další použité nanočástice. Lze tedy předpokládat, že čím je vyšší hustota zesílení, tím jsou práškové částice pevněji fixovány v polymerní matici a dochází pomaleji k jejich uvolnění, což má za následek zpomalení ztráty lesku. Dále je z měření patrné, že s délkou expozice docházelo ke snížení lesku, což naznačuje, že přestože akrylátové polymery obecně vykazují vysokou odolnost vůči působení UV záření, v kombinaci s kondenzací vody docházelo k degradaci polymerní matrice.

**Tabulka 36** Snížení lesku antikoročních nátěrů (DFT = 100 ± 10 μm) v čase po vystavení UV-kondenzační expozici

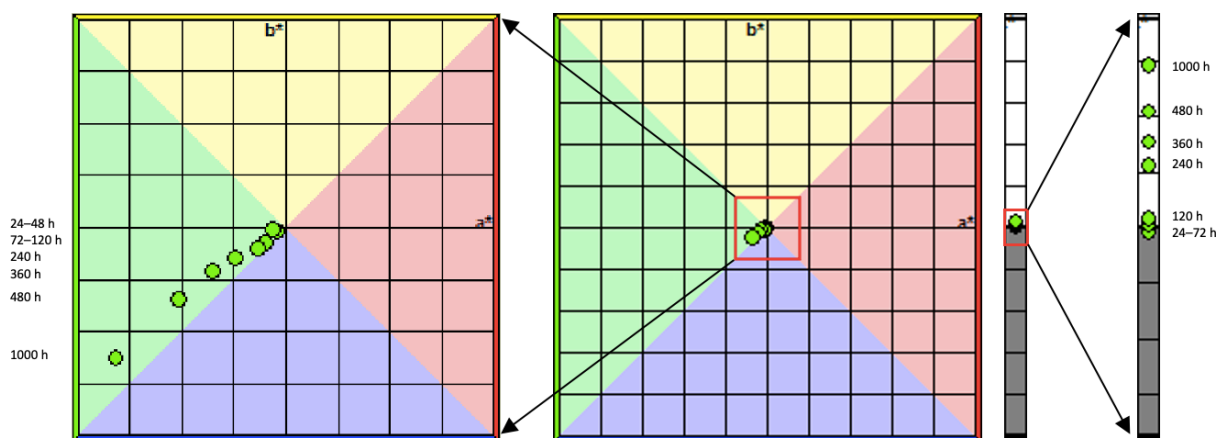
Vzorek	OKP [%]	Snížení lesku [%]							
		24h	48h	72h	120h	240h	360h	480h	1000h
L <sub>0</sub>	3	99,8	99,4	95,7	93,7	75,7	71,7	67,1	58,9
	5	94,2	94,9	89,7	88,7	70,6	61,9	57,7	48,6
	10	86,4	82,1	80,3	68,7	54,9	49,2	48,6	42,8
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	76,9	75,7	75,2	73,0	71,2	69,5	68,8	68,5
	5	86,3	84,0	82,8	84,2	82,1	74,1	69,5	58,1
	10	68,2	70,0	71,4	70,9	67,1	61,5	54,9	44,2
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	96,4	95,9	96,7	94,3	88,6	85,5	84,5	83,5
	5	98,6	99,6	99,3	98,4	91,8	88,9	85,6	84,7
	10	99,8	99,8	99,3	99,0	88,3	92,5	87,0	83,2
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	91,0	89,7	89,4	86,6	87,4	83,2	79,5	71,6
	5	96,4	97,1	95,3	93,6	92,7	88,1	85,7	77,0
	10	90,4	89,9	90,6	90,3	84,9	77,7	72,5	67,5
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	98,2	93,8	88,9	85,6	72,7	64,4	66,2	62,4
	5	94,6	90,5	86,4	84,3	66,8	54,7	53,7	47,0
	10	96,4	96,2	96,7	93,3	76,9	60,5	54,1	50,5

Stejně jako u lesku i změna barevného odstínu rostla s délkou expozice, jak je patrné z tabulky 37, vyjádřená jako ΔE. Veškerá data změny barevnosti jsou uvedena v Příloze I. Dále je z měření patrné, že změna barevného odstínu rostla s klesajícím OKP antikoročního pigmentu.

**Tabulka 37** Změna barevného odstínu antikorozních nátěrů ( $DFT = 100 \pm 10 \mu m$ ) v čase po vystavení UV-kondenzační expozici

Vzorek	OKP [%]	Změna barevného odstínu [ $\Delta E$ ]							
		24h	48h	72h	120h	240h	360h	480h	1000h
L <sub>0</sub>	3	0,60	0,84	0,77	1,10	1,83	2,82	3,17	6,81
	5	0,60	1,01	1,12	1,36	1,76	2,36	3,50	6,68
	10	0,55	0,60	0,78	0,66	0,82	1,61	1,27	3,93
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	0,64	0,83	1,22	1,67	2,00	2,38	3,02	4,75
	5	0,56	0,71	1,22	1,57	1,80	1,87	2,33	3,38
	10	0,48	0,66	1,10	1,58	1,61	1,75	2,04	2,68
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	0,33	1,21	1,66	1,68	3,76	3,09	4,47	7,64
	5	0,26	1,10	1,51	1,52	2,30	3,21	4,70	7,57
	10	0,23	0,40	1,12	1,08	1,20	1,57	2,17	3,05
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	0,42	0,53	1,05	1,81	3,75	5,19	6,47	9,47
	5	0,27	0,55	0,99	1,73	3,56	4,80	6,07	9,12
	10	0,38	0,54	1,00	1,39	2,52	3,65	5,38	8,75
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	0,26	0,66	1,25	1,99	3,16	4,47	5,29	6,08
	5	0,32	0,66	1,32	1,72	3,05	3,89	4,62	5,78
	10	0,15	0,55	0,99	1,66	2,79	4,13	4,24	5,85

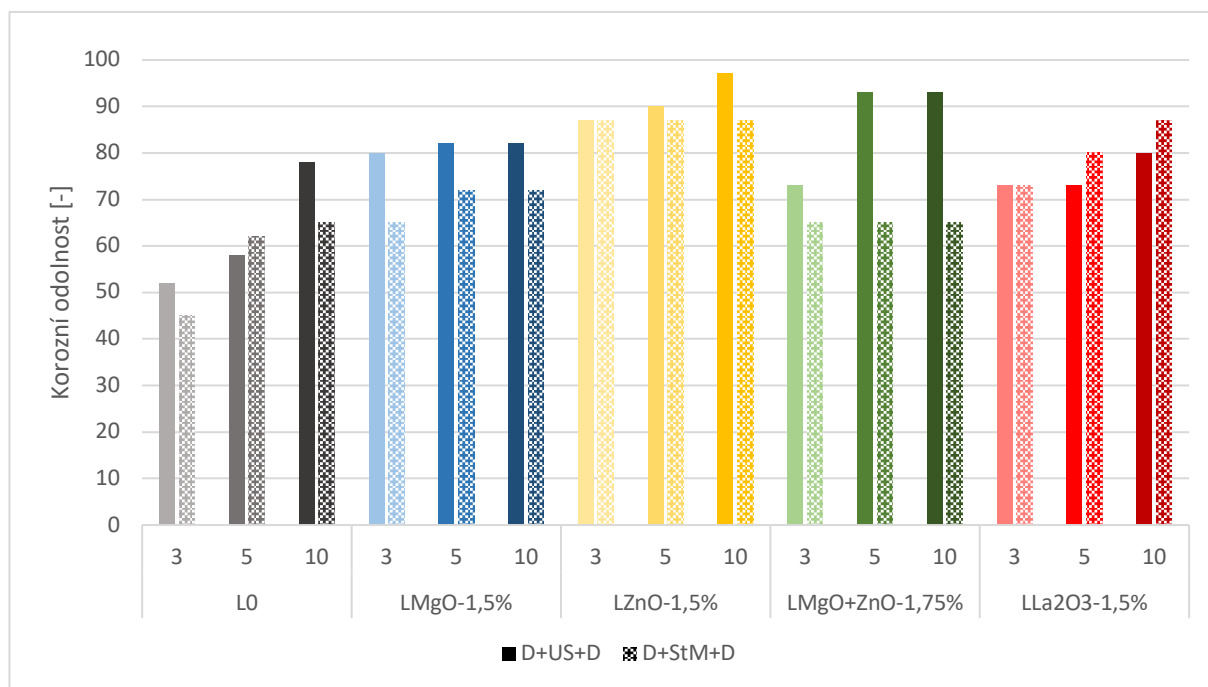
Dále bylo z měření zjištěno, že u všech nátěrů dochází k posunu  $\Delta L$  do bílé oblasti,  $\Delta a$  vykazovala posun do zelené oblasti a  $\Delta b$  posun směrem k modré oblasti, jak je vyobrazeno na obrázku 61. Na základě získaných výsledků lze tedy předpokládat, že zesíťení v tomto případě nehraje významnou roli a mírně vyšší barevná stálost sledována u systému L<sub>MgO-1,5%</sub> lze vysvětlit mírně nižšími hodnotami  $L^*a^*b^*$  na počátku a stejně tak mírně nižší barevná stálost sledována u systému L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>, z důvodu mírně vyšších hodnot  $L^*a^*b^*$  na počátku.



**Obrázek 61** Změna barevného odstínu antikorozních nátěrů ( $DFT = 100 \pm 10 \mu m$ ) po UV-kondenzační expozici v čase (na příkladu L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub> při OKP 5 %)

Po ukončení testování UV-kondenzační expozice (1000 h) byly nátěry dále hodnoceny z hlediska korozní ochrany kovového podkladu. Korozní projevy jsou zobrazeny na obrázku 62

jako celková antikoroziční odolnost, vypočtena pomocí rovnice (23) ze získaných testovaných charakteristik uvedených v Příloze I. Takto hodnocené nátěrové hmoty nebyly opatřeny zkušebními řezem, a proto je koroziční odolnost hodnocena na základě puchýřů v ploše, prokorodování a podkorodování. Veškerá fotografická dokumentace je uvedena v příloze J.



**Obrázek 62** Celková koroziční odolnost antikorozičních povlaků ( $DFT = 100 \pm 10 \mu m$ ) vůči UV-kondenzační expozici po 1000 h expozice

Jak je z měření patrné, obecně vykazovaly vyšší koroziční odolnost nátěry připravené disperzací kombinující disolvent a ultrazvuk. Koroziční odolnost rostla s OKP antikorozičního pigmentu, který se zde uplatňuje jako efektivní pigment zvyšující koroziční odolnost. V dalších studiích lze doporučit použití i vyšších OKP tohoto pigmentu či kombinace s dalšími pigmenty obsahujícími kationty např. Mg nebo Ca [239]. Dále je z měření patrné, že hustota zesíťování opět měla vliv na koroziční odolnost, i když nebyl sledován takový rozdíl, jako u ostatních korozičních zkoušek. To je pravděpodobně způsobeno UV degradací polymerní matrice vlivem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ale také mohou k této degradaci přispět příslušné nanočástice, u které při působení UV pravděpodobně dochází ke dvou konkurenčním dějům, a to zvyšování hustoty polymerní sítě a depolymerace polymerní matrice.

#### 4.3.5.4 Hodnocení elektrochemické techniky lineární polarizace

Bylo provedeno také měření účinnosti nátěrů technikou lineární polarizace. Pro jednotlivé antikoroziční povlaky bylo provedeno vyhodnocení korozního potenciálu ( $E_{kor}$ ), korozní proudové hustoty ( $I_{kor}$ ), teflonové anodické a katodické směrnice ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ), polarizačního odporu ( $R_p$ ) a rychlosti koroze ( $C_R$ ). Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 38.

**Tabulka 38** Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace

Vzorek	OKP [%]	$E_{kor}$ [mV]	$I_{kor}$ [ $\mu$ A]	$\beta_a$ [mV]	$\beta_c$ [mV]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$C_R$ [mm/rok]
L <sub>0</sub>	3	-610	$0,94 \times 10^{-1}$	24,2	28,7	$6,03 \times 10^4$	$0,14 \times 10^{-2}$
	5	-612	$0,92 \times 10^{-1}$	24,1	28,5	$6,16 \times 10^4$	$0,14 \times 10^{-2}$
	10	-614	$0,89 \times 10^{-1}$	23,8	27,4	$6,21 \times 10^4$	$0,13 \times 10^{-2}$
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	-615	$0,88 \times 10^{-1}$	25,2	29,4	$6,70 \times 10^4$	$0,13 \times 10^{-2}$
	5	-618	$0,85 \times 10^{-1}$	24,8	28,1	$6,73 \times 10^4$	$0,13 \times 10^{-2}$
	10	-620	$0,82 \times 10^{-1}$	24,9	28,3	$7,01 \times 10^4$	$0,12 \times 10^{-2}$
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-607	$0,84 \times 10^{-1}$	25,6	27,9	$6,86 \times 10^4$	$0,12 \times 10^{-2}$
	5	-609	$0,86 \times 10^{-1}$	26,1	28,4	$6,87 \times 10^4$	$0,13 \times 10^{-2}$
	10	-609	$0,84 \times 10^{-1}$	25,9	28,2	$6,92 \times 10^4$	$0,12 \times 10^{-2}$
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	-608	$0,78 \times 10^{-1}$	24,1	26,9	$7,14 \times 10^4$	$0,12 \times 10^{-2}$
	5	-608	$0,76 \times 10^{-1}$	24,3	26,8	$7,29 \times 10^4$	$0,11 \times 10^{-2}$
	10	-610	$0,77 \times 10^{-1}$	24,5	26,7	$7,30 \times 10^4$	$0,11 \times 10^{-2}$
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	-612	$0,81 \times 10^{-1}$	25,5	27,4	$7,00 \times 10^4$	$0,12 \times 10^{-2}$
	5	-613	$0,80 \times 10^{-1}$	25,3	27,3	$7,13 \times 10^4$	$0,12 \times 10^{-2}$
	10	-617	$0,77 \times 10^{-1}$	25,2	27,6	$7,29 \times 10^4$	$0,11 \times 10^{-2}$

Z výsledků lineární polarizace bylo zjištěno, že mezi jednotlivými systémy byl sledován pouze nepatrný rozdíl v hodnotách polarizačních odporů a rychlosti koroze, která se ovšem u akrylátových latexů (s relativně nízkou korozní odolností) projevila ve zvýšené korozní odolnosti. Stejně jako u ostatních antikorozičních testů byla sledována nejnižší hodnota polarizačních odporů u systémů bez obsahu nanočástic, a naopak nejvyšší hodnoty polarizačního odporu byly sledovány u systému kombinující nanočástice MgO a ZnO. To lze opět vysvětlit hustotou zesílení vlivem vložených nanočástic a v případě systémů s nanočásticemi na bázi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> může mít vliv i povrchová tvrdost nátěrů. Nejvyšší hodnota polarizačního odporu ( $7,30 \times 10^4 \Omega$ ) byla zaznamenána u organického povlaku L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub> při OKP 10 %. Z měření je taky patrné, že se vzrůstajícím OKP antikorozičního pigmentu dochází k mírnému nárůstu polarizačního odporu a tím zvyšování korozní odolnosti. To potvrzují i výsledky laboratorních testů v simulovaných korozních atmosférách.

#### 4.3.6 Studium antimikrobiální účinnosti antikorozních povlaků

Jelikož u čistých poživ o nejvyšší koncentraci nanočástic MeO bylo dosaženo antimikrobiální aktivity povlaků vůči bakteriálním kmenům *S. aureus*, *E. coli* a *K. pneumoniae* a latexové povlaky obsahující nanočástice MgO poskytovaly antimikrobiální aktivitu také proti bakteriálnímu kmeni *E. faecalis*, byly pigmentované vzorky (volné filmy) podrobeny také tomuto testování pro zjištění, zda pigmentace nebude mít negativní dopad na tyto antimikrobiální vlastnosti. Testování bylo provedeno dle normy ISO 22196 na standardizovaných bakteriálních suspenzích o koncentraci *S. aureus*  $6,8 \times 10^6$  cfu/ml, *E. coli*  $6,5 \times 10^6$  cfu/ml, *E. faecalis*  $5,7 \times 10^6$  cfu/ml a *K. pneumoniae*  $6,5 \times 10^6$  cfu/ml. Z testování bylo zjištěno, že všechny vzorky s nanočásticemi vykazovaly antimikrobiální aktivitu vůči všem testovaný bakteriálním kmenům a latex bez obsahu nanočástic stejně jako čisté pojivo nevykazoval žádnou antimikrobiální aktivitu. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 39.

**Tabulka 39** Výsledky antibakteriální aktivity pigmentovaných nátěrových filmů dle ISO 22196

Vzorek	OKP [%]	Antibakteriální účinnost <sup>a</sup>							
		<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>E. faecalis</i>		<i>K. pneumoniae</i>	
		U <sub>t</sub>	R	U <sub>t</sub>	R	U <sub>t</sub>	R	U <sub>t</sub>	R
L <sub>0</sub>	3	6,8	-	6,5	-	5,7	-	6,5	-
	5	6,8	-	6,5	-	5,7	-	6,5	-
	10	6,8	-	6,5	-	5,7	-	6,5	-
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	5	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	10	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	5	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	10	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	5	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	10	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	5	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5
	10	0	> 6,8	0	> 6,5	0	> 5,7	0	> 6,5

<sup>a</sup> Ze získaných hodnot byl vypočten aritmetický průměr a proveden přepočít podle rovnic (27 a 28) popsáných v teoretické části. R je antimikrobiální aktivita a U<sub>t</sub> je průměrná hodnota logaritmu životaschopných bakterií v jednotkách buněk/cm<sup>2</sup> neošetřených testovaných vzorků po 24hodinové inkubaci.

Jelikož u systémů L<sub>ZnO-1,5%</sub>, L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub> a L<sub>La2O3-1,5%</sub> došlo po pigmentaci k dosažení antimikrobiální účinnosti vůči *E. faecalis*, byla jejich čistá pojiva včetně latexu bez obsahu nanočástic dispergována s jednotlivými použitými pigmenty o koncentraci 10 hm. %. Testování bylo provedeno opět dle normy ISO 22196 na standardizované bakteriální suspenzi o koncentraci *E. faecalis*  $6,1 \times 10^6$  cfu/ml. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 40,

ze kterých je patrné, že tato vyšší odolnost je způsobena synergickým účinkem mezi příslušným latexem a plnivem Hematit. Jelikož se jedná o oxid kovu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) s velikostí 0,2  $\mu\text{m}$ , lze předpokládat, že jeho mechanismu působení bude na podobném principu jako u použitých nanočástic [240], ale samostatně je nedostatečný, neboť latex bez obsahu nanočástic mikrobicidní aktivitu nevykazoval, a to jako připravený antikoroziční nátěr ani po formulaci s tímto pigmentem. Dále je z měření patrné, že plnivo Plastorit a pigment ZP-10 mírně snižovaly antimikrobiální účinnost, jak je patrné u systémů  $\text{LMgO}+\text{ZnO}-1,75\%$  a  $\text{LLa}_2\text{O}_3-1,5\%$ , které jako čistá pojiva vykazovaly určitou antimikrobiální aktivitu, která byla těmito pigmenty potlačena. To lze vysvětlit částečným zastíněním pojiva těmito pigmenty.

**Tabulka 40** Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů jednotlivých pigmentů a pojiv dle ISO 22196

Pojivo	Pigment	Antibakteriální účinnost <sup>a</sup>	
		<i>E. faecalis</i> $U_t$	R
L <sub>0</sub>	Hematit	6,1	-
	Plastorit	6,1	-
	ZP-10	6,1	-
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	Hematit	0	> 6,1
	Plastorit	6,1	-
	ZP-10	6,1	-
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	Hematit	0	> 6,1
	Plastorit	3,8	2,3
	ZP-10	3,7	2,4
L <sub>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,5%</sub>	Hematit	0	> 6,1
	Plastorit	5,5	0,6
	ZP-10	5,6	0,5

<sup>a</sup> Ze získaných hodnot byl vypočten aritmetický průměr a proveden přepočít podle rovnic (27 a 28) popsaných v teoretické části. R je antimikrobiální aktivita a  $U_t$  je průměrná hodnota logaritmu životaschopných bakterií v jednotkách buněk/cm<sup>2</sup> neošetřených testovaných vzorků po 24hodinové inkubaci.

Oproti tomu antifungální testování ukázalo, snížení antifungální aktivity u všech testovaných pigmentových systémů. K testování byly zvoleny systémy s OKP 3 %, neboť obsahovaly nejvyšší koncentraci plniva Hematit, který vykazoval antibakteriální aktivitu. Antifungální aktivita byla hodnocena na použití standardizovaných suspenzí, jmenovitě *P. chrysogenum* ( $3,5 \times 10^6$  spor/ml) a *A. brasiliensis* ( $3,8 \times 10^6$  spor/ml), pomocí modifikované normy ASTM D5590 na volných filmech. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 41. Tato nižší odolnost je patrně způsobena přítomností pigmentů, které snižují fungicidní aktivitu čistých pojiv zastíněním příslušného pojiva. Dále lze z měření předpokládat, že plnivo Hematit nevykazuje antifungální aktivitu.

**Tabulka 41** Výsledky antifungální aktivity nátěrových filmů dle modifikované ASTM D5590

Vzorek o OKP 3 %	Antifungální účinnost <sup>a</sup> [st.]			
	<i>P. chrysogenum</i>	$\emptyset$	<i>A. brasiliensis</i>	$\emptyset$
L <sub>0</sub>	4, 4, 4	<b>4</b>	4, 4, 4	<b>4</b>
L <sub>MgO-1.5%</sub>	4, 4, 4	<b>4</b>	4, 4, 4	<b>4</b>
L <sub>ZnO-1.5%</sub>	1, 1, 1	<b>1</b>	2, 1, 1	<b>1</b>
L <sub>MgO+ZnO-1.75%</sub>	2, 2, 3	<b>2</b>	3, 3, 2	<b>3</b>
L <sub>La2O3-1.5%</sub>	2, 1, 2	<b>2</b>	2, 2, 2	<b>2</b>

<sup>a</sup> Stupnice pro hodnocení růstu hub: 0 – bez růstu; 1 – stopa růstu (<10 %); 2 – nízký růst (10–30 %); 3 – mírný růst (30–70 %); 4 – silný růst (>70 %).

#### 4.3.7 Závěry plynoucí z přípravy a studie antikoročních nátěrových hmot

Tato část disertační práce byla věnována charakterizaci práškových materiálů pro formulaci pigmentovaných modelových antikoročních nátěrových hmot na bázi nejuspěšnějšího zástupce z každé připravené série akrylátových latexů (L<sub>MgO-1,5%</sub>, L<sub>ZnO-1,5%</sub>, L<sub>La2O3-1,5%</sub>, L<sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>). Dle připravené formulace byla provedena studie a výběr nejvhodnější dispergační techniky pro přípravu antikoročních nátěrových hmot. Jako nejvhodnější dispergační technika byla zvolena dispergace kombinující disolver a ultrazvuk, neboť jako jediná dispergační technika bez mletí vykazovala hladký a slitý nátěr bez přítomnosti částic a jako nejvhodnější mlecí technika byla zvolena dispergace kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn, přestože výsledky D+BM+D a D+SKM+D dosahovaly srovnatelných výsledků, neboť se jedná o metodu energeticky a časově méně náročnou, ale také dostupnější. Jelikož akrylátové latexy jsou tvořeny latexovými částicemi dispergovanými ve vodném prostředí, které mohou být destabilizovány příliš vysokým smykovým namáháním, bylo provedeno testování jejich stability po vystavení jednotlivým dispergačním/mlecím technikám, díky čemuž bylo zjištěno, že latexy jsou stabilní a všechny zvolené dispergační techniky lze k přípravě antikoročních barev použít. U připravených nátěrových hmot bylo stanovena distribuce velikostí částic a viskozita, díky čemuž bylo zjištěno, že dispergace kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn poskytlo částice při  $d_{95}$  přibližně o polovinu menší, z důvodu deaglomeraci a štípání pigmentů. Také viskozita byla stanovena vyšší, což je v dobrém souladu se zmenšováním práškových částic, které více ovlivňují viskozitu než částice větší s menším měrným povrchem. Dále bylo zjištěno, že pigmentací došlo ke zlepšení mechanických vlastností oproti povlakům nepigmentovaných latexů (vyjma latexů s nanočásticemi na bázi MgO, které dosahovaly maximálního hodnocení). Tato vyšší mechanická odolnost pigmentovaných nátěrů lze vysvětlit vyztužením polymerní matrice anorganickými pigmenty. Pokud je povlak vystaven mechanickému namáhání, je napětí z polymerní matrice přeneseno na částice s výrazně tužším charakterem.

Z hodnocení korozní odolnosti povlaků lze konstatovat, že zesítní vlivem vložených nanočástic zvyšuje korozní odolnost nátěrů ve srovnání se systémy bez obsahu nanočástic, ale dostatečné korozní odolnosti bylo dosaženo pouze vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí, kde latexy s obsahem anorganických nanočástic vykazovaly velmi dobrou korozní odolnost ve srovnání s latexem bez obsahu nanočástic, což je v dobrém souladu s jejich vyšší hustotou zesítní, která hraje významnou roli vůči interdifúzi molekul vody do povlaku. Při UV-kondenzační korozní zkoušce bylo zjištěno, že u systémů obsahující nanočástice došlo ke snížení korozní odolnosti vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí vlivem UV záření. Z výsledků získaných vůči neutrální solné mlze lze konstatovat, že zesítní vlivem vložených nanočástic opět zvyšuje korozní odolnost nátěrů, ale je nedostatečné k získání antikoročních nátěrů požadovaných vlastností, a je tedy zapotřebí zvolit k přípravě antikoročních barev s korozní odolností C3 a výše pigmenty s vysokou antikoroční účinností. Z důvodu nízké odolnosti připravených povlaků vůči neutrální solné mlze byly základní nátěry pro toto testování opatřeny i emailem, a to povlakem čistého pojiva příslušného danému latexu, ze kterého byly vytvořeny základní antikoroční povlaky a dále byly použity dva komerčně dostupné emaily, jeden na bázi akrylátu a druhý na bázi polyuretanu. Ovšem ani to nevedlo k výraznému zlepšení antikoročních vlastností vůči neutrální solné mlze, vyjma latexu bez obsahu nanočástic, který bez emailu vykazoval velmi nízkou korozní odolnost.

Testování antimikrobiálních účinnosti povlaků ukázala, že vlivem pigmentace nedošlo ke zhoršení antibakteriálních vlastností a byla nalezena antimikrobiální účinnost vůči *E. faecalis* u všech nátěrů obsahující nanočástice, patrně díky synergickému účinku mezi nanočásticemi a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s velikostí 0,2  $\mu$ m, u kterého lze předpokládat, že jeho mechanismu působení bude na podobném principu jako u použitých nanočástic, ale samostatně je nedostatečný. Oproti tomu antifungální testování ukázalo snížení antifungální aktivity, pravděpodobně zastíněním pojiva pigmenty, které nevykazují antifungální aktivitu.



## 5 PŘÍNOSY DISERTAČNÍ PRÁCE

Tato disertační práce vypracovaná pod názvem „*Organické ekologicky přijatelné povlaky pro povrchovou ochranu kovových a nekovových materiálů na bázi akrylátových latexů s nanočásticemi MeO*“ přináší nové poznatky do oblasti ekologicky nezávadných antimikrobiálních povlaků. V rámci práce jsou diskutovány přínosy začlenění anorganických nanočástic do akrylátové polymerní matrice.

Mezi nejvýznamnější přínosy patří poznatky o antimikrobiální aktivitě vložených anorganických nanočástic, jejich chemické transformaci vlivem polymeračních podmínek a reaktantů, tvorbě mezifázového iontového zesílení vedoucí ke zlepšení všech sledovaných charakteristik bez ohrožení transparentnosti a lesku povlaků a stanovení stability takto připravených poživ během skladování.

### 5.1 Vědecké přínosy disertační práce

#### 5.1.1 Syntéza a charakterizace akrylátových latexů s různým typem a koncentrací anorganických nanočástic

V rámci této části disertační práce byly syntetizovány čtyři série akrylátových latexů s různým typem a obsahem anorganických nanočástic, jmenovitě MgO, ZnO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o koncentraci 0,5, 1 a 1,5 hm. % a kombinace nanočástic MgO a ZnO, kde MgO bylo vždy dodáno o koncentraci 1 hm. % a ZnO o koncentraci 0,25, 0,5 a 0,75 hm. %, vzhledem k polymerní matrici.

Syntetizované akrylátové latexy byly hodnoceny z hlediska ovlivnění jak typem přidaných nanočástic, tak jejich koncentrací. U všech řad latexů bylo zjištěno, že obsah koagulátu rostl se zvyšujícím se obsahem inkorporovaných anorganických nanočástic. Z toho lze usoudit, že přítomnost nanostrukturovaného MeO způsobila mírný pokles koloidní stability disperze během syntézy, pravděpodobně v důsledku hydratační reakce příslušného oxidu kovu za vzniku ve vodě nerozpustného relevantního hydroxidu a disociovaných OH<sup>-</sup> a Me<sup>x+</sup> iontů, což mělo za následek zvýšenou iontovou sílu disperzního média, tj. aglomeraci latexových částic. O přítomnosti disociovaných iontů (pravděpodobně v nízké koncentraci, ale nezanedbatelné) svědčí i zvýšená hodnota pH, která se opět zvyšovala s rostoucí koncentrací nanočástic. Při srovnání typů nanočástic je hodnota pH nejvyšší u latexů obsahujících nanočástice MgO, což odpovídá jejich rozpustnosti ve vodě ve srovnání s nanočásticemi ZnO

a  $\text{La}_2\text{O}_3$  (rozpuštnost ve vodě při pokojové teplotě:  $\text{MgO} = 86 \text{ mg/l}$ ,  $\text{ZnO} = 1,6 \text{ mg/l}$  a  $\text{La}_2\text{O}_3 = 4 \text{ mg/l}$  [206]).

S ohledem na riziko předčasné destabilizace latexů již během skladování v důsledku přítomnosti anorganických nanočástic bylo provedeno testování stability latexů během skladování. Velikost částic a zeta potenciál byly hodnoceny před skladováním (stejný den syntézy) a po skladování: (i) po 2 měsících při  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a (ii) po 2 letech při teplotě místnosti. Po testování nebyla v žádném latexu pozorována žádné zjevné koagulum, nedošlo k sedimentaci a nebyly pozorovány žádné významné změny testovaných vlastností. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že všechny latexy lze považovat za dlouhodobě stabilní.

Z důvodu tvorby koagulátu byl stanoven i obsah nanočástic začleněných v nátěrových filmech pomocí ICP-OES a byl použit pro výpočet reálného obsahu nanočástic v nátěrovém filmu a vodné disperzi. Analýza ukázala, že účinnost inkorporace nanočástic, rozpuštěných i stabilně dispergovaných ve vodném latexovém médiu, klesala s rostoucím obsahem anorganických nanočástic začleněných do latexu, což také ukazuje na nárůst podílu anorganických nanočástic zachyceného v koagulu. Z tohoto důvodu se další snahy o zvýšení obsahu inkorporovaných nanočástic jeví jako neefektivní.

Výsledky InCan testování vodných disperzí poskytly důkaz o antimikrobiální účinnosti dispergovaných nanočástic MeO. Zatímco referenční latex (bez nanočástic) vykazoval přítomnost bakterií o nárůstu  $1 \times 10^6 \text{ cfu/ml}$  a vysoké pokrytí kvasinkami, latexy s nanočásticemi vykazovaly potlačení růstu mikroorganismů a při nejvyšší koncentraci všechny latexy poskytovali InCan mikrobicidní účinnost.

Přestože byly nanočástice MeO primárně používány jako antimikrobiální přísady, byl zkoumán také jejich vliv na strukturní vlastnosti nátěrového filmu. Nanočástice málo rozpustných MeO mají potenciál působit jako síťovací činidla, a to bylo testováním také potvrzeno. Díky mezifázovému iontovému zesílení bylo dosaženo zvýšené odolnosti vůči bělení vodou, a to v závislosti na hustotě zesílení a tuhosti latexového povlaku. Testování mechanických vlastností ukázalo, že všechny nátěry vykazovaly zvýšenou rázovou houževnatost, na rub i líc, na rozdíl od referenčního latexu, což lze přičíst především hydroplastifikaci vedoucí ke změkčení emulzního kopolymeru. Bylo zjištěno, že mezifázové zesílení zvyšuje chemickou odolnost akrylátových povlaků a nanočástice v povlaku působí jako účinná antimikrobiální aditiva bez ohrožení transparentnosti a lesku povlaků.

### 5.1.2 Podrobná studie nejúspěšnějšího zástupce z každé série akrylátových latexů

V rámci této části disertační práce byl na základě získaných výsledků z každé připravené série latexů vybrán nejúspěšnější zástupce pro podrobnější testování. Z každé série byl vybrán latex s nejvyšším obsahem inkorporovaných nanočástic, jmenovitě  $L_{MgO-1,5\%}$ ,  $L_{ZnO-1,5\%}$ ,  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$ ,  $L_{La_2O_3-1,5\%}$  a srovnávací latex bez obsahu nanočástic  $L_0$ .

Protože anorganické nanočástice MeO byly vloženy během syntézy latexu, mělo se za to, že mohou být během tohoto procesu chemicky transformovány. Pro stanovení chemické povahy transformovaných nanočástic byla provedena simulace vlivu polymeračních podmínek a reaktantů bez přítomnosti monomerů v reakčním systému s následnou izolací nanočástic z vodného prostředí dekantací a sušením na vzduchu. Výsledky ukázaly, že nanočástice MgO, které byly v původním stavu periklas (MgO) s malou příměsí brucitu ( $Mg(OH)_2$ ), se po syntéze přeměnily téměř výhradně na brucit. Původní chemickou strukturou nanočástic ZnO byl zinec (amorfni ZnO), který se po syntéze z velké části přeměnil na hydroxid síran zinečnatý ( $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ ). V systémech kombinující nanočástice MgO a ZnO probíhá konverze anorganických nanočástic stejně jako v případě vkládání samostatných nanočástic MgO nebo ZnO. Původní chemická struktura nanočástic  $La_2O_3$  byl dioxid-uhličitan lanthanitý ( $La_2O_2CO_3$ ), což je v souladu s literaturou a nanočástice byly ve formě  $La_2O_2CO_3$  před i po syntéze.

Dále bylo zjištěno, že se anorganické nanočástice skutečně vyskytují ve formě nanočástic, neboť nebyly nalezeny žádné mikrovelké anorganické aglomeráty, a to jak na povrchu, tak uvnitř polymerní matrice, kromě kombinace nanočástic MgO a ZnO, které tvořily tzv. sněhové vločky reakcí nanočástic na bázi MgO a ZnO.

Charakterizace struktury akrylátových povlaků ukázala, že spektra všech vybraných latexů vykazují typický vzor akrylových polymerů. Navíc byla dokázána mezičásticová samo-síťovací reakce ketohydrazidů, a kromě toho u latexů obsahující anorganické nanočástice vyšší intenzita ionizace karboxylových skupin a slabý absorpční pás odpovídající karboxylátovému aniontu  $va(COO^-)$ , naznačuje existenci iontového zesílení mezi karboxylovými skupinami a disociovanými  $Me^{x+}$  kationty. Studium antimikrobiální účinnosti a cytotoxicity akrylátových povlaků prokázalo, že nanočástice vykazují antimikrobiální vlastnosti, a to nejen vůči bakteriím, ale i vůči plísním. Dále bylo z výsledků povrchové energie zjištěno, že vlivem nanočástic nedochází k významné změně povrchové energie a tedy, že povrchová energie v tomto případě významně nepřispívá k antimikrobiální účinnosti. Dále bylo zjištěno, že všechny vzorky projevovali značnou cytotoxicitu, a to včetně vzorku

bez obsahu nanočástic, pravděpodobně z důvodu vymývání nezreagovaných síranů pocházejících z emulgátoru a iniciátoru během extrakce nátěrových filmů v kultivačním médiu.

### 5.1.3 Příprava a studium antikoročních nátěrových hmot

V rámci této části disertační práce byly pro přípravu antikoročních nátěrových hmot zvoleny nejúspěšnější zástupci z každé připravené série akrylátových latexů ( $L_{MgO-1,5\%}$ ,  $L_{ZnO-1,5\%}$ ,  $L_{La_2O_3-1,5\%}$ ,  $L_{MgO+ZnO-1,75\%}$ ) a srovnávací latex bez obsahu nanočástic  $L_0$ . Nejprve byla provedena charakterizace vstupních práškových materiálů a studie nejvhodnější dispergační techniky pro přípravu pigmentovaných modelových antikoročních nátěrových hmot.

Na základě získaných výsledků byly zvoleny jako nejvhodnější dispergační technika kombinující disolver a ultrazvuk a jako mlecí technika kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn, pomocí kterých byly připraveny nátěrové hmoty. Bylo zjištěno, že typ dispergace nemá žádný vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemickou odolnost, přestože vlivem mletí dochází ke zmenšení částic při  $d_{95}$  přibližně o polovinu, z důvodu štípání pigmentů. Změny odolnosti vlivem dispergace byly pouze mírně sledovány v případě korozních zkoušek, kde se jevila jako účinnější dispergace pomocí ultrazvuku, bez mletí a tím zmenšování částic. Pravděpodobně z důvodu přítomnosti větších částic, které kromě chemického působení, působili také bariérovým mechanismem.

Z hodnocení korozní odolnosti povlaků lze konstatovat, že zesítní vlivem vložených nanočástic zvyšuje korozní odolnost nátěrů ve srovnání se systémy bez obsahu nanočástic, ale dostatečné korozní odolnosti bylo dosaženo pouze vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí, kde latexy s obsahem anorganických nanočástic vykazovali velmi dobrou korozní odolnost ve srovnání s latexe bez obsahu nanočástic, což je v dobrém souladu s jejich vyšší hustotou zesítní, která hraje významnou roli vůči interdifúzi molekul vody do povlaku. Z výsledků získaných vůči neutrální solné mlze lze konstatovat, že zesítní vlivem vložených nanočástic opět zvyšuje korozní odolnost nátěrů, ale je nedostatečné k získání antikoročních nátěrů požadovaných vlastností a je tedy zapotřebí zvolit k přípravě antikoročních barev s korozní odolností C3 a výše pigmenty s vysokou antikorozní účinností.

Dále bylo zjištěno, že pigmentací nedošlo ke zhoršení antibakteriálních vlastností, a byla nalezena antimikrobiální účinnost vůči *E. faecalis* u všech nátěru obsahující nanočástice, patrně díky synergickému účinku mezi nanočásticemi a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s velikostí  $0,2\ \mu\text{m}$ , u kterého lze předpokládat, že jeho mechanismu působení bude na podobném principu jako u použitých nanočástic, ale samostatně je nedostatečný. Oproti tomu antifungální testování ukázalo, snížení

antifungální aktivity, pravděpodobně zastíněním pojiva pigmenty, které nevykazují antifungální aktivitu.

## 5.2 Přínosy disertační práce pro odbornou praxi

Bylo prokázáno, že lze začlenit anorganické nanočástice bez povrchové úpravy do akrylátových latexů, a to jednoduchou semi-kontinuální emulzní polymerací vhodnou pro průmysl. Vlivem nanočástic dochází pouze k mírné ztrátě hexagonální struktury a homogenity mechanického chování, jelikož použité nanočástice jsou anorganické s výrazně tužším charakterem ve srovnání s částicemi polymeru [226], ale nátěry si stále zachovávají hladký a slitý povrch bez defektů. Nanočástice jsou v povlaku rovnoměrně rozprostřeny v nanoformě, což je dobrý předpoklad pro transparentní povahu a antimikrobiální vlastnosti.

Takto připravené latexy obsahující nejvyšší koncentraci nanočástic překonávají typické nedostatky akrylátových latexů, jako je nízká odolnost vůči rozpouštědlům/chemikáliím, bělení vodou s dobrými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi a poskytují nátěry s výraznou antimikrobiální aktivitou vůči všem testovaným bakteriálním kmenům, ale také InCan antimikrobiální stabilitu kapalného latexu a není u nich tedy zapotřebí použití InCan konzervačních aditiv, které jsou často toxické a v dnešní době je stále omezován jejich počet a množství. Stejně tak lze nanočástice využít jako antimikrobiální aditiva pro sanitační povrchy, a to buď samostatně vůči vybraným mikroorganismům, nebo širokospektrálně se sníženým množstvím antimikrobiálních aditiv. Navíce latexy s nanočásticemi MgO vykazovaly výrazný pokles minimální filmotvorné teploty a latex s koncentrací 1,3 % MgO nevykazoval bleskovou korozi pod nátěrem naneseným na ocelový podklad, což ho umožňuje použít bez často toxických aditiv vůči vzniku bleskové koroze.

Z hodnocení korozní odolnosti povlaků lze konstatovat, že zesílení vlivem vložených nanočástic zvyšuje korozní odolnost nátěrů ve srovnání se systémy bez obsahu nanočástic, ale k přípravě antikoročních barev s korozní odolností C3 a výše je zapotřebí použít pigmentů s vysokou antikoroční účinností. Další výhodou je, že vlivem pigmentace nedošlo ke zhoršení antibakteriálních vlastností a lze je tedy použít na antibakteriální pigmentované nátěry.

## ZÁVĚR

Disertační práce „*Organické ekologicky přijatelné povlaky pro povrchovou ochranu kovových a nekovových materiálů na bázi akrylátových latexů s nanočásticemi MeO*“ se zabývá přípravou ekologicky přijatelných akrylátových latexových pojiv, které jsou funkcionalizovány nanočásticemi oxidů kovů, konkrétně MgO, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kombinací MgO a ZnO. Nanočástice slouží jako funkční složky pro dosažení antimikrobiálních vlastností, ale také pro zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností a chemické a korozní odolnosti.

Vodou-ředitelné nátěrové hmoty s nízkým či žádným obsahem VOC jsou v dnešní době stále častěji využívány především díky zvyšujícímu se tlaku veřejnosti na nezávadnost výroby a zpracování nátěrových hmot pro lidské zdraví a životní prostředí. Mezi nejčastěji používané vodou-ředitelné nátěrové hmoty patří akrylátové latexy, které ale díky jejich fyzikální povaze síťování nedosahují vlastnostem nátěrových hmot síťovaných chemicky. Z tohoto důvodu je vhodné fyzikální zesílení doplnit metodami tzv. síťující chemie. Přestože zavedení síťující chemie nabízí mnoho užitečných vlastností, na trhu je stále k dispozici jen velmi málo komerčních produktů. Tato „síťující chemie“ pomocí nanočástic vytváří hustou kovalentně vázanou interpenetrující polymerní síť nabízí vynikající bariérové vlastnosti a může být použita pro barvy na kovy, dekorativní barvy, elastomerní střešní barvy, nátěry dřeva, plastů, textilií či jako lepidla. Vodou-ředitelné nátěrové hmoty však podléhají mikrobiální kolonizaci, což je závažný problém, neboť mikroorganismy znehodnocují povrchy, na kterých rostou a také mohou být zdrojem onemocnění. Z tohoto důvodu je vhodné zamezení jejich růstu. K zamezení růstu mikroorganismů jsou využívána antimikrobiální aditiva, která jsou ale často toxická jako pro lidi, tak pro životní prostředí a z tohoto důvodu jsou stále hledány nové alternativy antimikrobiální ochrany. Vhodnou alternativou se proto zdají nanočástice, které mají potenciál snižovat mikrobiální kolonizaci a následný růst a zároveň mohou mít příznivý vliv na strukturální vlastnosti nátěrového filmu.

V rámci disertační práce byla provedena syntéza akrylátových pojiv a začlenění práškových nanočástic bez povrchové úpravy bylo provedeno v průběhu syntézy, a to technikou dvoustupňové emulzní polymerace, čímž byly získány latexy obsahující 0.5–1.3 % nanočástic vzhledem k obsahu polymeru. Změny užitných vlastností latexů vlivem nanočástic byly porovnávány z hlediska typu a koncentrace nanočástic oxidů kovů v latexu. Výsledky testů ukázaly, že všechny typy nanočástic začleněných do latexů vykazovali velmi slibné vlastnosti, přičemž se zvyšující se koncentrací nanočástic docházelo ke zlepšování vlastností latexů. Nanočástice v latexu poskytly mezifázově zesílené transparentní hladké

nátěrové filmy s vysokým leskem a dobrými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Latexy obsahující nejvyšší koncentraci nanočástic poskytly nátěry s výraznou antimikrobiální aktivitou vůči všem testovaným bakteriálním a plísňovým kmenům, ale také konzervační stabilitu kapalného latexu InCan. Dále byly nátěry odolné vůči rozpouštědlům/chemikáliím, a navíc latexy s nanočásticemi MgO vykazovaly výrazný pokles minimální filmotvorné teploty a latex s koncentrací 1.3 % MgO nevykazoval bleskovou korozi pod nátěrem naneseným na ocelový podklad. Latexy obsahující nanočástice MgO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poskytovali povlaky, které byly velice odolné vůči bělení vodou.

Na základě získaných výsledků byla stanovena optimální koncentrace vložených nanočástic z hlediska antimikrobiálních vlastností, ale také fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti, u kterých byla provedena podrobnější studie. Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že vlivem polymeračních podmínek a reaktantů dochází k chemické transformaci anorganických nanočástic z původních oxidů kovů na hydroxidy, sulfidy či uhličitany. Dále bylo potvrzeno, že se anorganické nanočástice skutečně vyskytují ve formě nanočástic, neboť nebyly nalezeny žádné anorganické aglomeráty velikosti přesahující definici nanočástic (méně než 100 nm, alespoň v jednom rozměru), a to jak na povrchu, tak uvnitř polymerní matrice. Výjimku představuje kombinace nanočástic MgO a ZnO, které tvořily tzv. sněhové vločky reakcí nanočástic na bázi MgO a ZnO. Charakterizace struktury akrylátových povlaků ukázala, že spektra všech vybraných latexů vykazují typický vzor akrylových polymerů. Navíc byla dokázána mezičásticová samo-síťovací reakce ketohydrazidů, a kromě toho u latexů obsahující anorganické nanočástice byla sledována vyšší intenzita ionizace karboxylových skupin a slabý absorpční pás valenční asymetrické vibrace odpovídající karboxylátovému aniontu (COO<sup>-</sup>), naznačující existenci iontového zesílení mezi karboxylovými skupinami a disociovanými Me<sup>x+</sup> kationty. Studium antimikrobiální účinnosti akrylátových povlaků prokázalo, že nanočástice vykazují antimikrobiální vlastnosti, a to nejen vůči bakteriím, ale i vůči plísním.

U latexů s optimální koncentrací vložených nanočástic byla provedena formulace antikoročních nátěrových hmot. Nejprve byla provedena charakterizace práškových materiálů, studie a výběr nejvhodnější dispergační a mlecí techniky a studium stability akrylátových disperzí při dispergačním namáhání. Byla provedena charakterizace nátěrových hmot, díky čemuž bylo zjištěno, že dispergace kombinující disolver a stacionární kuličkový mlýn poskytlo částice při d<sub>95</sub> přibližně o polovinu menší, z důvodu deaglomerace a dezagregace částic pigmentů. Také viskozita těchto nátěrových hmot byla stanovena vyšší, což je v dobrém souladu se zmenšováním pigmentových/plnivových částic. Dále bylo zjištěno, že pigmentací

došlo ke zlepšení mechanických vlastností oproti povlakům nepigmentovaných latexů. Z hodnocení korozní odolnosti povlaků lze konstatovat, že zesílení vlivem vložených nanočástic zvyšuje korozní odolnost nátěrů díky zvýšení hustoty polymerní sítě ve srovnání se systémy bez obsahu nanočástic. Dostatečné korozní odolnosti pigmentovaných systémů bylo však dosaženo pouze vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí, kde latexy s obsahem anorganických nanočástic vykazovaly velmi dobrou korozní odolnost ve srovnání s latexy bez obsahu nanočástic, což je v dobrém souladu s jejich vyšší hustotou zesílení, která hraje významnou roli vůči interdifúzi molekul vody do povlaku. Toto zesílení je však nedostatečné vůči působení chloridů, jako ostatně u všech pojiv latexového typu, kde lze konstatovat, že zesílení vlivem vložených nanočástic zvyšuje korozní odolnost nátěrů vůči působení chloridů, ale je nedostatečné k získání antikoročních nátěrů požadovaných vlastností a bude tedy zapotřebí zvolit k přípravě antikoročních barev s korozní odolností C3 a výše pigmenty s vysokou antikoroční účinností. Dále bylo zjištěno, že vlivem pigmentace nedošlo ke zhoršení antibakteriálních vlastností pojiva, a byla nalezena antimikrobiální účinnost vůči *E. faecalis* u všech nátěrů obsahující nanočástice, patrně díky synergickému účinku mezi nanočásticemi a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s velikostí 0,2  $\mu$ m, u kterého lze předpokládat, že jeho mechanismu působení bude na podobném principu jako u použitých nanočástic, ale samostatně je nedostatečný. Oproti tomu antifungální testování ukázalo snížení antifungální aktivity, pravděpodobně zastíněním pojiva pigmenty, které nevykazují antifungální aktivitu.

Na základě výsledků získaných v rámci této disertační práce, byly nalezeny značné výhody začlenění nanočástic do akrylátové polymerní sítě, vedoucí k dosažení antimikrobiálních vlastností, a to jak jejich nátěrů, tak poskytující InCan antimikrobiální stabilitu. Navíce vložení nanočástic díky jejich částečné rozpustnosti vedlo k mezifázově zesílením povlakům, zlepšující jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemickou a korozní odolnost a díky nanopovaze práškových materiálů si nátěry zachovávaly transparentní a hladký povrch.



## SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ

### Publikace v odborném časopise – Web of Science (J<sub>imp</sub>)

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Pejchalová M. *Environmentally Friendly Water-Based Self-Crosslinking Acrylate Dispersion Containing Magnesium Nanoparticles and Their Films Exhibiting Antimicrobial Properties*, *Coatings*, 10(4), (2020) 1–16. DOI:10.3390/coatings10040340

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Knotek P., Humpolíček P., Vajdák J., Slang S., Krejčová A., Beneš L., Wolff-Fabris F. *Influence of metal oxide nanoparticles as antimicrobial additives embedded in waterborne coating binders based on self-crosslinking acrylic latex*. *Coatings*, (2022). Accepted.

Machotová J., Kalendová A., Pitthardová D., **Steinerová D.**, Stránská E. *Příprava vodou ředitelného samosíťujícího polymerního pojiva s odolností proti bleskové korozi*, *Chemické listy*, 113 (2019) 745–750.

Machotová J., Kalendová A., Voleská M., **Steinerová D.**, Pejchalová M., Knotek P., Zárýbnická L. *Waterborne hygienic coatings based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: Comparison of nanostructured ZnO and MgO as antibacterial agents*, *Progress in Organic Coatings*, 147, (2020) 1–14. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.105704

Machotová, J., Kalendová A., **Steinerová D.**, Mácová P., Šlang S., Šňupárek J., Vajdák J., *Water-Resistant Latex Coatings: Tuning of Properties by Polymerizable Surfactant, Covalent Crosslinking and Nanostructured ZnO Additive*. *Coatings*. 11(3), (2021). DOI:10.3390/coatings11030347

### Publikace v odborném časopise – Scopus (J<sub>sc</sub>)

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Kohl M. *Anticorrosion coatings based on novel acrylate binders containing MeO nanoparticles*, *Koroze a ochrana materiálu*, 63 (2019) 153–158. DOI:10.2478/kom-2019-0013

## **Publikace v ostatních časopisech (J<sub>rec</sub>)**

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., *Preparation of enviromentally harmless paints based on self-crosslinking acrylate latexes and assessment their industrial coating properties*, Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology, 25 (2019),83-99. ISBN: 978-80-7560-243-5.

Kalendová A., Kohl M., **Steinerová D.**, *Volba pojiv a pigmentů pro antikorozní nátěrové hmoty*, Barvy Profi, Vol. ¾ pp. 32–35.

## **Konferenční příspěvky – sborník**

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Hochmannová L., *Development of a new eco-friendly binder for lacquering purposes*, Konference pigmenty a pojiva, Seč-Česká republika (2018) 71-74. ISBN: 978-80-906269-3-5.

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., *Hodnocení stability ekologických pojiv a jejich lakařských vlastností*, Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Brno-Česká republika (2018) 90-94. ISBN: 978-80-87583-28-9.

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Hochmannová L., *Synthesis and testing of acrylate dispersions with incorporated MeO nanoparticles*, Konference pigmenty a pojiva, Seč-Česká republika (2019) 19–24. ISBN: 978-80-906269-4-2.

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Kohl M., *Antikorozní nátěrové hmoty na bázi nově syntetizovaných pojiv s obsahem MeO nanočástic*, Koroze a protikorozní ochrana materiálů, Prostějov-Česká republika (2019).

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., *Antimicrobial, environment friendly coatings based on acrylic latexes with MeO nanoparticles*, FATIPEC's online Symposium - "Paints and Coatings Visions" (2021).

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., *Influence of lanthanum oxide nanoparticles on the useful properties of a waterborne coating binder based on self-crosslinking acrylate latex*, 73. Zjazd Chemikov, Vysoké Tatry-Slovensko, ChemZi 17/1, (2021) pp. 140.

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., *Samo-síťující akrylátové latexy obsahující nanočástice MeO se zvýšenou odolností proti korozi a chemikáliím*, Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Univerzita Pardubice-Česká republika (2021) 41–46. ISBN: 978-80-7560-376-0.

Kalendová A., Kohl M., **Steinerová D.**, Danková M., *Vlastnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice v závislosti na koncentraci hořčíku*, Galvanická konference a nové trendy v povrchových úpravách, Bratislava-Slovenská republika (2019) 68-76. ISBN: 978-80-227-4926-8.

Machotová J., Kalendová A., **Steinerová D.**, *Waterborne hygienic coatings based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: A comparison of nanostructured ZnO and MgO as antimicrobial additives*, 73. Zjazd Chemiků, Vysoké Tatry-Slovensko, ChemZi 17/1, (2021) pp. 141.

### **Seznam posterů prezentovaných autorem**

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Kohl M., *Syntéza a testování nátěrových hmot se zvýšenou korozní odolností na bázi vodou ředitelných samo-sítujících akrylátových latexů obsahující nanočástice MgO*, Korozie a protikorozní ochrana materiálů, Chodová Planá-Czechia, 24.-26. 10. 2018.

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., Kohl M., *Vliv struktury a chemického složení pigmentů na vlastnosti nátěrových hmot formulovaných na základě nové akrylátové disperze*, Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, University of Pardubice-Czechia, 18. 9. 2019, str. 92-97, ISBN: 978-80-7560-222-0.

**Steinerová D.**, Kalendová A., Machotová J., *Effect of pigments and fillers on properties of new acrylate dispersion containing nanoparticles MgO*, European Technical Coatings Congress, Krakow-Poland, 12.-14. 6. 2022.

## REFERENCE

- [1] CRAUGHWELL, T. J. *30000 Years of Inventions*. New York: Tess Press, 2012. ISBN: 978-1603763240
- [2] MAYELL, H. Is Bead Find Proof Modern Thought Began in Africa? *National Geographic* [online]. National Geographic Society, 2004 [cit. 2020-02-10]. Dostupné z: [http://news.nationalgeographic.com/news/2004/03/0331\\_040331\\_ostrichman.html](http://news.nationalgeographic.com/news/2004/03/0331_040331_ostrichman.html)
- [3] Stone Age painting kits found in cave. *The Guardian* [online]. 2011 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.theguardian.com/science/2011/oct/13/stone-age-painting-kits>
- [4] PAPPA, S. Oldest Human Paint-Making Studio Discovered in Cave. *Live Science* [online]. New York: Future US, 2011 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.livescience.com/16538-oldest-human-paint-studio.html>
- [5] HOFFMANN, D. L., C. D. STANDISH, M. GARCÍA-DIEZ a kol. U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art. *Science*. 2018, **359**(6378), 912-915. DOI: 10.1126/science.aap7778
- [6] DI MAIDA, G., M.A. MANNINO, J. ZILHÃO a kol. Radiocarbon and U-series age constraints for the Lateglacial rock art of Sicily. *Quaternary Science Reviews*. 2020, **245**. DOI: 10.1016/j.quascirev.2020.106524
- [7] NIBBS, S. E. Binding Ochre to Theory. In: *Scholarship Claremont* [online]. 2012 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: [https://scholarship.claremont.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1120&context=pomona\\_theses](https://scholarship.claremont.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1120&context=pomona_theses)
- [8] SCOTT, D. A. A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics. *Studies in Conservation*. 2016, **61**(4), 185-202. DOI: 10.1179/2047058414Y.0000000162
- [9] WESTLAKE, P., P. SIOZOS, A. PHILIPPIDIS a kol. Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2012, **402**(4), 1413-1432. DOI: 10.1007/s00216-011-5281-z
- [10] HALL, G. S. a J. TINKLENBERG. Determination of Ti, Zn, and Pb in lead-based house paints by EDXRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003, **18**(7). DOI: 10.1039/b300597f

- [11] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Corporate Author. *Some organic solvents, resin monomers, and related compounds, pigments, and occupational exposures in paint manufacture and painting*. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1989. ISBN: 9789283212478
- [12] BRENDLEY, W. H. a R. D. BAKULE. Chemistry and Technology of Acrylic Resins for Coatings. *Applied Polymer Science*. Washington, D.C: American Chemical Society, 1985, 1031-1052. ACS Symposium Series. DOI: 10.1021/bk-1985-0285.ch042
- [13] SCHLACK, P. *Preparation of polyamides*. Německo. US2241321A. Uděleno 1941.
- [14] BAEKELAND, L. H. *Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde*. US942699A. Uděleno 1909.
- [15] SEYMOUR, R. B. a G. B. KAUFFMAN. Polyurethanes: A class of modern versatile materials. *Journal of Chemical Education*. 1992, **69**(11). DOI:10.1021/ed069p909
- [16] *World's Top 10 Paints And Coating Companies In 2019* [online]. Ruichem, 2019 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://ruitio2.com/news/worlds-top-10-paints-and-coating-companies-in-2019-20.html>
- [17] *Paint and Coatings Industry Overview: Chemical Economics Handbook* [online]. IHS Markit, 2019 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://ihsmarkit.com/products/paint-and-coatings-industry-chemical-economics-handbook.html>
- [18] CSERI, L., M. RAZALI, P. POGANY a kol. Organic Solvents in Sustainable Synthesis and Engineering. *Green Chemistry*. Elsevier, 2018, 513-553. DOI: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00020-0
- [19] ATHAWALE, V.D. a R.V. NIMBALKAR. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2011, **88**, 159-185. DOI: 10.1007/s11746-010-1668-9
- [20] HUANG, K., J. CHEN, S. R. NUGEN a kol. Hybrid Antifouling and Antimicrobial Coatings Prepared by Electroless Co-Deposition of Fluoropolymer and Cationic Silica Nanoparticles on Stainless Steel: Efficacy against *Listeria monocytogenes*. *American Chemical Society*. 2016, **8**(25), 15926–15936. DOI: 10.1021/acsami.6b04187
- [21] FONKWO, P. N. Pricing infectious disease: The economic and health implications of infectious diseases. *EMBO reports*. 2008, **9**(S1), 13-17. DOI: 10.1038/embor.2008.110
- [22] KURZBAUM, E., L. ILIASAFOV, L. KOLIK a kol. From the Titanic and other shipwrecks to biofilm prevention: The interesting role of polyphenol-protein complexes in biofilm inhibition. *Science of The Total Environment*. 2019, **658**, 1098-1105. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.197

- [23] GLINEL, K., P. THEBAULT, V. HUMBLLOT a kol. Antibacterial surfaces developed from bio-inspired approaches. *Acta Biomaterialia*. 2012, **8**(5), 1670-1684. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.01.011
- [24] THOKALA, N., C. KEALEY, J. KENNEDY a kol. Comparative activity of silver-based antimicrobial composites for urinary catheters. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2018, **52**(2), 166-171. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2018.03.015
- [25] GÓMEZ DE SARAVIA, S. G., S. E. RASTELLI, G. BLUSTEIN a kol. Natural compounds as potential algacides for waterborne paints. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2018, **15**(5), 1191-1200. DOI: 10.1007/s11998-018-0099-7
- [26] KUZNETSOV, D. N., K. I. KOBRAKOV, A. G. RUCHKINA a kol. Biologically active synthetic organic dyes. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya*. 2017, **60**(1), 4-33. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5423
- [27] VENTOLA, C. L. The Antibiotic Resistance Crisis: Part 1: Causes and Threats. *P & T: a peer-reviewed Journal for Formulary Management*. 2015, **40**(4), 277-283.
- [28] SPELLBERG, B., J. G. BARTLETT a D. N. GILBERT. The Future of Antibiotics and Resistance. *New England Journal of Medicine*. 2013, **368**(4), 299-302. DOI: 10.1056/NEJMp1215093
- [29] FAIR, R. J. a Y. TOR. Antibiotics and Bacterial Resistance in the 21st Century. *Perspectives in Medicinal Chemistry*. 2014, **6**. DOI: 10.4137/PMC.S14459
- [30] KANDELBAUER, A. a P. WIDSTEN. Antibacterial melamine resin surfaces for wood-based furniture and flooring. *Progress in Organic Coatings*. 2009, **65**(3), 305-313. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.12.003
- [31] FYMAT, A. L. Antibiotics and Antibiotic Resistance. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* 2017, **1**(1), 1-16. DOI: 10.26717/BJSTR.2017.01.000117
- [32] AZAM, A., A. S. AHMED, M. OVES a kol. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International Journal of Nanomedicine*. 2012, **7**, 6003–6009. DOI: 10.2147/IJN.S35347
- [33] DIZAJ, S. M., F. LOTFIPOUR, M. BARZEGAR-JALALI a kol. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, **44**, 278-284. DOI: 10.1016/j.msec.2014.08.031

- [34] BONNEFOND, A., E. GONZÁLEZ, J. M. ASUA a kol. New evidence for hybrid acrylic/TiO<sub>2</sub> films inducing bacterial inactivation under low intensity simulated sunlight. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015, **135**, 1-7. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.07.034
- [35] YAN, W., X. ZHANG, Y. ZHU a kol. Synthesis and characterization of self-crosslinkable zinc polyacrylate latices at room temperature. *Iranian Polymer Journal*. 2012, **21**(9), 631-639. DOI: 10.1007/s13726-012-0068-4
- [36] YANG, L., Z. XIE a Z. LI. Studies on Acrylate Copolymer Soap-Free Waterborne Coatings Crosslinked by Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, **66**(13), 2457-2463.
- [37] LUSKIN, L. S. a MYERS, R. J. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley: New York, 1964; 177-444.
- [38] RIDDLE, E. H. *Monomeric Acrylic Esters*; Reinhold: New York, 1954.
- [39] GEROULD, A. *Acrylic Resins*; Federation of Society for Paint Technology: Philadelphia, 1971, **17**. Federation Series on Coatings Technology.
- [40] ZENDRI, E., F. C. IZZO, E. BALLIANA a kol. A preliminary study of the composition of commercial oil, acrylic and vinyl paints and their behaviour after accelerated ageing conditions. *Conservation Science in Cultural Heritage*. 2015, **14**(1), 353-369. DOI: 10.6092/issn.1973-9494/4753
- [41] APPRECIATING NOLAND: Materials. *Sharecom* [online]. [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://www.sharecom.ca/noland/materials>
- [42] Company History: Bocour Artist Colors, 1950s. *Golden* [online]. [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.goldenpaints.com/history>
- [43] PAUL, S. Water-borne acrylic emulsion paints. *Progress in Organic Coatings*. 1977, **5**(1), 79-96. DOI: 10.1016/0300-9440(77)80004-0
- [44] MESTACH, D. a D. TWENE. Acrylic dispersion for industrial with polymer-bound stabilizers. *Paint and Coatings Industry*. 2005, **3**(21), 74-82.
- [45] WELDON, D. G. Acrylic Latex Coatings. *Failure Analysis of Paints and Coatings*. Rev. ed. Chichester, U.K.: Wiley, 2009, s. 92-95. ISBN: 0-470-69753-9
- [46] BERCE, P., S. SKALE a M. SLEMNİK. Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne coatings film formation. *Progress in Organic Coatings*. 2015, **82**, 1-6. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.01.006

- [47] Acrylic Acid. *PubChem Compound Database: National Center for Biotechnology Information* [online]. 2018 [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6581>
- [48] BOOTHROYD, P. a X. N. PHAM. Socioeconomic renovation in Viet Nam: The Origin, Evolution, and Impact of Doi Moi. *Makromolekulare Chemistry*. 1993, 2000, **14**, 59-62. DOI: doi.org/10.1002/marc.1993.030140110
- [49] Methacrylic Acid. *PubChem Compound Database: National Center for Biotechnology Information* [online]. 2018 [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4093>
- [50] NAGAI, K. New developments in the production of methyl methacrylate. *Applied Catalysis A: General*. 2001, **221**(1), 367-377. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00810-9
- [51] Methyl Methacrylate. *PubChem Compound Database: National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6658>
- [52] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN: 978-80-7395-761-2
- [53] SMITH, W.V. a R.H. EWART. Kinetics of Emulsion Polymerization. *The Journal of Chemical Physics*. 1948, **6**(16), 592-599. DOI: 10.1063/1.1746951
- [54] HOLDING, S. Polymers: A Property Database. *Chroma*. 2010, **5-6**(72), 587-587. DOI: 10.1365/s10337-010-1620-z
- [55] THICKETT, S. C. a R. G. GILBERT. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*. 2007, **48**(24), 6965-6991. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.09.031
- [56] CHATTERJEE, S. P., M. BANERJEE a R. S. KONAR. Molecular weight of polystyrene polymer obtained in the emulsion polymerization at low monomer concentration and the harkins-smith-ewart-gardon (HSEG) theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1979, **17**(7), 2193-2207. DOI: 10.1002/pol.1979.170170727
- [57] VAN HERK, A. a H. HEUTS. Emulsion Polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2009, 2002-07-15. DOI: 10.1002/0471440264.pst112
- [58] KUMAR, A. a R.K. GUPTA. *Fundamentals of Polymers*. New York: McGraw-Hill, 1998, s. 544-544. ISBN: 0-07-115305-5
- [59] CUMMINGS, S., Y. ZHANG, N. SMEETS a kol. On the Use of Starch in Emulsion Polymerizations. *Processes*. 2019, **7**(3). DOI: 10.3390/pr7030140ISSN 2227-9717



- [60] ODIAN, G. *Principles of Polymerization: Fourth Edition*. 4. John Wiley & Sons, 2004, 350-371. ISBN: 9780471478751
- [61] CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*. 2006, **5**(31), 443-486. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001
- [62] KEDDIE, J. Film formation of latex. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 1997, **21**(3), 101-170. DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00011-9
- [63] DILLON, R.E., L.A. MATHESON a E.B. BRADFORD. Sintering of synthetic latex particles. *Journal of Colloid Science*. 1951, **6**(2), 108-117. DOI: 10.1016/0095-8522(51)90031
- [64] SHEETZ, D. P. Formation of films by drying of latex. *Journal of Applied Polymer Science*. 1965, **9**(11), 3759-3773. DOI: 10.1002/app.1965.070091123
- [65] BROWN, G. L. Formation of films from polymer dispersions. *Journal of Polymer Science*. 1956, **22**(102), 423-434. DOI: 10.1002/pol.1956.1202210208
- [66] RÜCKEROVÁ, A., M. MEDUNOVÁ a J. MACHOTOVÁ. Síťování vodou ředitelných nátěrů za použití retardéru hoření. *Chemické listy*. 2018, **112**(7), 450-453.
- [67] ŠTĚPEK, J. *Polymery v obalové technice*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. ISBN: 04-608-81
- [68] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování použití*. 3. Praha: Vysoká škola chemimcko-technologická v Praze, 2011. ISBN: 978-80-7080-0
- [69] ŠVORČÍK, V. Struktura a vlastnosti polymerů: některé základní informace. In: [Http://users.fs.cvut.cz](http://users.fs.cvut.cz) [online]. Praha [cit. 2019-09-15]. Dostupné z: [http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne\\_Svorcik.pdf](http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf)
- [70] FENG, J., H. PHAM, P. MACDONALD a kol. Formation and crosslinking of latex films through the reaction of acetoacetoxy groups with diamines under ambient conditions. *Journal of Coatings Technology*. 1998, **70**(6), 57-68. DOI: 10.1007/BF02730151
- [71] BUCHER, J. R. NTP Toxicology and Carcinogenesis Studies of N-Methylolacrylamide (CAS No. 924-42-5) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Gavage Studies). *National Toxicology Program*. 1989, **352**, 1–204.
- [72] OSTERHOLTZ, F.D. a E.R. POHL. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1992, **6**(1), 127-149. DOI: 10.1163/156856192X00106

- [73] SLAVINSKY, T. Solving the ‘mystery’ of UV curing. *Metal Finishing*. 2006, **104**(4), 50-56. DOI: 10.1016/S0026-0576(06)80097-8
- [74] MAITRA, J. a V. K. SHUKLA. Cross-linking in Hydrogels – A Review. *American Journal of Polymer Science*. 2014, **2**(4), 25-31. DOI: 10.5923/j.ajps.20140402.01
- [75] MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I., G. H. C. VARCA a A. B. LUGÃO. Smart Polymers and Coatings Obtained by Ionizing Radiation: Synthesis and Biomedical Applications. *Open Journal of Polymer Chemistry*. 2015, **5**(3), 17-33. DOI: 10.4236/ojpchem.2015.53003
- [76] MANE, S., S. PONRATHNAM, a N. CHAVAN. Effect of Chemical Crosslinking on Properties of Polymer Microbeads: A Review. *Canadian Chemical Transactions*. 2015, **3**(4), 473-485. DOI: 10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245
- [77] POUCHLÝ, J.: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. VŠCHT v Praze, 2001, p. 147–179. ISBN: 80–7080–422–x
- [78] VLADUŠIĆ, R., R. B. BUCAT a M. OŽIĆ. Understanding ionic bonding – a scan across the Croatian education system. *Chemistry Education Research and Practice*. 2016, **17**(4), 685-699. DOI: 10.1039/C6RP00040A
- [79] Complex. *Britannica* [online]. UK [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/complex-in-chemistry>
- [80] MEISSNER, B. a V. ZILVAR. *Fyzika polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. ISBN: 04-634-87
- [81] MANE, S., S. PONRATHNAM a N. CHAVAN. Synthesis and characterization of hypercrosslinked hydroxyl functionalized co-polymer beads. *European Polymer Journal*. 2014, **59**, 46-58. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.001
- [82] ISLAM, M. S., J. H. YEUM a A. K. DAS. Synthesis of poly(vinyl acetate–methyl methacrylate) copolymer microspheres using suspension polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, **368**(1), 400-405. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.002
- [83] HOARE, T.-R. a D. S. KOHANE. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*. 2008, **49**(8), 1993-2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.027
- [84] MANE, S., C. R. RAJAN, S. PONRATHNAM a kol. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyimides. *Bulletin of Materials Science*. 2015, **38**(6), 1553-1559. DOI: 10.1007/s12034-015-0975-z
- [85] HOPWOOD, D. A comparison of the crosslinking abilities of glutaraldehyde, formaldehyde and  $\alpha$ -hydroxyadipaldehyde with bovine serum albumin and casein. *Histochemie*. 1969, **17**(2), 151-161. DOI: 10.1007/BF00277781

- [86] HOPWOOD, D. Fixation of proteins by osmium tetroxide potassium dichromate and potassium permanganate. *Histochemie*. 1969, **18**(3), 250-260. DOI: 10.1007/BF00306171
- [87] TILLET, G., B. BOUTEVIN a B. AMEDURI. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Progress in Polymer Science*. 2011, **36**(2), 191-217. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.003
- [88] HOPWOOD, D. The reactions between formaldehyde, glutaraldehyde and osmium tetroxide, and their fixation effects on bovine serum albumin and on tissue blocks. *Histochemie*. 1970, **24**(1), 50-64. DOI: 10.1007/BF00310003
- [89] OOKA, M. a H. OZAWA. Recent developments in crosslinking technology for coating resins. *Progress in Organic Coatings*. 1994, **23**(4), 325-338. DOI: 10.1016/0033-0655(94)87002-0
- [90] MACHOTOVA, J., P. KNOTEK, E. CERNOSKOVA a kol. Effect of Fluorinated Comonomer, Polymerizable Emulsifier, and Crosslinking on Water Resistance of Latex Coatings. *Coatings*. 2022, **12**(8). DOI: 10.3390/coatings12081150
- [91] COFIELD, B. G. Contact Allergy to Aziridine Paint Hardener. *Archives of Dermatology*. 1985, **121**(3). DOI: 10.1001/archderm.1985.01660030095027
- [92] HUANG, Y. a F. N. JONES. Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins. *Progress in Organic Coatings*. 1996, **28**(2), 133-141. DOI: 10.1016/0300-9440(95)00600-1
- [93] LEY, D. A., D. E. FIORI a R. J. QUINN. Optimization of acrylic polyols for low VOC two-component water reducible polyurethane coatings using tertiary isocyanate crosslinkers. *Progress in Organic Coatings*. 1999, **35**(1-4), 109-116. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00010-7
- [94] NAKAYAMA, Y. Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications. *Progress in Organic Coatings*. 2004, **51**(4), 280-299. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.010
- [95] O'CONNOR, K. M. a S.-L. TSAUR. Phase rearrangement in two-stage emulsion polymers of butyl acrylate and styrene: Mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987, **33**(6), 2007-2027. DOI: 10.1002/app.1987.070330614

- [96] MACHOTOVÁ, J., E. ČERNOŠKOVÁ, J. HONZÍČEK a kol. Water sensitivity of fluorine-containing polyacrylate latex coatings: Effects of crosslinking and ambient drying conditions. *Progress in Organic Coatings*. 2018, **120**, 266-273. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.03.016
- [97] PLAUT, H. a J. J. RITTER. A New Reaction of Nitriles. VI. Unsaturated Amides 1. *Journal of the American Chemical Society*. 1951, **73**(9), 4076-4077. DOI: 10.1021/ja01153a005
- [98] RICHMOND, H. *Process for the preparation of diacetone acrylamide*. US4360696A. Zapsáno 1982.
- [99] GUO, T.-Y., J.-Ch. LIU, M.-D. SONG a kol. Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, **104**(6), 3948-3953. DOI: 10.1002/app.26165
- [100] LIU, X., Ch. ZHANG, T. XIONG a kol. Rheological and curing behavior of aqueous ambient self-crosslinkable polyacrylate emulsion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, **106**(3), 1448-1455. DOI: 10.1002/app.25534
- [101] MACHOTOVA, J., L. ZARYBNICKA a R. BACOVSKA. Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings*. 2016, **101**, 322-330. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.007
- [102] KESSEL, N., D. R. ILLSLEY a J. L. KEDDIE. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2008, **5**(3), 285-297. DOI: 10.1007/s11998-008-9096-6
- [103] ZHANG, X., Y. LIU, H. HUANG a kol. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its control of core-shell polyacrylate latices at ambient temperature. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, **123**(3), 1822-1832. DOI: 10.1002/app.34660
- [104] KOUKIOTIS, C. a I. D. SIDERIDOU. Synthesis and characterization of latexes based on copolymers BA\MMA\DAAM and BA\MMA\VEOVA-10\DAAM and the corresponding 1K crosslinkable binder using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent. *Progress in Organic Coatings*. 2010, **69**(4), 504-509. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.09.006
- [105] TALE, N. V. a R. JAGTAP. Synthesis of Diacetone Acrylamide Monomer and the Film Properties of Its Copolymers. *Iranian Polymer Journal*. 2010, **19**(10), 801-810.

- [106] KOODYNSKA, D. Chelating Agents of a New Generation as an Alternative to Conventional Chelators for Heavy Metal Ions Removal from Different Waste Waters. *Expanding Issues in Desalination*. 2011, 339-370. DOI: 10.5772/21180
- [107] KNELL, M. Metal Chelates. *Metal-Organic Compounds*. 1155 Sixteenth Street, N.W. Washington 6, D.C: American Chemical Society, 1959, 37-45. *Advances in Chemistry*. DOI: 10.1021/ba-1959-0023.ch003
- [108] EL-GHAFFAR, M. A. A., E. A. M. YOUSSEF a N. R. EL-HALAWANY. Preparation and Characterization of Some Acrylic Acid Chelating Copolymers by Emulsion Technique. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2002, **39**(9), 1037-1059. DOI: 10.1081/MA-120013578
- [109] CZECH, Z. a M. WOJCIECHOWICZ. The crosslinking reaction of acrylic PSA using chelate metal acetylacetonates. *European Polymer Journal*. 2006, **42**(9), 2153-2160. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.03.022
- [110] CZECH, Z., A. BUTWIN, U. GŁUCH a kol. Influence of selected photoinitiators on important properties of photoreactive acrylic pressure-sensitive adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, **123**(1), 118-123. DOI: 10.1002/app.34445
- [111] SHAFFER, J. M. a T. L. EIFOLLA. *Transition metal crosslinking of acid-containing polymers*. US8236903B2. Zapsáno 2012.
- [112] ZDANOWSKI, R. E. a J. M. OWENS. *Floor polish composition having improved durability*. US4517330A. Zapsáno 1985.
- [113] GRAY, R. T., J. M. OWENS a H. S. KILLAM. *Metal free emulsion polymers for high performance aqueous coatings*. US5574090A. Zapsáno 1996.
- [114] MACARTHUR, N. C. *Coating compositions comprising diallylidene acetal-fatty acid partial ester-polyol reaction products*. US3311580A. Uděleno 1967.
- [115] TAYLOR, J. W., M. VAN DER BRINK a A. VAN MEER. *Stabilized water-borne polymer compositions for use as water-based coatings*. US7470751B2. Zapsáno 2008.
- [116] ROOMI, M. W. Acetoacetyl pyrroles and their boron complexes. *Canadian Journal of Chemistry*. 1969, **47**(7), 1099-1102. DOI: 10.1139/v69-177
- [117] GIUSSI, J. M., I. BLASZCZYK-LEZAK, B. S., MIJANGOS a kol. Tautomeric acetoacetate monomers as building units of functional copolymers. *European Polymer Journal*. 2014, **59**, 84-93. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.009
- [118] POSPIECH, D., D. JEHNICHEN, S. STARKE a kol. Multifunctional methacrylate-based coatings for glass and metal surfaces. *Applied Surface Science*. 2017, **399**, 205-214. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.018

- [119] JIA, Y., N. REN a H. YUE. Preparation and properties of natural gallic acid based rust conversion emulsion. *Pigment and Resin Technology*. 2016, **45**(3), 191-198. DOI: 10.1108/PRT-12-2014-0115
- [120] LAX, S. a J. A. GILBERT. Hospital-associated microbiota and implications for nosocomial infections. *Trends in Molecular Medicine*. 2015, **21**(7), 427-432. DOI: 10.1016/j.molmed.2015.03.005
- [121] MENDELL, M. J., A. G. MIRER, K. CHEUNG a kol. Respiratory and Allergic Health Effects of Dampness, Mold, and Dampness-Related Agents: A Review of the Epidemiologic Evidence. *Environmental Health Perspectives*. 2011, **119**(6), 748-756. DOI: 10.1289/ehp.1002410
- [122] HU, J., S. BEN MAAMAR, A. J. CHEUNG a kol. Impacts of indoor surface finishes on bacterial viability: A Review of the Epidemiologic Evidence. *Indoor Air*. 2019, **119**(6), 748-756. DOI: 10.1111/ina.12558
- [123] FULMER, P. A., J. H. WYNNE, A. J. GLAWE a kol. Development of Broad-Spectrum Antimicrobial Latex Paint Surfaces Employing Active Amphiphilic Compounds: A Review of the Epidemiologic Evidence. *Indoor Air*. 2011, **3**(8), 2878-2884. DOI: 10.1021/am2005465
- [124] HOCHMANNOVÁ, L. a J. VYTRÁSOVÁ. Vliv nanočástic TiO<sub>2</sub> A ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy*. 2010, (104), 940-944.
- [125] BAKKE, R., R. KOMMEDAL a S. KALVENES. Quantification of biofilm accumulation by an optical approach. *Journal of Microbiological Methods*. 2001, **1**(44), 13-26. DOI: 10.1016/s0167-7012(00)00236-0
- [126] SCHULZ, H. N. a B. B. JØRGENSEN. Big Bacteria. *Annual Review of Microbiology*. 2001, **55**(1), 105-137. DOI: 10.1146/annurev.micro.55.1.105
- [127] NIRWATI, H., K. SINANJUNG, F. FAHRUNISSA a kol. Biofilm formation and antibiotic resistance of *Klebsiella pneumoniae* isolated from clinical samples in a tertiary care hospital, Klaten, Indonesia. *BMC Proceedings*. 2019, **13**(S11). DOI: 10.1186/s12919-019-0176-7
- [128] BENGOCHEA, J. A a J. SA PESSOA. *Klebsiella pneumoniae* infection biology: living to counteract host defences. *FEMS Microbiology Reviews*. 2018, **43**(2), 123-144. DOI: 10.1093/femsre/fuy043

- [129] HUYCKE, M. M., V. ABRAMS a D. R. MOORE. Enterococcus faecalis produces extracellular superoxide and hydrogen peroxide that damages colonic epithelial cell DNA. *Carcinogenesis*. 2002, **23**(3), 529-536. DOI: 10.1093/carcin/23.3.529
- [130] GERA Vand, M., P. FALLAH, M. H. YAGHOobi a kol. Investigation of Enterococcus faecalis population in patients with polyp and colorectal cancer in comparison of healthy individuals. *Arquivos de Gastroenterologia*. 2019, **56**(2), 141-145. DOI: 10.1590/s0004-2803.201900000-28
- [131] SAMSON, R. A., J. HOUBRAKEN, U. THRANE a kol. *Food and Indoor Fungi*. Utrecht, the Netherlands: CBS-KNAW- Fungal Biodiversity Centre. pp. 1–398. ISBN: 978-94-91751-18-9
- [132] ANDERSEN, B., J. C. FRISVAD, I. SØNDERGAARD a kol. Associations between Fungal Species and Water-Damaged Building Materials. *Applied and Environmental Microbiology*. 2011, **77**(12), 4180-4188. DOI: 10.1128/AEM.02513-10
- [133] Evolution Of Bacteria. *Britannica* [online]. UK [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/bacteria/Evolution-of-bacteria>
- [134] MOSIO, P. *Atlas bakterií*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2012. ISBN: 978-80-7395-467-3
- [135] Staphylococcus Aureus. In: *Stepwards* [online]. 2016 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: [http://www.stepwards.com/?page\\_id=366](http://www.stepwards.com/?page_id=366)
- [136] CUPÁKOVÁ, Š., L. NECIDOVÁ a R. KARPÍŠKOVÁ. *Bakteriální původci alimentárních onemocnění: Staphylococcus aureus*. Brno, ČR [online], 2011. Didaktická pomůcka. Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. Dostupné z: <https://cit.vfu.cz/alimentarni-onemocneni/sa/index.html>
- [137] Staphylococcus aureus. In: *Pinterest* [online]. [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://i.pinimg.com/originals/9c/c9/ea/9cc9ead664b475b84b4866910d06c34a.jpg>
- [138] TAKENE, D. Bacteria Plates: Escherichia coli. In: *College of the Canyons* [online]. 2018 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://www.canyons.edu/Faculty/takedad/Pages/Bacteria-Plates.aspx>
- [139] PANTHEE, S., A. PAUDEL, H. HAMAMOTO a kol. Complete genome sequence and comparative genomic analysis of Enterococcus faecalis EF-2001, a probiotic bacterium. *Genomics*. 2021, **113**(3), 1534-1542. DOI: 10.1016/j.ygeno.2021.03.021
- [140] HASSAN, A., M. FATTOUH, A. N. EL-DEEN a kol. Isolation and characterization of vancomycin-resistant enterococci (VRE) in surgical wards of sohag university hospital. *Egyptian Journal of Medical Laboratory Sciences*. 2012, **21**(2), 101-111.

- [141] *Enterococcus faecalis*. <http://old.vscht.cz> [online]. Praha: vscht, 2018 [cit. 2022-05-31]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/obsah/fakulty/fpbt/ostatni/miniatlas/ent-fs.htm>
- [142] RYAN, K. J. a C. G. RAY. *Sherris Medical Microbiology*. 4. McGraw Hill, 294–295, 2004. ISBN: 0-8385-8529-9
- [143] STUART, C., S. SCHWARTZ, T. BEESON a kol. *Enterococcus faecalis: Its Role in Root Canal Treatment Failure and Current Concepts in Retreatment*. *Journal of Endodontics*. 2006, **32**(2), 93-98. DOI: 10.1016/j.joen.2005.10.049
- [144] DE ALMEIDA, C. V., A. TADDEI a A. AMEDEI. The controversial role of *Enterococcus faecalis* in colorectal cancer. *Therapeutic Advances in Gastroenterology*. 2018, **11**. DOI:10.1177/1756284818783606
- [145] MAINI REKDAL, V., E. N. BESS, J. E. BISANZ a kol. Discovery and inhibition of an interspecies gut bacterial pathway for Levodopa metabolism. *Science*. 2019, **364**(6445). DOI: 10.1126/science.aau6323
- [146] Gram stain of *Klebsiella pneumoniae* ssp. *rhinoscleromatis*. *Idimages* [online]. 2008 [cit. 2022-05-31]. Dostupné z: <http://www.idimages.org/images/detail/?imageid=1718>
- [147] *Klebsiella pneumoniae* on tryptic soy agar (TSA). Cultivation 37 °C, 24 hours. *Microbiologyinpictures* [online]. 2015 [cit. 2022-05-31]. Dostupné z: <https://www.microbiologyinpictures.com/bacteria-photos/klebsiella-pneumoniae-photos/klebsiella-pneumoniae-tsa.html>
- [148] GROOPMAN, J. The new generation of resistant infections is almost impossible to treat. (2008-08-11). "Superbugs". *The New Yorker*. Retrieved 2013-07-07.
- [149] SANCHEZ, G. V., R. N. MASTER, R. B. CLARK a kol. *Klebsiella pneumoniae* Antimicrobial Drug Resistance, United States, 1998–2010. *Emerging Infectious Diseases*. 2013, **19**(1), 133-136. DOI:10.3201/eid1901.120310
- [150] OSTRÝ, V. Plísňe, potraviny a pokrmy v provozovných stravovacích služeb: Kapitola 1 - Charakteristika plísni. *Nastavení efektivního systému vzdělávání zaměstnanců KHS* [online]. 2000 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: [http://www.khshk.cz/e-learning/kurs7/kapitola\\_1\\_charakteristika\\_plsn2.html](http://www.khshk.cz/e-learning/kurs7/kapitola_1_charakteristika_plsn2.html)
- [151] ROUSSEL, S., G. REBOUX, A.-P. BELLANGER a kol. Characteristics of dwellings contaminated by moulds. *Journal of Environmental Monitoring*. 2008, **6**(10), 724-729. DOI: 10.1039/B718909E



- [152] CASTILLO, N. I., F. FIERRO, S. GUTIÉRREZ a kol. Genome-wide analysis of differentially expressed genes from *Penicillium chrysogenum* grown with a repressing or a non-repressing carbon source. *Current Genetics*. 2005, **2**(49), 85-96. DOI: 10.1007/s00294-005-0029-y
- [153] TAI, H.-Y., M. F. TAM, H. CHOU a kol. Pen ch 13 allergen induces secretion of mediators and degradation of occludin protein of human lung epithelial cells. *Allergy*. 2006, **3**(61), 382-388. DOI: 10.1111/j.1398-9995.2005.00958.x
- [154] *Penicillium* spp. In: *INSPQ* [online]. 2016 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://www.inspq.qc.ca/en/moulds/fact-sheets/penicillium-spp>
- [155] CHUMCHALOVÁ, J., M. NĚMEC, L. KOTOUČKOVÁ a kol. *Miniatlas mikroorganismů: Penicillium chrysogenum* [online]. Praha, ČR, 2008 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/obsah/fakulty/fpbt/ostatni/miniatlas/pen-chr.htm>. Skriptum. Vysoká škola chemicko-technologická.
- [156] FLEMING, A. On the Antibacterial Action of Cultures of a *Penicillium*, with Special Reference to their Use in the Isolation of *B. influenzae*. *Br J Exp Pathol*. 1929, **3**, 22. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2048009/>
- [157] DE VRIES, R.P., R. RILEY, A. WIEBENGA a kol. Comparative genomics reveals high biological diversity and specific adaptations in the industrially and medically important fungal genus *Aspergillus*. *Genome biology*. 2017, **1**(18), 28-28. DOI: 10.1186/s13059-017-1151-0
- [158] CHUMCHALOVÁ, J., M. NĚMEC, L. KOTOUČKOVÁ a kol. *Miniatlas mikroorganismů: Aspergillus niger* [online]. Praha, ČR, 2008 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/obsah/fakulty/fpbt/ostatni/miniatlas/asp-ni.htm>. Skriptum. Vysoká škola chemicko-technologická.
- [159] VARGA, J., S. KOCSUBE, B. TOTH a kol. *Aspergillus brasiliensis* sp. nov., a biseriolate black *Aspergillus* species with world-wide distribution. *International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology*. 2007, **8**(57), 1925-1932. DOI: 10.1099/ijs.0.65021-0
- [160] *Aspergillus brasiliensis*. In: *INSPQ* [online]. 2016 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://www.inspq.qc.ca/es/node/484>
- [161] *Aspergillus brasiliensis*. In: *INSPQ* [online]. 2010 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://www.inspq.qc.ca/es/node/484>

- [162] MEIJER, M., J. A. M. P. HOUBRAKEN, S. DALHUIJSEN a kol. Growth and hydrolase profiles can be used as characteristics to distinguish *Aspergillus niger* and other black aspergilli. *Studies of Mycology*. 2011, **1**(69), 19-30. DOI: 10.3114/sim.2011.69.02
- [163] SMITH, R.N. Kinetics of biocide kill. *International Biodeterioration*. 1990, **26**(2-4), 111-125. DOI: 10.1016/0265-3036(90)90052-9
- [164] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 98/8/ES o uvádění biocidních přípravků na trh a Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č.1272/2008*
- [165] WILLIAMS, T. M. The Mechanism of Action of Isothiazolone Biocide. *CORROSION 12-16 March, San Diego, California* [online]. 2006 [cit. 2019-06-12]. Dostupné z: <https://www.onepetro.org/conference-paper/NACE-06090>
- [166] Methylisothiazolinone. *Www.toxnet.nlm.nih.gov* [online]. [cit. 2019-06-12]. Dostupné z: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+8200>
- [167] LI, A., Z. CHEN, Q.-Y. WU a kol. Study on the removal of benzisothiazolinone biocide and its toxicity: The effectiveness of ozonation. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **300**, 376-383. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.021
- [168] 1,2-Benzisothiazoline-3-one. *Www.toxnet.nlm.nih.gov* [online]. [cit. 2019-06-12]. Dostupné z: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+8271>
- [169] 2-Octyl-2H-isothiazol-3-one. *Chemical Book* [online]. [cit. 2022-09-10]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB3221648.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3221648.htm)
- [170] DALECKI, A. G., C. L. CRAWFORD a F. WOLSCHEENDORF. Copper and Antibiotics: Discovery, Modes of Action, and Opportunities for Medicinal Applications. *Advances in Microbial Physiology*. 2017, **70**, 193–260. DOI: 10.1016/bs.ampbs.2017.01.007
- [171] NUNES, B., M. R. BRAGA, J. C. CAMPOS a kol. Ecotoxicological effect of zinc pyrrithione in the freshwater fish *Gambusia holbrooki*. *Ecotoxicology*. 2015, **24**(9), 1896-1905. DOI: 10.1007/s10646-015-1525-6
- [172] Pyrrithione sodium. *PubChem* [online]. USA: U.S. National Library of Medicine [cit. 2019-09-04]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pyrrithione-sodium>
- [173] AVILA, S., S. G. MURRAY, A. KNEBE a kol. HALOGEN: a tool for fast generation of mock halo catalogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2015, **450**(2), 1856-1867. DOI: 10.1093/mnras/stv711

- [174] SHEPHERD, J. A., R. D. WAIGH a P. GILBERT. Antibacterial action of 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol (bronopol). *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 1988, **32**(11), 1693-1698. DOI: 10.1128/AAC.32.11.1693
- [175] 2,2-Dibromo-2-cyanoacetamide. *PubChem* [online]. USA: U.S. National Library of Medicine [cit. 2019-09-04]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25059>
- [176] KÜÜNAL, S., S. KUTTI, P. RAUWEL a kol. Biocidal properties study of silver nanoparticles used for application in green housing. *International Nano Letters*. 2016, **6**(3), 191-197. DOI: 10.1007/s40089-016-0186-7
- [177] PALZA, H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015, **16**(1), 2099-2116. DOI: 10.3390/ijms16012099
- [178] SAWAI, J., H. KOJIMA, H. IGARASHI a kol. Antibacterial characteristics of magnesium oxide powder. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2000, **16**, 187–194. DOI: 10.1023/A:1008916209784
- [179] WETTELAND, C. L., N.-Y. T. NGUYEN a H. LIU. Concentration-dependent behaviors of bone marrow derived mesenchymal stem cells and infectious bacteria toward magnesium oxide nanoparticles. *Acta biomaterialia*. 2016, **35**, 341–356. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.02.032
- [180] TANG, Z.-X. a B.-F. LV. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity. *Braz. J. Chem. Eng.* 2014, **3**(31), 591-601. DOI: 10.1590/0104-6632.20140313s00002813
- [181] REED, R. B., D. A. LADNER, Ch. P. HIGGINS a kol. Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices. *Environmental Toxicology Chemistry*. 2012, **1**(31), 93-99. DOI: 10.1002/etc.708
- [182] NING C., X. WANG, L. LI a kol. Concentration ranges of antibacterial Cations for showing the highest antibacterial efficacy but the least cytotoxicity against mammalian cells: Implications for a new antibacterial mechanism. *Chemical Research in Toxicology*. 2015, **28**(9), 1815–1822. DOI: 10.1021/acs.chemrestox.5b00258
- [183] REDDY K. M., K. FERIS, J. BELL a kol. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. *Applied Physics Letters*. 2007, **90**(21), 213902. DOI: 10.1063/1.2742324
- [184] Zinc Oxide. *PubChem Compound Database: National Center for Biotechnology Information* [online]. 2018 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14806>

- [185] MARKOV, S.L. a A.M. VIDAKOVIC. Testing methods for antimicrobial activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Acta periodica technologica*. 2014, **45**(45), 141-152. DOI: 10.2298/APT1445141M
- [186] BRABU, B., S. HARIBABU, M. REVATHY a kol. Laser–Raman imagery of Earth's earliest fossils. *Toxicology Research*. 2015, **4**(4), 73-76. DOI: 10.1039/C4TX00198B
- [187] BALUSAMY, B., B. E. TAŞTAN, S. F. ERGEN a kol. Toxicity of lanthanum oxide (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles in aquatic environments. *Environmental science*. 2015, **17**(7), 1265-1270. DOI: 10.1039/C5EM00035A
- [188] LIM, Ch.-H. Toxicity of Two Different Sized Lanthanum Oxides in Cultured Cells and Sprague-Dawley Rats. *Toxicological Research*. 2015, **31**(2), 181-189. DOI: 10.5487/TR.2015.31.2.181
- [189] CHOUHAN S., K. SHARMA a S. GULERIA. Antimicrobial Activity of Some Essential Oils—Present Status and Future Perspectives. *Medicines*. 2017, **4**(3), 58. DOI: 10.3390/medicines4030058
- [190] SWAMY, M. K., M. S. AKHTAR a U. R. SINNIHAH. Antimicrobial Properties of Plant Essential Oils against Human Pathogens and Their Mode of Action: An Updated Review. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* [online]. 2016, [cit. 2019-05-31]. DOI: 10.1155/2016/3012462
- [191] HAMMER, K. A., C. F. CARSON a T. V. RILEY. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. *Journal of Applied Microbiology*. 2001, **86**(6), 985-990. DOI: 10.1046/j.1365-2672.1999.00780.x
- [192] JAFRI, H., F. A. ANSARI a I. AHMAD. Prospects of Essential Oils in Controlling Pathogenic Biofilm. *New Look to Phytomedicine* [online]. Elsevier, 2019, 203-236 [cit. 2019-06-12]. DOI: 10.1016/B978-0-12-814619-4.00009-4
- [193] RATAJCZAK, I., M. WOŹNIAK, P. KWAŚNIEWSKA-SIP a kol. Chemical characterization of wood treated with a formulation based on propolis, caffeine and organosilanes. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018, **76**(2), 775-781. DOI: 10.1007/s00107-017-1257-9
- [194] KALEDOVÁ, A. *Metody testování vlastností organických povlaků: 1. Díl: Korozně-inhibiční účinnost organických povlaků*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001. ISBN: 80-7194-398-3
- [195] Life cycle of a plastic product. *American chemistry* [online]. American Chemical Council, 2010 [cit. 2019-09-04]. Dostupné z: <https://plastics.americanchemistry.com/Lifecycle-of-a-Plastic-Product/>

- [196] Stárnutí polymerů. *Publi* [online]. [cit. 2019-09-04]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [197] DUGGAL, S. K. *Building Materials*. London: CRC Press, 1998. ISBN: 9781315138640
- [198] KOLLMANN, F. F. P. a W. A. COTE. *Principles of Wood Science and Technology*. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1968. ISBN: 978-3-642-87928-9
- [199] BÖHM, M., J. REISNER a J. BOMBA. *Materiály na bázi dřeva*. Česká zemědělská univerzita v Praze, 2012. ISBN: 978-80-213-2251-6
- [200] SANTOS, G. A. dos. The Importance of Metallic Materials as Biomaterials. *MedCrave*. 2017, **3**(1). DOI:10.15406/atroat.2017.03.00054
- [201] KALENDA, P., D. VESELÝ a P. ANTOŠ. *Koroze a protikorozi ochrana kovových materiálů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN: 80-7194-600-1
- [202] FOX, T. G. a P. J. FLORY. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics*. 1950, **21**(6), 581-591. DOI: 10.1063/1.1699711
- [203] KALEDOVÁ, A., D. VESELÝ, J. STEJSKAL a kol. Anticorrosion properties of inorganic pigments surface-modified with a polyaniline phosphate layer. *Progress in Organic Coatings*. 2008, **63**(2), 209-221. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.06.001
- [204] FLORY, P. J. a J. REHNER. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*. 1943, **11**(11), 521-526. DOI: 10.1063/1.1723792
- [205] CLINE, J. P., R. B. VON DREELE, R. WINBURN a kol. Addressing the amorphous content issue in quantitative phase analysis: the certification of NIST standard reference material 676a. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 2011, **67**(4), 357-367. DOI:10.1107/S0108767311014565
- [206] PATNAIK, P. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003; pp. 5299. ISBN: 00-704-9439-8
- [207] TSAVALAS, J. G. a D. C. SUNDBERG. Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers. *Langmuir*. 2010, **26**(10), 6960-6966. DOI: 10.1021/la904211e

- [208] HORSKÝ, J., O. QUADRAT, B. PORSCH a kol. Effect of alkalization on carboxylated latices prepared with various amount of a non-ionogenic hydrophilic comonomer 2-hydroxyethyl methacrylate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, **180**(1-2), 75-85. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00745-7
- [209] JIANG, B., J. G. TSAVALAS a D. C. SUNDBERG. Water whitening of polymer films: Mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films. *Progress in Organic Coatings*. 2017, **105**, 56-66. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.027
- [210] MACHOTOVÁ, J., A. KALEDOVÁ, B. ZLÁMANÁ a kol. Waterborne Coating Binders Based on Self-Crosslinking Acrylic Latex with Embedded Inorganic Nanoparticles: A Comparison of Nanostructured ZnO and MgO as Crosslink Density Enhancing Agents. *Coatings*. 2020, **10**(4). DOI: 10.3390/coatings10040339
- [211] ZHOU, S., L. WU, M. XIONG a kol. Dispersion and UV-VIS Properties of Nanoparticles in Coatings. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2005, **25**(4), 417-433. DOI: 10.1081/DIS-200025688
- [212] RUCKEROVA, A., J. MACHOTOVA, R. SVOBODA a kol. Ambient temperature self-crosslinking latices using low generation PAMAM dendrimers as inter-particle crosslinking agents. *Progress in Organic Coatings*. 2018, **119**, 91-98. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.027
- [213] KALEDOVÁ, A. Methods for testing and evaluating the flash corrosion. *Progress in Organic Coatings*. 2002, **44**(3), 201-209. DOI: 10.1016/S0300-9440(02)00014-0
- [214] ZHU, X., L. ZHU, Z. DUAN a kol. Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2008, **43**(3), 278-284. DOI: 10.1080/10934520701792779
- [215] BLINOVA, I., A. IVASK, M. HEINLAAN a kol. Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water. *Environmental Pollution*. 2010, **158**(1), 41-47. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.08.017
- [216] SHARMA, V., R. K. SHUKLA, N. SAXENA a kol. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. *Toxicology Letters*. 2009, **185**(3), 211-218. DOI: 10.1016/j.toxlet.2009.01.008
- [217] ESMAEILLOU, M., M. MOHARAMNEJAD, R. HSANKHANI a kol. Toxicity of ZnO nanoparticles in healthy adult mice. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2013, **35**(1), 67-71. DOI: 10.1016/j.etap.2012.11.003

- [218] SHARMA, V., P. SINGH, A. K. PANDEY a kol. Induction of oxidative stress, DNA damage and apoptosis in mouse liver after sub-acute oral exposure to zinc oxide nanoparticles. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 2012, **745**(1-2), 84-91. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2011.12.009
- [219] ABBASALIPOURKABIR, R., H. MORADI, S. ZAREI a kol. Toxicity of zinc oxide nanoparticles on adult male Wistar rats. *Food and Chemical Toxicology*. 2015, **84**, 154-160. DOI: 10.1016/j.fct.2015.08.019
- [220] YU, Z., Q. LI, J. WANG a kol. Reactive Oxygen Species-Related Nanoparticle Toxicity in the Biomedical Field. *Nanoscale Research Letters*. 2020, **15**(1). DOI: 10.1186/s11671-020-03344-7
- [221] VARKEY, A. J., M. D. DLAMINI, A. B. MANSUETUS a kol. Germicidal Action of Some Metals/Metal Ions in Combating *E. coli* Bacteria in Relation to Their Electro-Chemical Properties. *Journal of Water Resource and Protection*. 2013, **05**(12), 1132-1143. DOI: 10.4236/jwarp.2013.512119
- [222] SAYED, M. T. El a A. S. EL-SAYED. Biocidal Activity of Metal Nanoparticles Synthesized by *Fusarium solani* against Multidrug-Resistant Bacteria and Mycotoxigenic Fungi. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2020, **30**(2), 226-236. DOI: 10.4014/jmb.1906.06070
- [223] BERNAL, S., F. J. BOTANA, R. GARCÍA a kol. Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water. *Reactivity of Solids*. 1987, **4**(1-2), 23-40. DOI: 10.1016/0168-7336(87)80085-2
- [224] MATSUZAWA, K., T. MIZUSAKI, S. MITSUSHIMA a kol. The effect of La oxide additive on the solubility of NiO in molten carbonates. *Journal of Power Sources*. 2005, **140**(2), 258-263. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.041
- [225] BERNAL, S., F. J. BOTANA, R. GARCÍA a kol. Thermal evolution of a sample of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta*. 1983, **66**(1-3), 139-145. DOI: 10.1016/0040-6031(93)85026-6
- [226] KNOTEK, P., E. CHANOVA a F. RYPACEK. AFM imaging and analysis of local mechanical properties for detection of surface pattern of functional groups. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, **33**(4), 1963-1968. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.006
- [227] PI, P., W. WANG, X. WEN a kol. Synthesis and characterization of low-temperature self-crosslinkable acrylic emulsion for PE film ink. *Progress in Organic Coatings*. 2015, **81**, 66-71. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.12.006

- [228] JIANG, B., J. G. TSAVALAS a D. C. SUNDBERG. Water whitening of polymer films: Mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films. *Progress in Organic Coatings*. 2017, **105**, 56-66. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.027
- [229] UNIVERSITY, E. O., I. FIDELIA a F. D. NYANAYON. Prospects and Challenges of Maritime Business in Nigeria. *Direct Research Journal of Management and Strategic Studies*. 2022, **3**(2), 8-13. DOI: 10.26765/DRJMSS20967731
- [230] SHARMA, D., J. RAJPUT, B. S. KAITH a kol. Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties. *Thin Solid Films*. 2010, **519**(3), 1224-1229. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.073
- [231] ESKANDARI, M., N. HAGHIGHI, V. AHMADI a kol. Growth and investigation of antifungal properties of ZnO nanorod arrays on the glass. *Physica B: Condensed Matter*. 2011, **406**(1), 112-114. DOI: 10.1016/j.physb.2010.10.035
- [232] SIERRA-FERNANDEZ, A., S. C. DE LA ROSA-GARCÍA, L. S. GOMEZ-VILLALBA a kol. Synthesis, Photocatalytic, and Antifungal Properties of MgO, ZnO and Zn/Mg Oxide Nanoparticles for the Protection of Calcareous Stone Heritage. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017, **9**(29), 24873-24886. DOI: 10.1021/acsami.7b06130
- [233] HARRISON, W. T. A., M. L. F. PHILLIPS, W. CLEGG a kol. (CN<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·Zn<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, a New Layered Guanidinium Zinc Phosphate Built Up from 3-, 4-, and 8-Ring Units. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999, **148**(2), 433-437. DOI: 10.1006/jssc.1999.8472
- [234] SAMADI-MAYBODI, A. a S. K. H. NEJAD-DARZI. Shape-selective production of zinc phosphate in aqueous and nonaqueous media using (2-hydroxyethyl) trimethylammonium hydroxide-assisted sonochemical route. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2012, **9**(4), 431-439. DOI: 10.1007/s13738-011-0053-4
- [235] DANKOVÁ, M., A. KALEDOVÁ a J. MACHOTOVÁ. Self-crosslinking acrylic latexes containing nanoparticles ZnO with increased corrosion and chemical resistance of coating. *Koroze a ochrana materialu*. 2019, **63**(2), 94-99. DOI: 10.2478/kom-2019-0012
- [236] BEETSMA, J. *Co-dependent: Adhesion on Steel via Covalent Bonding* [online]. 2018 [cit. 2022-09-08]. Dostupné z: <https://knowledge.ulprospector.com/7809/pc-adhesion-on-steel-via-covalent-bonding/>



- [237] DEFLORIAN, F. a S. ROSSI. An EIS study of ion diffusion through organic coatings. *Electrochimica Acta*. 2006, **51**(8-9), 1736-1744. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.145
- [238] YAMAMOTO, M. a G. OSTER. Zinc oxide-sensitized photopolymerization. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. **4**(7), 1683-1688. DOI: 10.1002/pol.1966.150040703
- [239] STEINEROVÁ, D., A. KALEDOVÁ, J. MACHOTOVÁ a M. KOHL. Anticorrosion coatings based on novel acrylate binders containing MeO nanoparticles. *Koroze a ochrana materialu*. 2019, **63**(4), 153-158. DOI: 10.2478/kom-2019-0020
- [240] SHAREEF, H., Z. H. KAREEM a A. F. ALKAIM. Evaluation of antibacterial activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles against *Shigella dysenteriae*. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2018, **10**(8), 1980-1982.

# PŘÍLOHY

## Příloha A

Formulace antikoročních nátěrových hmot. Z důvodů minimálních rozdílů v hustotách a sušiny použitých pojiv, je uvedena pouze obecná formulace antikoročních nátěrových hmot (rozdíly nečinily více než 0,05 hm. %, tzn. u navážky latexů a použitých pigmentů, použité množství aditiv a vody bylo vždy stejné).

*Tabulka Formulace antikoročních nátěrových hmot*

Surovina	Navážka OKP 3 % [hm. %]	Navážka OKP 5 % [hm. %]	Navážka OKP 10 % [hm. %]
Voda	13,95	13,95	13,95
Latex	15,50	15,50	15,50
PAT ADD RHEOL 125P	0,016	0,016	0,016
AMP 90	0,041	0,041	0,041
PAT ADD DA 108	0,578	0,578	0,578
PAT ADD DA 202	0,413	0,413	0,413
PAT ADD FA 34	0,248	0,248	0,248
<b>Plastorit Micro</b>	<b>1,345</b>	<b>1,423</b>	<b>1,598</b>
<b>Heucophos ZP-10</b>	<b>2,262</b>	<b>3,885</b>	<b>8,322</b>
<b>Bayferrox 130 M</b>	<b>22,29</b>	<b>20,59</b>	<b>15,97</b>
Latex	41,15	41,15	41,15
AMP 90	0,149	0,149	0,149
PAT ADD FA 43	0,086	0,086	0,086
EMADOX 4A	0,413	0,413	0,413
PAT ADD RHEOL 100	0,825	0,825	0,825
ACRY SOL ASE 60	0,743	0,743	0,743

## Příloha B

Data bělení nátěrů v důsledku působení vody v čase využité pro vytvoření obrázku 33. Hodnoty jsou uvedeny jako % vzhledem k transparentci pojiv před vystavením působení vody.

*Tabulka Bělení akrylátových nátěrů (DFT = 60 ± 10 μm) v důsledky působení vody v čase*

Vzorek	Bělení v důsledku působení vody [%]						
	1h	4h	8h	24h	48h	72h	168h
L <sub>0</sub>	16,6	32,1	36,0	39,1	45,5	48,8	49,9
LMgO-0,5%	5,4	13,5	30,4	38,6	40,2	40,3	40,2
LMgO-1%	5,3	7,6	7,2	7,5	7,8	8,0	7,1
LMgO-1,5%	4,3	5,3	5,1	4,9	5,0	5,2	4,9
LZnO-0,5%	3,4	8,8	17,1	33,5	45,5	45,8	45,5
LZnO-1%	4,7	13,7	27,0	28,6	32,0	33,1	35,2
LZnO-1,5%	4,9	7,4	8,5	10,1	17,6	18,9	23,1
LMgO+ZnO-1,25%	5,0	4,7	4,7	4,6	5,0	4,4	4,4
LMgO+ZnO-1,5%	3,0	2,6	2,1	2,1	2,9	2,6	3,4
LMgO+ZnO-1,75%	1,0	2,6	2,7	3,3	3,3	2,9	3,0
LLa2O3-0,5%	1,7	5,8	19,2	32,6	34,0	40,1	39,5
LLa2O3-1%	3,7	7,4	13,5	12,6	13,0	14,1	13,0
LLa2O3-1,5%	2,3	2,7	3,5	4,5	2,6	2,0	2,2

## Příloha C

Data tvrdosti akrylátových nátěrů v čase pro vytvoření obrázku 34.

**Tabulka** Tvrdost nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) akrylátových pojiv v čase

Vzorek	Tvrdost nátěrů v čase [%]								
	1. den	2. den	3. den	5. den	7. den	14. den	28. den	56. den	100. den
L <sub>0</sub>	27,69	30,14	29,58	29,02	29,02	29,48	31,56	30,11	30,3
L <sub>MgO-0,5%</sub>	15,6	15,49	16,9	16,33	17,25	16,11	16,03	15,36	15,22
L <sub>MgO-1%</sub>	15,48	14,91	14,29	14,97	15,27	15,03	14,6	14,77	14,35
L <sub>MgO-1,5%</sub>	16,31	15,96	16,9	16,75	16,82	16,72	16,84	16,31	14,92
L <sub>ZnO-0,5%</sub>	18,91	19,95	20,24	19,95	19,43	20,63	19,78	19,29	18,88
L <sub>ZnO-1%</sub>	15,37	15,73	15,48	14,86	15,4	15,41	15,21	15,37	14,57
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	16,55	16,67	17,86	17,22	17,54	18,01	17,65	17,49	16,2
L <sub>MgO+ZnO-1,25%</sub>	25,06	24,18	24,76	23,58	24,64	24,65	24,73	24,82	23,19
L <sub>MgO+ZnO-1,5%</sub>	27,45	27,23	26,5	26,31	25,17	26,29	26,61	26,45	25,52
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	31,24	31,83	31,87	31,04	30,31	31,61	31,68	30,96	29,95
L <sub>La2O3-0,5%</sub>	40,35	40,23	40,06	39,09	39,91	40,28	39,57	40,38	41,6
L <sub>La2O3-1%</sub>	38,56	41,22	42,48	40,28	40,71	42,05	42,58	43,09	43,71
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	37,15	36,99	37,55	36,13	36,48	37,38	39,22	38,85	38,93

## Příloha D

Data pH stability akrylátových latexů, ze kterých byl vytvořen obrázek 38.

**Tabulka** pH stabilita akrylátových latexů

pH	pH stabilita [mV]				
	L <sub>0</sub>	L <sub>MgO-1,5%</sub>	L <sub>ZnO-1,5%</sub>	L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	L <sub>La2O3-1,5%</sub>
4,00					
4,08					
4,16					
4,24					
4,32	50				
4,40	10				
4,48	-10,4				
4,56	-30,6				
4,64	-50,4				
4,72	-51,7				
4,80	-50,9				
4,88	-51,0			54	
4,96	-50,9			27,4	56,3
5,04	-52,0	54,7		17,5	31,5
5,12	-50,7	31		-2,0	3,7
5,20	-50,5	8		-25,6	-21,8
5,28	-50,7	-25,6		-26,9	-45,3
5,36	-51,4	-29,7	52,6	-26,2	-50,8
5,44	-52,0	-28,8	10,4	-26,3	-51,2

5,52	-51,8	-30,0	-20,2	-25,9	-51,6
5,60	-51,6	-29,5	-54,4	-26,4	-51,0
5,68	-51,7	-28,7	-56,5	-26,5	-50,8
5,76	-52,5	-28,9	-57,1	-25,9	-51,5
5,84	-51,3	-29,6	-56,4	-26,4	-51,0
5,92	-51,0	-28,6	-56,9	-26,7	-50,8
6,00	-50,6	-28,6	-57,2	-25,9	-50,9
6,08	-51,3	-29,0	-56,9	-26,5	-51,4
6,16	-51,9	-28,5	-56,3	-27,0	-51,3
6,24	-51,0	-30,3	-55,9	-26,4	-51,0
6,32	-50,7	-28,9	-56,7	-26,9	-50,7
6,40	-51,6	-29,7	-56,3	-26,0	-51,3
6,48	-50,6	-31,0	-57,2	-26,7	-51,8
6,56	-50,8	-29,6	-55,8	-27,0	-51,7
6,64	-51,1	-28,9	-56,4	-25,8	-51,9
6,72	-51,6	-28,5	-56,7	-26,8	-51,4
6,80	-50,7	-29,2	-57,4	-26,4	-50,8
6,88	-50,4	-28,6	-55,9	-26,7	-51,5
6,96	-50,7	-28,9	-56,4	-26,6	-51,8
7,04	-51,4	-29,1	-56,8	-27,2	-51,3
7,12	-52,0	-29,4	-57,2	-26,4	-50,8
7,20	-50,8	-28,8	-57,0	-26,8	-51,4
7,28	-50,9	-29,1	-56,1	-27,1	-51,8
7,36	-51,5	-28,5	-56,4	-26,5	-51,4
7,44	-51,3	-28,3	-57,0	-26,1	-52,0
7,52	-51,7	-29,0	-56,5	-26,7	-51,7
7,60	-51,7	-30,0	-55,8	-25,9	-51,5
7,68	-51,0	-29,5	-56,3	-26,4	-51,9
7,76	-50,7	-28,4	-56,9	-26,8	-51,2
7,84	-50,3	-29,3	-55,9	-26,7	-50,7
7,92	-52,0	-28,7	-56,5	-26,4	-51,4
8,00	-51,6	-29,1	-56,8	-25,8	-51,9
8,08	-51,8	-30,1	-57,2	-25,9	-51,4
8,16	-52,5	-28,5	-56,4	-26,6	-51,8
8,24	-50,3	-28,9	-56,9	-26,3	-51,4
8,32	-51,5	-29,5	-56,6	-26,8	-52,1
8,40	-51,1	-28,8	-55,9	-26,7	-51,4
8,48	-51,7	-28,5	-57,1	-26,3	-50,9
8,56	-50,5	-28,9	-56,7	-26,4	-51,5
8,64	-50,9	-28,4	-56,9	-26,9	-51,4
8,72	-50,1	-28,6	-56,8	-26,0	-50,9
8,80	-52,0	-29,9	-57,4	-25,8	-51,3

8,88	-51,8	-28,6	-55,9	-26,6	-51,7
8,96	-50,8	-30,6	-56,3	-26,9	-51,5
9,04	-50,7	-28,7	-56,7	-26,4	-51,8
9,12	-45,8	-29,6	-56,9	-27,1	-51,1
9,20	-32,7	-28,8	-57,4	-26,3	-50,7
9,28	2	-27,9	-57,2	-26,7	-51,7
9,36	50	-28,5	-56,0	-26,5	-52,2
9,44		-29,5	-56,5	-26,4	-51,6
9,52		-28,6	-56,9	-26,8	-51,9
9,60		-29,4	-56,5	-25,8	-51,4
9,68		-28,6	-56,9	-26,3	-51,1
9,76		-30,4	-55,9	-26,5	-51,6
9,84		-29,7	-56,4	-26,8	-50,7
9,92		-28,6	-57,0	-25,9	-51,7
10,00		-27,9	-56,4	-26,7	-51,1
10,08		-29,6	-56,8	-26,4	-51,8
10,16		-28,8	-55,7	-26,7	-52,0
10,24		-30,2	-56,3	-26,9	-51,3
10,32		-29,4	-57,3	-26,6	-51,2
10,40		-28,9	-56,4	-26,2	-51,8
10,48		-28,5	-55,9	-26,1	-51,5
10,56		-29,3	-56,4	-26,4	-52,0
10,64		-29,7	-56,0	-26,8	-51,4
10,72		-28,8	-53,2	-26,7	-51,9
10,80		-29,5	-12,7	-26,4	-51,4
10,88		-29,0	16,7	-27,2	-50,9
10,96		-28,6	38,2	-26,4	-49,8
11,04		-30,2	53,8	-26,1	-37,8
11,12		-29,8		-26,8	-4,5
11,20		-29,4		-27,0	21,5
11,28		-29,6		-26,3	49,8
11,36		-28,5		-26,7	
11,44		-30,5		-26,8	
11,52		-28,4		-25,6	
11,60		-29,6		-12,7	
11,68		-29,0		17,8	
11,76		-28,5		48,4	
11,84		-28,6			
11,92		-29,3			
12,00		-25,5			
12,08		-10,6			
12,16		11,6			

12,24	48,8
12,32	
12,40	
12,45	

## Příloha E

Data změny tvrdosti antikoročních nátěrů po vystavení působení vody, ze kterých byla použita data pro vytvoření tabulky 34.

*Tabulka Změna tvrdosti po vystavení antikoročních nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) působení vody*

Nátěrová hmota	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]									
		0 h	1 h	2 h	4 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h	
L <sub>0</sub>	3	23,7 ± 1,1	8,3 ± 0,7	8,0 ± 0,5	8,5 ± 0,6	8,7 ± 0,5	8,2 ± 0,7	8,5 ± 0,5	8,6 ± 0,2	9,3 ± 0,3	
	5	23,0 ± 1,2	9,0 ± 0,6	8,7 ± 0,4	8,9 ± 0,7	8,0 ± 0,4	8,4 ± 0,3	8,2 ± 0,6	8,4 ± 0,5	8,9 ± 0,4	
	10	23,1 ± 0,9	7,8 ± 0,8	8,2 ± 0,7	9,3 ± 0,4	8,7 ± 0,6	9,3 ± 0,5	8,4 ± 0,4	8,3 ± 0,3	7,9 ± 0,6	
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	18,4 ± 0,9	19,1 ± 0,4	20,0 ± 0,7	20,1 ± 0,5	21,0 ± 0,7	19,2 ± 0,4	20,3 ± 0,7	19,7 ± 0,5	19,2 ± 0,5	
	5	18,9 ± 0,9	19,8 ± 0,3	19,6 ± 0,9	19,8 ± 0,7	20,8 ± 0,5	19,6 ± 0,8	20,3 ± 0,4	20,5 ± 0,9	19,5 ± 0,8	
	10	17,1 ± 0,4	19,6 ± 0,5	17,9 ± 0,8	18,6 ± 0,6	18,6 ± 0,7	17,9 ± 0,8	18,9 ± 0,6	19,4 ± 0,4	18,8 ± 0,6	
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	24,6 ± 1,0	11,8 ± 0,8	12,8 ± 0,5	13,3 ± 0,4	12,3 ± 0,5	12,5 ± 0,7	13,2 ± 0,5	13,8 ± 0,6	12,5 ± 0,5	
	5	23,9 ± 0,8	13,2 ± 0,7	12,9 ± 0,4	13,7 ± 0,5	13,0 ± 0,4	12,7 ± 0,6	13,5 ± 0,2	13,8 ± 0,8	13,2 ± 0,4	
	10	24,3 ± 0,5	13,0 ± 0,6	11,8 ± 0,5	13,9 ± 0,4	14,3 ± 0,8	14,2 ± 0,4	12,8 ± 0,3	14,7 ± 0,6	14,6 ± 0,7	
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	19,3 ± 0,7	17,3 ± 0,9	17,7 ± 0,4	17,7 ± 0,3	18,6 ± 0,4	18,2 ± 0,6	18,5 ± 0,2	17,9 ± 0,5	17,4 ± 0,7	
	5	19,7 ± 0,3	18,9 ± 0,6	18,6 ± 0,6	19,1 ± 0,6	18,7 ± 0,7	18,6 ± 0,8	19,2 ± 0,7	19,3 ± 0,4	18,0 ± 0,6	
	10	20,5 ± 0,6	18,6 ± 0,7	19,3 ± 0,5	18,9 ± 0,5	19,2 ± 0,7	18,9 ± 0,5	18,8 ± 0,6	17,8 ± 0,4	18,0 ± 0,2	
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	26,4 ± 0,2	21,9 ± 0,5	22,2 ± 0,7	22,6 ± 0,4	23,6 ± 0,6	22,5 ± 0,4	23,1 ± 0,4	23,3 ± 0,8	23,5 ± 0,7	
	5	25,1 ± 0,9	21,2 ± 0,4	21,8 ± 0,6	22,4 ± 0,3	22,9 ± 0,5	22,3 ± 0,2	22,5 ± 0,4	22,4 ± 0,4	23,1 ± 0,9	
	10	27,4 ± 0,3	20,3 ± 0,7	19,8 ± 0,6	21,5 ± 0,7	22,8 ± 0,7	22,4 ± 0,7	21,0 ± 0,5	22,9 ± 0,8	22,8 ± 0,8	

## Příloha F

Data změny povrchové tvrdosti a povrchové tvrdosti vztažené k původní tvrdosti antikoročních nátěrů v závislosti na době vysychání po 240hodinové expozici vody, která byla použita pro vytvoření obrázku 52. Měření bylo provedeno u vybraných vzorků – OKP 10 %.

*Tabulka Změna povrchové tvrdosti nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) v závislosti na době vysychání po 240hodinové expozici vody*

Doba osychání [h]	Povrchová tvrdost [%]				
	L <sub>0</sub>	L <sub>MgO-1,5%</sub>	L <sub>ZnO-1,5%</sub>	L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	L <sub>La2O3-1,5%</sub>
0	5,77	6,25	6,97	6,25	8,89
1/6	6,23	7,93	7,21	7,21	9,36
1/3	6,24	8,41	8,41	8,65	11,18
1/2	6,26	10,70	10,10	10,10	14,38
1	7,92	18,82	14,63	18,04	22,80
2	14,18	18,75	16,47	17,87	22,63
3	15,86	18,23	18,27	18,19	21,74
12	17,67	18,75	19,45	18,57	22,72
24	18,03	18,09	20,06	18,91	23,36
240	18,12	18,58	19,99	18,88	23,28

**Tabulka** Změna povrchové tvrdosti nátěrů ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vztažená k původní tvrdosti v závislosti na době vysychání po 240hodinové expozici vody

Doba osychání [h]	Povrchová tvrdost [%]				
	L <sub>0</sub>	L <sub>MgO-1,5%</sub>	L <sub>ZnO-1,5%</sub>	L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	L <sub>La2O3-1,5%</sub>
0	24,98	36,55	28,68	30,49	32,45
1/6	26,97	46,37	29,67	35,17	34,16
1/3	27,02	49,18	34,61	42,20	40,80
1/2	27,10	62,57	41,56	49,27	52,48
1	34,29	100	60,21	88,00	83,21
2	61,39	100	67,78	87,17	82,59
3	68,66	100	75,19	88,73	79,34
12	76,49	100	80,04	90,58	82,92
24	78,05	100	82,55	92,24	85,25
240	78,44	100	82,26	92,10	84,96

## Příloha G

Data celkové korozní odolnosti vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí po 480hodinové expozici, ze kterých byl vytvořen obrázek 54.

**Tabulka** Celková korozní odolnosti ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí po 480hodinové expozici

Nátěrová hmoty	OKP [%]	Korozní odolnost [-]	
		D+US+D	D+SKM+D
L <sub>0</sub>	3	44	42
	5	44	42
	10	42	44
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	82	85
	5	81	85
	10	80	85
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	100	100
	5	92	100
	10	90	100
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	74	80
	5	72	80
	10	71	84
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	71	100
	5	67	100
	10	67	100

Data, ze kterých byla vypočtena celková korozní odolnost po 480hodinové expozici.

**Tabulka** Korozní odolnost vůči ( $DFT = 60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) atmosférám s vysokou relativní vlhkostí po 480hodinové expozici u systémů D+US+D

Systém		Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
Pojivo	OKP [%]					
L <sub>0</sub>	3	8D	< 0,03	> 50	0–0,5	8D
	5	8D	< 0,03	> 50	0–0,5	8D
	10	8D	< 0,03	> 50	0,5–1,0	8D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	8F	< 0,03	< 0,03	0,5–1,0	8M
	5	8F	< 0,03	0,1	0,5–1,0	8M
	10	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8M
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	5	-	< 0,03	< 0,03	0,5–3,0	-
	10	-	< 0,03	< 0,03	0,5–5,0	-
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	8M	< 0,03	1	0,5–1,0	8M
	5	8M	< 0,03	3	0,5–1,0	8M
	10	8M	< 0,03	3	0,5–1,0	6M
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	33	-	-
	5	8MD	< 0,03	50	-	-
	10	8MD	< 0,03	50	-	-

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí po 480hodinové expozici u systémů D+SKM+D

Systém		Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
Pojivo	OKP [%]					
L <sub>0</sub>	3	8D	< 0,03	> 50	1,0–2,0	8D
	5	8D	< 0,03	> 50	1,0–2,0	8D
	10	8MD	< 0,03	> 50	2,0–4,0	8D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	0,5–1,0	8M
	5	-	< 0,03	< 0,03	0,5–1,0	8M
	10	-	< 0,03	< 0,03	1,0–2,0	8F
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	5	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	10	-	< 0,03	< 0,03	-	-
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8M
	5	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8M
	10	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8F
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	5	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	10	-	< 0,03	< 0,03	-	-



Data korozní odolnosti vůči vlhkým atmosférám po 240hodinové expozici.

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí po 240hodinové expozici u systémů D+US+D

Systém		Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
Pojivo	OKP [%]					
L <sub>0</sub>	3	8MD	< 0,03	> 50	0,5–5	8MD
	5	8MD	< 0,03	> 50	0–0,5	8MD
	10	8MD	< 0,03	> 50	0–0,5	8F
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	8F	< 0,03	0,3	0–0,5	8M
	5	8F	< 0,03	0,1	0–0,5	8M
	10	8F	< 0,03	< 0,03	0–0,5	8M
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	0,5–4,0	-
	5	-	< 0,03	< 0,03	0,5–2,0	-
	10	-	< 0,03	< 0,03	-	-
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	8M	< 0,03	3	0,5–1,0	6M
	5	8M	< 0,03	1	0,5–1,0	8M
	10	8M	< 0,03	0,1	0,5–1,0	8M
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	50	-	8M
	5	8MD	< 0,03	50	-	-
	10	8MD	< 0,03	33	-	-

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí po 240hodinové expozici u systémů D+SKM+D

Systém		Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
Pojivo	OKP [%]					
L <sub>0</sub>	3	8D	< 0,03	> 50	0,5–2,0	8D
	5	8D	< 0,03	> 50	0,5–1,0	8D
	10	8MD	< 0,03	> 50	1,0–3,0	8D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	0,5–1,0	8M
	5	-	< 0,03	< 0,03	0,5–1,0	8M
	10	-	< 0,03	< 0,03	1,0–1,5	8F
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	5	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	10	-	< 0,03	< 0,03	-	-
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8M
	5	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8M
	10	8F	< 0,03	0,3	0,5–1,0	8F
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	5	-	< 0,03	< 0,03	-	-
	10	-	< 0,03	< 0,03	-	-

## Příloha H

Data celkové korozní odolnosti nátěrových systémů připravených pomocí D+US+D vůči neutrální solné mlze po 120, 240 a 480hodinové expozici, ze kterých byl vytvořen obrázek 56.

**Tabulka** Celková korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici systémů D+US+D

Nátěrová hmoty	OKP [%]	Korozní odolnost [-]		
		120 h	240 h	480 h
L <sub>0</sub>	3	57	28	26
	5	57	34	26
	10	61	40	30
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	80	58	30
	5	84	58	48
	10	94	60	60
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	72	44	32
	5	64	48	36
	10	72	48	48
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	64	36	34
	5	62	62	48
	10	80	64	50
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	82	42	34
	5	82	42	36
	10	90	42	38

Data, ze kterých byla vypočtena celková korozní odolnost po 120, 240 a 480hodinové expozici u systémů D+US+D.

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 120hodinové expozici u systémů D+US+D

Systém	Pojivo	OKP [%]	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
L <sub>0</sub>	3		8D	< 0,03	50	0,5–1,5	-
	5		8D	< 0,03	50	0,5–1,5	-
	10		8D	< 0,03	33	0,5–1,5	-
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3		8F	< 0,03	3	0,5–1,0	8F
	5		8F	< 0,03	1	0–0,5	8F
	10		-	< 0,03	1	0–0,5	-
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3		8MD	< 0,03	10	0–0,5	8F
	5		8MD	< 0,03	10	0–0,5	8MD
	10		8M	< 0,03	10	0–0,5	8M
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3		8M	< 0,03	16	1–1,5	8M
	5		8MD	< 0,03	16	0,5–1	8M
	10		8M	< 0,03	1	0–0,5	8F
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3		-	< 0,03	33	0–0,5	-
	5		-	< 0,03	33	0–0,5	-
	10		-	< 0,03	10	0–0,5	-

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici u systémů D+US+D

Systém	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu	
Pojivo	OKP [%]					
L <sub>0</sub>	3	6D	3	> 50	4,0–5,0	6D
	5	6D	< 0,03	> 50	4,0–5,0	6D
	10	4MD	< 0,03	50	3,0–4,0	4MD
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	6M	< 0,03	10	3,0–4,0	6MD
	5	6M	< 0,03	10	3,0–4,0	6MD
	10	6M	< 0,03	10	2,0–3,0	6MD
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	50	3,0–4,0	8MD
	5	8MD	< 0,03	33	3,0–4,0	8MD
	10	8MD	< 0,03	33	3,0–4,0	8MD
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	4D	< 0,03	50	4,0–5,0	4MD
	5	6M	< 0,03	16	1,0–2,0	6M
	10	6M	< 0,03	16	0,5–1,0	6M
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	6MD	< 0,03	50	3,0–4,0	6MD
	5	6MD	< 0,03	50	3,0–4,0	6MD
	10	6MD	< 0,03	50	3,0–4,0	6MD

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici u systémů D+US+D

Systém	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu	
Pojivo	OKP [%]					
L <sub>0</sub>	3	6D	10	> 50	4,0–5,0	6D
	5	6D	10	> 50	4,0–5,0	6D
	10	6MD	16	> 50	4,0–5,0	6MD
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	8D	3	50	3,0–4,0	8D
	5	6M	3	16	3,0–4,0	6MD
	10	6M	< 0,03	10	2,0–3,0	6MD
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	6D	3	33	3,0–4,0	6D
	5	6D	1	33	2,0–3,0	6D
	10	6MD	0,3	16	3,0–4,0	6MD
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	6D	1	33	3,0–4,0	6D
	5	4MD	< 0,03	16	3,0–4,0	4MD
	10	4MD	< 0,03	16	2,0–3,0	4MD
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	4MD	3	50	3,0–4,0	4MD
	5	4MD	1	50	3,0–4,0	4MD
	10	4MD	0,3	50	3,0–4,0	4MD

Data celkové korozní odolnosti nátěrových systémů připravených pomocí D+SKM+D vůči neutrální solné mlze po 120, 240 a 480hodinové expozici, ze kterých byl vytvořen obrázek 57.

**Tabulka** Celková korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici systémů D+SKM+D

Nátěrová hmota	OKP [%]	Korozní odolnost [-]		
		120 h	240 h	480 h
L <sub>0</sub>	3	34	22	22
	5	30	26	22
	10	40	24	22
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	72	44	38
	5	72	44	38
	10	72	48	48
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	71	50	48
	5	73	50	48
	10	77	50	48
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	75	40	34
	5	79	36	34
	10	81	62	40
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	77	64	42
	5	77	64	40
	10	77	64	40

Data, ze kterých byla vypočtena celková korozní odolnost po 120, 240 a 480hodinové expozici u systémů D+SKM+D.

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 120hodinové expozici u systémů D+SKM+D

Systém	OKP [%]	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
Pojivo						
L <sub>0</sub>	3	8D	10	50	1,5–2,5	8MD
	5	8D	10	50	1,5–2,5	8D
	10	8D	16	33	1,5–2,5	8D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	8F	3	3	1,0–2,0	8F
	5	8F	3	3	1,0–2,0	8F
	10	8F	3	3	1,0–2,0	8F
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	16	0,5–1,0	-
	5	8MD	< 0,03	16	0–0,5	-
	10	8M	< 0,03	16	0–0,5	-
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	8F	< 0,03	16	1,5–2,5	-
	5	8F	< 0,03	10	1,5–2,5	-
	10	8F	< 0,03	10	1,0–2,0	-
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8F	< 0,03	33	0–0,5	-
	5	8F	< 0,03	33	0–0,5	-
	10	8F	< 0,03	33	0–0,5	-

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici u systémů D+SKM+D

Systém	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu	
L <sub>0</sub>	3	6D	16	> 50	4,0–5,0	6D
	5	6D	10	> 50	4,0–5,0	6D
	10	4D	16	50	4,0–5,0	4MD
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	6M	3	16	3,0–4,0	6D
	5	6M	3	16	3,0–4,0	6D
	10	6M	3	16	3,0–4,0	6MD
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	33	2,0–3,0	8MD
	5	8MD	< 0,03	33	2,0–3,0	8MD
	10	8MD	< 0,03	33	2,0–3,0	8MD
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	4MD	< 0,03	50	4,0–5,0	4MD
	5	4MD	1	50	4,0–5,0	4MD
	10	6M	< 0,03	10	3,0–4,0	6M
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	6MD	< 0,03	50	0–0,5	-
	5	6MD	< 0,03	50	0–0,5	-
	10	6MD	< 0,03	50	0–0,5	-

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici u systémů D+SKM+D

Systém	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu	
L <sub>0</sub>	3	6D	16	50	4,0–5,0	6D
	5	6D	16	50	4,0–5,0	6D
	10	6D	16	50	4,0–5,0	6D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	6MD	10	16	3,0–4,0	6D
	5	6MD	10	16	3,0–4,0	6D
	10	6M	3	16	3,0–4,0	6MD
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	6MD	< 0,03	33	2,0–3,0	6MD
	5	6MD	< 0,03	33	2,0–3,0	6MD
	10	6MD	< 0,03	33	2,0–3,0	6MD
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	4MD	3	50	3,0–4,0	4MD
	5	4MD	3	50	3,0–4,0	4MD
	10	4MD	1	33	3,0–4,0	4MD
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	6D	< 0,03	50	0–0,5	6D
	5	6D	3	50	0–0,5	6MD
	10	6D	3	50	0–0,5	6MD

## Příloha CH

Data celkové korozní odolnosti nátěrových systémů připravených pomocí D+SKM+D opatřených emailem (povlakem čistého pojiva příslušného danému latexu, ze kterého byly vytvořeny základní antikorozní povlaky a dále byly použity dva komerčně dostupné emaily – vodou-ředitelné emaily, jeden na bázi akrylátu a druhý na bázi polyuretanu) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici, ze kterých byl vytvořen obrázek 59.

**Tabulka** Celková korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu m$ ) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici systémů s emaily

Nátěrová hmota	Bez emailu	Příslušné pojivo	Komerční akrylátový email	Komerční uretanový email
L <sub>0</sub>	3	22	41	40
	5	26	45	40
	10	24	54	40
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	44	47	56
	5	44	51	56
	10	48	51	57
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	50	54	49
	5	50	60	49
	10	50	68	49
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	40	38	47
	5	36	40	49
	10	62	40	51
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	64	44	44
	5	64	48	44
	10	64	48	49

Data, ze kterých byla vypočtena celková korozní odolnost vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici u systémů s emaily.

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici u systémů s pojivovým emailem

Systém		Puchýře v	Prokoro-	Podkoro-	Koroze v	Puchýře v
Pojivo	OKP [%]	ploše	dování	dování	řezu	řezu
L <sub>0</sub>	3	4D	< 0,03	50	0–0,5	6D
	5	4D	< 0,03	33	0–0,5	6D
	10	6MD	< 0,03	16	0–0,5	6D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	4MD	< 0,03	33	0–1,0	6D
	5	4MD	< 0,03	33	0–1,0	6MD
	10	4MD	< 0,03	33	0–1,0	6MD
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	33	0–1,0	8MD
	5	8MD	< 0,03	16	0–0,5	8MD
	10	8M	< 0,03	16	0–0,5	8M
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	6D	< 0,03	50	0–1,5	6D
	5	6D	< 0,03	50	0–1,0	6D
	10	6D	< 0,03	50	0–1,0	6D
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8D	< 0,03	50	0–0,5	8D
	5	8D	< 0,03	33	0–0,5	8D
	10	8D	< 0,03	33	0–0,5	8D

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici u systémů s komerčním akrylátem

Systém		Puchýře v	Prokoro-	Podkoro-	Koroze v	Puchýře v
Pojivo	OKP [%]	ploše	dování	dování	řezu	řezu
L <sub>0</sub>	3	6D	0,03	> 50	0–0,5	6D
	5	6D	0,03	> 50	0–0,5	6D
	10	6D	0,03	> 50	0–0,5	6D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	6M	0,3	33	0,5–2,0	6M
	5	6M	0,3	33	0,5–1,5	6M
	10	6M	0,1	33	0,5–1,5	6M
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	6MD	0,03	> 50	0,5–1,0	8MD
	5	6MD	0,03	> 50	0,5–1,0	8MD
	10	6MD	0,03	> 50	0,5–1,0	8MD
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	6MD	0,03	50	0,5–1,5	8MD
	5	6MD	0,03	50	0,5–1,0	8MD
	10	6MD	< 0,03	50	0–0,5	8MD
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8D	< 0,03	50	0–0,5	8D
	5	8D	< 0,03	50	0–0,5	8D
	10	6D	< 0,03	33	-	8D

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 240hodinové expozici u systémů s komerčním uretanem

Systém	Puchýře v	Prokoro-	Podkoro-	Koroze v	Puchýře v	
Pojivo	OKP [%]	ploše	dování	řezu	řezu	
L <sub>0</sub>	3	6D	< 0,03	50	0–2,0	6MD
	5	8MD	< 0,03	33	0,5–1,0	8MD
	10	6MD	< 0,03	33	0,5–1,0	6MD
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	4M	< 0,03	16	0,5–3,0	4M
	5	4F	< 0,03	16	0,5–3,0	4M
	10	4F	< 0,03	10	0,5–2,5	4M
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	8M	< 0,03	16	0,5–1,5	8M
	5	8M	< 0,03	16	0,5–1,5	8M
	10	8F	< 0,03	33	0,5–1,0	8M
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	4MD	< 0,03	33	0,5–2,0	4M
	5	4M	< 0,03	16	0,5–2,0	4M
	10	4M	< 0,03	33	0,5–1,0	4F
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	33	0,5–1,0	8MD
	5	-	< 0,03	33	0–0,5	8M
	10	-	< 0,03	33	0–0,5	8F

Data celkové korozní odolnosti nátěrových systémů připravených pomocí D+SKM+D opatřených emailem (povlakem čistého pojiva příslušného danému latexu, ze kterého byly vytvořeny základní antikorozní povlaky a dále byly použity dva komerčně dostupné emaily – vodou-ředitelné emaily, jeden na bázi akrylátu a druhý na bázi polyuretanu) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici, ze kterých byl vytvořen obrázek 60.

**Tabulka** Celková korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici systémů s emaily

Nátěrová hmota	Bez emailu	Příslušné pojivo	Komerční akrylátový email	Komerční uretanový email	
L <sub>0</sub>	3	22	30	28	30
	5	22	32	32	42
	10	22	42	34	48
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	38	44	42	50
	5	38	50	49	50
	10	48	50	53	50
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	48	52	44	46
	5	48	56	46	46
	10	48	56	47	48
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	34	36	40	44
	5	34	38	44	49
	10	40	38	48	53
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	42	38	42	47
	5	40	41	40	48
	10	40	41	40	50



Data, ze kterých byla vypočtena celková korozní odolnost vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici u systémů s emaily.

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici u systémů s pojivovým emailem

Systém		Puchýře v	Prokoro-	Podkoro-	Koroze v	Puchýře v
Pojivo	OKP [%]	ploše	dování	dování	řezu	řezu
L <sub>0</sub>	3	4D	3	> 50	0,5–2,0	4D
	5	4D	1	> 50	0,5–1,5	4D
	10	6MD	0,3	> 50	0,5–1,0	6D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	4MD	< 0,03	50	0,5–1,5	4MD
	5	4MD	< 0,03	33	0,5–1,0	4MD
	10	4MD	< 0,03	33	0,5–1,0	4MD
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	6MD	< 0,03	50	0–1,0	6M
	5	6MD	< 0,03	50	0–0,5	6M
	10	6MD	< 0,03	50	0–0,5	6M
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	4D	< 0,03	50	0–1,5	4D
	5	4D	< 0,03	50	0–1,0	4D
	10	4D	< 0,03	50	0–1,0	4D
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	4D	< 0,03	50	0–1,0	4D
	5	8D	< 0,03	50	0–1,0	6D
	10	8D	< 0,03	50	0–1,0	6D

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici u systémů s komerčním akrylátem

Systém		Puchýře v	Prokoro-	Podkoro-	Koroze v	Puchýře v
Pojivo	OKP [%]	ploše	dování	dování	řezu	řezu
L <sub>0</sub>	3	4D	16	> 50	0–0,5	4D
	5	4D	10	> 50	0–0,5	4D
	10	4D	3	> 50	0–0,5	4D
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	4MD	0,3	50	0,5–2,0	4MD
	5	4M	1	50	0,5–1,5	6M
	10	4M	1	33	0,5–1,5	6M
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	6MD	1	> 50	0,5–1,0	6MD
	5	6MD	0,3	> 50	0,5–1,0	6MD
	10	6MD	0,1	> 50	0,5–1,0	6MD
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	4MD	1	50	0,5–1,5	4MD
	5	4MD	0,3	50	0,5–1,0	4MD
	10	6MD	0,03	50	0,5–1,0	6MD
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8D	0,1	50	0–0,5	6D
	5	4D	0,03	50	0–0,5	4D
	10	4D	0,03	50	0–0,5	4D

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči neutrální solné mlze po 480hodinové expozici u systémů s komerčním uretanem

Systém	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování	Koroze v řezu	Puchýře v řezu
L <sub>0</sub>	3	6D	10	> 50	0,5–2,0
	5	4MD	1	> 50	0,5–1,0
	10	6MD	0,03	> 50	0,5–1,0
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	2M	< 0,03	33	2,0–5,0
	5	2M	< 0,03	33	1,0–5,0
	10	2M	< 0,03	33	1,0–5,0
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	6MD	< 0,03	> 50	0,5–1,5
	5	6MD	< 0,03	> 50	0,5–1,5
	10	6MD	< 0,03	> 50	0,5–1,0
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	2MD	< 0,03	50	1,0–4,0
	5	2M	< 0,03	50	1,0–3,0
	10	2M	< 0,03	50	1,0–3,0
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	8MD	< 0,03	50	0,5–1,5
	5	8MD	< 0,03	50	0,5–1,5
	10	8MD	< 0,03	50	0,5–1,0

## Příloha I

Data lesku antikoročních povlaků po vystavení UV-kondenzační zkoušce, ze kterých byla přepočtena data uvedená v tabulce 36.

**Tabulka** Lesk antikoročních povlaků ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) po vystavení UV-kondenzační zkoušce

Systém	Pojivo	OKP [%]	Lesk při 85° [GU]							
			0 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h	360 h	480 h
L <sub>0</sub>	3	63,0	62,9	62,6	60,3	59,0	47,7	45,2	42,3	37,1
	5	49,6	46,7	46,7	44,5	44,0	35,0	30,7	28,6	24,1
	10	49,2	42,5	40,4	39,5	33,8	27,0	24,2	23,9	21,1
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	59,3	45,6	44,9	44,6	43,3	42,2	41,2	40,8	40,6
	5	56,3	48,6	47,3	46,6	47,4	46,2	41,7	39,1	32,7
	10	56,3	38,4	39,4	40,2	39,9	37,8	34,6	30,9	24,9
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	61,3	59,1	58,8	59,3	57,8	54,3	52,4	51,8	51,2
	5	57,0	56,2	56,7	56,6	56,1	52,3	50,7	48,8	48,3
	10	52,3	52,2	52,2	51,9	51,8	46,2	48,4	45,5	43,5
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	61,3	55,8	55,0	54,8	53,1	53,6	51,0	48,7	43,9
	5	57,9	55,8	56,2	55,2	54,2	53,7	51,0	49,6	44,6
	10	57,5	52,0	51,7	52,1	51,9	48,8	46,7	41,7	38,8
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	61,2	60,1	57,4	54,4	52,4	44,5	39,4	40,5	38,2
	5	58,7	55,5	53,1	50,7	49,5	39,2	32,1	31,5	27,6
	10	39,0	37,6	37,5	37,7	36,4	30,0	23,6	21,1	19,7

Data změny barevného odstínu antikoročních povlaků po vystavení UV-kondenzační zkoušce, ze kterých byla použita data  $\Delta E$  uvedená v tabulce 37.

*Tabulka* Změna barevného odstínu antikoročních povlaků ( $DFT = 100 \pm 10 \mu m$ ) po vystavení UV-kondenzační zkoušce

Vzorek	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	dE*	dE CMC
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 0h	36,61	27,11	17,16	36,61	27,11	17,16		
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 24h	36,99	26,79	16,83	0,38	-0,32	-0,33	0,6	0,32
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 48h	37,18	26,7	17,62	0,58	-0,41	0,46	0,84	0,65
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 72h	37,07	26,59	17,49	0,47	-0,52	0,33	0,77	0,59
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 120h	37,25	26,32	17,56	0,64	-0,8	0,4	1,1	0,83
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 240h	37,05	25,36	16,86	0,44	-1,75	-0,3	1,83	1,05
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 360h	37,32	24,61	16,08	0,72	-2,51	-1,08	2,82	1,42
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 480h	38,4	24,72	16,11	1,79	-2,4	-1,05	3,17	1,63
L <sub>0</sub> OKP 3 % - 1000h	38,75	21,84	13,44	2,14	-5,28	-3,72	6,81	3,33
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 0h	36,61	26,88	16,96	36,61	26,88	16,96		
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 24h	36,91	26,47	16,65	0,3	-0,41	-0,31	0,6	0,3
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 48h	37,34	26,2	17,09	0,73	-0,69	0,13	1,01	0,65
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 72h	37,34	26,02	16,95	0,72	-0,86	-0,01	1,12	0,68
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 120h	37,43	25,81	17,07	0,82	-1,07	0,11	1,36	0,88
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 240h	36,96	25,14	16,72	0,35	-1,74	-0,25	1,79	1,05
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 360h	37,95	25,04	16,34	1,34	-1,84	-0,62	2,36	1,25
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 480h	37,75	23,87	15,58	1,13	-3,02	-1,38	3,5	1,76
L <sub>0</sub> OKP 5 % - 1000h	38,71	21,66	13,37	2,1	-5,23	-3,59	6,68	3,28
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 0h	36,48	27,15	17,14	36,48	27,15	17,14		
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 24h	36,87	26,85	16,89	0,4	-0,3	-0,25	0,55	0,29
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 48h	36,08	26,7	17,19	-0,39	-0,44	0,05	0,6	0,38
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 72h	37,06	26,85	17,57	0,58	-0,3	0,43	0,78	0,58
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 120h	36,81	26,99	17,68	0,34	-0,15	0,54	0,66	0,54
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 240h	36,61	27,24	17,94	0,13	0,1	0,81	0,82	0,64
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 360h	37,42	25,85	16,99	0,94	-1,29	-0,15	1,61	0,93
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 480h	36,25	25,96	16,76	-0,23	-1,19	-0,38	1,27	0,66
L <sub>0</sub> OKP 10 % - 1000h	37,24	23,85	15,14	0,77	-3,3	-2	3,93	1,9
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 0h	35,84	26,09	16,16	35,84	26,09	16,16		
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 24h	35,7	25,65	15,72	-0,14	-0,44	-0,44	0,64	0,34
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 48h	35,93	25,42	15,67	0,1	-0,67	-0,49	0,83	0,41
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 72h	35,84	25,22	15,29	0	-0,87	-0,86	1,22	0,64
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 120h	35,93	24,88	15,01	0,09	-1,21	-1,15	1,67	0,87
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 240h	36,36	24,58	14,95	0,53	-1,51	-1,2	2	1,01
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 360h	36,67	24,19	14,99	0,84	-1,9	-1,17	2,38	1,19
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 480h	36,97	23,77	14,59	1,13	-2,32	-1,57	3,02	1,52
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 3 % - 1000h	37,73	22,51	13,68	1,89	-3,58	-2,48	4,75	2,39
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 5 % - 0h	35,84	26,4	16,42	35,84	26,4	16,42		
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 5 % - 24h	35,76	26,03	16,01	-0,08	-0,37	-0,41	0,56	0,3
L <sub>MgO-1,5%</sub> OKP 5 % - 48h	36	25,87	15,98	0,16	-0,53	-0,44	0,71	0,36

LMgO-1,5% OKP 5 % - 72h	35,95	25,59	15,52	0,11	-0,81	-0,9	1,22	0,65
LMgO-1,5% OKP 5 % - 120h	35,99	25,28	15,34	0,16	-1,13	-1,08	1,57	0,81
LMgO-1,5% OKP 5 % - 240h	36,45	25,06	15,39	0,62	-1,34	-1,03	1,8	0,9
LMgO-1,5% OKP 5 % - 360h	36,63	24,97	15,51	0,8	-1,43	-0,91	1,87	0,94
LMgO-1,5% OKP 5 % - 480h	36,83	24,63	15,28	1	-1,77	-1,14	2,33	1,17
LMgO-1,5% OKP 5 % - 1000h	37,58	23,91	14,94	1,75	-2,49	-1,48	3,38	1,72
LMgO-1,5% OKP 10 % - 0h	35,91	26,32	16,35	35,91	26,32	16,35		
LMgO-1,5% OKP 10 % - 24h	35,75	26,03	16	-0,16	-0,29	-0,34	0,48	0,26
LMgO-1,5% OKP 10 % - 48h	36	25,82	15,92	0,09	-0,5	-0,42	0,66	0,33
LMgO-1,5% OKP 10 % - 72h	35,94	25,56	15,55	0,03	-0,76	-0,8	1,1	0,58
LMgO-1,5% OKP 10 % - 120h	35,98	25,2	15,24	0,07	-1,12	-1,11	1,58	0,82
LMgO-1,5% OKP 10 % - 240h	36,43	25,11	15,43	0,52	-1,21	-0,92	1,61	0,81
LMgO-1,5% OKP 10 % - 360h	36,57	24,94	15,5	0,67	-1,38	-0,84	1,75	0,87
LMgO-1,5% OKP 10 % - 480h	36,69	24,71	15,36	0,78	-1,61	-0,99	2,04	1,02
LMgO-1,5% OKP 10 % - 1000h	37,17	24,23	15,25	1,27	-2,09	-1,09	2,68	1,36
LZnO-1,5% OKP 3 % - 0h	36,37	26,42	16,46	36,37	26,42	16,46		
LZnO-1,5% OKP 3 % - 24h	36,56	26,21	16,28	0,19	-0,21	-0,17	0,33	0,17
LZnO-1,5% OKP 3 % - 48h	37,19	25,55	16,28	0,82	-0,87	-0,18	1,21	0,68
LZnO-1,5% OKP 3 % - 72h	37,41	25,16	16,17	1,04	-1,26	-0,29	1,66	0,92
LZnO-1,5% OKP 3 % - 120h	37,35	25,08	16,7	0,98	-1,35	0,24	1,68	1,14
LZnO-1,5% OKP 3 % - 240h	38,33	23,37	15,48	1,96	-3,05	-0,98	3,76	2,01
LZnO-1,5% OKP 3 % - 360h	37,21	23,51	15,89	0,84	-2,92	-0,56	3,09	1,77
LZnO-1,5% OKP 3 % - 480h	37,47	22,4	14,84	1,1	-4,02	-1,62	4,47	2,3
LZnO-1,5% OKP 3 % - 1000h	38,53	20,16	12,66	2,16	-6,27	-3,79	7,64	3,77
LZnO-1,5% OKP 5 % - 0h	36,42	26,48	16,55	36,42	26,48	16,55		
LZnO-1,5% OKP 5 % - 24h	36,57	26,31	16,43	0,16	-0,17	-0,12	0,26	0,13
LZnO-1,5% OKP 5 % - 48h	37,16	25,68	16,41	0,74	-0,8	-0,14	1,1	0,62
LZnO-1,5% OKP 5 % - 72h	37,36	25,32	16,31	0,94	-1,16	-0,24	1,51	0,85
LZnO-1,5% OKP 5 % - 120h	37,29	25,26	16,79	0,87	-1,22	0,24	1,52	1,04
LZnO-1,5% OKP 5 % - 240h	36,75	24,22	16,29	0,33	-2,26	-0,26	2,3	1,39
LZnO-1,5% OKP 5 % - 360h	38,03	23,8	15,82	1,61	-2,68	-0,73	3,21	1,76
LZnO-1,5% OKP 5 % - 480h	37,68	22,25	14,94	1,26	-4,24	-1,61	4,7	2,44
LZnO-1,5% OKP 5 % - 1000h	38,47	20,18	12,89	2,05	-6,3	-3,66	7,57	3,73
LZnO-1,5% OKP 10 % - 0h	36,46	27,02	16,98	36,46	27,02	16,98		
LZnO-1,5% OKP 10 % - 24h	36,62	26,91	16,85	0,16	-0,11	-0,13	0,23	0,13
LZnO-1,5% OKP 10 % - 48h	36,78	26,79	17,08	0,32	-0,23	0,1	0,4	0,27
LZnO-1,5% OKP 10 % - 72h	37,06	26,17	16,57	0,6	-0,85	-0,41	1,12	0,57
LZnO-1,5% OKP 10 % - 120h	37,11	26,16	17,08	0,65	-0,86	0,1	1,08	0,7
LZnO-1,5% OKP 10 % - 240h	36,75	26,07	17,65	0,29	-0,95	0,67	1,2	1,04
LZnO-1,5% OKP 10 % - 360h	36,64	25,46	17,05	0,18	-1,56	0,07	1,57	1,05
LZnO-1,5% OKP 10 % - 480h	37,85	25,35	16,84	1,39	-1,66	-0,14	2,17	1,28
LZnO-1,5% OKP 10 % - 1000h	37,01	24,2	15,94	0,55	-2,82	-1,05	3,05	1,57
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 0h	37,04	28,03	18,32	37,04	28,03	18,32		
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 24h	37,01	27,68	18,09	-0,03	-0,35	-0,22	0,42	0,2
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 48h	37,2	27,55	18,18	0,16	-0,49	-0,14	0,53	0,28
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 72h	37,17	27,17	17,72	0,13	-0,86	-0,6	1,05	0,5

LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 120h	37,54	26,57	17,38	0,5	-1,47	-0,93	1,81	0,86
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 240h	38,75	25,26	16,48	1,71	-2,78	-1,84	3,75	1,83
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 360h	39,17	24,06	15,76	2,13	-3,98	-2,56	5,19	2,51
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 480h	39,28	23,02	14,89	2,24	-5,02	-3,42	6,47	3,11
LMgO+ZnO-1,75% OKP 3 % - 1000h	39,93	21,03	12,64	2,89	-7,01	-5,67	9,47	4,61
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 0h	36,99	27,92	18,11	36,99	27,92	18,11		
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 24h	36,86	27,69	18,1	-0,13	-0,23	-0,02	0,27	0,16
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 48h	37,15	27,41	17,98	0,16	-0,51	-0,14	0,55	0,3
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 72h	37,13	27,1	17,59	0,14	-0,82	-0,53	0,99	0,47
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 120h	37,51	26,5	17,28	0,52	-1,42	-0,83	1,73	0,83
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 240h	38,58	25,18	16,48	1,59	-2,74	-1,63	3,56	1,74
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 360h	38,94	24,25	15,72	1,95	-3,68	-2,39	4,8	2,33
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 480h	38,96	23,19	14,86	1,97	-4,73	-3,25	6,07	2,92
LMgO+ZnO-1,75% OKP 5 % - 1000h	39,8	21,2	12,62	2,81	-6,72	-5,49	9,12	4,46
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 0h	37,03	28,12	18,37	37,03	28,12	18,37		
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 24h	36,95	27,79	18,19	-0,08	-0,33	-0,18	0,38	0,18
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 48h	37,16	27,6	18,25	0,12	-0,51	-0,11	0,54	0,3
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 72h	37,07	27,33	17,75	0,04	-0,79	-0,62	1	0,48
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 120h	37,19	27,02	17,53	0,16	-1,1	-0,84	1,39	0,66
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 240h	38,15	26,2	17,17	1,12	-1,91	-1,2	2,52	1,23
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 360h	38,57	25,3	16,63	1,54	-2,82	-1,73	3,65	1,77
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 480h	39,1	23,99	15,6	2,07	-4,12	-2,77	5,38	2,59
LMgO+ZnO-1,75% OKP 10 % - 1000h	39,94	21,59	13,32	2,91	-6,52	-5,05	8,75	4,23
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 0h	36,78	26,96	17,29	36,78	26,96	17,29		
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 24h	36,9	26,77	17,14	0,12	-0,19	-0,15	0,26	0,13
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 48h	37,25	26,5	17,28	0,47	-0,46	-0,01	0,66	0,39
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 72h	37,43	26,01	16,81	0,65	-0,95	-0,48	1,25	0,63
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 120h	37,89	25,47	16,55	1,1	-1,49	-0,74	1,99	1,01
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 240h	38,54	24,69	15,98	1,76	-2,27	-1,31	3,16	1,59
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 360h	38,84	23,64	15,11	2,05	-3,32	-2,18	4,47	2,22
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 480h	38,87	23,03	14,43	2,09	-3,93	-2,86	5,29	2,62
LLa2O3-1,5% OKP 3 % - 1000h	38,79	22,54	13,63	2	-4,42	-3,66	6,08	3,04
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 0h	36,76	26,76	17,14	36,76	26,76	17,14		
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 24h	36,94	26,54	16,99	0,18	-0,22	-0,15	0,32	0,16
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 48h	37,25	26,32	17,1	0,49	-0,44	-0,04	0,66	0,38
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 72h	37,44	25,76	16,6	0,68	-1	-0,54	1,32	0,66
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 120h	37,67	25,45	16,49	0,9	-1,31	-0,66	1,72	0,87
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 240h	38,43	24,55	15,86	1,67	-2,21	-1,28	3,05	1,54
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 360h	38,5	23,75	15,38	1,74	-3,01	-1,76	3,89	1,94
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 480h	38,51	23,21	14,74	1,74	-3,55	-2,4	4,62	2,28
LLa2O3-1,5% OKP 5 % - 1000h	38,57	22,47	13,71	1,81	-4,28	-3,43	5,78	2,88
LLa2O3-1,5% OKP 10 % - 0h	36,76	26,95	17,29	36,76	26,95	17,29		
LLa2O3-1,5% OKP 10 % - 24h	36,81	26,85	17,2	0,06	-0,1	-0,09	0,15	0,07
LLa2O3-1,5% OKP 10 % - 48h	37,17	26,58	17,27	0,41	-0,37	-0,02	0,55	0,32
LLa2O3-1,5% OKP 10 % - 72h	37,25	26,2	16,88	0,49	-0,76	-0,41	0,99	0,5
LLa2O3-1,5% OKP 10 % - 120h	37,66	25,71	16,66	0,91	-1,24	-0,63	1,66	0,84

L <sub>La2O3-1,5%</sub> OKP 10 % - 240h	38,43	24,98	16,25	1,67	-1,97	-1,03	2,79	1,42
L <sub>La2O3-1,5%</sub> OKP 10 % - 360h	38,83	23,92	15,39	2,08	-3,03	-1,89	4,13	2,06
L <sub>La2O3-1,5%</sub> OKP 10 % - 480h	38,49	23,64	15,28	1,74	-3,31	-2	4,24	2,1
L <sub>La2O3-1,5%</sub> OKP 10 % - 1000h	38,69	22,62	13,86	1,93	-4,33	-3,42	5,85	2,9

Data celkové korozní odolnosti nátěrových systému vůči UV-kondenzační expozici po 1000hodinové expozici, ze kterých byl vytvořen obrázek 62.

**Tabulka** Celková korozní (DFT = 100 ± 10 μm) odolnosti vůči UV-kondenzační expozici po 1000hodinové expozici

Nátěrová hmota	OKP [%]	D+US+D	D+SKM+D
L <sub>0</sub>	3	52	45
	5	58	62
	10	78	65
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	80	65
	5	82	72
	10	82	72
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	87	87
	5	90	87
	10	97	87
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	73	65
	5	93	65
	10	93	65
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	73	73
	5	73	80
	10	80	87

Data, ze kterých byla vypočtena celková korozní odolnost vůči UV-kondenzační expozici po 1000hodinové expozici.

**Tabulka** Korozní odolnost (DFT = 100 ± 10 μm) vůči UV-kondenzační expozici po 1000hodinové expozici u systémů D+US+D

Systém	Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování
Pojivo	OKP [%]		
L <sub>0</sub>	3	8F	16
	5	8F	16
	10	8F	0,3
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	8F	< 0,03
	5	8F	< 0,03
	10	8F	< 0,03
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03
	5	-	< 0,03
	10	-	< 0,03
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	-	< 0,03
	5	-	< 0,03
	10	-	< 0,03
L <sub>La2O3-1,5%</sub>	3	-	< 0,03
	5	-	< 0,03
	10	-	< 0,03

**Tabulka** Korozní odolnost ( $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$ ) vůči UV-kondenzační expozici po 1000hodinové expozici u systémů D+SKM+D

Systém		Puchýře v ploše	Prokoro-dování	Podkoro-dování
Pojivo	OKP [%]			
L <sub>0</sub>	3	8D	10	10
	5	8M	10	3
	10	8M	3	3
L <sub>MgO-1,5%</sub>	3	8F	< 0,03	33
	5	8F	< 0,03	16
	10	8F	< 0,03	16
L <sub>ZnO-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	10
	5	-	< 0,03	10
	10	-	< 0,03	10
L <sub>MgO+ZnO-1,75%</sub>	3	8F	< 0,03	33
	5	8F	< 0,03	33
	10	8F	< 0,03	33
L <sub>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,5%</sub>	3	-	< 0,03	33
	5	-	< 0,03	16
	10	-	< 0,03	10

## Příloha J

Fotografické záznamy antikoročních a antimikrobiálních zkoušek organických povlaků, jsou k dispozici na přiloženém CD, které je součástí této disertační práce.

<b>Název práce</b>	Organické ekologicky přijatelné povlaky pro povrchovou ochranu kovových a nekovových materiálů na bázi akrylátových latexů s nanočásticemi MeO
<b>Autor práce</b>	Ing. Denisa Steinerová
<b>Obor</b>	Povrchové inženýrství
<b>Rok obhajoby</b>	2022
<b>Vedoucí práce</b>	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
<b>Anotace</b>	<p>Disertační práce se zabývá jednoduchou přípravou ekologicky přijatelných akrylátových latexových pojiv, které byly funkcionalizovány nanočásticemi oxidů kovů, konkrétně MgO, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kombinací MgO a ZnO, sloužících jako funkční složky pro dosažení antimikrobiálních vlastností, ale také pro zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti. Začlenění práškových nanočástic bez povrchové úpravy bylo provedeno v průběhu syntézy, a to technikou dvoustupňové emulzní polymerace, čímž byly získány latexy obsahující 0.5–1.3 % nanočástic vzhledem k obsahu polymeru. Změny užitných vlastností latexů vlivem nanočástic byly studovány z hlediska typu a koncentrace nanočástic oxidů kovů v latexu. Výsledky laboratorních testů fyzikálně-mechanických vlastností, chemické a korozní odolnosti i antimikrobiální aktivity ukázaly, že všechny typy nanočástic vykazovaly velmi slibné vlastnosti, přičemž se zvyšující se koncentrací nanočástic docházelo ke zlepšování vlastností. Nanočástice v latexu poskytly mezifázově zesítené transparentní hladké nátěrové filmy s vysokým leskem a dobrými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Latexy obsahující nejvyšší koncentraci nanočástic poskytly nátěry s výraznou antimikrobiální aktivitou vůči všem testovaným bakteriálním a plísňovým kmenům, ale také antimikrobiální odolnost kapalného latexu, tzv. InCan stabilitu. Dále byly nátěry odolné vůči rozpouštědlům, kyselinám a alkáliím, a navíc latexy s nanočásticemi MgO vykazovaly výrazný pokles minimální filmotvorné teploty. Latex s koncentrací 1.3 % MgO nevykazoval bleskovou korozi pod nátěrem naneseným na ocelový podklad. Latexy obsahující nanočástice MgO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poskytovali povlaky, které byly velice odolné vůči bělení vodou.</p> <p>Antikorozní nátěrové hmoty připravené z latexů s nejvyšší koncentrací nanočástic poskytly důkaz, že zesílení vlivem nanočástic má příznivý vliv na antikorozní vlastnosti, a to především vůči atmosférám s vysokou relativní vlhkostí. Dále vlivem pigmentace nedošlo ke zhoršení antibakteriální aktivity a pouze k mírnému snížení antifungální aktivity. Syntetizované latexy a následně připravené nátěrové hmoty se tedy jeví jako slibné hygienické povlaky pro ochranu různých materiálů.</p>



<b>Klíčová slova</b>	Samo-síťující akrylový latex, iontové síťování, nanočástice oxidu kovu, antimikrobiální aktivita, antikoroziční účinnost
----------------------	--