

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

**ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A TECHNOLOGIE**

**BARVIVA A PIGMENTY PRO APLIKACE V ODVĚTVÍ**  
**POLYMERŮ A VE FARMAKOCHEMII**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**AUTOR PRÁCE:** Kopecká Kateřina

**ŠKOLITEL:** Ing. Kateřina Nechvílová

**ŠKOLITEL SPECIALISTA:** prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

**2017**

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

**INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**DYES AND PIGMENTS FOR APPLICATIONS IN THE  
POLYMER AND PHARMACOCHEMISTRY**

**THESIS**

**AUTHOR:** Kopecká Kateřina

**SUPERVISOR:** Ing. Kateřina Nechvílová

**SUPERVISOR SPECIALIST:** prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

**2017**





Prohlašuji:

Tuto práci 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., autorský zákon, 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 jiného 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....  
Kopecká Kateřina

## Poděkování

V první řadě bych chtěla poděkovat své rodině, která mě vždy podporovala a umožnila mi studium na vysoké škole.

Ráda bych poděkovala paní prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr., a konzultantce Ing. Kateřině Nechvílové, které mi vždy rády a ochotně předávaly cenné informace a rady pro tvorbu mé práce. Dále také CEMNATu (Centrum materiálů a nanotechnologií) za projekt číslo CZ.1.05./4.1.00/11.0251.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá v teoretické části přehledem pigmentů a barviv, které se využívají v odvětví polymerů a ve farmakochemii. Pro experimentální část vybrány tyto vzorky: bílý oxid titaničitý (titanová běloba), oranžové minium (suřík), zelený oxid chromitý (fepren), černé saze, mentolově zelený ortho – hydrát fosforečnanu zinečnatého Habich GmbH Habicor, oxid železitý červený, žlutý a černý, modrý spinel Co – Al – Cr, Versalová barviva (červeň, zeleň, modř, žlut) a červená košenila.

Vzorky byly aplikovány do epoxidové pryskyřice ChS 222 IX 60. Všechny nátěrové filmy byly nanесeny na skleněné a ocelové panely, které byly testovány pomocí fyzikálně – mechanických a zrychlených cyklických korozních zkoušek. Získané hodnoty byly zpracovány do tabulek a vyhodnoceny.

## **Klíčová slova**

barvivo, pigment, organický pigment, koroze

## **Annotation**

This thesis deals with the theoretical part with the overview of pigments and dyes which are used in the polymer and pharmacochemistry industry. For experimental part were selected these samples: white titanium dioxide, red lead (minium), green chrome pigment, black soot, menthol green ortho – zinc phosphate hydrate Habich GmbH Habicor, iron oxide red, yellow, and black, blue spinel Co – Al – Cr, Versal dyes (red, green, blue, yellow) and red cochineal.

The samples were applied to the epoxy resin ChS 222 IX 60. All paint films were deposited on glass and steel panels that were tested using the physico – mechanical and accelerated corrosion tests. The obtained values were summarized in the tables and analyzed.

## **Keywords**

dye, pigment, organic pigment, corrosion



## Seznam symbolů a zkratk

**A** – hodnotící číslo stupně puchýřovatění v ploše

**ASTM** – American Society for Testing and Materials, tj. Americká společnost pro zkoušení a materiály

**B** – hodnotící číslo stupně puchýřovatění v řezu

**b** – hmotnost navážky pigmentu [g]

**C** – hodnotící číslo stupně koroze v podkladu

**D** – hodnotící číslo stupně koroze v řezu

**DFT** – Dry film thickness, tj. suchá tloušťka nátěrového filmu [ $\mu\text{m}$ ]

**dE\*** – změna barevnosti

**EFSA** – European Food Safety Authority, tj. Evropský úřad pro bezpečnost potravin

**KOKP** – kritická objemová koncentrace pigmentu [%]

**o. č.** – olejové číslo [g/100 g pigmentu]

**OKP** – objemová koncentrace pigmentu [%]

**o. p.** – ocelové panely

**s. p.** – skleněné panely

**SEM** – Scanning Electron Microscopy, tj. skenovací elektronová mikroskopie

**T** – tvrdost nátěrového filmu [rel.%]

**t<sub>1</sub>** – počet kyvů kyvadla na nátěrovém filmu

**t<sub>2</sub>** – počet kyvů kyvadla na standardu

**UV** – ultrafialové záření

**V** – objem spotřebovaného lněného oleje [ml]

**WD** – working distance, tj. pracovní vzdálenost

**$\rho$**  – hustota pigmentu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

**$\rho_1$**  – hustota lněného oleje [ $0,93 \text{ g}/\text{cm}^3$ ]

## Seznam obrázků a schémat

<b>Obrázek 1:</b> Chemická struktura $\beta$ – karotenu .....	18
<b>Obrázek 2:</b> Chemická struktura pteridinu .....	19
<b>Obrázek 3:</b> Chemická struktura alizarinu .....	20
<b>Obrázek 4:</b> Chemická struktura melaninu .....	20
<b>Obrázek 5:</b> Základní skelet flavonů .....	21
<b>Obrázek 6:</b> Základní struktura anthokyaninů .....	21
<b>Obrázek 7:</b> Chemická struktura indiga .....	22
<b>Obrázek 8:</b> Chemická struktura punycinu .....	23
<b>Obrázek 9:</b> Chemická struktura melaminu .....	23
<b>Obrázek 10:</b> Chemická struktura kurkuminu .....	25
<b>Obrázek 11:</b> Chemická struktura chinolinové žluti .....	26
<b>Obrázek 12:</b> Chemická struktura indigotinu .....	27
<b>Obrázek 13:</b> Chemická struktura erytrosinu .....	27
<b>Obrázek 14:</b> Chemická struktura methyloranže .....	27
<b>Obrázek 15:</b> Chemická struktura methylčerveně .....	28
<b>Obrázek 16:</b> Chemická struktura oranžové žluti .....	28
<b>Obrázek 17:</b> Chemická struktura Allura červeně .....	29
<b>Obrázek 18:</b> Chemická struktura malachitové zeleně .....	29
<b>Obrázek 19:</b> Chemická struktura fenolftaleinu .....	30
<b>Obrázek 20:</b> Chemická struktura antrachinonu .....	30
<b>Obrázek 21:</b> Malba v jeskyni Altamira .....	33
<b>Obrázek 22:</b> Struktura kyseliny karmínové .....	40
<b>Obrázek 23:</b> Chemická struktura Versalové červeně .....	41
<b>Obrázek 24:</b> Chemická struktura Versalové zeleně .....	41
<b>Obrázek 25:</b> Chemická struktura Versalové modří .....	41
<b>Obrázek 26:</b> Chemická struktura Versalové žluti .....	41
<b>Obrázek 27:</b> Stanovení spotřeby lněného oleje .....	47
<b>Obrázek 28:</b> Vzorové příklady stupně podkorodování podkladu podle ASTM D 610 .....	59
<b>Obrázek 29:</b> Nátěr pryskyřice po zrychlené korozní cyklické zkoušce .....	72
<b>Obrázek 30:</b> Nátěr Versalové červeně po zrychlené korozní cyklické zkoušce .....	73
<b>Obrázek 31:</b> Nátěr $\text{Fe}_2\text{O}_3$ červený po zrychlené korozní cyklické zkoušce .....	73
<b>Obrázek 32:</b> Nátěr Košenily po zrychlené korozní cyklické zkoušce .....	74

<b>Obrázek 33:</b> Struktura košenily (SEM) .....	78
<b>Obrázek 34:</b> Struktura Versalové červeně (SEM) .....	80
<b>Obrázek 35:</b> Porovnání hodnot pH vodných výluhů volných nátěrových filmů a pigmentů .	78
<b>Obrázek 36:</b> Porovnání hodnot tvrdosti nátěrových filmů .....	80
<b>Obrázek 37:</b> Porovnání celkové antikoroziční účinnosti červených pigmentů .....	82
<b>Obrázek 38:</b> Vzorčky po zrychleném povětrnostním testu s UV zářením a s řízenou kondenzací vody.....	93
<b>Schéma 1:</b> Výroba titanové běloby .....	34

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Přehled přírodních barviv a jejich registrovaných preparátů .....	24
<b>Tabulka 2:</b> Přehled vybraných syntetických barviv a jejich registrovaných preparátů .....	26
<b>Tabulka 3:</b> Přehled anorganických pigmentů .....	32
<b>Tabulka 4:</b> Přehled barevných železitých pigmentů .....	36
<b>Tabulka 5:</b> Formulace nátěrových hmot .....	48
<b>Tabulka 6:</b> Volba čepele podle tloušťky nátěrového filmu .....	52
<b>Tabulka 7:</b> Klasifikace zkušebních výsledků .....	52
<b>Tabulka 8:</b> Způsob hodnocení stupně tvorby puchýřů .....	55
<b>Tabulka 9:</b> Hodnocení koroze řezu podle normy ASTM D 1654 – 92 .....	56
<b>Tabulka 10:</b> Praktické ukázky koroze v okolí řezu .....	57
<b>Tabulka 11:</b> Způsob hodnocení stupně koroze podkladu .....	58
<b>Tabulka 12:</b> Hodnoty hustoty, olejového čísla a KOKP pigmentů .....	61
<b>Tabulka 13:</b> Hodnoty změn tvrdosti nátěrů (%) v průběhu 49 dní, DFT $58 \pm 1 \mu\text{m}$ .....	62
<b>Tabulka 14:</b> Hodnoty čísel lesku na skleněných panelech pod různými úhly v průběhu 49 dní .....	63
<b>Tabulka 15:</b> Záznam hodnot čísel lesku na ocelových a skleněných panelech v 1. a 10. dni měření, hodnoty barevnosti vzorků (dE*) .....	65
<b>Tabulka 16:</b> Hodnoty pH volných nátěrových filmů v průběhu 35 dní .....	67
<b>Tabulka 17:</b> Hodnoty pH vodných výluhů pigmentů v průběhu 35 dní .....	68
<b>Tabulka 18:</b> Hodnoty měrné elektrické vodivosti ( $\mu\text{S/cm}$ ) volných nátěrových filmů v průběhu 35 dní .....	69
<b>Tabulka 19:</b> Hodnoty měrné elektrické vodivosti ( $\mu\text{S/cm}$ ) vodných výluhů pigmentů v průběhu 35 dní .....	70
<b>Tabulka 20:</b> Mřížková zkouška nátěrových hmot na skleněných panelech .....	71
<b>Tabulka 21:</b> Výsledky zrychlené korozní cyklické zkoušky .....	74
<b>Tabulka 22:</b> Výsledky výpočtu celkové antikorozi účinnost .....	75

## Obsah

Úvod .....	16
1. Teoretická část .....	17
1.1. Barviva .....	17
1.1.1. Historie.....	17
1.1.2. Přírodní barviva .....	18
1.1.2.1. Karotenoidy .....	18
1.1.2.2. Pteriny.....	19
1.1.2.3. Chinonová barviva.....	19
1.1.2.4. Pyranová barviva .....	20
1.1.2.5. Pyrrolová barviva .....	21
1.1.2.6. Indolová barviva .....	22
1.1.3. Přírodní živočišná barviva ve farmacii .....	23
1.1.4. Přírodní rostlinná barviva ve farmacii .....	24
1.1.5. Syntetická barviva.....	25
1.2. Anorganické pigmenty .....	31
1.2.1. Historie pigmentů.....	32
1.2.2. Vybraní zástupci anorganických pigmentů.....	33
1.2.2.1. Titanová běloba $\text{TiO}_2$ .....	33
1.2.2.2. Zinková běloba $\text{ZnO}$ .....	35
1.2.2.3. Olovnatá běloba $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ .....	35
1.2.2.4. Barevné železité pigmenty.....	36
1.2.2.5. Suřík (minium) $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .....	37
1.2.2.6. Chromoxidová zeleň $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	38
1.2.2.7. Grafit (tuha) .....	38
1.2.2.8. Černé saze.....	38
1.2.2.9. Spinelové pigmenty .....	38
1.3. Organické pigmenty .....	39
1.3.1. Karmín (Košenila) .....	39
1.3.2. Gumiguta.....	40
1.3.3. Bistr.....	40
1.3.4. Versalová barviva .....	40
1.4. Souhrn barviv a pigmentů ve farmaceutickém průmyslu.....	41
2. Experimentální část.....	43
2.1. Použité chemikálie .....	43

2.1.1.	Pigmenty .....	43
2.1.2.	Pojiva .....	45
2.1.3.	Ostatní pomocné látky .....	45
2.2.	Definice připravených pigmentů na základě fyzikálně chemických veličin.....	46
2.2.1.	Stanovení hustoty pigmentů.....	46
2.2.2.	Stanovení spotřeby oleje .....	46
2.2.3.	Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu .....	47
2.3.	Příprava modelových nátěrových hmot.....	48
2.3.1.	Formulace nátěrových hmot .....	48
2.3.2.	Dispergace pigmentů .....	48
2.4.	Zhotovení nátěrových filmů na skleněných panelech, ocelových panelech a foliích ...	49
2.4.1.	Nátěry na ocelové panely .....	49
2.4.2.	Nátěry na folii .....	49
2.4.3.	Nátěry na skleněné panely .....	49
2.5.	Stanovení relativní povrchové tvrdosti na skleněných panelech podle normy ČSN 67 3076 .....	50
2.6.	Stanovení lesku nátěrů podle normy ČSN 67 3063 .....	50
2.7.	Stanovení hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti .....	51
2.8.	Mřížková zkouška .....	51
2.9.	Zrychlený povětrnostní test s UV zářením a s řízenou kondenzací vody .....	53
2.10.	Cyklická zrychlená korozní zkouška .....	53
2.10.1.	Zkouška ke stanovení odolnosti nátěrů vůči 100% relativní vlhkosti vzduchu (s urychlujícím vlivem teploty) .....	53
2.10.2.	Zkouška pro stanovení odolnosti nátěrů vůči mlze NaCl a 100% relativní vlhkosti vzduchu.....	54
2.10.3.	Zkouška ke stanovení odolnosti nátěrů vůči SO <sub>2</sub> a 100% relativní vlhkosti vzduchu (s urychlujícím vlivem teploty).....	54
2.10.4.	Metody hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po expozici zrychlených cyklických korozních zkoušek .....	55
3.	Výsledková část .....	61
3.1.	Hodnocení vlastností pigmentů .....	61
3.2.	Hodnoty stanovení povrchové tvrdosti nátěrových filmů kyvadlovým přístrojem.....	62
3.3.	Hodnoty stanovení lesku nátěru a změny barevnosti .....	63
3.4.	Hodnoty stanovení pH vodných výluhů volných nátěrových filmů .....	67
3.5.	Hodnoty stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů .....	69
3.6.	Hodnoty mřížkové zkoušky .....	71

3.7. Hodnocení výsledků zrychlené cyklické korozní zkoušky .....	72
4. Diskuze .....	76
4.1. Hodnocení vlastností nátěrových filmů.....	76
4.2. Hodnocení relativní povrchové tvrdosti pigmentů.....	79
4.3. Hodnocení lesku nátěrových filmů a změny barevnosti .....	80
4.4. Hodnocení mřížkové zkoušky .....	81
4.5. Hodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky.....	81
4.6. Přínos bakalářské práce .....	83
5. Závěr .....	84
6. Citovaná literatura .....	85
7. Přílohy.....	93

## Úvod

Barviva jsou sloučeniny, které mají schopnost pohlcovat určitou složku na ně dopadajícího světla o vlnové délce 380 – 780 nm. Jeví se v doplňkové barvě (chromofor – způsobuje absorpci světla; auxochrom – prohlubuje a zintenzivňuje absorpci). Nejvíce barviv se používá k barvení textilií (bavlny, vlny, hedvábí), pro výrobu látek, pro barevnou fotografii. Své uplatnění našla i v oboru medicíny, biochemii a v optice [1].

Dále se využívají v potravinářském průmyslu na výrobu potravinových doplňků. Pokud jsou dodatečně přidávána do potravin, označují se jako aditiva a jsou označována evidenčními kódy E100 – 180. Jsou součástí každodenní stravy člověka. Barvení se používá při výrobě většiny lékových forem. Slouží k rozlišení tablet a suspenzí a k potlačení nepříjemné chuti, či neatraktivní barvy [2].

Mezi barviva patří anorganické a organické pigmenty. Na rozdíl od barviv jsou pigmenty nerozpustné. Odlišnosti mezi barvivy a pigmenty jsou způsobeny fyzikálními vlastnostmi, neboť základní chemická struktura barviv a pigmentů je ve většině případů stejná. Nerozpustnost pigmentů zajišťuje nepřítomnost solubilizujících skupin v molekule, které umožňují rozpouštění látek v kapalině, ve které je látka jinak téměř nerozpustná.

Pigmenty jsou látky práškového charakteru a ve vhodném prostředí mají krycí nebo vybarvovací schopnosti. Prostředím jsou pojiva, jako například pryž, plasty, sklovina, celulóza. Pojivo s pigmentem představuje heterogenní směs, protože pigment je v pojivu nerozpustný. Nanášením suspenzí na keramický nebo kovový podklad, vznikají ochranné vrstvy. Výrobkům je vylepšován jejich vzhled a prodlužuje se jejich životnost. Anorganické pigmenty našly své využití v průmyslu nátěrových hmot a plastů, gumárenském průmyslu, papírenství, keramickém průmyslu, stavebnictví i metalurgii [3].



## 1. Teoretická část

### 1.1. Barviva

Mezi barviva patří organická barviva a anorganické pigmenty. Organická barviva jsou na rozdíl od anorganických pigmentů rozpustná ve vodě a organických rozpouštědlech. Rozpustná barviva se podle typu lékové formy vstřebávají do těla ze žaludku nebo proximálních částí střev. Po průchodu játry se může část v těle usazovat a zbytek metabolitů se vylučuje játry nebo ledvinami. Kumulující barviva mohou vyvolávat alergie. Některá se cíleně koncentrují ve tkáních s antioxidačním účinkem (lutein – oční pozadí) [2].

Nerozpustné pigmenty prochází celým trávicím traktem a organismus jej nevstřebává. Tak je tomu například u titanové běloby. Barviva se dále dělí podle původu na přírodní (rostlinná, živočišná, minerální) a syntetická [1].

#### 1.1.1. Historie

Prvním nejhojněji používaným barvivem bylo indigo, které se získávalo z rostliny *Indigofera* v Číně, Indočíně, Itálii, Africe a Brazílii. První zmínka o tomto barvivu pochází z Číny v dob vlády císaře Huang – Ti – Na (2600 př. n. l.). Modré barvivo bylo zavedeno jako barva nebes a spolu se žlutou barvou byly základními barvami vládnoucí dynastie. Indigo se rozšířilo přes ostatní země až do Evropy. Bylo používáno Aztéky pro barvení látek. Od roku 1890 je vyráběno i synteticky.

Dalším velmi významným barvivem byl purpur. Získával se z mořských plžů *Murex Trunculus* a *Murex brandaris*. Hlavními místy využití byla fénická města Tyr a Sydon. V době vlády císaře Diokleciána byla hodnota látky barvené purpurem rovna zlatu. V Římě nosil purpurový oděv pouze císař Neron a ostatním lidem bylo zákonem zakázáno tuto barvu nosit. Sir W. H. Perkin vyrobil v roce 1856 první syntetické barvivo anilinový purpur (mauerin) [4].

P. Gries roku 1862 objevil diazoniové sloučeniny a umožnil tak výrobu azobarviv. O. N. Wittem roku 1876 uvedl fakt, že barviva obsahují barvu, která produkuje chromogeny. Chromogeny rozdělil na chromofory a auxochromy. Tím vysvětlil barevnost látek a jeho teorie je dodnes používána. V roce 1879 B. Scarlet poprvé komerčně představil diazoniová barviva. Chirurg L. W. C. Rehn roku 1895 poprvé zaznamenal karcinogenezi barviv a to konkrétně u barviv uhelného dehtu, odvozených od anilinu a jeho derivátů [5]. Roku 1905 P. Friedlaender izoloval 1,4g barviva z 11 000 plžů. Barvivo dal chemický název 6,6' – dibromindigo [6].

První lékařské použití těchto syntetických barviv bylo využito v mikroskopii. Využívalo se jako diagnostické činidlo k rozlišení specifických buněk. P. Ehrlich používal arsen na bázi barviva Arspenamin k léčení syfilidy a rakoviny. Tímto byl dán počátek moderní chemoterapie [5]. V České republice jsou barviva vyráběna v podnicích Synthesia, a.s. Pardubice (9700 tun barviv a pigmentů/2015). Ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem byly pigmenty a barviva vyráběny do roku 2011. Poté byla výroba předána firmě Synthesii, a.s. [1].

### 1.1.2. Přírodní barviva

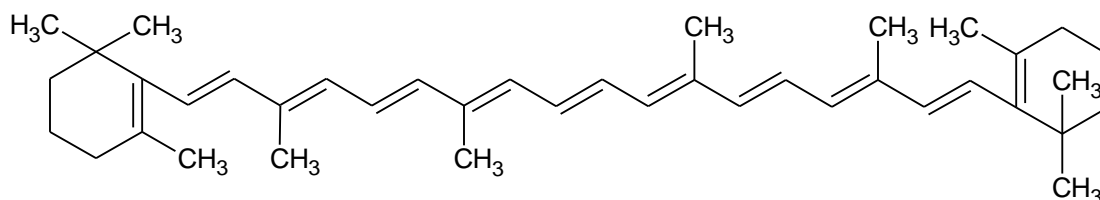
Většina přírodních barviv je zdravotně nezávadná a hydrofilní [2]. To umožňuje adsorpci velkého množství vody. Zvětšuje se měrný povrch částic, čímž se usnadňuje barvení látek. [1]. U potravinových doplňků mohou způsobovat nežádoucí chuť a vůni. Mají malou stabilitu, tudíž po čase dochází k proměnlivosti barevných odstínů. Na lidský organismus mají léčebné a pozitivní účinky [2].

#### 1.1.2.1. Karotenoidy

**Výskyt:** Červené karoteny je možné získávat z mrkve, vodního melounu, červeného rybízu a rajčat. Žluté, oranžové a červené xantofyly je možné získávat z pampelišky, žlutku, peří kanárů a v krovkách sluněčka sedmítečného. Karotenoidy obsahuje i brokolice, jejich barva je však překryta zeleným chlorofylem.

**Vlastnosti:** Tyto látky jsou rozpustné v tucích a jsou silnými antioxidanty.

**Funkce:** Lidský organismus dokáže z karotenů vyrobit vitamín A. Nejvýznamnějším provitaminem A je  $\beta$  – karoten (Obr. 1). Karotenoidy chrání buňky před poškozením volnými radikály. Poskytují ochranu před chorobami srdce a zvyšují celkovou imunitu. Blokují tvorbu škodlivého cholesterolu, který může způsobovat onemocnění srdce a cév. Nadměrné dávky karotenoidů mohou způsobovat oranžovění kůže. Nedoporučují se podávat v těhotenství [2,7].



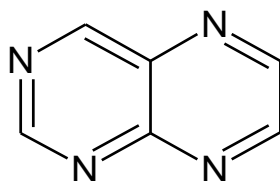
Obrázek 1: Chemická struktura  $\beta$  – karotenu

### 1.1.2.2. Pteriny

**Výskyt:** Pteriny jsou pigmenty hmyzu, obojživelníků, plazů a ryb, mořského planktonu, mloků. Oranžový xanthopterin se vyskytuje v krabech ale i v lidské moči. Riboflavinová žluť se nachází v retině oka a žloutcích [8].

**Vlastnosti:** Základní struktura je odvozena od pteridinu (Obr. 2). Jedná se o fotosenzitivní sloučeniny, na světle se rozkládají na deriváty pteridinu. Redukované formy pterinů mají silné antioxidační účinky a odchyťávají reaktivní formy kyslíku. Oxidované formy pterinů mají silnou modrou fluorescenci [9].

**Použití:** Pomocí koncentrace pterinu v tělesných tekutinách je možné předvídat vývoj patologického stavu, který je spojený s aktivací buněčného imunitního systému. Biopterin stimuluje mitózu u trypanosomy *Crithidia flagellata*. Neopterin a jeho redukovaná forma se podílejí na modulaci cytotoxicity reaktivních forem kyslíkových radikálů a vyvolávají apoptózu buněk [9].



Obrázek 2: Chemická struktura pteridinu

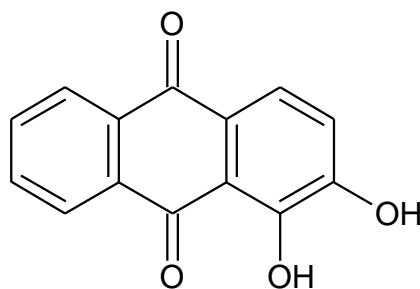
### 1.1.2.3. Chinonová barviva

Chinonová barviva jsou v přírodě velmi rozšířena a lze je nalézt například v kořenech a kůře rostlin. Do této skupiny látek je možné zařadit alizarin a melaniny.

#### *Alizarin*

**Výskyt:** Alizarin (Obr. 3) se přírodně získává z kořenů mořeny barvířské. C. Graebe a C. Liebermann v roce 1868 vyrobily poprvé alizarin synteticky.

**Použití:** Jako ostatní barviva slouží k barvení látek a tkanin s vysokou barevnou stálostí [10]. Našel své využití i v testech na zjištění přítomnosti hliníku, india, mědi, rtuti a zinku v lidské moči [11].

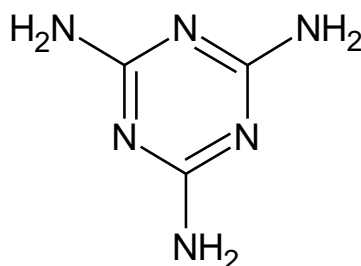


Obrázek 3: Chemická struktura alizarinu

### Melaniny

**Výskyt:** Nacházejí v houbách, bakteriích a v patologické lidské moči, pokud je prokázán melanotický (tmavě zbarvený) nádor.

**Funkce:** Chemická struktura těchto látek je odvozena od melaninu (Obr. 4). Jsou to barviva důležitá pro zbarvení chlupů, vlasů a kůže. Tyto látky nemají lidé zvaní albíni. Eumelanin se nachází v tmavé oblasti okolo bradavek. Pheomelanin způsobuje načervenalé zbarvení vlasů. Neuromelanin můžeme nalézt v lidském mozku a jeho nedostatek může způsobovat neurologické poruchy [12].



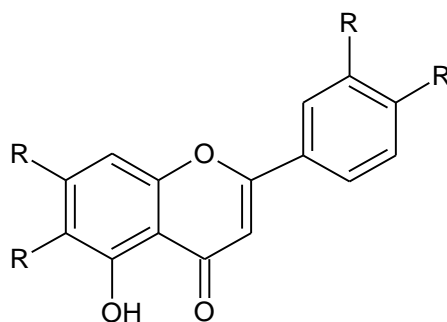
Obrázek 4: Chemická struktura melaninu

#### 1.1.2.4. Pyranová barviva

### Flavony

**Výskyt:** Nacházejí se v citrusových plodech, hroznech, cibuli, houbách a jablkách.

**Vlastnosti a funkce:** Flavony (Obr. 5) jsou rostlinné antioxidanty a zvyšují pružnost cévních kapilár. Působí antibakteriálně, podporují produkci hormonů a snižují riziko onemocnění srdce a cév. Mají protinádorové účinky a posilují imunitu. Snižují riziko aterosklerózy a potlačují zánět (Ueda a kol., 2004). Mojžíšová a Kuchta v roce 2001 prokázali, že snižuje riziko ischemické choroby srdeční [13].

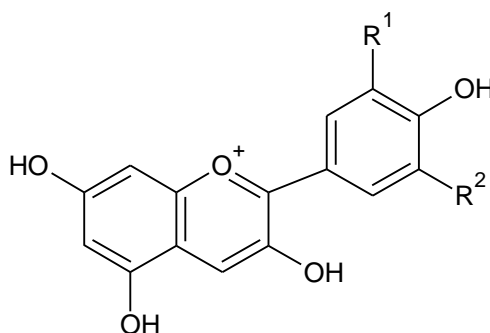


Obrázek 5: Základní skelet flavonů

### *Anthokyaniny*

**Výskyt:** Barviva se nachází v červeném víně, zelenině, ovoci a fazolích, borůvkách, brusinkách a třešních [2].

**Vlastnosti a funkce:** Chemické struktury anthokyaninů jsou odvozeny od jedné základní struktury (Obr. 6). Barva závisí na pH (kyselé – červené; neutrální – fialové; zásadité – modré). Jsou silnými antioxidanty a jsou schopny vychytávat aktivní formy kyslíku. Ochraňují před neurologickými poruchami jako je ischemická choroba srdeční, snižují zánětlivé onemocnění a riziko infarktu. Mají neuroprotektivní účinek, což znamená, že chrání mozkové buňky před poškozením a odumíráním [2,14].



Obrázek 6: Základní struktura anthokyaninů

#### 1.1.2.5. Pyrrolová barviva

Základem pyrrolových barviv je porfín. Mezi pyrrolová barviva se například řadí hemocyanin, chlorofyl a kobalamin.

### *Hemocyanin*

**Výskyt:** Nachází se v krvi měkkýšů a členovců.

**Vlastnosti a funkce:** Zajišťuje přenos krve u měkkýšů a členovců a po navázání kyslíku se zbarví modře. Z tohoto důvodu mají chobotnice a pavouci modrou krev. Neokysličená forma je bezbarvá. U hemocyaninu byla roku 2011 prokázána panem Dangem a spol. velká antivirová aktivita proti viru herpes. Běžné kapalně formulace však mají krátkou trvanlivost.

Přídavkem trehalózy je stabilita a trvanlivost vylepšena. V budoucích klinických aplikacích by mohl být účinnou terapeutickou látkou [15].

### *Chlorofyl*

**Výskyt:** Zelené barvivo se vyskytuje v rostlinách a zelených řasách, kde zajišťuje průběh fotosyntézy.

**Vlastnosti a použití:** Chlorofyl snižuje nežádoucí zápach, a tak našel své uplatnění při výrobě deodorantů a ústních vod. Používá se k barvení cukrovinek, urychlení vulkanizace gumy a jako senzibilizátor (zvyšuje citlivost) barevných filmů. Chlorofyl a jeho deriváty mají antioxidační a antimutagenní vlastnosti, a tak hrají roli v prevenci chronických onemocnění, jako je rakovina (Lanfer – Marquez a kol., 2005 a Mario a kol., 2007) [16].

### *Kobalamin*

**Výskyt:** Kobalamin je obsažen v mase, vejcích a mořských plodech.

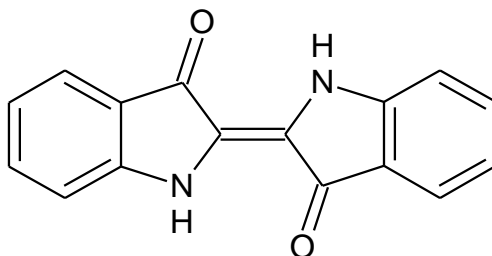
**Vlastnosti a funkce:** Struktura kobalaminu je velice blízká porfinu. Jedná se o vitamín B12. Syntetizují ho střevní bakterie. Nedostatek způsobuje anémii a poruchy nervového systému [17]. Je velmi důležitý pro krvetvorbu a funkci nervového systému [18].

#### 1.1.2.6. Indolová barviva

### *Indigo*

**Výskyt:** Modré barvivo indigo (Obr. 7) obsahuje rostlina Indigofera (Indigovník). Barvivo je v rostlinách vázáno ve formě glukosidu indikanu. Ten se kvašením štěpí na glukosu a indoxyl, který oxidací přechází na indigo. Z 10 000 m<sup>2</sup> listů je možné získat 60 – 120 kg barviva [1].

**Vlastnosti a použití:** Dnes se využívá jeho malé stálosti pro barvení džinsů, které vyvolávají dojem opotřebenosti. Jeho redukovaná forma indigoběl je rozpustná ve vodě, a tak může být nanášena na látku, indigoběl se následně zoxiduje a zmodrá [8].

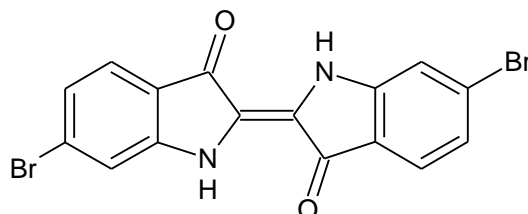


Obrázek 7: Chemická struktura indiga

## Purpur

**Výskyt:** Purpur se získává z mořských plžů ostranek purpurových. K přípravě 1 g purpuru bylo spotřebováno 10 000 mořských plžů.

**Vlastnosti a využití:** Purpur je chemicky bromovaný derivát indiga – punicin (Obr. 8). Byl hojně využíván v minulosti k barvení oděvu a jeho cena byla velmi vysoká [8].



Obrázek 8: Chemická struktura punicinu

### 1.1.3. Přírodní živočišná barviva ve farmacii

Mezi přírodní živočišná barviva je možné zařadit košenilu a sépii, kde její uplatnění oproti košenile, není v tak velkém rozmachu.

#### Košenila E 120

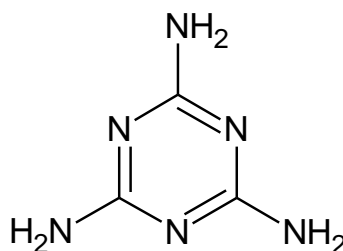
**Výskyt:** Košenila je červené barvivo, které se získává sušením těl samiček červce nopálového.

**Vlastnosti a funkce:** Košenila se používá k potahování tablet a zpomaluje růst kožních nádorových buněk. U některých jedinců může způsobovat alergii a hyperaktivitu. Dále je přidáváno do cukrovinek, džemů, oplatek, syrového masa a do zvířecích krmiv. V oblasti kosmetiky je součástí rtěnek a očních stínů [19].

#### Sépie

**Výskyt:** Sépie je izolována z inkoustového vaku sépie obecné a hlavonožců.

**Vlastnosti a funkce:** Sépie je červenohnědá látka skládající se hlavně z melaminu (Obr. 9). Byla používána jako inkoust na psaní. Používá se k barvení tkanin [8]. Sépiový extrakt má léčebné a antioxidační účinky. Pomáhá zmírnit jaterní cholestázu [20].



Obrázek 9: Chemická struktura melaminu

### 1.1.4. Přírodní rostlinná barviva ve farmacii

Přírodní rostlinná barviva jsou ve farmacii hojně využívána. Mají různé léčebné účinky, a tak jsou přidávána do léků. Přehled přírodních barviv a jejich registrovaných preparátů je zobrazen v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled přírodních barviv a jejich registrovaných preparátů [2]

Přírodní barvivo	Registrovaný preparát	Evidenční kód
<b>Košelina</b>	Q Max active	E 120
<b>Chlorofyl</b>	Dermochlorofyl gel	E 140
<b>Kurkumin</b>	Paralen® hot drink 12 sáčků	E 100
<b>Antokyany</b>	Ostrovidky tablety	E 163
<b>Betakaroten</b>	GS Betakaroten	E 160a
<b>Lykopen</b>	Bioderma photoderm oral.	E 160d
<b>Astaxantin</b>	Hema astaxantin tablety	E 161b
<b>Lutein a zeaxantin</b>	Occutein forte lutein	E 161b
<b>Oxid titaničitý</b>	Brufen tablety	E 171

#### *Chlorofyl E 140 zelené barvivo*

**Výskyt:** Chlorofyl je obsažen v zelených rostlinách.

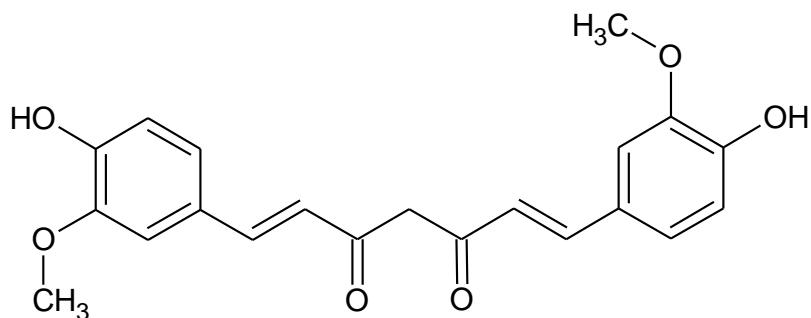
**Vlastnosti a funkce:** Chlorofyl podporuje detoxikaci a trávení. Napomáhá hojení ran a bércových vředů. Zabraňuje množení bakterií [2]. Je obsažen v mnoha zdravotních potravinách. Edwards roku 1954 prokázal jeho protizánětlivé účinky, a tak je používán k různým léčebným účelům. Jeho schopnost působit jako fotosenzibilizátor také umožnila použití ve fotodynamické terapii rakoviny (Sternberg a kol., 1998) [16].

#### *Kurkumin E 100 žluté barvivo*

**Výskyt:** Barvivo se vyskytuje v kurkumovníku dlouhém, což je rostlina z čeledi zázvorovitých.

**Vlastnosti a funkce:** Kurkumin (Obr. 10) je důležitá látka pro čištění krve a stimulaci krevetvorby. Uvolňuje napětí ve svalech a vykazuje protizánětlivé a antioxidační účinky. Inhibuje přeměnu arachidonové kyseliny na prostaglandiny, které jsou příčinou zánětů. Léčí akné, kvasinkové infekce a zanícené rány v kombinaci s výtažky z konopí. Podporuje sekreci žluče a trávicích enzymů [21]. Kromě toho byl kurkumin také použit k léčbě horečky, kašle, revmatismu, průjmu a poruch trávení. V současné době je přidáván do pochutin, cukrovinek, omáček a zmrzliny [22].





Obrázek 10: Chemická struktura kurkuminu

### *Anthokyany E 163 – červené, fialové, modré barvivo*

**Výskyt:** Barviva se nachází v červeném víně, zelenině, ovoci a fazolích, borůvkách, brusinkách a třešních [2].

**Vlastnosti a funkce:** Anthokyany mají protizánětlivé a analgetické účinky. Regenerují oční sítnici při šerosleposti a chrání stěnu vlásečnic v očním pozadí. Slouží jako prevence proti nádorovým onemocněním [2].

### *Karotenoidy ve farmacii*

Mezi karotenoidy patří například betakaroten, lykopen, astaxantin, lutein a zeaxantin. Betakaroten E 160a podporuje regeneraci kožních buněk a je součástí opalovacích prostředků. V lidském těle se mění na vitamín A. Lykopen E 160d je získáván z rajských jablíček a chrání prostatu, srdce, cévy a oční sítnici před volnými radikály. Astaxantin E 161b má silné protizánětlivé a antioxidační účinky. Lutein E 161b je vyráběn z měsíčku lékařského [2]. Je shromažďován ve žlutém bodě na sítnici a v oční čočce [23]. Zpomaluje průběh opotřebení sítnice. Interaguje s volnými radikály a funguje jako vnitřní brýle [2]. Zeaxantin E 161b se soustřeďuje ve žluté skvrně a mozku. Zabraňuje degeneraci oční sítnice [24].

#### 1.1.5. Syntetická barviva

Syntetická barviva jsou stabilní a levná, jelikož se vyrábí z ropných produktů. Mají stálý barevný odstín. Neovlivňují chuť ani vůni potravin na rozdíl od barviv přírodních. Jsou to hydrofobní látky a barvení z vody je obtížné. Nejčastěji používaná syntetická barviva obsahují alespoň jednu azo skupinu a dva nebo tři aromatické kruhové struktury [25].

V lidském těle mohou způsobovat alergie a může dojít k intoleranci barviv v rámci trávicí soustavy [1,2]. Jsou využívána jako přísady do řady léků (tab. 2) Jelikož mohou poškodit organismus, tak je používané množství dáno legislativou [2]. Dle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/35/ES O barvivech, která mohou být přidávána do léčivých přípravků, se povolují pro barvení humánních a veterinárních přípravků jen ta barviva, která jsou uvedena v příloze I směrnice 94/36/ES o barvivech pro použití v potravinách [26].

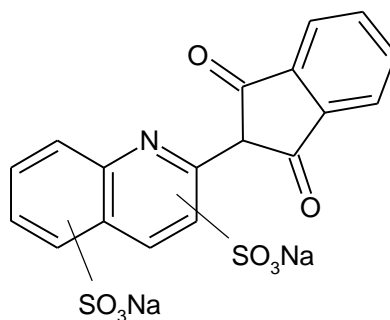
Do roku 1976 byl k barvení koláčů, pudinkových směsí a kosmetiky používán amarant. Poté byl však institucí Food and Drug Administration zakázán, neboť způsoboval střevní nádory u potkanů. V evropských zemích je však nadále používán [5]. Amin, Hameid a A. Elsttar v roce 2010 využili azorubin (karmoisin) jako přísadu do ústních vod Oraldene. Dále je přítomen v marcipánu, džemech a jogurtech [27].

Tabulka 2: Přehled vybraných syntetických barviv a jejich registrovaných preparátů [2]

Syntetické barvivo	Registrovaný preparát	Evidenční kód
<b>Erytrosin</b>	Ibalgin, Lexaurin, Herpesin	E 127
<b>Oranžová žlut'</b>	Celaskon, Espumisan, Tenormin	E 110
<b>Amaranth</b>	Coldrex černý rybíz, Robitussin antitusikum	E 123
<b>Indigotin</b>	Viagra, Herpesin	E 132
<b>Azorubin</b>	Magnesium pharmavit	E 122
<b>Chinolinová žlut'</b>	Fromilid uno	

### Chinolinová žlut'

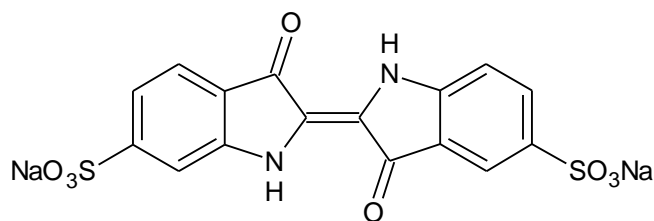
Chinolinová žlut' (Obr. 11) je chinoftalonové barvivo. Je používána pro barvení potravin, léků, vlasových přípravků, kolínské vody. Dále se přidávalo do létajících talířů. V roce 2001 Steurich a Feyerabend prokázali nežádoucí účinky chinolinové žluti. Může způsobovat astma, vyrážky a hyperaktivitu u dětí. V oboru kosmetiky je aplikována na povrch těla (rty, kůži) [28].



Obrázek 11: Chemická struktura chinolinové žluti

### Indigotin E 132

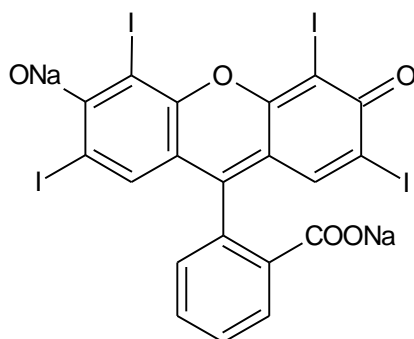
Indigotin (Obr. 12) je syntetická náhražka přírodního indiga. Používá se k dobarvování cukrovinek, nápojů a zmrzliny. Lékaři ho využívají na určení diagnostických postupů operace páteře. Modré zbarvení pomáhá chirurgovi orientovat se při operaci [29]. Ikeda a kolegové použili indigotin roku 1980 při endoskopii karcinomu žaludku [30].



Obrázek 12: Chemická struktura indigotinu

### *Erytrosin E 127*

Erytrosin (Obr. 13) se používá k barvení potravin, do tiskařských barev a do kosmetiky. Využívá se pro antibakteriální terapii proti *Staphylococcus aureus*. Tato bakterie způsobuje akutní chronické záněty vedlejších nosních dutin. Erytrosin proniká do bakteriální buněčné stěny a následně do cytoplazmy, kde dojde k fotodynamické reakci [31].



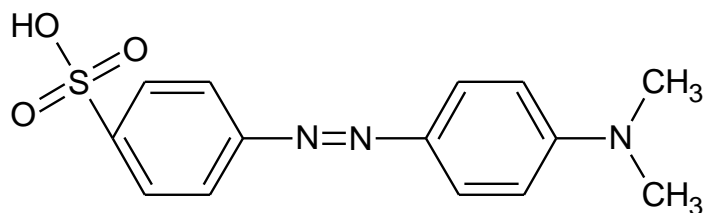
Obrázek 13: Chemická struktura erytrosinu

### *Azobarviva*

Azobarviva jsou odvozená od azobenzenu. Do této skupiny je zařazována oranžová žluť, methylořanž, methylčerveň, Allura červeň, azorubin a amarant.

#### *Methylořanž*

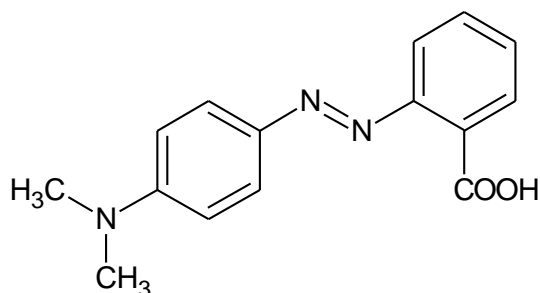
Methylořanž (Obr. 14) se vyskytuje ve formě oranžovožlutého prášku nebo jako krystaly. Je rozpustná v horké vodě. Využívá se jako indikátor při titraci minerálních kyselin, silných zásad, dále jako ukazatel zásaditosti vody. Využívá se na barvení textilií a ve filmových dozimetrech, které slouží k detekci částic ionizujícího záření [32].



Obrázek 14: Chemická struktura methylořanže

**Methylčerveň**

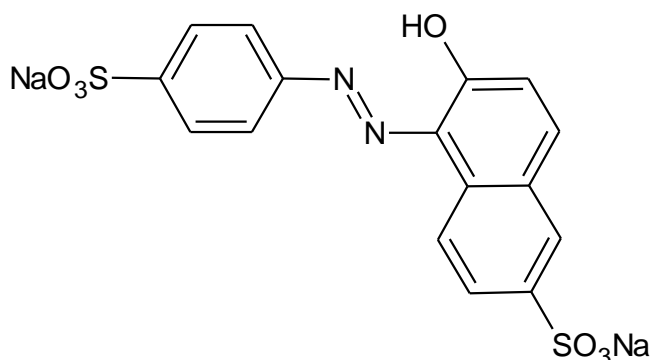
Methylčerveň (Obr. 15) jsou fialové krystalky rozpustné v alkoholu a kyselině octové. Používá se jako indikátor při titraci amoniaku a slabých organických zásad. Využívá se na přípravu agarových ploten v mikrobiologii. Dále se využívá pro zjištění kvality vepřového masa během skladování v chladném prostředí [33].



Obrázek 15: Chemická struktura methylčerveně

**Oranžová žluť E 110**

Oranžová žluť (Obr. 16) je přítomna v sýrech, bonbónech, zmrzlině, energetických nápojích a oranžových limonádách. Potravinám vylepšuje vzhled, avšak nemá žádnou výživovou hodnotu. Může způsobovat astma, úzkost, migrénu a hyperaktivitu u dětí. Žluť je chemicky odvozena od látky Sudan I, což je prokázaný karcinogen a může se ve žluti objevit jako nečistota. Ve Finsku a Norsku je toho barvivo od roku 2009 považováno za karcinogenní a je zakázáno institucí EFSA [34].

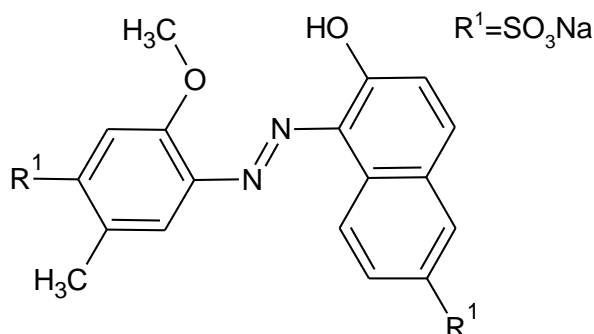


Obrázek 16: Chemická struktura oranžové žluti

**Allura Červeň E129**

Červeň (Obr. 17) je ve monoazo barvivo, které bylo schváleno institucí Food and Drug Administration. Potravinám dodává fascinující červenou barvu. Dále se využívá ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Pourreza, Rastegarzadeh a Larki v roce 2011 prokázali toxické účinky tohoto barviva. Dále způsobuje alergie a hyperaktivitu u dětí. Červeň se při fyziologickém pH může vázat na albumin, což může mít vliv na transportní funkci

albuminu a na odstranění barviva z organismu. Používané množství je přesně určeno Centrem pro bezpečnost potravin a aplikovanou výživu [25].

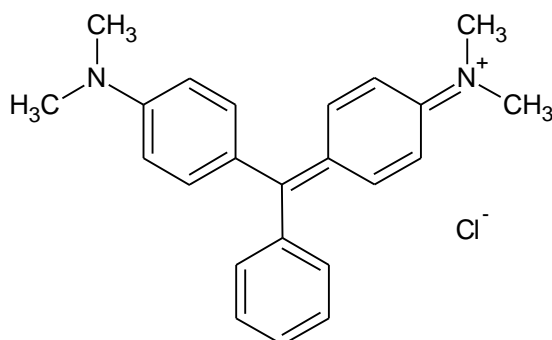


Obrázek 17: Chemická struktura Allura červeně

### *Arylmetanová barviva*

#### *Malachitová zeleň*

Malachitová zeleň (Obr. 18) měla v historii důležitou úlohu při dopadení zlodějů. Byla aplikována na papírové bankovky a při krádeži způsobila zloději zelenou barvu na rukách. Dnes se používá k barvení vlny, hedvábí a kůže. Browning a spol. a počátku 20. století popsali antibakteriální účinky pro gram – pozitivní bakterie. Baccal použil malachitovou zeleň jako inkoust pro přípravu předoperační kůže. I nadále je malachitová zeleň používána jako inkoust pro plastickou a zubní chirurgii pro opravu rozštěpu rtu. Narat použil malachitovou zeleň jako nedráždivé a netoxické antiseptikum. V Rusku a východní Evropě je toto antiseptikum dodnes užíváno [35].

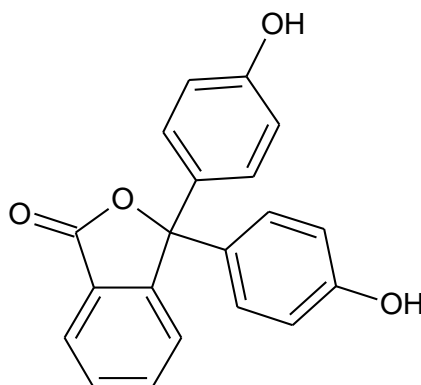


Obrázek 18: Chemická struktura malachitové zeleně

#### *Fenolftalein*

Fenolftalein (Obr. 19) je indikátor, který mění barvu z bezbarvé v kyselém prostředí až na fialovou při pH 8 – 9. Má laxativní (očistující) účinky a využívá se jako projímadlo [36]. Fenolftalein byl předepisován pro krátkodobou léčbu zácpy. Je to nejméně úspěšnější syntetické projímadlo. Lze ho snadno vyrobit relativně levně z anhydridu kyseliny ftalové a fenolu. Na

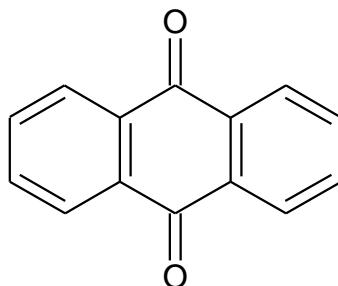
rozdíl od jiných projímadel nepoškozuje ledviny [37]. Používal se jako přípravek na hubnutí. Roku 1990 byly tyto potravinové doplňky zakázány, protože nadměrné používání způsobovalo rakovinu a srdeční arytmií [38].



Obrázek 19: Chemická struktura fenolftaleinu

### *Antrachinonová barviva*

Antrachinonová barviva jsou deriváty antrachinonu (Obr. 20). Mají dobrou stálost a jsou používána pro barvení papírových vláken, textilu a potravin. Studie na zvířatech prokázaly schopnost způsobovat nádory jater, urologických orgánů a štítné žlázy [5].



Obrázek 20: Chemická struktura antrachinonu

### *Syntetické pigmenty*

Jsou používány jako přísady do nátěrových hmot, kaučuků, jiných materiálů. Kompletně nahradily tradiční přírodní organické materiály získané z rostlin nebo živočichů. Některé syntetické pigmenty mají však špatnou světlostálost, nebo jsou toxické. Syntetické pigmenty využíval i malíř Vincent van Gogh [39].

## 1.2. Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou látky práškového charakteru. Na rozdíl od barviv jsou pigmenty nerozpustné. Z chemického hlediska jsou anorganické pigmenty oxidy, sulfidy, sírany. Jejich složení je velmi jednoduché, a tak i vlastní mechanismus přípravy je jednoduchý. Při výrobě je kladen důraz na vysokou kvalitu a čistotu produktu [3]. Pigmenty se rozdělují na přírodní a syntetické. Z hlediska funkce pigmentu se člení na základní a speciální. Základní se dále dělí na bílé, které mají krycí funkci, a barevné, které kryjí a vybarvují (tabulka 3). Mezi speciální pigmenty patří antikorozi, keramické, smaltařské, lesklé, perleťové a luminiscenční pigmenty.

S pigmenty úzce souvisí pojem plniva. Jsou to nerozpustné prášky, které „plní“ prostředí nebo prostor. Patří sem uměle vyrobená stálá běloba, bělený baryt minerálního původu, mastek, křída, vápenec a kaolín [40]. Slouží k vyrovnání mechanických vlastností nátěrových barev, k nastavení objemu u drahých pigmentů [41]. Pigmenty a plnidla jsou v nátěrových hmotách udržovány v disperzním stavu pomocí pojidel (například pryskyřice, uretany, syntetické polymery).

Plniva mají velmi nízké vybarvovací a krycí schopnosti a často se používají s pigmenty ve směsích. Používají se jako výplně na omlazení obličeje v plastické chirurgii (kyselina hyaluronová, kolagen, syntetické polymery) [42]. Americká společnost plastických chirurgů provedla v roce 2014 více jak 2,3 milionů zákroků výplně měkké tkáně [43].

Tabulka 3: Přehled anorganických pigmentů [40]

Anorganické pigmenty		Název pigmentu	Chemický vzorec
Bílé pigmenty		Titanová běloba	
		– anatasová	TiO <sub>2</sub> – anatas
		– rutilová	TiO <sub>2</sub> – rutil
		Zinková běloba	ZnO (čistý)
		Litopon	ZnS + BaSO <sub>4</sub>
		Olovnatá běloba	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>
		Síranová běloba	2PbSO <sub>4</sub> .PbO
Barevné pigmenty	Železité	Železitá červen	$\alpha$ – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Železitá žlut	$\alpha$ – FeO(OH)
		Železitá čern	FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Železitá hněd	směs železitých oxidů
	Sloučeniny chromu	Chromoxidová zeleň	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Chromoxidhydrátová zeleň	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O
		Chromová žlut	PbCrO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub>
		Chromová oranž	PbCrO <sub>4</sub> .PbO
		Chromová červen	PbCrO <sub>4</sub> .2PbO
		Chromová zeleň	Směs chromové žluti a železokyanidové modři
		Molybdenová červen	PbCrO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub> .PbMoO <sub>4</sub>
	Kadmnaté	Kadmiová žlut	CdS
		Kadmiová červen	Cd(S <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> )
	Železo-kyanidové modře	Berlínská modř	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
		Turnbullova modř	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
	Ultramaríny	Ultramaríny	Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>4</sub>

### 1.2.1. Historie pigmentů

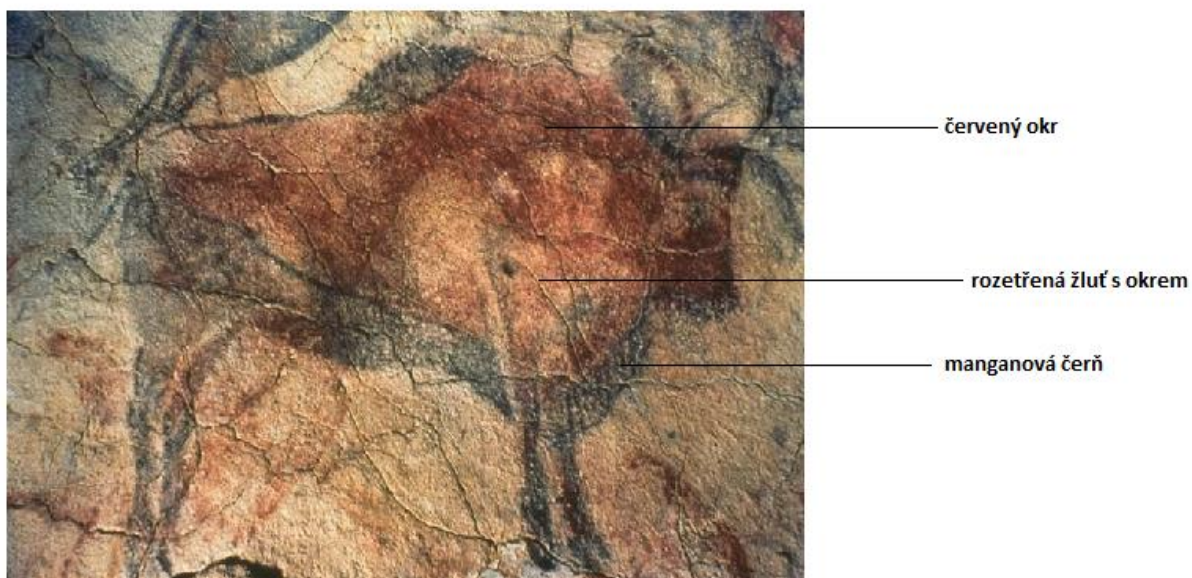
Již v pravěku se hojně využívaly pigmenty. Svědčí o tom jeskynní malby, na které bylo použito dřevěné uhlí, zvířecí krve, okřů a mnoho různých přírodních hlinek. V jeskyni Altamira ve Španělsku byla roku 1868 objevena malba bizona (Obr. 21), která je stará více



než patnáct tisíc let. Tělo bizona je vyplněno žlutí s okrem a obrys zvířete je zvýrazněn manganovou černí (burelem).

Ve starém Egyptě bylo nejoblíbenějším barvivem modré indigo. Používalo se na barvení rouch, do kterých byly zabalovány mumie. Od starověku lidé používali pigmenty, které získávali z různých materiálů a hornin. Například modrou barvu poskytoval  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$  a hornina lapis lazuli. Poptávka po nich byla tak vysoká, že už ji přírodní zdroje nestačily pokrýt. Proto se od dob Egypta začaly vyrábět pigmenty umělé.

Pigmenty vyráběné uměle jsou více stálé než pigmenty přírodní. Mezi první vyráběné pigmenty patří olovnatá běloba  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , suřík  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , neapolská žluť  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  a egyptská modř  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{12}$  [6]. Během 18. století došlo k velkému rozvoji výroby umělých pigmentů a k nárůstu jejich produkce [3,40].



Obrázek 21: Malba v jeskyni Altamira [44]

## 1.2.2. Vybraní zástupci anorganických pigmentů

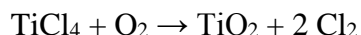
Anorganické pigmenty zahrnují širokou škálu sloučenin. Pro tuto práci byly vybrány pouze některé z nich, převážně ty, které se vztahují k experimentální části. Patří sem titanová běloba, zinková běloba, olovnatá běloba, barevné železité pigmenty, saze, grafit, suřík, chromoxidová zeleň a spinelové pigmenty.

### 1.2.2.1. Titanová běloba $\text{TiO}_2$

#### Výroba

Synteticky lze vyrobit titanovou bělobu chloridovou nebo síranovou metodou [40]. Síranová metoda je vhodná pro rudy s nižším obsahem titanu. Nejvyužívanějším zdrojem pro výrobu titanu je Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ). Zjednodušený zápis výroby vystihuje schéma 1.

## 1) Chloridový způsob výroby



## 2) Síranová způsob výroby

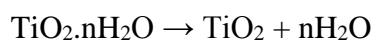


Schéma 1: Výroba titanové běloby

**Použití**

Titanová běloba pohlcuje UV záření a poskytuje vysokou barevnou stálost. Nejdůležitější naleziště se nachází v USA (ilmenitová), Kanadě (ilmenitová, rutilová), Austrálii (rutilová) a Brazílii (anatasová) [40,45]. Titanová běloba byla poprvé synteticky vyrobena roku 1916. Své místo našla v nátěrových hmotách, papírenství (papír, propisovací tužky), gumárenském, kosmickém a textilním průmyslu. Užívá se jako plnivo podlahových krytin, do smaltů, do laků na automobily a lodě. Přidává se do zubních past, kde jsou využity její bělicí schopnosti a schopnost „opravit“ povrch poškozené zubní skloviny. Je součástí slunečních brýlí a automobilových skel. Spolu s oxidem zinečnatým odráží UV záření a jsou součástí krémů na opalování [2]. Jako emulgátor E 171 ji můžeme objevit jako přísadu v cukrovinkách a žvýkačkách [40,45-47].

Lidské tělo ji nevstřebává, tudíž prochází trávicím traktem beze změny. Toho se využívá při bělení mléka. Vysušujících účinků je využíváno např. při léčbě hemeroidů. Je biokompatibilní, lidské tělo ji velmi dobře snáší, a proto se vrství na titanové kloubní preparáty a zubní náhrady. Nevýhodou titanových implantátů je však změna barvy v průběhu času, která znamená pouze estetické problémy, jenž nemají vliv na mechanické vlastnosti náhrad/implantátů. V dnešní době se jako alternativní materiál pro výrobu dentálních implantátů používá k titanu oxid zirkoničitý s cílem zlepšit estetický efekt [2,48].

Používá se při výrobě svařovacích elektrod. Iluka ji v roce 2008 použila jako přísadu do kosmetiky [49]. Svými vlastnostmi doposud nenahraditelná. Je to jediná netoxická běloba, ostatní náhražky za ní mají nežádoucí dopad na lidské zdraví. Podle některých vědců se může titanová běloba ukládat v plicích a způsobovat tak chronický zánět. To ovšem zatím nebylo vědecky zcela prokázáno [40,45,47-49]. V dnešní době je snaha nahradit titanovou bělobu jiným, levnějším pigmentem [50].

### 1.2.2.2. Zinková běloba ZnO

#### Výroba

Zinková běloba je vyráběna buď suchou, nebo mokrou cestou. Suchá se skládá z přímého a nepřímého způsobu. Přímý způsob probíhá za vysoké teploty v redukčním prostředí. Dochází ke kalcinaci zinečnatých rud a páry, do kterých zinek vstupuje, se spalují na oxid zinečnatý.

U nepřímého způsobu je výchozí surovinou kovový zinek. Ten je převeden na páru, která je následně oxidována. Během mokré cesty dochází ke srážení roztoků zinečnatých solí hydroxidem. Oxid zinečnatý vzniká následnou kalcinací [40].

#### Použití

Zinková běloba má zásaditý charakter a reaguje snadno s látkami kyselé povahy. Tato vlastnost způsobuje „houstnutí“ nátěrových hmot. Používá se do tiskových barev, ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Odráží sluneční záření a přidává se do opalovacích krémů [40,45]. Jeho krycí schopnosti a přilnavosti se využívá při výrobě pudrů a krémů [2]. Zhang a kol. popsali novou strategii použití ZnO částic na potažení bambusových tkanin. Látka získá antibakteriální vlastnosti a ochranné vlastnosti proti UV záření [51]. Hlavní výhodou ZnO ve srovnání s TiO<sub>2</sub> je, že se absorbuje na větší oblasti UV spektra [52].

Behnajady a kol. v roce 2006 popsali výborné optické a elektrické vlastnosti nanočástic oxidu zinečnatého, kterých je využito na povlaky pro odstraňování toxických chemických a biologických látek, zejména těžkých kovů z odpadních vod [53]. Avšak použití ZnO vyžaduje nákladné UV lampy, na rozdíl od titanové běloby, která je také využívána k odstraňování nebezpečných látek [52]. ZnO nanočástice jsou považovány za látky s protinádorovým potenciálem (Rasmussen, Martinez, Iouka, a Wingett, 2010). Nicméně v těle vykazují akutní toxicitu. Je velká snaha začlenit výhody ZnO do polymerních materiálů, a tím snížit jeho toxicitu [54].

### 1.2.2.3. Olovnatá běloba 2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>

#### Použití

Olovnatá běloba byla vyráběna už ve starém Egyptě a patří mezi nejstarší uměle vyráběné pigmenty. Olovnatá běloba se hojně využívala v malířství. Velmi dobře se zachovala na obrazech ze 14. a 15. století. Pokud byl obraz delší dobu ve tmě, došlo k zežloutnutí oleje. Avšak pokud byl opět vystaven slunečnímu záření, barvy se vrátily do původní podoby. Na olejomalbách a silně pojených temperách není znatelná žádná změna zbarvení. Použitím olovnaté běloby nedochází k popraskání vrstev. Používá se do olejových nátěrových hmot.

Ochotně reaguje s olejem, který na vzduchu následně tuhne. Při schnutí dochází ke vzniku olovnatého mýdla, což schnutí vrstvy ještě více urychlí. Olejová olovnatá běloba odolává povětrnostním vlivům a vrstvy mají dobrou přilnavost k povrchu. Je však velmi toxická, a tak se její využití omezilo [40,45]. V současné době je používána k restaurování a často je nahrazována titanovou bělobou. To však není dokonalá náhražka, neboť déle schne a po čase mění barvu [55].

Olovnatá běloba je jedovatá a v dnešní době je Evropskou Unií zakázán prodej už namíchaných olejových barev olovnaté běloby v tubách [56]. Je povolena Ministerstvem životního prostředí jako restaurátorský přípravek [40,45].

#### 1.2.2.4. Barevné železité pigmenty

Jako pigmenty se používají následující hydroxid – oxidy (tabulka 4). Mezi největší naleziště těchto pigmentů patří Španělsko, Itálie, Francie. Na trhu jsou dostupné pod názvem přírodní okry, červeně, umbry a sieny. Jejich velkou předností je nízká cena oproti pigmentům umělým. Avšak nedosahují takové kvality jako synteticky vyrobené pigmenty [40].

Využívá se jejich antibakteriálních a protiplísňových vlastností. Uplatňují se při dezinfekci vody a při snižování problémů se znečištěním životního prostředí [57]. V živých organismech jsou oxidy železa zodpovědné za činnost mnoha enzymů a využívají se v biomedicině. Syntetické oxidy železa se používají jako katalyzátory. Jsou používány k barvení papíru, gumy, plastů, cementů, cihel a laků [58].

Tato práce se zaměřuje na železitou žlut', červeně a čern', které jsou použity v experimentální části [40].

Tabulka 4: Přehled barevných železitých pigmentů [40]

Přehled barevných železitých pigmentů			Procentové zastoupení Fe <sup>3+</sup> sloučenin v pigmentech	
$\alpha$ - FeO(OH)	goethit	žlutá barva	přírodní červeně	až 90% hematitu
$\gamma$ - FeO(OH)	lepidokrolit	oranžová barva	žluté okry	20-55% goethitu
$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematit	červená barva	žlutohnědé sieny	50% oxidu železitého
$\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	maghemit	hnědá barva	červenohnědé sieny	50% oxidu železitého
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetit	černá barva	hnědé umbry	40-70% oxidu železitého

### *Železité červeně*

#### **Použití**

Oxid železitý odolává vystavení ve vodném nebo vlhkém prostředí, povětrnostním vlivům a látkám alkalického charakteru. Na spotřebu oleje při jejich aplikaci do nátěrů má vliv měrný povrch pigmentu [40]. Metakaolinit – hematit je používán pro barvení betonu a nabízí využití velkých objemů kalu oxidu železa, neboť je z toho vyráběn. Pigment by mohl snížit objem kalu oxidu železa z důlních odpadních vod, které jsou posílány na skládky, a tím zároveň prospět životnímu prostředí [57]. Nanočástice oxidu železa jsou uplatňovány v medicíně. Mají velký měrný povrch a jsou schopny na sebe vázat velké množství léčivého přípravku, které se následně uvolňují v cílové oblasti [54].

### *Železité žlutě*

#### **Použití**

Železité žlutě našly své uplatnění především ve stavebnictví. Jejich odstín se pohybuje od citronově žluté až po tmavě okrovou. Mezi tyto pigmenty patří goethit. Nachází se v důlní vodě opuštěných uhelných dolů [57]. Využívají se na barvení betonu, střešních tašek, dlaždic, tmelů, tiskařských barev a potahování plachet rybářských člunů. Používají se také jako přísady do potravin [59].

### *Železité černě*

#### **Použití**

Železité černě mají vysokou barvivost, jsou netoxické a mají vysokou životnost [60]. Patří sem magnetit. Používá se jako barvivo do potravin, kosmetických přípravků, tiskařských barev, magnetických inkoustů [59].

#### 1.2.2.5. Suřík (minium) $Pb_3O_4$

#### **Použití**

Suřík (minium) je silné oxidační činidlo, proto se používá jako ochrana proti korozi [61]. Dále je využíván jako glazura na kameniny, ochranný nátěr pro železo a ocel, tužky na psaní na sklo. Je aplikován do desek v akumulátorových bateriích a do zápalek [62]. Je jedovatý pro člověka a způsobuje ekologickou zátěž pro životní prostředí. Proto se jeho užití v dnešní době velmi omezuje i zakazuje. Při požití dochází k otravám díky rozpustnosti v kyselině solné, která je obsažena v žaludečních šťávách [63].

V minulém století byla olovnatá běloba, antikorozi pigmenty obsahující olovo a antikorozi pigmenty obsahující chrom zakázány. Po odstranění olovnatých a chromanových sloučenin ze základních nátěrů pro jejich toxicitu, byly navrženy

a používány různé pigmenty. Základní nátěry často obsahovaly netoxické, ale méně účinné antikorozi pigmenty než klasické olovnaté a chromanové sloučeniny. Látky, které jsou nebezpečné pro životní prostředí, jsou dány dle směrnice komise EU 2004/73/EC [64].

#### 1.2.2.6. Chromoxidová zeleň $\text{Cr}_2\text{O}_3$

##### **Použití**

Je používána do smaltů a k barvení dlaždic, cementu a barevných cihel [65]. Našla uplatnění v keramickém průmyslu a maskovacích nátěrech, kdy velmi dobře odráží infračervené světlo [66]. Má vysokou tepelnou stabilitu a světlostálost, proto je přidávána do nátěrových hmot a skel [65]. Hydratovaná forma se využívá v toaletních potřebách, kosmetice, mýdlech a očních stínech [67]. Chromoxidová zeleň je toxická a byla studována jako karcinom plicních buněk [68].

#### 1.2.2.7. Grafit (tuha)

##### **Použití**

Grafit je měkký pigment, který je tvořen z inertních deskových částic. Má šesterečnou krystalickou mřížku. Zabraňuje pronikání vody, a tak je používán v nátěrovém filmu a jako antikorozi povlak na jiné pigmenty. Je vyráběn ohřevem antracitu v elektrických pecích při vysokých teplotách [50].

Grafitová vrstva našla uplatnění v oblasti anodových materiálů pro lithium – iontové baterie. Z grafitu se vyrábí elektrody pro elektrolytickou výrobu křemíku a hliníku. Je součástí elektromotorů domácích spotřebičů [69]. V České republice se nachází grafitová ložiska ve městech: Český Krumlov, Bližná, Černá v Pošumaví, Staré Město pod Sněžníkem, Velké Tresné a Koloděje nad Lužnicí [70].

#### 1.2.2.8. Černé saze

##### **Použití**

Saze jsou čistý amorfni uhlík, vznikají nedokonalým spalováním uhlíkatých látek (minerálních olejů, vosků, asfaltu, uhlí). Používají se v gumárenství a pro barvení plastů. Vyrábí se z nich tiskařské inkousty. Mají negativní vliv na životní prostředí a lidské zdraví [71]. Částice sazí pronikají hluboko do dýchacích cest. Novější aplikace zahrnují použití sazí nebo uhlíkových nanočástic jako katody v solárních a palivových článcích [72].

#### 1.2.2.9. Spinelové pigmenty

Spinely tvoří velkou třídu anorganických sloučenin, z nichž některé z nich jsou oceňovány jako drahokamy. Jejich obecný vzorec je  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , kde A a B jdou bivalentní a trojmocné kationty. Kationtem může být  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Pokud jsou

spinely připravovány uměle, jejich struktura je závislá na postupu syntézy a na reakčních teplotách.

### **Použití**

Syntetické spinely se používají jako katalyzátory, polovodiče a magnetické materiály. Prvním syntetickým spinelem je kobaltová modř ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) neboli Thénard Blue. Je pojmenován po francouzském chemikovi, který kobaltovou modř jako první vyrobil v 19. století. Spinely mají vynikající optické vlastnosti a používají se k barvení keramiky, pro nátěrové hmoty a jako přísada do alkydových a akrylových pryskyřic.

Dalším zástupcem spinelových pigment je kobalt chromit  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , který má zelený vojenský odstín [73]. Je používán jako senzor plynů solárních absorbérů, elektrody palivových článků. Chen a kol. popsali spalování methanu přes katalyzátor typu  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  [74].

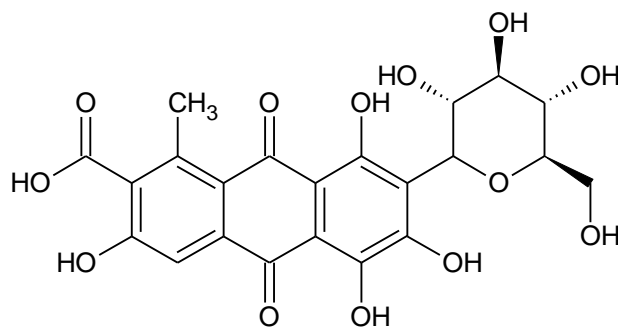
## **1.3. Organické pigmenty**

Organické pigmenty vznikají přeměnou rostlinných nebo živočišných látek nebo jsou vyráběny uměle. Mají vyšší intenzitu a jas barvy než anorganické pigmenty. Toho se využívá při výrobě tiskařských inkoustů. Amidové skupiny  $-\text{NCO}-$  zlepšují stálost organických pigmentů. Začlenění halogenových substituentů a kovových iontů má také příznivý efekt na zlepšení vlastností, například stálosti [75]. Na rozdíl od vlastních barviv jsou nerozpustné ve vodě i v organickém prostředí. Jsou velmi stálé a umožňují barvení plastů v tavenině.

Významným faktorem, který ovlivnil výrobu organických pigmentů, bylo environmentální znepokojení nad používáním těžkých kovů, které obsahují pigmenty. To bylo například olovo, chromové sloučeniny, sulfid kademnatý. Byla velká snaha vytvořit jiné alternativy, šetrné k životnímu prostředí [76]. Mezi organické pigmenty se řadí karmín, gumiguta, bistr, Versalová barviva sépie a indigo. Indigo a sépie již byly popsány v kapitole 1.1.2.6. a 1.1.3.

### **1.3.1. Karmín (Košenila)**

Karmín je vyráběn z hlinité soli kyseliny karmínové (Obr. 22). Je používán jako potravinářské barvivo do šťáv, zmrzlin, jogurtů. Je přidáván do lékových forem a do kosmetických přípravků, jako jsou rtěnky a oční stíny. Antivirové a protinádorové účinky zajišťují využití v medicíně [77].



Obrázek 22: Struktura kyseliny karminové

### 1.3.2. Gumiguta

Gumiguta je vyráběna ze zaschlé šťávy stromu „Garcinia morella“ a má žluté zbarvení. Vykazuje protizánětlivé, analgetické a antipyretické účinky. Inhibuje biosyntézu prostaglandinů, které způsobují zánět. V Nigérii je používána pro léčbu artritidy a zánětu dýchacích cest. Duke v roce 1985 použil gumigutu v kombinaci s aloe nebo kalomelem jako silné projímadlo [78].

### 1.3.3. Bistr

Bistr, neboli manganová hněď, se připravuje ze sazí, které vznikají spalováním bukového dřeva. Je propírán horkou vodou, mísí se s arabskou gumou a používá se jako hnědé lazurující akvarelové barvy. Na světle mění odstín a není příliš odolný povětrnostním vlivům. Je znám od 14. století. V Itálii byl od 15. století používán k barvení dřevořezeb. Byl používán malíři jako je Rembrandt, Lorrain, Cozens a Gainsborough. Od 19. století se využíval k malbě miniatur, pro vystižení barvy pleti u mužů a starých lidí. Dále sloužil k výrobě hnědých kříd a inkoustu, který vznikl povařením a vylouhováním sazí. Bistr už v dnešní době není příliš používán [79].

### 1.3.4. Versalová barviva

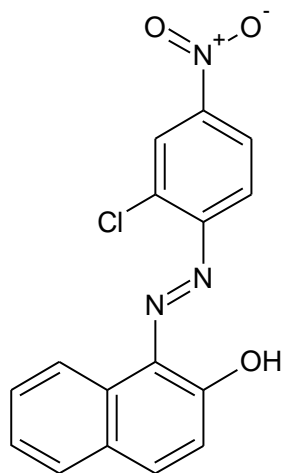
Mezi Versalová barviva se řadí Versalová žluť, modř, červeň a zeleň. Versalová červeň (Obr. 23) se přidává do tiskařských barev, kosmetických výrobků na rty, podlahových leštidel, pastelek a léčiv. V potravinách je zakázána institucí Food and Drug Administration.

Versalová zeleň (Obr. 24) se používá v gumárenském průmyslu, papírenství, na výrobu mýdel, nátěrových hmot, tapet a kříd. Barví se jím textilní vlákna jako je vlna a hedvábí.

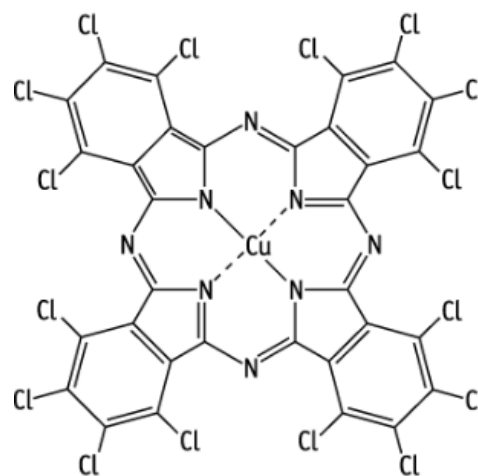
Versalová modř (Obr. 25) má vysokou tepelnou a chemickou stabilitu. Je to levný, komerčně dostupný pigment, který se využívá jako polovodičový materiál [80]. Účinně působí jako malá alternativní díra v molekule během dopravy materiálu v perovskitových solárních článcích. V gumě zvyšuje stálost vůči vulkanizaci a stárnutí. Je přidávána do



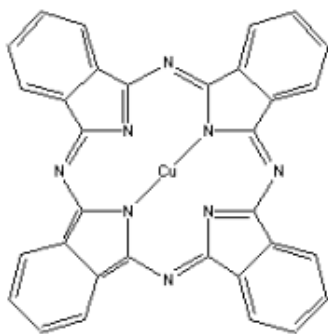
nátěrových hmot, polypropylenových stehů, laků, barevných kříd, materiálů pro umělce a tmelů. Jako nerozpustný chelát se absorbuje na minerální povrchy, jako je například goethit [81]. Chemická struktura Versalové žluti je na obrázku 26.



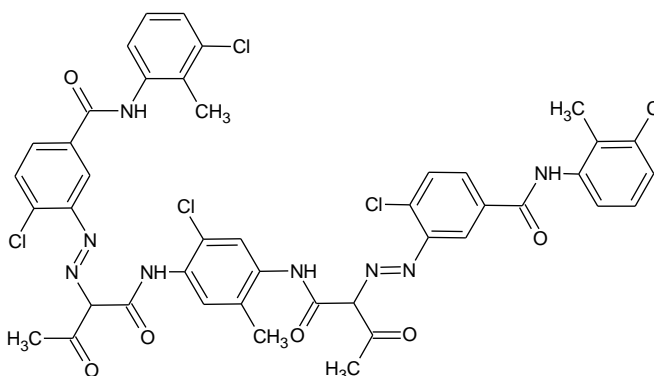
Obrázek 23: Chemická struktura  
Versalové červeně



Obrázek 24: Chemická struktura  
Versalové zeleně



Obrázek 25: Chemická struktura  
Versalové modří



Obrázek 26: Chemická struktura  
Versalové žluti

#### 1.4. Souhrn barviv a pigmentů ve farmaceutickém průmyslu

Barviva a pigmenty jako pomocné látky ve farmaceutickém průmyslu jsou důležitým prostředkem pro vylepšení vzhledu léčivých přípravků a umocnění jejich psychologického účinku. Barva léčiv je důležitá pro snadnější zapamatování a podporu dodržování správného dávkování. Použitá barviva je ze zákona nutné uvést do souhrnu údajů o přípravku a do příbalového letáku [2].

Košenílu obsahují dětské lactobacily ProbioMaxík, vitamíny Mart'anci a Q Max active. Na obnovu poškozených tkání a hojení ran je užíván přípravek Dermochlorofyl gel s chlorofylem

[16]. Kurkumin v Paralenu® hot drink napomáhá zmírnit příznaky chřipky a nachlazení [22]. Na regeneraci oční sítnice jsou pacientům předepisovány Ostrovidky s anthokyany. Betakaroten v tabletách udržuje normální stav pokožky a pečuje o ni [2]. Do očních kapek Occutein forte je přidáván lutein a zeaxantin, které chrání oční sítnici [24]. Titanová běloba se nachází v Brufenu, který má antipyretické, analgetické a protizánětlivé účinky [2]. Schopnosti erytrosinu působit antibakteriálně je využito v přípravcích Ibalgin, Lexaurin a Herpesin [31]. Pro své modré zbarvení je indigotin přidáván do Viagry. Fromilid uno s obsahem chinolinové žluti slouží k zastavení růstu bakterií, které způsobují infekci v lidském těle [2].

## 2. Experimentální část

### 2.1. Použité chemikálie

#### 2.1.1. Pigmenty

##### Červená košenila

**Barva:** sytě červená

**Hustota:** 1,643 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 54,5 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 50 %

##### Modrý spinel Co – Al – Cr

**Barva:** modrá

**Hustota:** 4,412 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 24,74 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 46 %

##### Černé saze Baytubes 150

**Barva:** černá

**Hustota:** 2,038 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 564,1 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 7 %

##### Fosforečnan zinečnatý ortho – hydrát Habich GmbH Habicor

**Barva:** mentolově zelená

**Hustota:** 2,581 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 30,33 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 54 %

**Funkce:** antikorozi pigment

##### Zelený oxid chromitý (fepren)

**Barva:** zelená

**Hustota:** 4,864 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 16,57 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 54 %

##### Oxid železitý – černý

**Barva:** černá

**Hustota:** 4,704 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 16,74 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 54 %

**Složení:** magnetit

### **Oxid titaničitý anatas**

**Barva:** bílá

**Hustota:** 3,898 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 27,25 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 47 %

### **Oxid železitý – žlutý**

**Barva:** žlutá

**Hustota:** 4,365 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 44,09 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 98 %

**Složení:** goetit

### **Oxid železitý – červený**

**Barva:** červená

**Hustota:** 5,095 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 21,48 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 46 %

**Složení:** hematit

### **Suřík (minium)**

**Barva:** oranžová

**Hustota:** 8,477 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 4,98 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 69 %

### **Versalová zeleň**

**Barva:** tmavě zelená

**Hustota:** 2,006 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 33,17 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 58 %

### **Versalová modř**

**Barva:** tmavě modrá

**Hustota:** 1,581 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 35,89 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 62 %

### Versalová žlut'

**Barva:** žlutá

**Hustota:** 1,405 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 41,04 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 62 %

### Versalová červen'

**Barva:** sytě červená

**Hustota:** 1,448 g/cm<sup>3</sup>

**Olejové číslo:** 49,29 g/100 g pigmentu

**KOKP:** 57 %

## 2.1.2. Pojiva

### Prskyřice ChS – Epoxy 222 IX 60

**Výrobce:** Spolek pro chemickou a hutní výrobu, ČR

**Složení:** Epoxidová prskyřice z bisfenolu A a epichlorhydrinu, 2 – methylpropan – 1 – ol (isobutyalkohol), xylen, ethylbenzen

**Hustota:** 1,03 – 1,05 g/cm<sup>3</sup>

**Epoxidový index:** 1,8 – 2,3 mol/kg

**Viskozita:** 0,2 – 0,4 Pa.s při 25 °C

**Obsah sušiny:** 60 %

### Telalit 180

**Výrobce:** Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., ČR

**Složení:** Modifikovaný vodný epoxidový roztok se směsí aminu se střední viskozitou

**Viskozita:** 750 – 1100 Pa.s při 25 °C

**Aminové číslo:** 130 – 150

**Rozpouštědlo:** xylen

**Funkce:** Tvrdidlo pro dvousložkové epoxidové nátěrové hmoty

## 2.1.3. Ostatní pomocné látky

### Chloroform

**Výrobce:** Penta s.r.o., ČR

**Složení:** trichlormethan CHCl<sub>3</sub>

**Hustota:** 1,474 – 1,480 g/cm<sup>3</sup>

**Xylen: isobutanol**

**Složení:** xylen: isobutanol (4:1)

**Hustota:** 0,91 g/cm<sup>3</sup>

**Xylen**

**Výrobce:** Lach – Ner, s.r.o., Neratovice ČR

**Složení:** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, směs izomerů o-, p-, m-xylen

**Hustota:** 0,87 g/cm<sup>3</sup>

## 2.2. Definice připravených pigmentů na základě fyzikálně chemických veličin

### 2.2.1. Stanovení hustoty pigmentů

**Přístroj a zařízení:** Micromeritics Autopycnometer 1320, Švýcarsko; analytické váhy Explorer Pro, firma OHAUS

Hustota (měrná hmotnost) pigmentu je podstatným indikátorem použitelnosti pigmentu. Stabilita suspenze pigmentu v pojivu závisí na rozdílu mezi jejich hustotami. Hustota je také významný ukazatel pro posouzení druhu a čistoty pigmentu.

Ke stanovení bylo použito autopyknometru Micromeritics 1320. Plynový pyknometr měří objem vzorku na základě měření objemu plynu (helium) vytěsněného měřeným vzorkem. Na základě tohoto měření autopyknometr vypočte měrnou hmotnost vzorku (tab. 12) za pomoci zadané navážené hmotnosti materiálu na analytických vahách.

### 2.2.2. Stanovení spotřeby oleje

**Zařízení:** Analytické váhy Explorer Pro, firma OHAUS; byreta; třecí miska; tlouček

Pro použití pigmentů a plniv při výrobě nátěrových hmot je důležitým kritériem nejmenší množství oleje, které je potřebné pro jejich svázání tak, aby se vytvořila soudržná pasta. Stanovení spotřeby oleje (Obr. 27) vyjadřuje množství lněného oleje v gramech, které ze 100 g pigmentu utvoří pastu požadovaných vlastností. Stanovení spotřeby oleje bylo provedeno metodou miska – tlouček podle ČSN 67 0531, kdy se do třecí misky naváží 0,5 – 1,0 g příslušného pigmentu. Poté se k pigmentu přikapává z byrety lněný olej a zároveň se pigment lehce tře tloučkem.

Závěr stanovení je charakterizován tím, že se veškerý pigment zachytí na tloučku a třecí miska zůstane čistá. Následně se z byrety odečte hodnota spotřebovaného oleje. Měření se

provádí 3x u každého pigmentu. Olejová čísla byla vypočítána podle vzorce 1 a jsou uvedena v tabulce 12.

Vzorec 1

$$o. \check{c}. = \frac{\rho_1 \cdot V \cdot 100}{b}$$

Kde: V – objem spotřebovaného oleje [ml]

b – hmotnost navážky pigmentu [g]

$\rho_1$  – hustota lněného oleje [0,93 g/cm<sup>3</sup>]



Obrázek 27: Stanovení spotřeby lněného oleje

### 2.2.3. Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu

Kritická objemová koncentrace připravených a testovaných pigmentů byla vypočtena z hustoty stanovené v autopyknometru a ze spotřeby lněného oleje (vzorec 2). S rostoucí objemovou koncentrací pigmentu roste kryvost, pak nabývá maxima a následně klesá. V případě že objemová koncentrace pigmentu vzroste nad kritickou objemovou koncentrací pigmentu (KOKP), pak se výrazně mění většina vlastností nátěru.

Při hodnotě kritické objemové koncentrace pigmentů jsou prostory mezi částicemi pigmentu a plniv právě vyplněny pojivem. Nad hodnotu KOKP nelze zvyšovat pigmentaci. Hodnoty vypočtených kritických objemových koncentrací pigmentů jsou uvedeny v tabulce 12.

Vzorec 2

$$KOKP = \frac{10000}{\rho \left( \frac{100}{\rho} + \frac{o. \check{c}.}{0,93} \right)}$$

**Kde:** KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

o.č. – olejové číslo pigmentu (g/100 g pigmentu)

0,93 – hustota lněného oleje (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho$  – hustota pigmentu (g/cm<sup>3</sup>)

## 2.3. Příprava modelových nátěrových hmot

### 2.3.1. Formulace nátěrových hmot

Nátěrové hmoty byly formulovány pomocí počítačového programu Formul PC. Jako pojivo byla zvolena epoxidová pryskyřice ChS 222 IX 60. Jako rozpouštědlo byl použit butanol: xylen v poměru 1:4 a o hustotě 0,91 g/cm<sup>3</sup>. Potřebné zkoumané nátěry byly vytvořeny kombinací zvolených pigmentů při OKP (objemová koncentrace pigmentu) testovaného pigmentu = 20 %.

Programem byly vypočítány potřebné navážky pigmentu a pryskyřice pro vytvoření nátěru na 100 g celku a pro laboratorní účely bylo dostačující množství 40 g celku nátěrové hmoty (tab. 5).

Tabulka 5: Formulace nátěrových hmot

Pigment	Hmotnost pryskyřice (g)	Hmotnost pigmentu (g)
Titanová běloba	25,51	14,49
Oxid železitý žlutý	24,44	15,56
Oxid železitý červený	22,95	17,05
Košenila	32,29	7,71
Spinel Co-Al-Cr	24,36	15,64
Černé saze	30,84	9,16
Habich GmbH Habicor	29,07	10,93
Fepren	23,42	16,58
Oxid železitý černý	23,74	16,26
Suřík	17,9	22,1
Versalová zeleň	30,94	9,06
Versalová modř	32,52	7,48
Versalová žlut'	33,18	6,82
Versalová červen'	33,02	6,98

### 2.3.2. Dispergace pigmentů

**Zařízení:** Disolver Dispermat CV – země původu Německo (Doventa AG); kádinka; kapátko; diskový kotouč; Petriho miska na chlazení; analytické váhy

Disolver je rychloběžná míchačka, která slouží k přípravě homogenní pasty. Míchadlo má tvar plochého disku, který má po obvodu zuby různého tvaru, sklonu a velikosti.



Dispergace pigmentů byla provedena míchadlem typu Disolver Dispermat. Do kádinky bylo naváženo příslušné množství pojiva a otáčky byly nastaveny na 600 ot./min. Pigment byl navážen a následně byl postupně přidáván tak, aby byl plynule odebírán proudem. Po přidání veškerého množství pigmentu byly otáčky zvýšeny na 1800 ot./min. a míchání probíhalo po dobu 30 minut. Podle potřeby byla v průběhu dispergace upravována viskozita přidáváním rozpouštědla xylen: isobutanol (4:1).

## 2.4. Zhotovení nátěrových filmů na skleněných panelech, ocelových panelech a foliích

**Zařízení:** Štěrbinové krabicové pravítko; 4 korozní Q – panely z nízko uhlíkové oceli o rozměrech 100x150 mm (Q – LAB Corporation, Velká Británie); 15 QUV plechů; 15 folií; 15 skel; plastové kelímky; špachtle; analytické váhy

### 2.4.1. Nátěry na ocelové panely

Nejprve byly panely před vlastním nátěrem upraveny, jelikož úprava povrchu kovu pod nátěr ovlivňuje ve velké míře jeho ochrannou účinnost. Mastnota a prach, které by mohly zapříčinit zpomalování zasychání, byly těsně před nanášením nátěrové hmoty odstraněny pomocí buničiny smočené v chloroformu.

Na analytických vahách naváženo 15 g připravené nátěrové hmoty. Byl přidán Telalit 180 v poměru 100 g nátěrové hmoty a 44 g tvrdidla tak, aby vzniklý nátěrový film byl vytvrzen nejen chemicky, ale i fyzikálně.

Takto připravené nátěrové hmoty byly na panely aplikovány pomocí krabicového nanášecího pravítka. Na panely o rozměrech 100x150 mm bylo použito pravítko se štěrbinou o velikosti 150  $\mu\text{m}$  a na QUV panely velikosti 75x150 mm bylo zvoleno pravítko se štěrbinou 250  $\mu\text{m}$ . Na panely o rozměrech 100x150 mm byla po týdnu aplikována další vrstva nátěrové hmoty.

### 2.4.2. Nátěry na folii

Nátěrové filmy byly zhotoveny rozetřením připravené nátěrové hmoty na polyethylenovou folii o rozměru 210x300 mm. Po zaschnutí byl nátěrový film z folie sejmут a nastříhán na kousky o rozměrech 5x5 mm. Tento postup slouží k získání volných nátěrových filmů.

### 2.4.3. Nátěry na skleněné panely

Zkušební nátěry pro mechanickou zkoušku tvrdosti byly zhotoveny na skleněných panelech o rozměrech 100x150 mm. Skleněné podložky byly před zhotovením vlastního

nátěru důkladně očištěny saponátem, omyty teplou jarovou vodou, destilovanou vodou, a poté osušeny. Mastnota byla odstraněna buničinou napuštěnou chloroformem.

Na analytických vahách bylo naváženo 15 g dispergovaného pigmentu. Byl přidán Telalit 180 v poměru 100 g nátěrové hmoty a 50 g tvrdidla tak, aby vzniklý nátěrový film byl vytvrzen nejen chemicky, ale i fyzikálně. Takto připravené nátěrové hmoty byly nanášeny krabicovým pravítkem se štěrbinou 250 µm.

## 2.5. Stanovení relativní povrchové tvrdosti na skleněných panelech podle normy ČSN 67 3076

**Zařízení:** Kyvadlo Elcometer – Persoz NF T 30 – 016, Braive Instruments, Belgie, Latimex, s.r.o.

Tvrdot nátěru je obrazem podmínek zasychání, dodržení pracovních podmínek a směrnic pro nátěrový systém. Je důležitou vlastností nátěrových filmů a souvisí s ní pevnost a mechanická odolnost proti ohybu nátěrového filmu. Na výsledek měření tvrdosti má vliv teplota, relativní vlhkost, tloušťka a stáří nátěru [82].

Měrnou jednotkou jsou % vztažená ke tvrdosti skleněného standardu, který má tvrdost 100 %. Podstatou zkoušky je měření doby útlumu kyvadla, které sestává ze dvou ocelových kuliček spočívajících při kmitání kyvadla na povrchu nátěrového filmu.

Podstatou zkoušky je stanovení doby útlumu kyvadla. Nejprve byla zjištěna doba útlumu kývání skleněného standardu z amplitudy 12 na amplitudu 4. Stejným způsobem byl změřen i zkoušený vzorek. Vzorky byly proměřovány v průběhu času a hodnoty tvrdosti jsou zapsány v tabulce 13. Tvrdot byla vypočtena podle vzorce 3.

Vzorec 3

$$T = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 \quad [\%]$$

Kde: T – tvrdost nátěrového filmu (rel. %)

$t_1$  – počet kyvů kyvadla na nátěrovém filmu

$t_2$  – počet kyvů kyvadla na standardu

## 2.6. Stanovení lesku nátěrů podle normy ČSN 67 3063

**Zařízení:** Leskoměr BYK, Micro – TRI – gloss, Německo

Lesk je optická vlastnost povrchu materiálu, která se projevuje pravidelným odrazem světelných paprsků. Změna lesku indikuje destruktivní pochody v nátěru. Lesk byl stanovován leskoměrem. Metoda stanovuje množství světla odraženého od nátěru. Lesk

nátěru je udáván veličinou číslem lesku. Hodnoty lesku pro nátěry na skleněných panelech jsou uvedeny v tabulce 14. Hodnoty lesku pro nátěry na ocelových QUV panelech jsou uvedeny v tabulce 15.

## 2.7. Stanovení hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti

**Zařízení:** pH metr 320, WTW, s.r.o., Praha; kapesní konduktometr Handylab LF1, standardní vodivostní cela TetraCon 325, WTW, s.r.o., Praha

Výluhy byly zhotoveny z nátěrů na foliích a ze samotných pigmentů. Folie byly nastříhány na čtverečky o rozměrech 5x5 mm. Byla vytvořena suspenze o 10 hm% přidáním redestilované vody.

Bylo naváženo 5 g pigmentu a přidána redestilovaná voda, aby byla vytvořena 10 % suspenze. Jako slepý pokus sloužily vzorky redestilované vody a destilované vody.

Stanovení pH vodní suspenze je jedním z kvalitativních ukazatelů pigmentů, kterým je charakterizována zásaditá či kyselá povaha vodní suspenze daného pigmentu [82].

Hodnota pH vodného výluhu byla stanovena podle ČSN EN ISO 789 – 9. Přístroj byl před vlastním měřením okalibrován pufrem. První hodnoty byly změřeny v den namíchání roztoků. Další hodnoty pH byly měřeny v týdenních intervalech po dobu 35 dnů.

Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů je analogií metody stanovení vodorozpustných látek. Stanovená měrná elektrická vodivost udává obsah iontů v daném roztoku čili koncentraci rozpuštěných disociovaných látek. Měrná elektrická vodivost nezávisí pouze na koncentraci elektrolytů, ale také na náboji vznikajících iontů, jejich pohyblivosti a na hodnotě pH. Hodnota pH může výrazně ovlivnit vodivost, neboť ionty  $H^+$  a  $OH^-$  se vyznačují značně vyšší pohyblivostí než ionty ostatní [82].

Stanovení měrné elektrické vodivosti bylo měřeno konduktometricky. Měrná elektrická vodivost je udávána v jednotkách  $\mu S \cdot cm^{-1}$ . První hodnoty byly naměřeny v den namíchání roztoků. Další hodnoty měrné elektrické vodivosti byly měřeny v týdenních intervalech po dobu 35 dnů.

Roztoky byly proměřovány za teploty 20,6 – 22 °C. Hodnoty pH vodných výluhů z nátěrů na folii a vodných výluhů pigmentů jsou uvedeny v tabulce 16 a 17. Hodnoty měrných elektrických vodivostí vodných výluhů nátěrů na folii a výluhů z pigmentů jsou uvedeny v tabulce 18 a 19.

## 2.8. Mřížková zkouška

**Zařízení:** Tloušťkoměr; řezný nástroj Elcometer SPRL Cross hatch tester – čepel má 6 ostří vzdálených od sebe 2 mm.

Přilnavost nátěrů je souhrnem sil, kterými je nátěr zakotvený k povrchu natřeného podkladu. Je velice těžké stanovit absolutní přilnavost, a proto se přilnavost nátěrů hodnotí relativně, např. pomocí stupňů přilnavosti.

Při těchto zkouškách se zjišťuje přilnavost podle odporu, který klade nátěr, například při odstraňování z podkladu. Přilnavost je závislá na druhu a kvalitě nátěrových hmot a na podkladu [82].

Volba rozestupu mezi jednotlivými čepeli řezacího nože závisí na suché tloušťce nátěrového filmu dle tabulky 6. Podstatou metody je zhotovení řezu speciálním řezacím nožem ve tvaru mřížky do nátěru a vizuální hodnocení stavu nátěru podle stupnice. Počet řezů v každém směru je 6. Zkušební metoda tak určuje odolnost nátěru vůči oddělení od podkladu pomocí šestistupňové klasifikační stupnice, kdy nátěr je proříznut mřížkou k podkladu (tab. 7). Výsledky mřížkové zkoušky jsou uvedeny v tabulce 20.

Tabulka 6: Volba čepel podle tloušťky nátěrového filmu

Tloušťka nátěrového filmu	Rozestup mezi jednotlivými čepeli
0-60 $\mu\text{m}$ :	1 mm rozestup pro tvrdé podklady
0-60 $\mu\text{m}$ :	2 mm rozestup, pro měkké podklady
61-120 $\mu\text{m}$ :	2 mm rozestup, pro tvrdé i měkké podklady
121-250 $\mu\text{m}$ :	3 mm rozestup, pro tvrdé i měkké podklady

Tabulka 7: Klasifikace zkušebních výsledků

Klasifikace	Popis
<b>0</b>	Řezy jsou zcela hladké, žádný čtverec není poškozen.
<b>1</b>	Nepatrné poškození v místech, kde se řezy kříží. Poškozená plocha nesmí přesáhnout 5 %.
<b>2</b>	Nátěr je nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení. Povrch mřížky smí být poškozen o více než 5 % a méně než 15 % celkové plochy.
<b>3</b>	Nátěr je částečně poškozen v rozích řezů, podél řezných hran částečně nebo celý, na různých místech mřížky. Poškození mřížky je větší než 15 % ale menší než 35 %.
<b>4</b>	Na nátěru jsou velké změny v rozích řezů a některé čtverečky jsou částečně nebo zcela poškozeny. Plocha mřížky je poškozena z více jak 35 %, ale méně než z 65 %.
<b>5</b>	Změny, které jsou větší než u stupně 4.

## 2.9. Zrychlený povětrnostní test s UV zářením a s řízenou kondenzací vody

**Zařízení:** QUV – Weathering tester (USA)

Vzorky povlaků byly vystaveny cyklům UV záření, řízené kondenzací vody a zvýšené teplotě v zařízeních typu QUV panel.

Komora obsahuje fluorescenční xenonové zářivky, vzorky tvoří stěnu zkušební komory, vnější povrch venkovního stojanu je vystaven teplotě místnosti, vnitřní stěny se vzorky jsou ovlivněny teplem vytvářeným výbojkami a vyhřívanou vodní lázní, světelnému spektru výbojek z oblasti UV.

Řízená kondenzace je vyvolána teplotním rozdílem, kdy pára generovaná ohřevem vody v komoře nasycené vzduchem kondenzuje na vzorcích. Teplota a množství kondenzátu, který se tvoří na vzorcích, jsou řízeny teplotou při zkoušce a teplotou místnosti.

Byl použit cyklus 8 hodin osvětlení UV při 60 °C a 4 hodiny kondenzace vody při 40 °C. Vzorky byly v zařízení QUV po dobu 250 hodin. U vzorků byla po expozici pozorována změna barevnosti (tab. 21).

## 2.10. Cyklická zrychlená korozní zkouška

**Zařízení:** Tloušťkoměr byko – test 8500 premium Fe/NFe (Německo); Kondenzační komora, Solná komora; SO<sub>2</sub> komora; nůž Elcometer SPRL s čepelí 0,5 mm; panely 100x150 mm s nátěrem železité červeně, pryskyřice, versalové červeně, košenily.

**Příprava panelů do komor:** Nejprve byla u každého panelu změřena tloušťka nátěru tloušťkoměrem (tab. 21). Na každém nátěru byl proveden řez až na plech. Takto připravené panely byly olepeny izolepou a podrobeny cyklické zrychlené korozní zkoušce.

Nejprve byly zkušební panely exponovány po dobu 168 hodin v komoře se 100% relativní vlhkostí vzduchu. Poté byly 48 hodin vystaveny působení mlhy NaCl a 100% relativní vlhkosti vzduchu. Nakonec byly vzorky uzavřeny po dobu 120 hodin v komoře s SO<sub>2</sub> a 100% relativní vlhkostí vzduchu.

### 2.10.1. Zkouška ke stanovení odolnosti nátěrů vůči 100% relativní vlhkosti vzduchu (s urychlujícím vlivem teploty)

Zkouška podle ČSN ISO 67 31 se užívá k exponování vzorků vůči 100% relativní vlhkosti vzduchu ke zjištění odolnosti vůči působení vody. Provádí se v atmosféře, která vykazuje 100% relativní vlhkost, čímž nastává na vzorcích tzv. „povšechná“ kondenzace.

Zařízení sestává ze zkušební komory (zhotovené z nerezavějícího materiálu, př. polymetylmatakrylát), která je nádrží s ohřívanou vodou a z prvků regulační techniky. Páry jsou generovány z ohřáté vody ve dně komory, přičemž vytvořená směs nasycená vzduchem stoupá, a chladne a při ochlazení pod teplotu rosného bodu zkondenzuje na vzorcích zavěšených nad hladinou vody.

Expozice vzorků zkušebními podmínkami byla zvolena nepřetržitá s 24 hodinovým cyklem po dobu 168 hodin. Teplota v komoře byla udržována při  $38 \pm 2$  °C.

### 2.10.2. Zkouška pro stanovení odolnosti nátěrů vůči mlze NaCl a 100% relativní vlhkosti vzduchu

Zkouška podle ČSN ISO 92 27 v umělé atmosféře mlhy NaCl v solné komoře simuluje prostředí se zvýšeným obsahem chloridů – přímořské oblasti či zimní prostředí zasolených silnic. Zkouška využívá urychlujícího korozního vlivu NaCl, zvýšené vlhkosti vzduchu a zvýšené teploty. Provádí se v komoře z nekorodujícího materiálu, přičemž rozprašovaná mlha se musí udržet do následujícího rozstříkávání, nesmí docházet ke stékání roztoku přímo na vzorky.

Zařízení sestává ze solné mlžné komory, zhotovené z nerezavějícího materiálu, vodní nádrže, dávkování stlačeného vzduchu, atomizační trysky, automatického ohřevu. Vzorky byly umístěny v prostoru, kde je obklopovala mlha NaCl.

Dvanáctihodinový cyklus byl rozdělen na tři fáze: 10 hodin rozstříkávání solné mlhy (5% neutrální roztok NaCl) při teplotě  $35 \pm 1$  °C, následovala 1 hodina sušení při teplotě 23 °C, a poté 1 hodina kondenzace vlhkosti při teplotě 40 °C. Vzorky byly exponovány po dobu 48 hodin.

### 2.10.3. Zkouška ke stanovení odolnosti nátěrů vůči SO<sub>2</sub> a 100% relativní vlhkosti vzduchu (s urychlujícím vlivem teploty)

Při zkoušce se zjišťuje odolnost povlaků vůči korozním vlivům SO<sub>2</sub> a působení vody. Provádí se v atmosféře, která má 100 % relativní vlhkost, čímž nastává na vzorcích kondenzace.

Zkouška byla provedena podle ČSN ISO 32 31. Při tomto testu se korozní pochody urychlují v komoře působením kondenzované vlhkosti a SO<sub>2</sub> za zvýšené teploty ( $35 \pm 1$  °C).

Cyklus je rozdělen na dvě části: 8 h probíhá kondenzace vlhkosti s SO<sub>2</sub> a 16 h probíhá osychání vzorků za laboratorní teploty. Vzorky byly ve zkušební komoře exponovány po dobu 120 hodin.

#### 2.10.4. Metody hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po expozici zrychlených cyklických korozních zkoušek

Po expozici vzorků bylo provedeno vyhodnocení stavu povrchu nátěrových filmů, jak před odstraněním nátěru, tak stavu kovového podkladu po odstranění nátěru. Vyhodnocení korozních změn bylo provedeno podle norem ASTM. K získaným údajům byla přiřazena hodnotící čísla.

##### **Hodnocení puchýřů nátěrových filmů**

Zkouška spočívá v vyhodnocení odolnosti organického povlaku vůči tvorbě defektů, které vznikají při difuzi okolního prostředí nátěrovým filmem k podkladovému kovu, podle fotografických standardů (pomocí ISO 4628 – 2).

Tvorba puchýřků je známkou porušení ochranné funkce povlaku a lze je definovat jako lokální oblasti, ve kterých film ztratil adhezi ke kovovému podkladu. Metodou dle ASTM D 714 – 87 byly vzorky subjektivně vyhodnocovány ihned po ukončení expozice v korozním prostředí. Vyhodnocované povrchy nátěrových filmů byly porovnávány s fotografiemi vzorových příkladů, které jsou součástí norem ASTM D 1654 – 92.

Vzorové příklady puchýřků jsou rozděleny do čtyř skupin seřazených podle velikosti od největších po nejmenší, označenými čísly 2, 4, 6 a 8. K tomuto číslu označujícímu velikost puchýřků je přiřazena informace i o jejich hustotě. Písmenem D (Dense) je označena největší hustota, následuje MD (Medium Dense), poté je M (Medium) a nejmenší hustotu označuje písmeno F (Few). K takto označenému stupni puchýřovatění je přiřazeno hodnotící číslo uvedené v tabulce 8, které bylo použito pro výpočet celkové antikorozi účinnosti (tab. 22).

Tabulka 8: Způsob hodnocení stupně tvorby puchýřů

<b>Stupeň puchýřovatění</b>			
<b>ASTM</b>	<b>Hodnotící číslo</b>	<b>ASTM</b>	<b>Hodnotící číslo</b>
8 F	90	8 MD	25
6 F	80	6 MD	20
4 F	70	4 MD	15
2 F	60	2 MD	10
8 M	50	8 D	5
6 M	40	6 D	0
4 M	35	4 D	0
2 M	30	2 MD	0

### Hodnocení koroze v řezu

Koroze a vzdálenost koroze od uměle připraveného mechanického řezu poskytuje údaj o elektrochemickém působení použitého antikorozního pigmentu v povlaku. Jestliže nedochází v okolí řezu ke korozi, pak použitý antikorozní pigment působí aktivně v katodické nebo anodické oblasti koroze. Metoda ASTM D 1654 – 92 hodnotí rozsah koroze podél řezu a stupeň podkorodování pod povlakem v okolí řezu.

V tabulce 9 je uvedeno bodové hodnocení koroze v řezu. Praktické ukázky koroze v okolí řezu po korozních zkouškách jsou zobrazeny v tabulce 10.








Koroze v řezu byla hodnocena po mechanickém odstranění nátěrových filmů. Výsledkem hodnocení je šířka poškození vzniklá korozi v milimetrech (interval v mm). Zjištěnému intervalu vzdálenosti bylo přiřazeno hodnotící číslo uvedené v tabulce, které bylo dále dosazeno do vztahu pro výpočet celkové antikorozní účinnosti. Hodnotící čísla zkoumaných vzorků jsou uvedena v tabulce 22.

Tabulka 9: Hodnocení koroze řezu podle normy ASTM D 1654 – 92

Hodnotící číslo	Vzdálenost [mm]
100	0
90	0 – 0.5
80	0.5 – 1.0
70	1.0 – 2.0
60	2.0 – 3.0
50	3.0 – 5.0
40	5.0 – 7.0
30	7.0 – 10.0
20	10.0 – 13.0
10	13.0 – 16.0
5	více než 16.0



Tabulka 10: Praktické ukázky koroze v okolí řezu

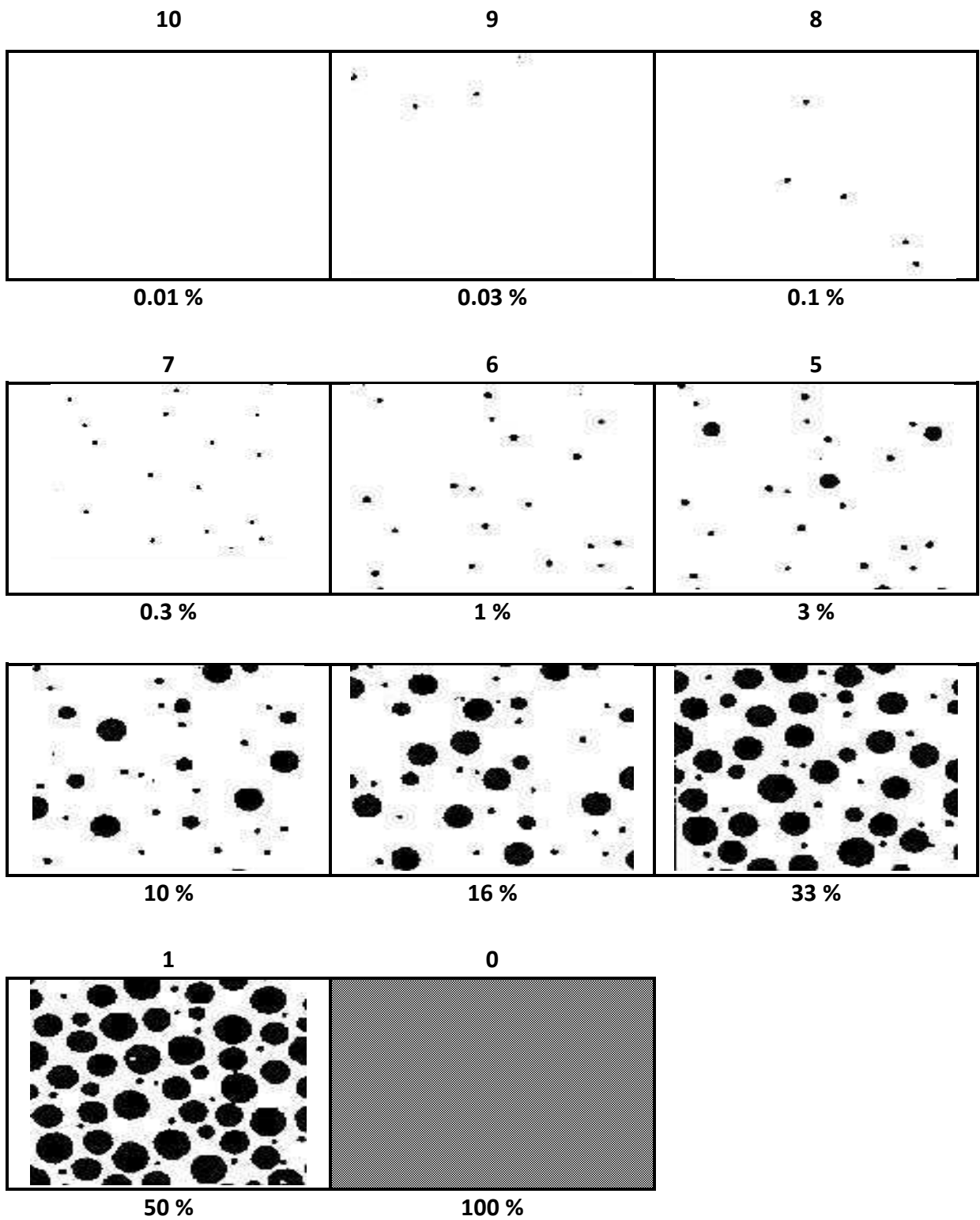
Stupeň	Plocha koroze
1 (velmi malé)	
2 (malé)	
3 a (střední)	
3 b (střední)	
4 a (značné)	
4 b (značné)	
5 (velmi značné)	

### Hodnocení koroze v ploše kovového podkladu

Koroze podkladu uměle poškozeného filmu řezem poskytuje údaj o elektrochemickém působení použitého antikorozního pigmentu v pojivu po sejmutí nátěru. Zkouška spočívá v hodnocení ochranné funkce organického povlaku vyjádřené stupněm koroze plochy podkladu v procentech. Pomocí této metody byly získané výsledky porovnány se vzorovými příklady zkorodované plochy se stupnicí ASTM D 610 – 85 (Obr. 28), které znázorňují různé stupně koroze podkladu po mechanickém sejmutí nátěrového filmu. Přiřazenému stupni koroze v procentech zkorodované plochy odpovídalo hodnotící číslo (tab. 11), které bylo dosazeno do vztahu pro výpočet celkové antikorozní účinnosti (tab. 22).

Tabulka 11: Způsob hodnocení stupně koroze podkladu

<b>Korozní změny ocelového podkladu [%]</b>	
<b>ASTM</b>	<b>Hodnotící číslo</b>
0,01	100
0,03	90
0,1	80
0,3	70
1	60
3	50
10	40
16	30
33	20
50	10
100	5



Obrázek 28: Vzorové příklady stupně podkorodování podkladu podle ASTM D 610

**Celkové hodnocení korozních zkoušek**

Všechny metody hodnocení různých projevů korozního napadení podkladu i samotného ochranného filmu po expozici zrychlených korozních zkoušek byly shrnuty dohromady a byla vypočítána celková antikoroziční účinnost podle vzorce 4 (tab. 21, tab. 22).

Vzorec 4

$$\text{Celková účinnost} = \frac{A + B + C + D}{4}$$

Kde: A – hodnotící číslo stupně puchýřovatění v ploše

B – hodnotící číslo stupně puchýřovatění v řezu

C – hodnotící číslo stupně koroze podkladu

D – hodnotící číslo stupně koroze v řezu

### 3. Výsledková část

#### 3.1. Hodnocení vlastností pigmentů

V tabulce 12 jsou uvedeny výsledky ze zkoušky stanovení měrné hmotnosti pigmentu, olejového čísla a kritické objemové koncentrace pigmentu popsané v kapitolách 2.2.1., 2.2.2., 2.2.3.

Tabulka 12: Hodnoty hustoty, olejového čísla a KOKP pigmentů

<b>Pigment</b>	<b>Hustota (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Olejové číslo (g/100 g pigmentu)</b>	<b>KOKP (%)</b>
Titanová běloba	3,898	27,25	47
Oxid železitý žlutý	4,365	44,09	98
Oxid železitý červený	5,095	21,48	46
Košenila	1,643	57,17	50
Spinel Co-Al-Cr	4,412	24,74	46
Černé saze	2,038	564,1	7
Habich GmbH Habicor	2,581	30,33	54
Fepren	4,864	16,57	54
Oxid železitý černý	4,704	16,74	54
Suřík	8,477	4,98	69
Versalová zeleň	2,006	33,17	58
Versalová modř	1,581	35,89	62
Versalová žlut'	1,405	41,04	62
Versalová červen'	1,448	49,29	57

### 3.2. Hodnoty stanovení povrchové tvrdosti nátěrových filmů kyvadlovým přístrojem

V tabulce 13 jsou zapsány výsledky ze zkoušky stanovení povrchové tvrdosti nátěrových filmů kyvadlovým přístrojem popsané v kapitole 2.5.

Tabulka 13: Hodnoty změn tvrdosti nátěrů (%) v průběhu 49 dní, DFT  $58 \pm 1 \mu\text{m}$

Nátěr	1. den	2. den	5. den	9. den	14. den	21. den	28. den	35. den	42. den	49. den
<b>Pryskyřice</b>	7	16	29	25	33	34	33	38	38	33
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> žlutý</b>	6	8	10	11	12	15	14	18	18	18
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	6	7	11	13	15	20	18	23	27	25
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	6	6	11	12	14	18	17	25	24	24
<b>Košenila</b>	7	9	16	18	20	24	20	25	28	23
<b>Fepren</b>	5	8	11	16	16	20	22	27	33	27
<b>Černé saze</b>	10	14	16	22	19	18	23	29	26	29
<b>Habich GmbH Habicor</b>	8	10	15	20	17	24	23	27	29	27
<b>Suřík</b>	7	7	13	15	19	24	21	31	34	33
<b>TiO<sub>2</sub></b>	6	8	13	18	20	22	19	27	27	27
<b>Spinel Co – Al – Cr</b>	6	7	12	16	18	23	20	26	29	27
<b>Versalová modř</b>	4	7	11	11	13	16	19	22	26	25
<b>Versalová zeleň</b>	5	6	7	7	9	16	12	17	20	18
<b>Versalová žlut'</b>	7	10	16	21	23	28	23	31	31	30
<b>Versalová červen'</b>	6	8	14	24	20	26	26	26	30	27

### 3.3. Hodnoty stanovení lesku nátěru a změny barevnosti

V tabulce 14 jsou zobrazeny výsledky ze zkoušky stanovení lesku nátěru na skleněných panelech popsané v kapitole 2.6. V tabulce 15 jsou uvedeny hodnoty stanovení lesku nátěru na ocelových panelech během prvního a desátého dne, změny barevnosti vzorků po QUV testu (Obr. 38) a hodnoty stanovení lesku na skleněných panelech v prvním a desátém dni, popsané v kapitolách 2.6. a 2.9.

Tabulka 14: Hodnoty čísel lesku na skleněných panelech pod různými úhly v průběhu 49 dní

Nátěr	úhel	1.den	10.den	14.den	21.den	28.den	35.den	42.den	49.den
Pryskyřice	20°	147	123	125	88,5	97,7	118	118	162
	60°	156	141	146	126	129	138	144	152
	85°	103	98	93,3	82,9	84,9	86,2	91,7	94,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> žlutý	20°	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	60°	4,2	3,3	3,2	2,8	2,9	2,7	2,8	2,8
	85°	3,9	2,4	2,2	2,1	2,2	2,1	2,2	2,2
Spinel Co – Al – Cr	20°	30	17,2	17,7	19,1	21	15,2	10,3	9,2
	60°	84,7	52,9	58,1	64,4	64	54,4	42,6	43,2
	85°	84,3	57,8	60,5	65,8	60,8	59,9	46,8	47,9
Versalová modř	20°	19,6	11,1	11,8	10,2	9	7,9	7,6	7,1
	60°	55,9	41	42,5	38,5	35,7	32,9	31,5	30,7
	85°	59,8	43,9	45,9	42,3	39,2	36,4	33,7	33,7
Košenila	20°	2,3	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	1
	60°	15,9	5,9	6,8	6,2	5,7	6	5,3	6,9
	85°	25,2	12,4	14,2	13,4	11,8	12,4	11,3	13,3
Fepren	20°	24,9	15,6	16,6	14,9	14,4	11,9	10,3	12,2
	60°	74,8	54,2	59,1	55,8	54,7	52,1	46,4	50,4
	85°	75,8	57,6	64	63,3	59,4	56,4	52,8	57,1
Černé saze	20°	2,6	2,4	2	1,7	2,2	1,8	1,2	1,3
	60°	12,8	13,2	13,8	11,6	11,4	8,8	8,5	9,1
	85°	10,9	10,9	11,6	10,1	8,5	5,7	7,3	7,1
Versalová zeleň	20°	13,9	14,8	9,3	16	11,9	9,6	11,6	8,9
	60°	61,7	48,9	40,2	48,4	43,6	38,2	42,2	37,3

## VÝSLEDKOVÁ ČÁST

	85°	64,1	49,5	43,2	45,8	45,1	39,9	40,8	35,7
<b>Habich GmbH Habikor</b>	20°	19,9	17,8	15,9	12,9	12,4	12,2	12,9	11,8
	60°	68,7	61,9	58,9	52	49,9	52,2	50,7	50,3
	85°	65,4	62,8	63,8	55,6	53,8	53,1	54,5	53,3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	20°	82,4	52,7	50,2	43,4	40,4	37,3	32,7	34,9
	60°	96,7	89,6	88,7	85,3	83,6	81,6	79	80
	85°	94	89,5	89,9	87,3	86,8	84,2	83,8	84,2
<b>TiO<sub>2</sub></b>	20°	47,8	19,1	18,5	13,8	13,5	14,5	12,4	11,5
	60°	93	61,7	61,8	53,5	53,6	52,1	51,9	50,8
	85°	89,7	74	77,8	72,4	72,3	49,9	73,4	72,6
<b>Versalová žlutá</b>	20°	84,1	75,3	77,2	67,1	65,6	71	76,1	73,4
	60°	98,3	95,9	95,9	93	91,4	92,7	94,4	93,4
	85°	93	92,2	92,3	91,4	87,9	89,4	91,3	89,3
<b>Suřík</b>	20°	13,5	8,6	8,1	9,6	7,7	10,9	10,7	10,1
	60°	55,7	41,8	42,9	43,7	43,3	47,9	47,6	47,3
	85°	55,4	47,1	49,6	50,9	45,9	50,2	53,6	45,9
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	20°	21,4	12,7	16,4	13,1	8,9	13,2	11,5	10,7
	60°	69,9	44,2	49,3	45,8	39,3	47,6	45,2	41,6
	85°	67	47,3	52,4	52,5	44,3	48,8	48,4	44,3
<b>Versalová červená</b>	20°	18	10,8	10,5	10,1	9	8,2	9,4	9,1
	60°	59,1	44,6	43,7	43,7	41,2	39,7	42,6	42,2
	85°	57,6	48,4	46,9	48,1	45,7	47,8	49	49,2



Tabulka 15: Záznam hodnot čísel lesku na ocelových a skleněných panelech v 1. a 10. dni měření, hodnoty barevnosti vzorků (dE\*)

Nátěr	úhel	1.den	10.den	1.den	10.den	dE*
		(o. p.)	(o. p.)	(s. p.)	(s. p.)	
Pryskyřice	20°	86,2	54,7	147	123	21,5
	60°	112	94,9	156	141	
	85°	94,1	90,5	103	98	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> žlutý	20°	0,5	3,1	0,6	0,5	10,4
	60°	2,7	23,9	4,2	3,3	
	85°	2,7	46,8	3,9	2,4	
Spinel Co – Al – Cr	20°	17,9	1,7	30	17,2	15,9
	60°	75,9	14,1	84,7	52,9	
	85°	76,5	33,4	84,3	57,8	
Versalová modř	20°	14,8	7,2	19,6	11,1	4,52
	60°	48,7	37,3	55,9	41	
	85°	50,3	48,3	59,8	43,9	
Košenila	20°	0,9	0,4	2,3	0,7	5,9
	60°	6,1	1,8	15,9	5,9	
	85°	14,7	3,5	25,2	12,4	
Fepren	20°	71,7	25	24,9	15,6	3,2
	60°	96	61,2	74,8	54,2	
	85°	83,4	64,8	75,8	57,6	
Černé saze	20°	1	0,9	2,6	2,4	3
	60°	8,6	8,5	12,8	13,8	
	85°	7,7	13,3	10,9	10,9	
Versalová zeleň	20°	11,8	1,1	13,9	14,8	28,6
	60°	46,9	8,6	61,7	48,9	
	85°	46,1	19,7	64,1	49,5	
Habich GmbH Habicor	20°	12,1	2,4	19,9	17,8	11,2
	60°	51,1	20,6	68,7	61,9	
	85°	51,2	41,2	65,4	62,8	

## VÝSLEDKOVÁ ČÁST

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	20°	23,5	2,8	82,4	52,7	
	60°	82,5	27,1	96,7	89,6	
	85°	77,8	60,8	94	89,5	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	20°	10,8	2,4	74,8	19,1	19,8
	60°	56,3	12,5	93	61,7	
	85°	75,2	51,9	89,7	74	
<b>Versalová žlutá</b>	20°	62,4	6,2	84,1	75,3	25,7
	60°	87,5	35	98,3	95,9	
	85°	79,2	66,3	93	92,2	
<b>Suřík</b>	20°	17,8	1,4	13,5	8,6	12,9
	60°	61,7	10,8	55,7	41,8	
	85°	64,1	24,9	55,4	47,1	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	20°	24,6	0,4	21,4	12,7	13,4
	60°	73	1,8	69,9	44,2	
	85°	78,1	3,7	67	47,3	
<b>Versalová červená</b>	20°	9,8	1,3	18	10,8	13,5
	60°	48,8	14	59,1	44,6	
	85°	46,4	46,3	57,6	48,4	

### 3.4. Hodnoty stanovení pH vodných výluhů volných nátěrových filmů

V tabulkách 16 a 17 jsou zaznamenány výsledky ze zkoušky sledování hodnoty pH vodných výluhů pigmentů a volných nátěrových filmů popsané v kapitole 2.7.

Tabulka 16: Hodnoty pH volných nátěrových filmů v průběhu 35 dní

	<b>pH 0.den</b>	<b>pH 7.den</b>	<b>pH 14.den</b>	<b>pH 21.den</b>	<b>pH 28.den</b>	<b>pH 35.den</b>
<b>Redestilovaná voda</b>	6,56	7,57	7,99	7,74	8,21	8,36
<b>Destilovaná voda</b>	6,31	7,82	7,43	8	7,59	7,62
<b>TiO<sub>2</sub></b>	6,48	7,27	8,15	8,2	8,14	8,29
<b>Versalová červeně</b>	7,57	7,74	8,28	7,94	8,08	8,07
<b>Versalová žlutě</b>	6,79	7,55	7,93	8,02	7,49	7,93
<b>Fepren</b>	7,63	7,58	7,88	7,41	7,53	7,95
<b>Suřík</b>	8,96	8,85	9,17	8,78	8,62	8,87
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> žlutý</b>	8,64	8,68	8,74	8,48	8,49	8,59
<b>Versalová modř</b>	7,82	7,58	7,56	7,13	7,33	8,31
<b>Versalová zeleň</b>	7,38	7,54	7,85	7,45	7,68	7,85
<b>Pryskyřice</b>	6,88	7,53	6,86	6,59	7,22	7,21
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	7,1	7,77	8,26	7,79	8,19	8,31
<b>Košenila</b>	9,18	8,88	8,88	8,73	8,79	8,87
<b>Saze Baytubes</b>	8,97	8,99	9,05	8,68	8,98	9,09
<b>Spinel Co – Al – Cr</b>	8,61	8,48	8,21	7,68	7,97	8,22
<b>Habich GmbH Habikor</b>	8,2	8,02	7,25	7,74	7,87	8,27
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	9,46	9,16	9,43	9,05	9,19	9,38

Tabulka 17: Hodnoty pH vodných výluhů pigmentů v průběhu 35 dní

	<b>pH 0.den</b>	<b>pH 7.den</b>	<b>pH 14.den</b>	<b>pH 21.den</b>	<b>pH 28.den</b>	<b>pH 35.den</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	7,18	7,04	6,55	6,57	7,11	6,87
<b>Versalová červeně</b>	6,44	7,09	6,15	7,02	5,39	5,87
<b>Versalová žlutě</b>	6,7	6,96	5,89	7,6	4,98	5,59
<b>Fepren</b>	6,63	6,96	6,27	7,55	6,58	6,55
<b>Suřík</b>	7,62	8,94	8,69	7,8	8,28	8,27
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> žlutý</b>	3,86	3,61	3,91	3,47	3,66	3,76
<b>Versalová modř</b>	4,67	4,51	5,24	5,47	4,63	5,06
<b>Versalová zeleň</b>	5,51	5,55	6,07	6,33	5,74	6,16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	6,12	7,06	6,64	5,89	6,32	6,49
<b>Košenila</b>	3,77	3,64	3,54	3,37	3,42	3,56
<b>Saze Baytubes</b>	4,03	4,3	5,65	4,55	4,53	4,68
<b>Spinel Co – Al – Cr</b>	5,46	5,74	6,96	6,87	6,65	7,17
<b>Habich GmbH Habikor</b>	5,33	5,05	5,54	5,27	5,62	5,37
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	3,7	3,31	3,55	3,39	3,31	3,25

### 3.5. Hodnoty stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů

V tabulkách 18 a 19 jsou popsány výsledky ze zkoušky stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů a volných nátěrových filmů popsané v kapitole 2.7.

Tabulka 18: Hodnoty měrné elektrické vodivosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) volných nátěrových filmů  
v průběhu 35 dní

	S 0.den	S 7.den	S 14.den	S 21.den	S 28.den	S 35.den
<b>Redestilovaná voda</b>	7	3	4	5	5	5
<b>Destilovaná voda</b>	19	18	18	18	28	28
<b>TiO<sub>2</sub></b>	119	620	690	995	961	1064
<b>Versalová červeně</b>	119	330	395	458	499	538
<b>Versalová žlutá</b>	58	86	112	147	170	194
<b>Fepren</b>	286	276	465	343	303	258
<b>Suřík</b>	293	403	1323	1327	336	1660
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> žlutý</b>	410	979	1990	1018	1309	539
<b>Versalová modř</b>	94	168	192	198	197	83,1
<b>Versalová zeleň</b>	61	220	254	334	347	382
<b>Pryskyřice</b>	34	39	41,8	45	45	43
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	112	541	679	527	796	330
<b>Košenila</b>	820	3650	2570	3580	3690	3680
<b>Saze Baytubes</b>	181	389	390	386	392	388
<b>Spinel Co – Al – Cr</b>	134	505	598	672	697	724
<b>Habich GmbH Habicor</b>	113	283	313	334	337	345
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	1065	1969	1957	1889	1941	1221

Tabulka 19: Hodnoty měrné elektrické vodivosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) vodných výluhů pigmentů v průběhu 35 dní

	<b>S 0.den</b>	<b>S 7.den</b>	<b>S 14.den</b>	<b>S 21.den</b>	<b>S 28.den</b>	<b>S 35.den</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	514	754	762	755	751	747
<b>Versalová červeně</b>	36	62	64	64	66	63
<b>Versalová žlutě</b>	32	56	60	62	63	62
<b>Fepren</b>	3670	5740	5590	4390	5260	3700
<b>Suřík</b>	16	23	19	11	13	15
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> žlutý</b>	319	518	516	488	331	446
<b>Versalová modř</b>	41	102	110	112	112	113
<b>Versalová zeleň</b>	193	232	224	224	217	215
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> černý</b>	302	485	595	586	568	493
<b>Košenila</b>	5850	8450	5480	4410	1342	1016
<b>Saze Baytubes</b>	294	387	387	372	417	385
<b>Spinel Co – Al – Cr</b>	547	839	840	871	645	781
<b>Habich GmbH Habicor</b>	304	757	915	864	1003	976
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený</b>	448	760	782	782	756	637

### 3.6. Hodnoty mřížkové zkoušky

V tabulce 20 jsou popsány výsledky z mřížkové zkoušky popsané v kapitole 2.8.

Tabulka 20: Mřížková zkouška nátěrových hmot na skleněných panelech

Nátěr	DFT ( $\mu\text{m}$ )	Stupeň klasifikace
Versalová červeně	60	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> červený	40	1
Suřík	50	1
Versalová žlutě	50	1
TiO <sub>2</sub>	60	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> černý	50	1
Habich GmbH Habicor	70	0
Versalová zeleň	50	1
Černé saze	25	0
Fepren	40	0
Košenila	55	2
Spinel Co – Al – Cr	40	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> žlutý	60	1
Pryskyřice	75	0
Versalová modř	55	1

### 3.7. Hodnocení výsledků zrychlené cyklické korozní zkoušky

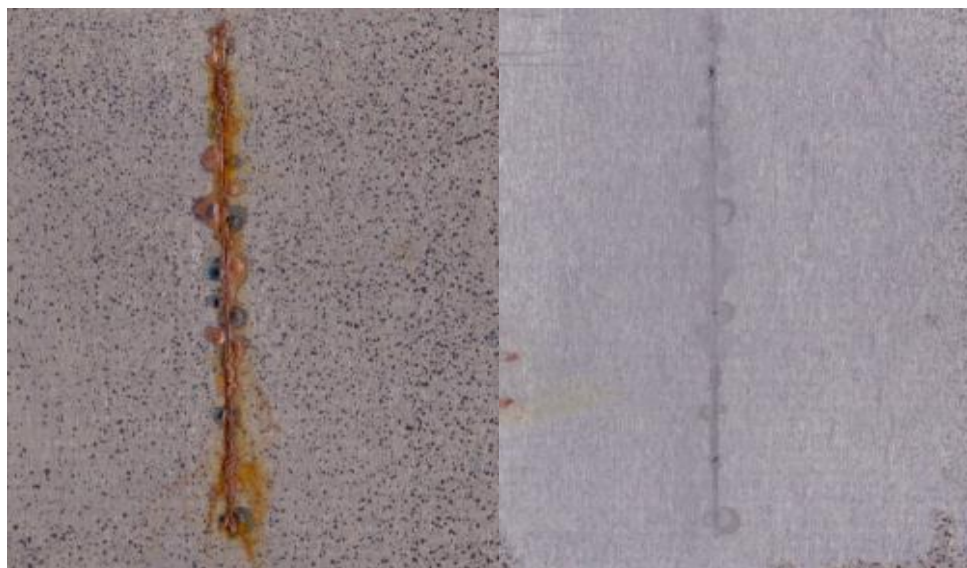
V tabulce 21 jsou zobrazeny výsledky ze zrychlené korozní cyklické zkoušky popsané v kapitole 2.10. Výsledky celkové antikorozní účinnosti popsané v kapitole 2.10.4. jsou uvedeny v tabulce 22.

#### **Pryskyřice**

Plocha nátěru byla bez puchýřů a bylo jí přiřazeno hodnotící číslo 90 (ASTM 8F). Hodnotící číslo stupně puchýřovatení v řezu bylo 20 (ASTM 6MD). Dle tabulky 10 byl ohodnocen vzhled řezu číslem 3 b (střední). Koroze v řezu měřila 2 mm a bylo jí dle tabulky 9 přiřazeno hodnotící číslo 60. Po odstranění nátěru bylo stanoveno hodnotící číslo stupně koroze podkladu na 70 (ASTM 0,3 %). Výsledky byly hodnoceny podle obrázku 29.

Pryskyřice po ukončení zkoušky

Pryskyřice po odstranění nátěru



Obrázek 29: Nátěr pryskyřice po zrychlené korozní cyklické zkoušce

#### **Versalová červeň**

Na ploše nátěru byly puchýře a bylo jí přiřazeno hodnotící číslo 15 (ASTM 4MD). Hodnotící číslo stupně puchýřovatení v řezu bylo 15 (ASTM 4MD). Dle tabulky 10 byla ohodnocena koroze v řezu číslem 3 a (střední). Koroze v řezu měřila 1 mm a bylo jí dle tabulky 9 přiřazeno hodnotící číslo 80. Po odstranění nátěru bylo stanoveno hodnotící číslo stupně koroze podkladu na 20 (ASTM 33 %). Výsledky byly hodnoceny podle obrázku 30.



Versalová červeň po ukončení zkoušky    Versalová červeň po odstranění nátěru



Obrázek 30: Nátěr Versalové červeň po zrychlené korozní cyklické zkoušce

### **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený**

Na ploše nátěru byly puchýře a bylo jí přiřazeno hodnotící číslo 50 (ASTM 8M). Hodnotící číslo stupně puchýřovatění v řezu bylo 90 (ASTM 8F). Dle tabulky 10 byla ohodnocena koroze v řezu číslem 1 (velmi malá). Koroze v řezu nebyla pozorována a bylo jí dle tabulky 9 přiřazeno hodnotící číslo 100. Po odstranění nátěru bylo stanoveno hodnotící číslo stupně koroze podkladu na 90 (ASTM 0,03 %). Výsledky byly hodnoceny podle obrázku 31.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po ukončení zkoušky

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po odstranění nátěru



Obrázek 31: Nátěr Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený po zrychlené korozní cyklické zkoušce

**Košenila**

Ploše nátěru s puchýři bylo přiřazeno hodnotící číslo 40 (ASTM 6M). Hodnotící číslo stupně puchýřovatění v řezu bylo 80 (ASTM 6F). Dle tabulky 10 byla ohodnocena koroze v řezu číslem 2 (malá). Koroze v řezu nebyla pozorována a bylo jí dle tabulky 9 přiřazeno hodnotící číslo 100. Po odstranění nátěru bylo stanoveno hodnotící číslo stupně koroze podkladu na 50 (ASTM 3 %). Výsledky byly hodnoceny podle obrázku 32.

Košenila po ukončení zkoušky

Košenila po odstranění nátěru



Obrázek 32: Nátěr Košenily po zrychlené korozní cyklické zkoušce

Tabulka 21: Výsledky zrychlené korozní cyklické zkoušky

Nátěr	DFT (μm)	Puchýřovatění v řezu	Puchýřovatění v ploše	Koroze v řezu (mm)	Vzhled koroze v řezu	Koroze podkladu (%)	Celková antikorozní účinnost (%)
Pryskyřice	60	6 MD	8 F	2	3b	0,3	60
Versalová červeň	59	4 MD	4 MD	1	3a	33	33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> červený	59	8 F	8 M	0	1	0,03	83
Košenila	50	6 F	6 M	0	2	3	68

Tabulka 22: Výsledky výpočtu celkové antikoroziční účinnosti

Nátěr	DFT ( $\mu\text{m}$ )	A	B	C	D	Celková antikoroziční účinnost (%)
Pryskyřice	60	90	20	70	60	60
Versalová červeně	59	15	15	20	80	33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> červený	59	50	90	90	100	83
Košeniła	50	40	80	50	100	68

Kde: A – hodnotící číslo stupně puchýřovatění v ploše

B – hodnotící číslo stupně puchýřovatění v řezu

C – hodnotící číslo stupně koroze podkladu

D – hodnotící číslo stupně koroze v řezu

## 4. Diskuze

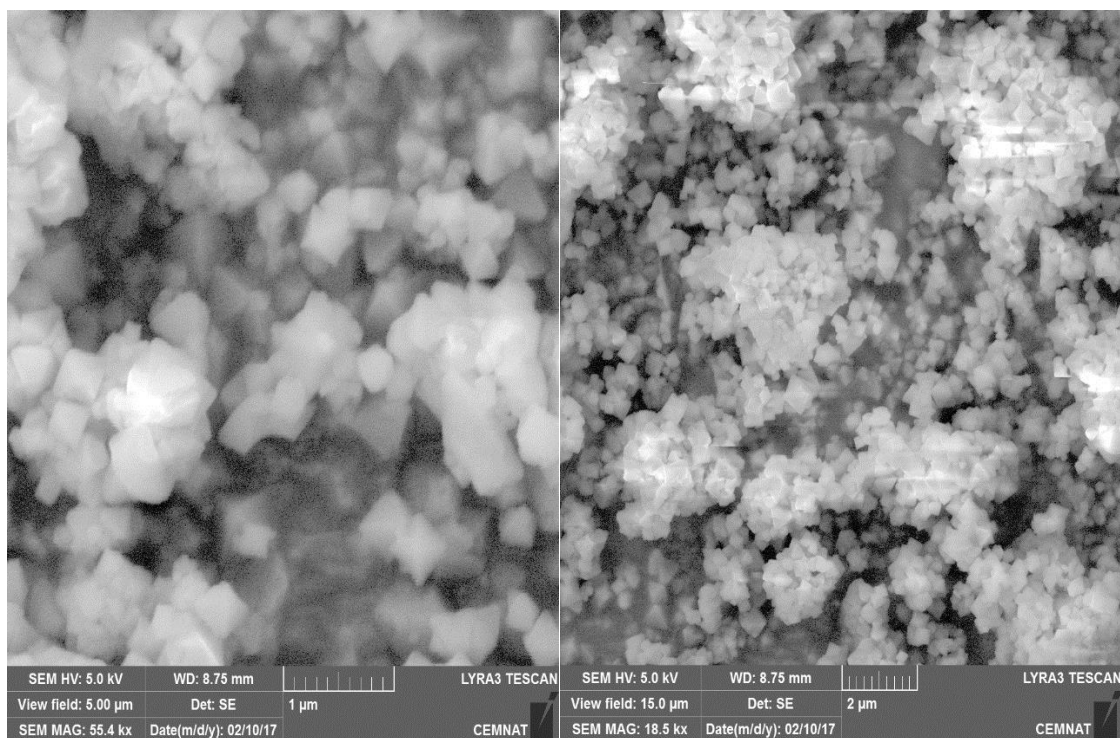
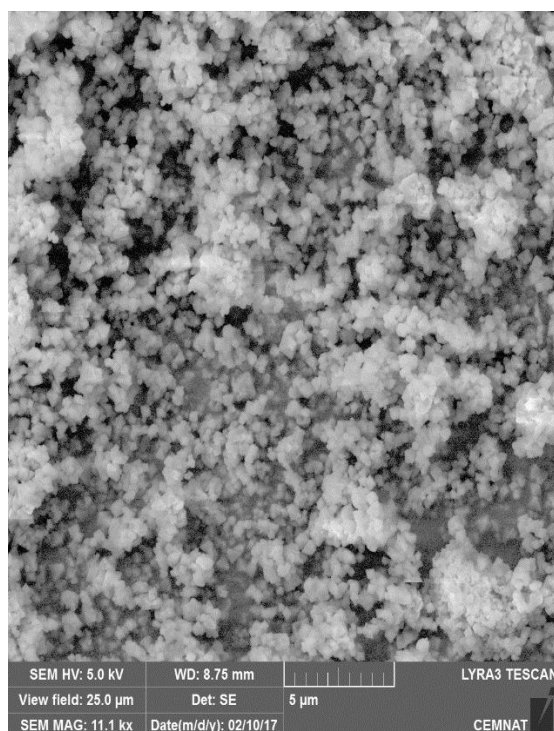
### 4.1. Hodnocení vlastností nátěrových filmů

U vybraných pigmentů byla změřena hustota (tab. 12). Z anorganických pigmentů měl nejvyšší hustotu suřík ( $8,477 \text{ g/cm}^3$ ) a nejnižší přírodní barvivo košenila ( $1,643 \text{ g/cm}^3$ ). Její struktura je zobrazena na obrázku 33. Z organických pigmentů měla nejvyšší hustotu Versalová zeleň ( $2,006 \text{ g/cm}^3$ ) a nejnižší Versalová žluť ( $1,405 \text{ g/cm}^3$ ). Anorganické pigmenty měly v průměru vyšší hustotu než pigmenty organické. Byly porovnány pigmenty červené barvy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  červený, košenila a Versalová červeň. Struktura Versalové červeně je viditelná na obrázku 34. Z měření vyplývá, že čím vyšší byla hustota, tím nižší byla kritická objemová koncentrace pigmentu.

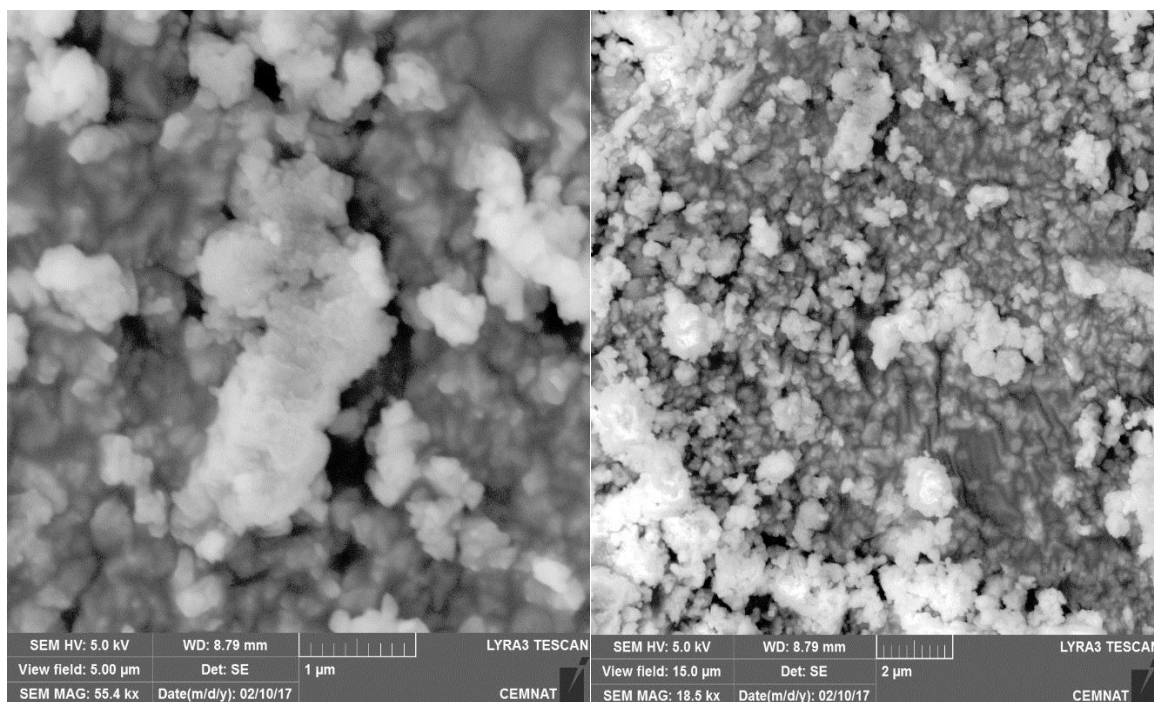
Nejnižší spotřebu množství lněného oleje na 100 g pigmentu vykazoval suřík ( $4,98 \text{ g/100 g pigmentu}$ ) a nejvyšší černé saze ( $564,1 \text{ g/100 g pigmentu}$ ). Nejnižší kritickou objemovou koncentraci pigmentu měly černé saze (7 %) a nejvyšší žlutý oxid železitý (98 %).

Porovnání hodnot pH vodných výluhů pigmentů a volných nátěrových filmů je viditelné na obrázku 35. Vodné výluhy volných nátěrových filmů vykazovaly pH větší než 7 a všechny jsou tedy zásaditého charakteru (tab. 16). Nejvyšší hodnotu pH měl  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  konkrétně červený (9,38). Z červených barviv měl nejvyšší hodnotu pH červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (9,38) a nejnižší Versalová červeň (8,07). Bylo zjištěno, že čím nižší pH má vodný výluh, tím vyšší je jeho KOKP. Nejnižší hodnotu měrné elektrické vodivosti (tab. 18) poskytovala pryskyřice ( $43 \mu\text{S/cm}$ ), která vykazovala i nejnižší pH (7,21). Nejvyšší hodnotu mělo přírodní barvivo, košenila ( $3680 \mu\text{S/cm}$ ).

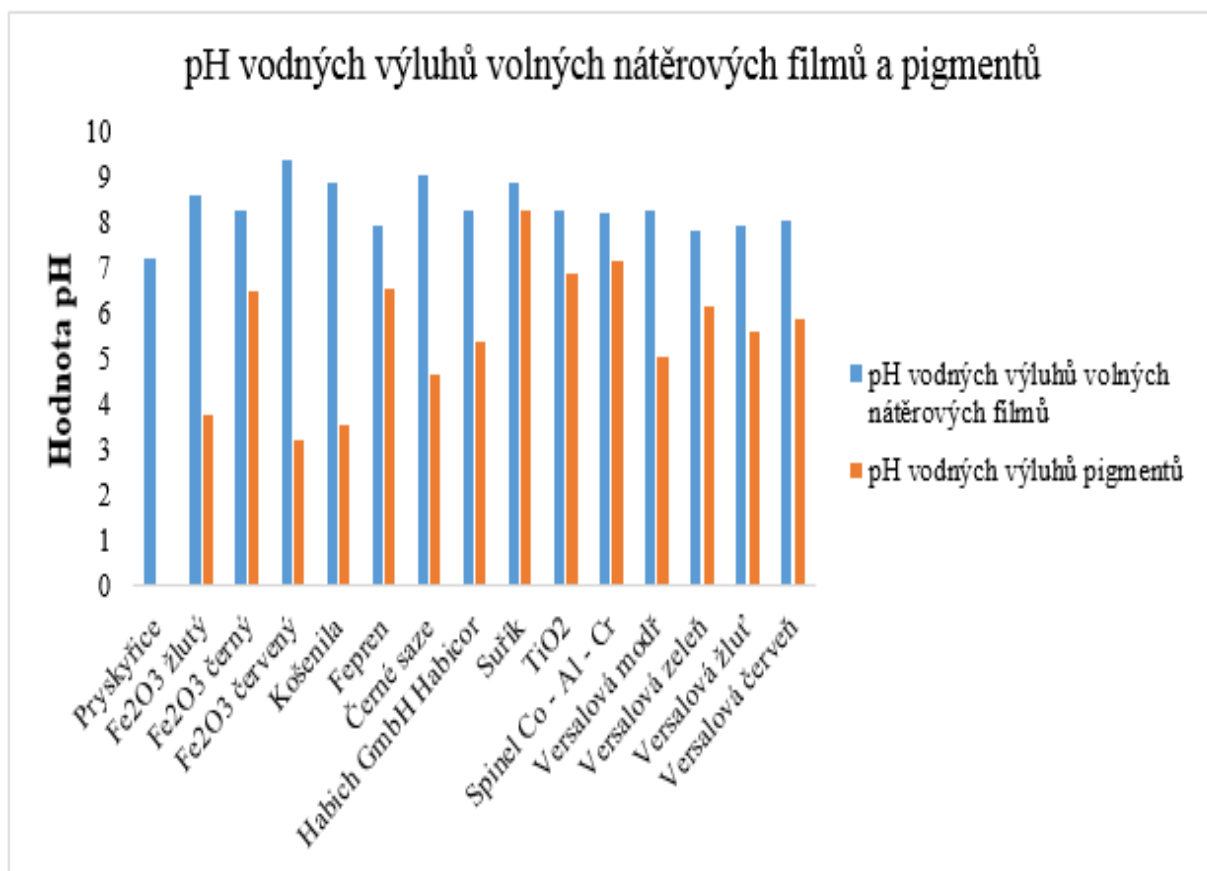
Vodné výluhy anorganických pigmentů (tab. 17) byly kyselého charakteru až na suřík. Vodné výluhy organických barviv byly kyselé. Z červených barviv měla nejvyšší hodnotu pH Versalová červeň (5,87) a nejnižší červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,25). Bylo zjištěno, že čím nižší pH má vodný výluh, tím nižší je jeho KOKP. Nejnižší hodnotu měrné elektrické vodivosti (tab. 19) měl suřík ( $15 \mu\text{S/cm}$ ) a nejvyšší fepren ( $3700 \mu\text{S/cm}$ ).

WD: 8,75 mm; View field: 5,00  $\mu\text{m}$ WD: 8,75 mm; View field: 15,00  $\mu\text{m}$ WD: 8,75 mm; View field: 25,00  $\mu\text{m}$ 

Obrázek 33: Struktura košenily (SEM)

WD: 8,79 mm; View field: 5,00  $\mu\text{m}$ WD: 8,79 mm; View field: 15,00  $\mu\text{m}$ 

Obrázek 34: Struktura Versalové červeně (SEM)



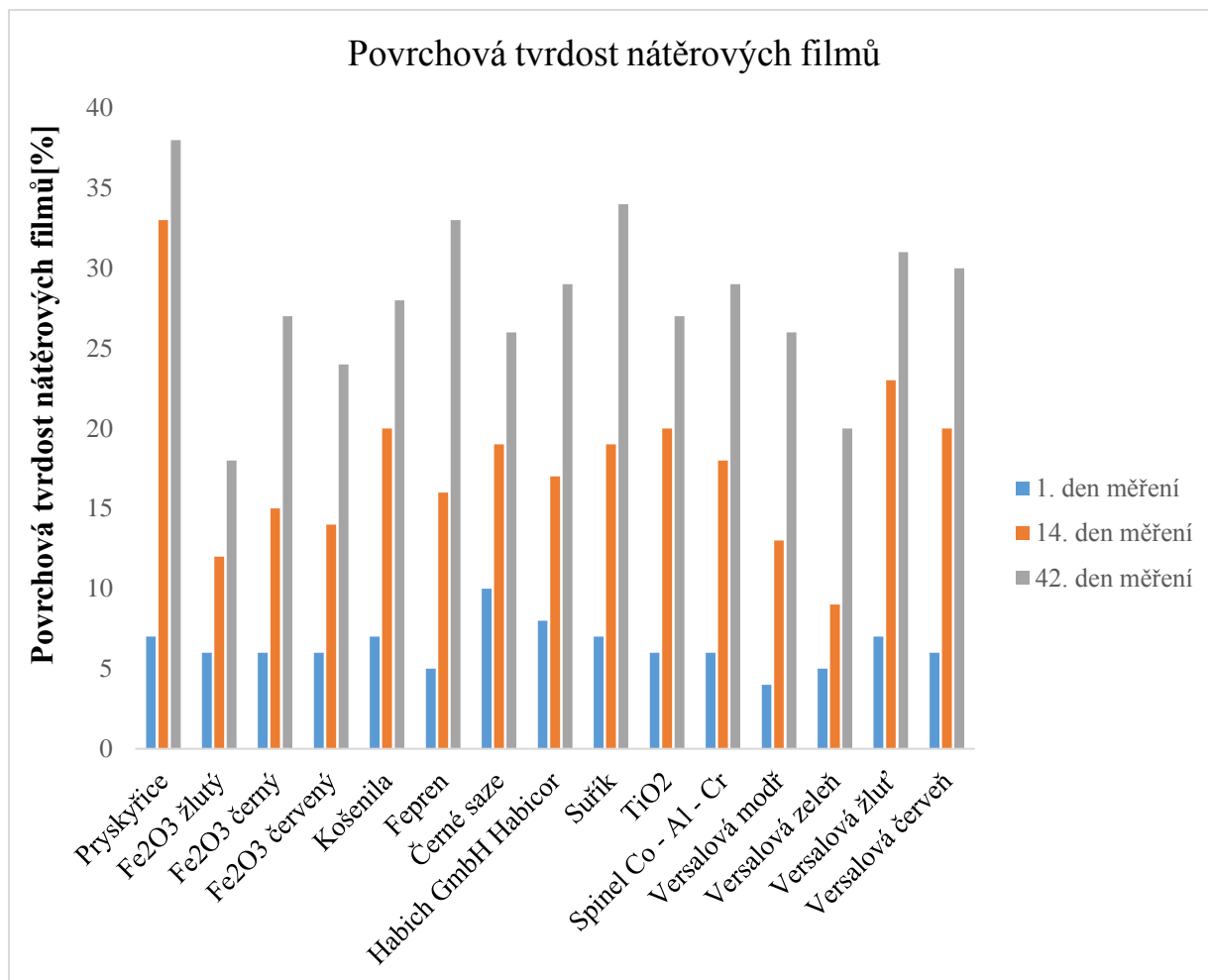
Obrázek 33: Porovnání hodnot pH vodných výluhů volných nátěrových filmů a pigmentů

## 4.2. Hodnocení relativní povrchové tvrdosti pigmentů

Po dobu 49 dnů byla sledována změna relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů nanesených na skle v závislosti na čase (tab. 13). Okolo 42. dne měření došlo k vytvrzení nátěrových filmů a relativní povrchová tvrdost dosahovala nejvyšších hodnot. Vytvrzování epoxidových pryskyřic se provádí pomocí tvrdidel (Telalit 180), což jsou látky schopné reagovat s epoxidovými, popř. hydroxylovými skupinami přítomnými v pryskyřici, takže se stávají součástí sítě, která vytvrzením vznikne. V první reakci vzniká sekundární amin s hydroxylovou skupinou v poloze  $\alpha$  k dusíku; pak reaguje s další epoxidovou skupinou za vzniku terciálního aminu. Ten již nemá žádný aktivní vodík a může pouze katalyzovat polymeraci epoxidové skupiny samotné. Tím vzniká zesíťovaný produkt. Bylo dosaženo fyzikálního i chemického vytvrzení, což nátěr zbavilo křehkosti. Z měření vyplývá, že tvrdost s časem stoupá velice rychle (Obr. 36).

Nejtvrdší byl nátěr samotné pryskyřice ChS Epoxy 222 IX 60 (38 %). Nejměkčí byl nátěr žlutého  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18 %). Jelikož všechny ostatní nátěrové filmy měly nižší tvrdost než samotná pryskyřice, vyplývá z toho, že přidáním vybraných pigmentů dochází ke změkčení nátěrových filmů. Mezi pružné nátěrové filmy, které mají znatelně nižší relativní povrchová tvrdost než pryskyřice, patří žlutý  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18 %), červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (24 %), Versalová zeleň (20 %), Versalová modř (26%) a černé saze (26 %). Mezi pevné nátěrové filmy, které dosahují hodnoty tvrdosti blížící se k hodnotě tvrdosti pryskyřice, patří Versalová červeň (30 %), Versalová žluť (31 %), suřík (34 %) a fepren čili oxid chromitý (33 %).

Z anorganických nátěrových filmů byl nejtvrdší suřík a nejměkčí žlutý  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z organických nátěrových filmů vykazovala nejvyšší tvrdost Versalová červeň a nejnižší Versalová zeleň. Při porovnání červeného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , košenily a Versalové červeně, měla znatelně nejvyšší tvrdost Versalová červeň (30 %) a nejnižší červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (24 %).



Obrázek 34: Porovnání hodnot tvrdosti nátěrových filmů

### 4.3. Hodnocení lesku nátěrových filmů a změny barevnosti

#### Stanovení lesku nátěrových filmů na skleněných panelech

Lesk byl proměřován po dobu 49 dnů (tab. 14). Nejvyšší lesk po ukončení zkoušky měl nátěr samotné pryskyřice (118). Z pigmentů měl nejvyšší lesk nátěrový film Versalové žlutí (85) a nejnižší žlutý Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), který má nejvyšší KOKP 98 %. Nejvyšší změna lesku byla pozorována u košenily, kdy hodnota lesku klesla o 51 %. Degradovala benzenová jádra pryskyřice. Nejnižší změna lesku byla u Versalové žlutí o 7 %. Při porovnání čísel lesku v 1. a 10. dni měření na skleněných a ocelových panelech, vykazovaly skleněné panely vždy vyšší číslo lesku než panely ocelové. Ocelové panely byly na rozdíl od skleněných vystaveny UV záření, což způsobilo vyšší degradaci benzenových jader pryskyřice, a tudíž došlo k vyššímu poklesu čísla lesku a změně barevnosti.

#### Stanovení lesku nátěrových filmů na ocelových panelech

Lesk byl proměřován po dobu 10 dnů (tab. 15). Nejvyšší lesk po ukončení testu měl nátěr samotné pryskyřice (80). Z pigmentů měl nejvyšší lesk nátěrový film feprenu (50) a nejnižší



košenila (2), zatímco u nátěrových filmů na skleněných nabývaly zcela jiných hodnot. Nejvyšší změna lesku byla pozorována u červeného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kdy hodnota lesku klesla o 97 % a nejnižší u pryskyřice, kdy číslo lesku kleslo o 18 %. Změna barevnosti je zratelná při hodnotě větší než 2 %. Nejvyšší změnu barevnosti projevovala Versalová zeleň a nejnižší černé saze. Z červených nátěrových filmů vykazovala nejmarkantnější změnu barevnosti Versalová červeň a nejnižší košenila. Z tabulek vyplývá, že čím vyšší číslo lesku měly červené nátěrové filmy, tím byla vyšší změna barevnosti. Z toho vyplývá, že barevně nejstálější vůči UV záření na ocelových panelech jsou tyto barvy: fepren (oxid chromitý), Versalová modř, černé saze a košenila. Nejméně odolné jsou Versalová zeleň, Versalová žlut', titanová běloba a Versalová červeň. Versalová červeň, žlut' a zeleň obsahují ve své struktuře chloridové skupiny, které jsou citlivé na UV záření, proto tato barviva nejsou barevně stálá. Titanová běloba podléhala křídovatění, které je spojeno se změnou barevnosti. Na ocelové panely je vhodnější používat anorganické pigmenty nebo barviva přírodní, která jsou stabilní vůči UV záření. Versalová barviva se hodí spíše na podklady plastové.

#### 4.4. Hodnocení mřížkové zkoušky

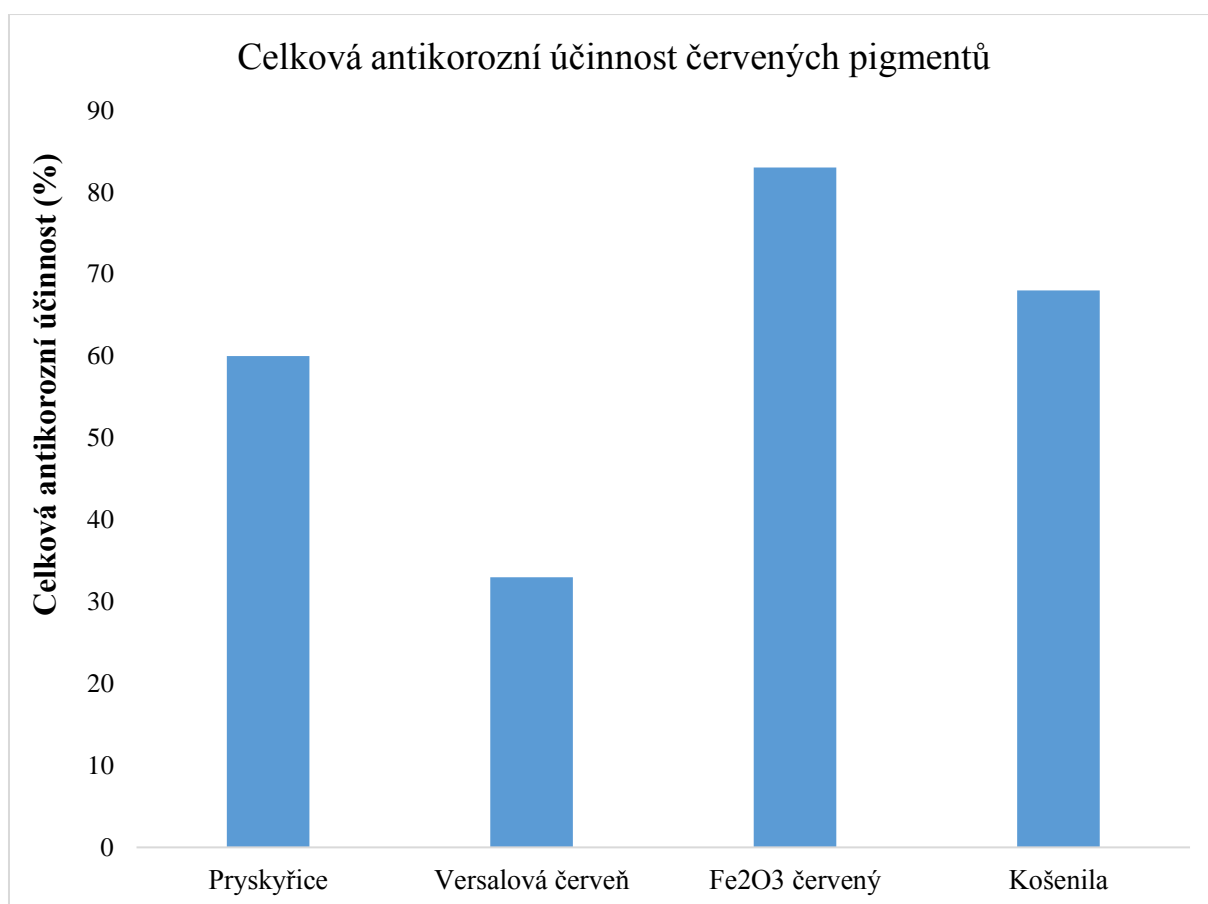
Výsledky mřížkové zkoušky jsou popsány v tabulce 20. Zcela hladké řezy s klasifikací 0 měla Versalová červeň, Habich GmbH Habicor, černé saze, fepren, spinel Co – Al – Cr a pryskyřice. Versalová modř,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  žlutý Versalová zeleň,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  černý, Versalová žlut', suřík a červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  byly nepatrně poškozeny v místech, kde se řezy kříží. Nátěr titanové běloby a košenily byl nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení. Jejich koncentrace se blížila KOKP a pigmenty se začaly vydrolovat z nátěru.

#### 4.5. Hodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky

Po expozici vzorků bylo provedeno vyhodnocení stavu povrchu nátěrových filmů, jak před odstraněním nátěru, tak stavu kovového podkladu po odstranění nátěru (tab. 21).

Plocha nátěru byla nejlepší (pouze s minimem malých puchýřů) u pryskyřice (8F) a nejhorší (četné středně velké puchýře) u Versalové červeně (4MD). U Versalové červeně se nátěrový film odlupoval, čili na kovovém podkladu ztrácel svou adhezi, nebo adhezni vlastnosti. Proto se používá spíše na plastové podklady. Nejméně puchýřů v řezu měl červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8F) a nejvíce Versalová červeň (4MD). U košenily a červeného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nebyla pozorována žádná koroze v řezu, u Versalové červeně měřila 1 mm a u pryskyřice 2 mm, protože tam nebyla žádná bariéra tvořená přídavkem pigmentu, nebo barviva. Nejméně podkorodovaný podklad byl u nátěrového filmu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  červeného (0,03 %). Nejvyšší stupeň koroze podkladu byl pozorován u Versalové červeně (33 %).

Byla vypočítána celková antikoroziční účinnost (tab. 22) a její porovnání mezi jednotlivými nátěrovými filmy je na obrázku 37. Pryskyřice má antikoroziční účinnost 60 %. Nejnižší antikoroziční účinnost má Versalová červeň (33 %), proto není používána jako antikoroziční pigment. Pokud je přidávána do pryskyřice, snižuje celkovou antikoroziční účinnost. Ze všech porovnávaných vzorků má nejvyšší KOKP a nejnižší hustotu. Červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  má nejvyšší hodnotu celkové antikoroziční účinnosti, tudíž je používán jako antikoroziční pigment. Jeho hustota i KOKP je nejnižší ze všech testovaných vzorků. To znamená, že i při nízkém plnění je schopen účinně a efektivně chránit kovový podklad. Pro dodržení vysoké antikoroziční účinnosti je optimální hustota 5,095 g/cm<sup>3</sup>, olejové číslo 21 g/100 g pigmentu a KOKP 46 %.



Obrázek 35: Porovnání celkové antikoroziční účinnosti červených pigmentů

## 4.6. Přínos bakalářské práce

Hlavním přínosem bakalářské práce byla příprava nátěrových hmot barevných pigmentů a zhodnocení změn barevnosti, fyzikálně – mechanických vlastností a celkové antikorozi účinnosti. Pro testování bylo zvoleno 9 anorganických pigmentů [bílý oxid titaničitý anatas, oranžové minium (suřík), zelený oxid chromitý (fepren), černé saze, mentolově zelený ortho – hydrát fosforečnanu zinečnatého Habich GmbH Habicor, oxid železitý červený, oxid železitý žlutý, oxid železitý černý, modrý spinel Co – Al – Cr], 4 organická barviva (Versalová červeň, Versalová zeleň, Versalová modř, Versalová žlut'), 1 přírodní barvivo (červená košenila).

Jako nejvhodnější z celkového srovnání zrychlených cyklických korozních zkoušek se projevil  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  červený, který je běžně používán jako barevný pigment či plnivo do základních nátěrových hmot. Nejméně vhodným pigmentem, z hlediska korozní odolnosti nátěrů, byla Versalová červeň. Měla celkovou antikorozi účinnost nižší než nepigmentovaný nátěrový film alkydové pryskyřice, čímž negativně ovlivňovala mechanické vlastnosti nátěrů.

Mezi odolné nátěrové filmy vůči změně barevného odstínu se řadily černé saze, košenila, Versalová modř, fepren, které měly hodnotu změny barevnosti menší než 6. Největších změn barevnosti dosahovala Versalová zeleň, Versalová žlut', titanová běloba a pryskyřice, jejichž hodnoty byly v rozmezí 19,8 – 28,6. Versalová barviva na ocelových panelech, které byly vystaveny testům QUV, ztrácela přídržnost k podkladu, tudíž jsou vhodná spíše pro podklady plastové.

## 5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo popsání pigmentů a barviv, které se využívají v odvětví polymerů, v medicíně a farmacii a porovnání výsledků testů barevnosti vzorků. Dále stanovit fyzikálně – mechanické vlastnosti vybraných pigmentů, jako jsou hustota, olejové číslo, KOKP, povrchová tvrdost, pH a měrná elektrická vodivost vodných výluhů volných nátěrových filmů a pigmentů.

Objemová koncentrace (OKP) v nátěrových filmech byla pro všechny pigmenty zvolena 20 %. Jako pojivo byla použita epoxidová pryskyřice ChS – Epoxy 222 IX 60.

U všech pigmentů bylo provedeno měření pH a měrné elektrické vodivosti suspenzí. Nátěrové filmy byly vystaveny fyzikálně – mechanickým a přímým korozním zkouškám. Byly provedeny testy světlostálosti v QUV panelu (QUV testy), po kterých byla hodnocena změna barevnosti u jednotlivých nátěrových filmů. Dále byly provedeny zrychlené korozní cyklické zkoušky u 4 vzorků jako testů specifické korozní odolnosti nátěrů (košenila, červený  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Versalová červeň, pryskyřice) v kondenzační komoře, NaCl komoře a  $\text{SO}_2$  komoře. Na skleněných podkladech byla měřena povrchová tvrdost dle Persoze, která strmě stoupala hlavně v prvních dnech měření.

Po testu světlostálosti měly nejnižší hodnotu změnu barevnosti černé saze (3 %) a nejvyšší Versalová zeleň (28,6 %). Anorganické pigmenty měly lepší vybarvovací schopnosti než pigmenty organické. Nejstálejší barevný odstín byl černý, modrý a červený. Modrý organický pigment (Versalová modř) měl nižší hodnotu změny barevnosti než spinel Co – Al – Cr. Zelené anorganické pigmenty (fepren, Habich GmbH Habicor) méně podléhaly vlivům UV záření než Versalová zeleň. Z červených pigmentů měla nejnižší hodnotu změny barevnosti přírodní košenila. Versalová barviva, kromě Versalové modře, podléhají degradaci pod UV zářením, díky přítomnosti chloridových skupin, navázaných na chemickou strukturu.

Po cyklické korozní zkoušce, která byla provedena i z důvodu určení chemické odolnosti připravených nátěrů se jevil jako nejodolnější nátěr s obsahem červeného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (83 %). Versalová červeň měla nejnižší hodnotu celkové antikoroziční účinnosti (33 %) a je tedy nejméně vhodná při výběru pigmentů pro nátěry vystavené chemickým a atmosférickým vlivům. Košenila se v nátěrech svou hodnotou celkové antikoroziční účinnosti blížila hodnotě červeného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z toho vyplývá, že přírodní pigmenty by ve vhodné kombinaci např. s inertními přírodními plnivy, mohly být v budoucnosti používány jako pigmenty či barviva pro aplikace do chemicky a atmosféricky odolných nátěrů popřípadě jako bariérové antikoroziční pigmenty nebo inhibitory.

## 6. Citovaná literatura

1. **Univerzita Pardubice.** [Online]. [Citace: 7. říjen 2016]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-vlastnostib.pdf>.
2. **Růžková, Barbora PharmDr.** *Klinická farmakologie a farmacie.* Barviva a jejich vliv na lidský organismus. Str. 148-152. Sv. 26. ISSN 1803-5353.
3. **Šulcová, P.** *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení.* Univerzita Pardubice, 2008. Str. 3-6.
4. **Nassau, K.** The Fifteen Cause of Color. *The Physic and Chemistry of Color.* 2nd edition. 2001. ISBN 0-471-39106-9.
5. **Kiryu, K. Y., Neuhaus, S. J.** Making cancer visible – Dyes in surgical onkology. *Surgical Oncology.* Austrálie: University of Adelaide, 2016, 25, str. 30-36.
6. **Christie, Robert M.** The Early History of Dyes and Pigments. *Colour Chemistry (2nd edition).* 2015, str. 3-20. ISBN: 978-1-84973-328-1.
7. **Arndt, Tomáš PharmDr.** *Karotenoidy.* 2015.
8. **Čopíková, Jana, Uher, Michal, Lapčík, Oldřich, Moravcová, Jitka, Drašar, Pavel.** *Chemické listy 99.* Přírodní barevné látky. Praha: 2005.
9. **Tomandl, Josef.** *Chemické listy 92.* Pteriny. Brno: Biochemický ústav, Lékařská fakulta, Masarykova univerzita, 1998. Str. 689-697.
10. **De Santis, D., Moresi, M.** Production of alizarin extracts from *Rubia tinctorum* and assessment of their dyeing properties. *Industrial Crops and Products.* Itálie: 2007, 26 (2), str. 151-162.
11. **Abdel Azeem, S.M., Arafa, W.A.A., El-Shahat, M.F.** Synthesis and application of alizarin complexone functionalized polyurethane foam: Preconcentration/separation of metal ions from tap water and human urine. *Journal of Hazardous Materials.* Egypt: 2010, 182, str. 286-294.
12. **Mandal, Ananya Dr.** *What is melanin?* 2014. [Online]. [Citace 8. říjen 2016]. Dostupné z: <http://www.news-medical.net/health/What-is-Melanin.aspx>.
13. **Blunder, Martina, Orthaber, Andreas, Bauer, Rudolf, Bucar, Franz, Kunert, Olaf.** Efficient identification of flavones, flavanones and their glycosides in routine analysis via off-line combination of sensitive NMR and HPLC experiments. *Food Chemistry.* Rakousko, Švédsko: 2016, 218, str. 600-609.

14. **Won-Ho Shin, Sang-Joon-Park, Eun-Joo-Kim.** Protective effect of anthocyanins in middle cerebral artery occlusion and reperfusion model of cerebral ischemia in rats. *Life Sciences*. Korea: 2006, 79, str. 130-137.
15. **Zanjani, N.T., Sairi, F., Marshall, G., Saksena, M.M., Valtchev, P., Gomes, V., Cunningham, A., Dehghani, F.** Formulation of abalone hemocyanin with high antiviral activity and stability. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. Sydney: 2014, 53, str. 77-85.
16. **Hung, S., Hsu, B., Lee, S.** Modelling of isothermal chlorophyll extraction from herbaceous plants. *Journal of Food Engineering*. Taiwan: 2014, 128, str. 17-23.
17. **Andrès, E., Dali-Youcef, N.** Cobalamin (Vitamin B12): Metabolism and Disorders. *Reference Module in Food Science, Encyclopedia of Food and Health*. Francie: 2016, str. 160-165.
18. **Alavijeh, M. A., Sarvi, M. N., Afarani, Z. R.** Properties of adsorption of vitamin B12 on nanoclay as a versatile carrier. *Food Chemistry*. Írán: 2016, 219, str. 207-214.
19. **Borges, M.E., Tejera, R., Díaz, L., Esparza, P., Ibáñez, E.** Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*): New extraction methods. *Food Chemistry*. Španělsko: 2012, 132, str.1855-1860.
20. **Saleh, H., Soliman, A., Mohamed, A., Marie, M.** Antioxidant Effect of Sepia Ink Extract on Extrahepatic Cholestasis Induced by Bile Duct Ligation in Rats. *Biomedical and Environmental Sciences*. Egypt: 2015, 28 (8), str. 582-594.
21. **Tůmová, L. a kol.** *Kurkuma – terapeutické účinky a možné interakce*. Praktické lékárenství 2010, 6 (4), str. 209-211.
22. **Kurniawansyah, F., Mammucari, R., Foster, N.** Polymorphism of curcumin from dense gas antisolvent precipitation. *Powder Technology*. Austrálie: 2016, 305, str. 748-756.
23. **Arndt, Tomáš PharmDr.** *Lutein*. 2005. [Online]. [Citace 7. říjen 2016]. Dostupné z: <https://www.celostnimedica.cz/lutein-predevsim-pro-vase-oci.htm>.
24. **Arndt, Tomáš PharmDr.** *Zeaxantin*. 2015. [Online]. [Citace 7. říjen 2016]. Dostupné z: <https://www.celostnimedica.cz/zeaxanthin.htm>.
25. **Lelis, Carini a kol.** Binding thermodynamics of synthetic dye Allura Red with bovine serum albumin. *Food Chemistry*. Brazílie: 2016, 217, str. 52-58.
26. **Směrnice Evropského parlamentu a Rady. 2009/35/ES o barvivech, která mohou být přidávána do léčivých přípravků (přepracované znění).** 2009.

27. **Basu, A., Kumar, G.** Binding of carmoisine, a food colorant, with hemoglobin: Spectroscopic and calorimetric studies. *Food Research International*. Indie: 2015, 72, str. 54-61.
28. **Shahabadi, N., Maghsudi, M., Rouhani, S.** Study on the interaction of food colourant quinoline yellow with bovine serum albumin by spectroscopic techniques. *Food Chemistry*. Írán: 2012, 135 (3), str. 1836-1841.
29. **Kim, Kyung-Hyun a kol.** Time and dose dependent cytotoxicities of ioxitalamate and indigocarmine in human nucleus pulposus cells. *The Spine Journal*. Severní Korea: 2013, 13 (5), str. 564-571.
30. **Kohno, Y., Kitamura, S., Yamada, T., Sugihara, K., Ohta, S.** Production of superoxide radical in reductive metabolism of a synthetic food-coloring agent, indigocarmine, and related compounds. *Life Sciences*. Japonsko: 2005, 77 (6), str. 601-614.
31. **Garapati, Ch. a kol.** Development and characterization of erythrosine nanoparticles with potential for treating sinusitis using photodynamic therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. USA: 2015, 12 (1), str. 9-18.
32. **Methyl orange.** *The Merck Index\* online* [online]. Whitehouse station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, @2015. Last revised 2016 [Cit. 28. říjen 2016]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m7448/methyl%20orange?q=authorize>.
33. **Methyl red.** *The Merck index\* online* [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, @2016. Last revised 2013 [Cit. 28. říjen 2016]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m7462/methyl%20red?q=authorize>.
34. **Gómez, M., Arancibia, V., Aliaga, M., Núñez, C., Rojas-Romo, C.** Determination of Sudan I in drinks containing Sunset yellow by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chemistry*. Chile: 2016, 212, str. 807-813.
35. **Susarla, S., Mulliken, J., Kaban, L., Manson, P., Dodson, T.** The colourful history of malachite green: from ancient Egypt to modern surgery. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. USA: 2016.
36. **Saeidnia, S., Manayi, A.** Phenolphthalein. *Reference Module in Biomedical Sciences, Encyclopedia of Toxicology (3rd edition)*. Írán: 2014, str. 877-880.
37. **Al-Shammary, f., Mian, N. A. A., Mian, M. S.** Analytical Profile of Phenolphthalein. *Analytical Profiles of Drug Substances*. Saúdská Arábie: 2008, 20, str. 627-664.
38. **Guo, Zhiyong a kol.** A highly sensitive electrochemiluminescence method combined with molecularly imprinted solid phase extraction for the determination of

- phenolphthalein in drug, slimming food and human plasma. *Food Chemistry*. 2012, 132, str. 1092-1097.
39. **Ghelardi, Elisa a kol.** A multi-analytical study on the photochemical degradation of synthetic organic pigments. *Dyes and Pigments*. USA: 2015, 123, str. 396-403.
  40. **Trojan, M., Kalenda, P., Šolc, Z.** *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: 1991. Str. 3-77.
  41. **Song, K.** A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. *Progress in Rubber Nanocomposites*. USA, Cambridge: 2016, str. 41-80.
  42. **Lee, J. C., Lorenc, Z. P.** Synthetic Fillers for Facial Rejuvenation Review. *Clinics in Plastic Surgery*. USA: 2016, 43 (3), str. 497-503.
  43. **Greene, J. J., Sidle, D. M.** The Hyaluronic Acid Fillers : Current Understanding of the Tissue Device Interface. *Facial Plastic Surgery Clinics of North America*. USA: 2015, 23 (4), str. 423-432.
  44. **P. Saura a Turespaña.** *Malba v jeskyni Altamira*. Španělsko: Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira. [Online] 2016. [Cit. 1. listopad 2016]. Dostupné z: <http://spanelsko.info/altamira-kaple.htm>.
  45. **Jirásek, J., Vavro, M.** *Nerostné suroviny a jejich využití*. [Online] 2008. [Cit. 5. květen 2016]. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty\\_barviva.html#ZELENÁ](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html#ZELENÁ).
  46. **Blackburn, R., S.** *Sustainable Textiles-Life Cycle and Environmental Impact*. The Textile Institute Woodhead Publishing Limited: 2009. ISBN 978-1-84569-694-8.
  47. **Poncarová, Jana.** *Titanová běloba je všude. Od žvýkaček přes zubní pastu až po Primalex*. 2013. [Online]. [Cit. 4. říjen 2016]. Dostupné z: <http://www.vitalia.cz/clanky/titanova-beloba-je-vsude-od-zvykacek-pres-zubni-pastu-az-po-primalex/>
  48. **Kaluđerović, M. R., Schreckenbach, J. P., Graf, H.** First titanium dental implants with white surfaces: Preparation and in vitro tests. *Dental Materials*. Německo: 2014, 30 (7), str. 759-768.
  49. **Dominy, Simon, Dr.** *Seventh International Mining Geology Conference Proceedings*. [Online] 2009. ISBN 978-1-921522-05-5. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpSIMGCP02/cid:kt008VGH97/viewerType:pdf/root\\_slug:seventh-international?cid=kt008VGH97&page=2&q=titanium%20dioxide%20in%20practice&b-q=titanium%20dioxide%20in%20practice&sort\\_on=default&b-subscription=TRUE&](https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpSIMGCP02/cid:kt008VGH97/viewerType:pdf/root_slug:seventh-international?cid=kt008VGH97&page=2&q=titanium%20dioxide%20in%20practice&b-q=titanium%20dioxide%20in%20practice&sort_on=default&b-subscription=TRUE&)



50. **Lambourne, R., Strivens, T.A.** *Paint and Surface Coatings*. Theory and Practice (2nd edition). USA: William Andrew Publishing, 1999. [Online] . [Cit. 10. listopad 2016]. ISBN: 1-884207-73-1. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpPSCTPE03/cid:kt005C7H83/viewerType:pdf/root\\_slug:paint-surface-coatings?cid=kt005C7H83&page=2&q=titanium%20dioxide%20in%20practice&b-q=titanium%20dioxide%20in%20practice&sort\\_on=default&b-subscription=TRUE](https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpPSCTPE03/cid:kt005C7H83/viewerType:pdf/root_slug:paint-surface-coatings?cid=kt005C7H83&page=2&q=titanium%20dioxide%20in%20practice&b-q=titanium%20dioxide%20in%20practice&sort_on=default&b-subscription=TRUE).
51. **Gao, Dangge a kol.** Soft polymer latexes stabilized by a mixture of zinc oxide nanoparticles and polymerizable surfactants: Binders for pigment printing. *Progress in Organic Coatings*. Čína: 2016, 101, str. 262-269.
52. **Nazarkovsky, M.A. a kol.** Synthesis and properties of zinc oxide photocatalyst by high-temperature processing of resorcinol-formaldehyde/zinc acetate mixture. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Ukrajina: 2016, 334, str. 36-46.
53. **Venkatachalam, P., Jayaraj, M., Manikandan, R., Geetha, N., Rene, E., Sharma, N., Sahi, S.** Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) alleviate heavy metal-induced toxicity in *Leucaena leucocephala* seedlings: A physiochemical analysis. *Plant Physiology and Biochemistry*. Indie, USA: 2016.
54. **Saikia, Ch., Das, M., Ramteke, A., Mají, T.** Evaluation of folic acid tagged aminated starch/ZnO coated iron oxide nanoparticles as targeted curcumin delivery systém. *Carbohydrate Polymers*. Indie: 2016, 157, str. 391-399.
55. **Slánský, Bohuslav.** *Technika v malířské tvorbě*. [Online] 2016. [Cit. 7. říjen 2016]. Dostupné z: <http://www.matejakart.com/clanky/on-line-lekce/materialy/>.
56. **Hoňková, Iva.** *Běloby*. [Online] 2008. [Cit. 7. říjen 2016.] Dostupné z: <http://ivahonkova.webnode.cz/olejove-barvy/beloby/>.
57. **Sivachidambaram, S., Hywel, T. R.** Colour and toxic characteristics of metakaolinite–hematite pigment for integrally coloured concrete, prepared from iron oxide recovered from a water treatment plant of an abandoned coal mine. *Journal of Solid State Chemistry*. UK: 2016, 239, str. 246-250.
58. **Müller, Marcelo a kol.** Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. *Dyes and Pigments*. 2015, str. 271-278.
59. **Ash, Michael, Ash, Irene.** *Handbook of Plastics and Rubber Additives (2nd edition)*. USA: 2013, 1-2. ISSN 978-1-934764-50-3.

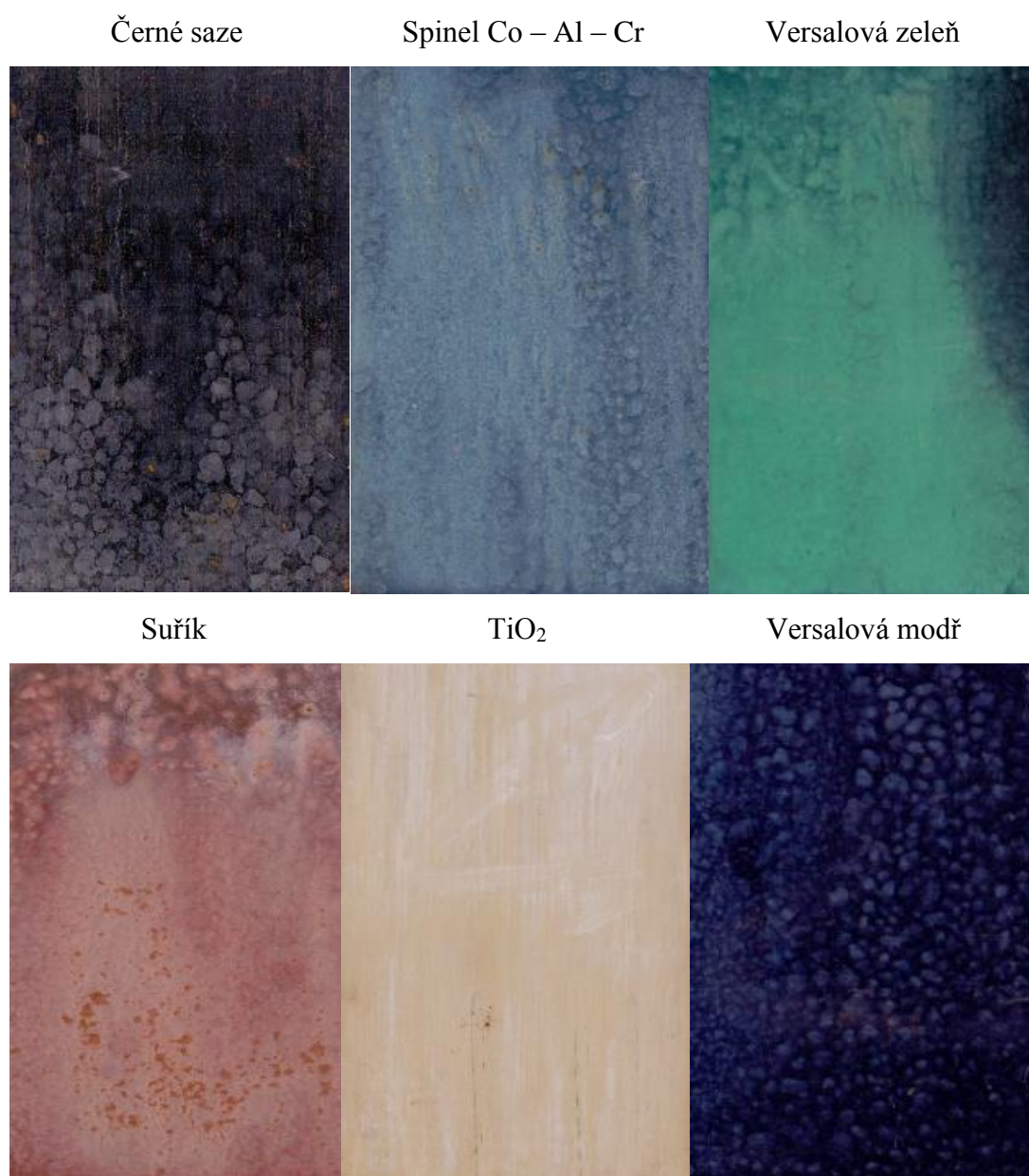
60. **Shen, L., Qiao, Y., Guo, Y., Tan, J.** Preparation and formation mechanism of nano-iron oxide black pigment from blast furnace flue dust. *Ceramics International*. Čína: 2013, 39 (1), str. 737-744.
61. **Gabuda, S. P. a kol.** NMR of minium,  $Pb_3O_4$ : evidence for the  $[Pb_2]^{4+}$  ion and possible relativistic effects in the Pb–Pb bond. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 1999, 15 (2), str. 103-107.
62. **Detchko, Pavlov.** Lead-Acid Batteries: Science and Technology. *A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product*. UK: 2011, str. 2-3. ISBN: 978-0-444-52882-7.
63. **Vohlídal, Jiří, Štulík, Karel a Julák, Alois.** Suřík. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada Publishing 1999. ISBN 80-7169-855-5.
64. **Benešová, Jaroslava, Svoboda, Miroslav.** *Ochrana proti korozi ocelových konstrukcí – přehled*. Praha : SVÚOM, a.s., str. 3.
65. **Liang, Shu-ting a kol.** Colour performance investigation of a  $Cr_2O_3$  green pigment prepared via the thermal decomposition of  $CrOOH$ . *Ceramics International*. Čína: 2014, 40 (3), str. 4367-4373.
66. **Koleske, Joseph V.** Paint and Coating Testing Manual. *Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook*. USA: 2012. ISBN 978-0-8031-7017-9.
67. **Company Profile of Elementis plc, Ash House, Fairfield Avenue, Staines.** Elementis, a leading supplier of  $Cr_2O_3$  green & other chrome chemicals. *Focus on Pigments*. UK: 2007, 2007 (9), str. 6.
68. **Puerari, R. C., Costa, C., Vicentini, D., Fuzinato, C., Melegari, S., Schmidt, E., Bouzon, Z., Matias, W.** Synthesis, characterization and toxicological evaluation of  $Cr_2O_3$  nanoparticles using *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Brazílie: 2016, 128, str. 36-43.
69. **Nasim, Mohammad, Chun, Doo-Man.** Substrate-dependent deposition behavior of graphite particles dry-sprayed at room temperature using a nano-particle deposition system. *Surface and Coatings Technology*. Korea: 309 (15), str. 172-178.
70. **Dud'a, Rudolf, Rejl, Luboš.** *Minerály*. Praha: 1997, str. 520. ISBN 80-7151-030-0.
71. **Tang, Q., Cai, R., You, X., Jiang, J.** Nascent soot particle size distributions down to 1 nm from a laminar premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame. *Proceedings of the Combustion Institute*. Čína: 2016.

72. **Ono, Kiminori a kol.** Formation mechanisms of soot from high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*. Japonsko: 2015, 162 (6), str. 2670-2677.
73. **Angelin, E. M., Bacci, M., Bartolozzi, G., Cantisani, E., Picollo, M.** Contemporary artists' spinel pigments: Non-invasive characterization by means of electronic spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Itálie: 2016, 173, str. 510-515.
74. **Wang, Yu, Jia, Ai-Pin, Luo, Meng-Fei, Lu, Ji-Qing.** Highly active spinel type  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  catalysts for dichloromethane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 165, str. 477-486.
75. **Christie, Robert M.** The Early History of Dyes and Pigments. *Colour Chemistry (2nd edition)*. UK: 2015. ISBN 978-1-84973-328-1.
76. **Christie, Robert, M.** Organic Pigments. *Colour Chemistry (2nd edition)*. UK: The Royal Society of Chemistry 2015. [Online]. [Cit. 12.12.2016]. ISBN:978-1-84973-328-1.  
Dostupné z:  
[https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpCCE00009/cid:kt00UM1ZV4/viewerType:pdf/root\\_slug:colour-chemistry-2nd?cid=kt00UM1ZV4&page=17&q=organic%20pigments&b-q=organic%20pigments&sort\\_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=te](https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpCCE00009/cid:kt00UM1ZV4/viewerType:pdf/root_slug:colour-chemistry-2nd?cid=kt00UM1ZV4&page=17&q=organic%20pigments&b-q=organic%20pigments&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=te).
77. **Heydari, R., Hosseini, M., Zarabi, S.** A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Írán: 2015, 150, str. 786-791.
78. **Panthong, Ampai a kol.** Anti-inflammatory, analgesic and antipyretic activities of the extract of gamboge from *Garcinia hanburyi* Hook. *Journal of Ethnopharmacology*. Thajsko: 2007, 111 (2), str. 335-340.
79. **Slánský, Bohuslav.** *Technika v malířské tvorbě: (malířský a restaurátorský materiál)*. Praha: 1976, str. 35.
80. **Xu, Jing a kol.** Influence of the morphology of the copper(II) phthalocyanine thin film on the performance of organic field-effect transistors. *Solid-State Electronics*. Čína: 2016.

81. **Sfyri, Georgia a kol.** Soluble butyl substituted copper phthalocyanine as alternative hole-transporting material for solution processed perovskite solar cells. *Electrochimica Acta*. Řecko: 2016, 212, str. 929-933.
82. **Kalendová, A., Kalenda, P.** *Hodnocení vlastností nátěrových hmot*. Vlastnosti nátěrových hmot v tekutém stavu. Fyzikálně – mechanické vlastnosti nátěrů. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav polymerních materiálů: 2001 – 2002. Str. 9, 17, 48.

## 7. Přílohy





Obrázek 36: Vzorčky po zrychleném povětrnostním testu s UV zářením a s řízenou kondenzací vody

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Barviva a pigmenty pro aplikace v odvětví polymerů a ve farmakochemii
Autor práce	Kateřina Kopecká
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr
Anotace	<p>Tato bakalářská práce se zabývá v teoretické části přehledem pigmentů a barviv, které se využívají v odvětví polymerů a ve farmakochemii. Pro experimentální část vybrány tyto vzorky: bílý oxid titaničitý (titanová běloba), oranžové minium (suřík), zelený oxid chromitý (fepren), černé saze, mentolově zelený ortho – hydrát fosforečnanu zinečnatého Habich GmbH Habicor, oxid železitý červený, žlutý a černý, modrý spinel Co – Al – Cr, Versalová barviva (červeň, zeleň, modř, žlut) a červená košenila. Vzorky byly aplikovány do epoxidové pryskyřice ChS 222 IX 60. Všechny nátěrové filmy byly nanесeny na skleněné a ocelové panely, které byly testovány pomocí fyzikálně – mechanických a zrychlených cyklických korozních zkoušek. Získané hodnoty byly zpracovány do tabulek a vyhodnoceny.</p>
Klíčová slova	barvivo, pigment, organický pigment, koroze