

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

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

**ANTI-KOROZNÍ VLASTNOSTI PIGMENTŮ S POVRCHOVOU  
ÚPRAVOU PANI, PPy A PPDA V ORGANICKÝCH POVLACÍCH NA  
BÁZI EPOXYESTEROVÉ PRYSKYŘICE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. David John  
VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.  
KONZULTANT PRÁCE: Ing. Tereza Hájková

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

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

**ANTICORROSION PROPERTIES OF ORGANIC COATINGS WITH  
SURFACE TREATMENT MADE BY PANI, PPy AND PPDA IN  
ORGANIC COATINGS BASED ON EPOXYESTER RESIN**

THESIS

AUTHOR

Bc. David John

SUPERVISOR:

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

CONSULTANT WORK:

Ing. Tereza Hájková

2017

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2016/2017

**ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. David John**  
Osobní číslo: **C15533**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**  
Název tématu: **Antikorozní vlastnosti pigmentů s povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA v organických povlacích na bázi epoxyesterové pryskyřice**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Mezi poměrně nově studované materiály využitelné pro korozní inhibici pomocí nátěrových hmot a organických povlaků patří vodivé polymery polyanilinofosfát a polypyrrolfosfát. Mezi novější materiály patří polyfenylendiaminofosfát. Úpravou částic pigmentů vodivými polymery se sleduje především zvýšení antikoroziční účinnosti, popřípadě také snížení jeho množství v nátěrové hmotě. Cílem práce je ovlivnění korozní a fyzikální odolnosti organických povlaků pomocí pigmentů s povrchovou úpravou vodivými polymery. Mezi netoxické pigmenty, které vykazují určité antikoroziční vlastnosti, lze zařadit směsné oxidy s obsahem kovů, které je perspektivní zkoumat pro získání nového netoxického antikorozičního pigmentu. Cílem práce je stanovit rovněž optimální koncentraci speciálního pigmentu pro zajištění vysoké antikoroziční účinnosti nátěrů.

1. Provedte literární rešerši na dané téma. Syntetizujte vybrané pigmenty s obsahem perovskitů o složení Ca - Sr - Ti, Ca - Sr - Mn. Provedte povrchovou úpravu vodivými polymery PANI, PPy a PPDA připravených pigmentů (P/VP, kde VP = PANI, PPy, PPDA).
2. Provedte charakterizaci upravených i neupravených pigmentů a stanovte jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.
3. Připravte modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice při vybraných objemových koncentracích povrchově upraveného pigmentu (OKPP/VP = 1 %, 5 %, 10%).
4. Připravte vzorky nátěrů na skleněných a ocelových panelech. Stanovte celkovou povrchovou tvrdost nátěrů na kyvadle dle Königa.
5. Provedte testy fyzikální odolnosti nátěrů, zhodnoťte odolnost vůči ohybu, úderu, hloubení a stupeň přilnavosti dle příslušných norem ČSN EN ISO. Výsledky srovnajte s výsledky čistého pojiva a s výsledky komerčně rozšířeného antikorozičního pigmentu.
6. Pro získání výsledků vlivu pigmentů na korozní odolnost nátěrů provedte testy ke zjištění antikoroziční účinnosti nátěrů. Jako zkušební korozní prostředí použijte atmosféru SO<sub>2</sub>, 5% NaCl neutrální povahy popř. další korozní nebo chemické prostředí.
7. Vyjádřete na základě normy ASTM a její stupnice pro jednotlivé projevy koroze odolnost jednotlivých pigmentovaných nátěrů. Určete pigmenty a jejich typ povrchové úpravy, které zabraňují úspěšně více korozním projevům. Vypočtené výsledky antikoroziční účinnosti diskutujte podle povrchové úpravy, podle obsahu testovaného povrchově upraveného pigmentu v nátěrovém filmu, podle typu základního pigmentu. Stanovte optimální podíl speciálního pigmentu pro zajištění vysoké antikoroziční účinnosti.
8. Výsledky porovnejte s výsledky elektrochemického měření polarizačního odporu.
9. Výsledky rovněž diskutujte podle typu korozního prostředí a podle vlivu na mechanické vlastnosti nátěrů. Stručně popište nové poznatky, závěry, přínosy práce pro vědu a praxi.
10. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit.


Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Tereza Hájková**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2016**  
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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 jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne:

Bc. David John

### Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce paní prof. Ing. Andrée Kalendové Dr. za odborné rady a pomoc v průběhu vypracovávání.

Dále děkuji konzultantce Ing. Tereze Hájkové za vedení v laboratořích a za trpělivost a v neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině, přítelkyni, přátelům a spolužákům za velikou podporu.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá vlastnostmi syntetizovaných pigmentů na bázi perovskitu povrchově upravených vodivými polymery, kterými jsou polyanilinfosfát (pigment + PANI), polypyrrolfosfát (pigment + PPy), polyparafenyldiaminfosfát (pigment + PPDA) v ochranných povlacích. Cílem práce bylo vyhodnotit vliv anorganických kompozitních pigmentů s povrchovou úpravou vodivými polymery na rychlost koroze pomocí zrychlených korozních zkoušek, dále stanovit vliv pigmentů povrchově upravených vodivými polymery na mechanickou odolnost nátěrových filmů. Byly proto formulovány nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu s obsahem perovskitů  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$  a  $\text{SrMnO}_3$ . Byla testována antikorozní účinnost nátěrů s obsahem těchto částic v závislosti na typu povrchové úpravy vodivým polymerem, chemickém složení pigmentu a objemové koncentraci pigmentu (OKP) v simulovaných korozních atmosférách.

Byly provedeny testy ke zjištění mechanické odolnosti pigmentovaných nátěrů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Vodivé polymery, netoxické antikorozní pigmenty, polyanilin, polypyrrol, polyfenyldiamin, antikorozní ochrana



## **ANNOTATION**

This master thesis is aimed for research of properties of synthesised pigment based on perovskite, surface treated by conductive polymers, which are substances as follow polyanilinphosphate (pigment + PANI), polypyrrolphosphate (pigment + PPy), polyparaphenylenediaminephosphate (pigment + PPDA) in protective coatings. The aim of the work was to evaluate the influence of inorganic composite pigments on surface corrosion by conductive polymers on the rate of corrosion by means of accelerated corrosion tests and to determine the effect of surface-treated pigments on conductive polymers on the mechanical resistance of coating films. They were therefore formulated coating compositions based on epoxy-ester resin solvent type containing perovskites  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $\text{SrMnO}_3$   $\text{CaMnO}_3$ . The anticorrosive efficacy of coatings containing these particles was tested, depending on the type of surface treatment of the conductive polymer, the chemical composition of the pigment and the volume concentration of the pigment (OKP) in simulated corrosive atmospheres.

Tests have been carried out to determine the mechanical resistance of pigmented coatings.

## **KEYWORDS**

Conductive polymers, non toxic anticorrosive pigment, polyaniline, polypyrrole, polyphenylenediamine, anticorrosive polymers

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>26</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>27</b>
2.1	Pigmenty pro antikorozi ní nátěrové hmoty .....	27
2.1.1	Mechanismy působení antikorozi ní pigmentů.....	28
2.1.1.1	Pigmenty s fyzikální m ochranným mechanismem .....	28
2.1.1.2	Pigmenty s elektrochemickým ochranným mechanismem.....	29
2.1.1.3	Pigmenty s chemickým působením .....	32
2.1.2	Toxické pigmenty.....	33
2.1.3	Netoxické pigmenty .....	34
2.1.4	Srovnávací pigment.....	35
2.2	Pigmenty na bázi perovskitu .....	35
2.2.1	Charakteristika perovskitů.....	35
2.2.2	Metody přípravy perovskitů .....	36
2.2.3	Zástupci perovskitů .....	38
2.2.4	Podvojn é perovskity .....	39
2.3	Vodivé polymery.....	40
2.3.1	Charakteristika vodivých polymerů .....	40
2.3.1.1	Historický vývoj vodivých polymerů .....	42
2.3.1.2	Užití vodivých polymerů .....	42
2.3.2	Polyanilin PANI.....	43
2.3.2.1	Struktura PANI .....	44
2.3.2.2	Příprava PANI.....	45
2.3.2.3	Působení PANI v nátěru.....	46
2.3.3	Polypyrrol.....	48
2.3.3.1	Struktura PPy .....	48
2.3.3.2	Příprava PPy.....	48

2.3.4	Polyfenylendiamin .....	50
2.3.4.1	Struktura PPDA .....	50
2.3.4.2	Příprava PPDA.....	51
2.4	Pojiva pro nátěrové hmoty .....	52
2.4.1	Epoxyesterové pryskyřice .....	52
2.5	Plniva pro nátěrové hmoty .....	54
2.5.1	Přírodní CaCO <sub>3</sub> .....	54
<b>3</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>55</b>
3.1	Cíle diplomové práce .....	55
3.2	Použité chemikálie a suroviny.....	56
3.3	Použité přístroje a zařízení .....	59
3.4	Syntéza pigmentů .....	60
3.4.1	Kalcinace .....	60
3.4.2	Stanovení hustoty pigmentu .....	62
3.4.3	Stanovení spotřeby oleje .....	62
3.4.4	Výpočet kritické objemové koncentrace pigmentů (KOKP) .....	63
3.4.5	Stanovení morfologie částic .....	63
3.4.6	Stanovení distribuce velikosti částic na přístroji Mastersizer 2000 .....	63
3.4.7	Rentgenová difrakční analýza .....	64
3.4.8	Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za tepla .....	64
3.4.9	Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za studena .....	65
3.4.10	Stanovení pH vodných výluhů .....	65
3.4.11	Stanovení měrné elektrické vodivosti .....	65
3.4.12	Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů a nátěr. filmů.....	66
3.5	Příprava modelových nátěrových hmot.....	67
3.5.1	Formulace nátěrových hmot.....	67
3.5.2	Postup přípravy nátěrových hmot .....	69

3.6	Příprava zkušebních vzorků pro korozní a fyzikálně - mechanické zkoušky .....	69
3.6.1	Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech.....	69
3.6.2	Příprava zkušebních vzorků na skle .....	70
3.6.3	Příprava volných nátěrových filmů .....	70
3.7	Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zkoušek mech. odolnosti .....	70
3.7.1	Stanovení povrchové tvrdosti nátěru.....	70
3.7.2	Stanovení odolnosti nátěru při úderu .....	71
3.7.3	Stanovení odolnosti nátěru při ohybu.....	71
3.7.4	Stanovení odolnosti nátěru hloubením.....	71
3.7.5	Stanovení stupně přilnavosti nátěru pomocí mřížkové metody .....	72
3.7.6	Stanovení tloušťky nátěru .....	72
3.7.7	Stanovení změny lesku nátěru.....	73
3.7.8	Stanovení odtrhové pevnosti .....	74
3.7.9	Stanovení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti .....	75
3.8	Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek .....	76
3.8.1	Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy .....	76
3.8.2	Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO <sub>2</sub> .....	76
3.8.3	Zrychlená cyklická korozní zkouška v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion.....	77
3.8.4	Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti .....	77
3.8.5	Zrychlená cyklická zkouška s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky).....	77
3.8.6	Lineární polarizace .....	78
3.9	Metody hodnocení zrychlených korozních zkoušek .....	80
3.9.1	Metoda pro hodnocení stupně tvorby puchýřků v ploše a v řezu nátěru.....	80
3.9.2	Metoda pro hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu .....	81
3.9.3	Metoda pro hodnocení stupně koroze v ploše podkladu .....	82

3.10	Celkové hodnocení korozních zkoušek .....	83
<b>4</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>86</b>
4.1	Charakterizace pigmentů .....	86
4.2	Výsledky chemických vlastností pigmentů .....	102
4.2.1	Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za tepla a za studena. ....	102
4.2.2	Stanovení pH vodných výluhů pigmentů .....	103
4.2.3	Stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů .....	105
4.2.4	Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů .....	107
4.2.5	Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěr. filmů..	109
4.2.6	Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů....	111
4.2.7	Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nátěr. filmů	112
4.3	Fyzikální zkoušky na nátěrových filmech .....	114
4.3.1	Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů na skleněných panelech .....	115
4.3.2	Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek .....	117
4.3.3	Stanovení změny lesku nátěrových filmů na skleněných panelech .....	119
4.4	Vyhodnocení přímých korozních zkoušek .....	121
4.4.1	Výsledky zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky) .....	121
4.4.2	Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO <sub>2</sub> .....	125
4.4.3	Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion .....	129
4.4.4	Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutr. solné mlhy	133
4.4.5	Vyhodnocení elektrochemické metody lineární polarizace .....	137
<b>5</b>	<b>Diskuze výsledků .....</b>	<b>138</b>
5.1	Diskuze fyzikálně - chemických vlastností pigmentů .....	138
5.1.1	Vyhodnocení charakterizace pigmentů .....	138
5.1.2	Diskuze výsledků stanovení vodou rozpustných látek za studena a za tepla...	138

5.1.3	Vyhodnocení pH vodných výluhů pigmentů .....	139
5.1.4	Vyhodnocení měrné elektr. vodivosti vodných výluhů práškových pigmentů	141
5.1.5	Vyhodnocení pH vodných výluhů nátěrových filmů .....	142
5.1.6	Vyhodnocení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů .	143
5.1.7	Vyhodnocení hmotnostních korozních úbytků vodných výluhů pigmentů .....	148
5.1.8	Vyhodnocení hmotnostních korozních úbytků vodných výluhů nátěr. hmot ..	149
5.1.9	Vyhodnocení relativní povrch. tvrdosti nátěr. filmů na skleněných panelech .	150
5.1.10	Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek .....	152
5.1.11	Vyhodnocení lesku nátěrových filmů na skleněných panelech .....	152
5.2	Vyhodnocení výsledků zrychlených korozních zkoušek .....	154
5.2.1	Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky) .....	154
5.2.2	Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po expozici 1200 hodin.....	157
5.2.3	Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO <sub>2</sub> expozici 1500 hodin.....	159
5.2.4	Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion po expozici 2700 hodin .....	162
5.2.5	Vyhodnocení výsledků lineární polarizace .....	165
5.3	Určení stupně korozní agresivity prostředí vhodného pro aplikace testovaných organických povlaků.....	165
5.4	Přínosy diplomové práce .....	166
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>168</b>
<b>7</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>169</b>
<b>8</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>174</b>
8.1	Výsledky XRF analýzy .....	174
8.2	Výsledky XRD analýzy.....	177

8.3	Nátěrové hmoty na ocelových panelech před a po provedení korozních zkoušek a po odstranění nátěrového filmu .....	189
8.3.1	Vzorky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, v průběhu a po expozici v kondenzační komoře se solnou mlhou. Záznam před vložením do komory, po 350, 700, 1000, 1200 hodinách a po odstranění nátěrového filmu. ....	189
8.3.2	Vzorky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, v průběhu a po expozici v kondenzační komoře s SO <sub>2</sub> . Záznam před vložením do komory, po 700, 1500 hodinách a po odstranění nátěrového filmu. ....	206
8.3.3	Vzorky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, v průběhu a po expozici v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion. Záznam před vložením do komory, po 850, 1630, 2700 hodinách a po odstranění nátěrového filmu.....	223
8.3.4	Vzorky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, po expozici v kondenzační komoře a po expozici v cyklické kombinované zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot. Záznam před vložením do komory, po 10 000 hodinách, po 10 720 hodinách a po odstranění nátěrového filmu. ....	240

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Bariérové působení izometrických a neizometrických pigmentů.....	29
Obrázek 2: Schéma katodické ochrany zinkem pigmentovaného ochranného povlaku. ....	30
Obrázek 3: Reakční produkty vznikající na povrchu pigmentované částice zinku.....	30
Obrázek 4: Obecné schéma elektrochemického působení pigmentů. ....	31
Obrázek 5: Chemické působení pigmentů. ....	32
Obrázek 6: Mechanismus elektrochem. a chem. působení chromanových pigmentů. ....	34
Obrázek 7: Základní typy perovskitové struktury.....	35
Obrázek 8: Schéma postupu při přípravě perovskitů mechanochemickou syntézou. ....	37
Obrázek 9: Sol gel proces.....	38
Obrázek 10: Struktura ideálně kubického podvojného perovskitu $A_2BB'O_6$ . ....	40
Obrázek 11: Elektrická vodivost vybraných anorg. látek a organických polymerů. ....	41
Obrázek 12: Struktury jednotlivých vodivých polymerů (PANI, PPY, PPDA). ....	42
Obrázek 13: Strukturní vzorce všech forem PANI. ....	44
Obrázek 14: Schéma oxidace anilinu. ....	45
Obrázek 15: Ochrana ocelového podkladu pomocí nátěru s obsahem PANI. ....	47
Obrázek 16: Mechanismus katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak.....	47
Obrázek 17: Struktura polypyrrolu. ....	48
Obrázek 18: Oxidace pyrrolu peroxidisíranem amonným. ....	49
Obrázek 19: Oxidace pyrrolu chloristanem železitým poskytující polypyrrol. ....	49
Obrázek 20: Idealizovaná struktura polyparafenyldiaminu vyráběná oxidací obou aminoskupin v parafenyldiaminu. ....	50
Obrázek 21: Struktura polyfenyldiaminu. ....	50
Obrázek 22: Fenyldiaminová báze tvořící soli s kyselinami (HA). ....	51
Obrázek 23: Fenyldiaminové izomery a) ortho b) meta c) para.....	51
Obrázek 24: (a) leukoemeraldinová (b) emeraldinová (c) pernigranilinová struktura PPDA. ....	52
Obrázek 25: Esterifikace epoxidové skupiny.....	53
Obrázek 26: Esterifikace postranních hydroxyl. skupin za současného odštěpování vody. ....	53
Obrázek 27: Geometrie uložení refraktometrů ( $20^\circ$ , $60^\circ$ , $85^\circ$ ). ....	73
Obrázek 28: Schématický náčrt tří - elektrodové sestavy experimentální cely.....	79
Obrázek 29: Předlohy k hodnocení stupně puchýřovatení povrchu nátěru.....	80
Obrázek 30: Předlohy k hodnocení korozních projevů (prokorodování nátěrového filmu a koroze v ploše panelu. ....	82



Obrázek 31: Snímky pigmentu $\text{CaTiO}_3$ ze SEM.....	86
Obrázek 32: Snímky pigmentu $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$ ze SEM. ....	87
Obrázek 33: Snímky pigmentu $\text{CaTiO}_3 + \text{PPy}$ ze SEM. ....	88
Obrázek 34: Snímky pigmentu $\text{CaTiO}_3 + \text{PPDA}$ ze SEM. ....	89
Obrázek 35: Snímky pigmentu $\text{SrTiO}_3$ ze SEM.....	90
Obrázek 36: Snímky pigmentu $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$ ze SEM. ....	91
Obrázek 37: Snímky pigmentu $\text{SrTiO}_3 + \text{PPy}$ ze SEM. ....	92
Obrázek 38: Snímky pigmentu $\text{SrTiO}_3 + \text{PPDA}$ ze SEM. ....	93
Obrázek 39: Snímky pigmentu $\text{CaMnO}_3$ ze SEM.....	94
Obrázek 40: Snímky pigmentu $\text{CaMnO}_3 + \text{PANI}$ ze SEM. ....	95
Obrázek 41: Snímky pigmentu $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$ ze SEM. ....	96
Obrázek 42: Snímky pigmentu $\text{CaMnO}_3 + \text{PPDA}$ ze SEM. ....	97
Obrázek 43: Snímky pigmentu $\text{SrMnO}_3$ ze SEM.....	98
Obrázek 44: Snímky pigmentu $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$ ze SEM. ....	99
Obrázek 45: Snímky pigmentu $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$ ze SEM. ....	100
Obrázek 46: Snímky pigmentu $\text{SrMnO}_3 + \text{PPDA}$ ze SEM. ....	101
Obrázek 47: Obsah vodou rozpustných látek za studena. ....	139
Obrázek 48: Obsah vodou rozpustných látek za tepla. ....	139
Obrázek 49: pH vodných výluhů práškových pigmentů 1. a 28. den. ....	140
Obrázek 50: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů prášk. pigmentů 1. a 28. den. ....	141
Obrázek 51: pH vodných výluhů volných nátěrových hmot titaničitanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA. ....	142
Obrázek 52: pH vodných výluhů volných nátěrových hmot manganičitanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA. ....	143
Obrázek 53: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s $\text{CaTiO}_3$ a povrch. úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu. ....	144
Obrázek 54: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s $\text{SrTiO}_3$ a povrch. úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu. ....	145
Obrázek 55: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s $\text{CaMnO}_3$ a povrch. úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu. ....	146
Obrázek 56: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s $\text{SrMnO}_3$ a povrch. úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu. ....	147
Obrázek 57: Hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích titaničitých pigmentů.....	148
Obrázek 58: Hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích manganičitých pigmentů. ...	149

Obrázek 59: Relativní povrchová tvrdost NF bez povrchové úpravy naměřená 35. den.....	150
Obrázek 60: Relativní povrchová tvrdost NF s povrch. úpravou PANI naměřená 35. den. .	151
Obrázek 61: Relativní povrchová tvrdost NF s povrch. úpravou PPy naměřená 35. den.....	151
Obrázek 62: Relativní povrchová tvrdost NF s povrch. úpravou PPDA naměřená 35. den. .	152
Obrázek 63: Porovnání výsledků měření lesku pro jednotlivé nátěry titaničitanů. ....	153
Obrázek 64: Porovnání výsledků měření lesku pro jednotlivé nátěry manganičitanů. ....	154
Obrázek 65: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 %, srovnávacího nátěrového filmu a samotného epoxyesteru po expozici 720 hodin ve zrychlené cyklické korozní zkoušce na bázi střídání teplot. ....	155
Obrázek 66: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 %, srovnávacího nátěrového filmu a samotného epoxyesteru po expozici 720 hodin ve zrychlené cyklické korozní zkoušce na bázi střídání teplot. ....	156
Obrázek 67: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 %, srovnávacího nátěrového filmu a samotného epoxyesteru po expozici 720 hodin ve zrychlené cyklické korozní zkoušce na bázi střídání teplot. ....	156
Obrázek 68: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1200 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy. ....	158
Obrázek 69: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1200 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy. ....	158
Obrázek 70: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1200 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy. ....	159
Obrázek 71: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1500 hodin v komoře SO <sub>2</sub> . ....	161
Obrázek 72: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1500 hodin v komoře SO <sub>2</sub> . ....	161
Obrázek 73: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1500 hodin v komoře SO <sub>2</sub> . ....	162
Obrázek 74: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 2700 hodin v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion. .	163
Obrázek 75: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 2700 hodin v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion. .	164
Obrázek 76: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 2700 hodin v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion. .	164

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Toxické antikorozi pigmenty. ....	33
Tabulka 2: Dnes nejpoužívanější netoxické antikorozi pigmenty. ....	34
Tabulka 3: Příklady materiálových využití perovskitů. ....	39
Tabulka 4: Navážky surovin pro přípravu nátěrových hmot.....	68
Tabulka 5: Hodnocení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti. ....	75
Tabulka 6: Způsob hodnocení stupně tvorby puchýřků. ....	81
Tabulka 7: Způsob hodnocení koroze v řezu. ....	82
Tabulka 8: Způsob hodnocení koroze v ploše nátěru a ploše kovového podkladu. ....	83
Tabulka 9: Celkové hodnocení antikorozi účinnosti nátěrových filmů dle norem ASTM. ...	84
Tabulka 10: Vysvětlení jednotlivých stupňů korozi agresivity prostředí a příklady typických prostředí.....	85
Tabulka 11: Určení stupně korozi agresivity prostředí pro nátěry. ....	85
Tabulka 12: Vlastnosti pigmentu $\text{CaTiO}_3$ . ....	86
Tabulka 13: Vlastnosti pigmentu $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$ .....	87
Tabulka 14: Vlastnosti pigmentu $\text{CaTiO}_3 + \text{PPy}$ . ....	88
Tabulka 15: Vlastnosti pigmentu $\text{CaTiO}_3 + \text{PPDA}$ .....	89
Tabulka 16: Vlastnosti pigmentu $\text{SrTiO}_3$ . ....	90
Tabulka 17: Vlastnosti pigmentu $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$ . ....	91
Tabulka 18: Vlastnosti pigmentu $\text{SrTiO}_3 + \text{PPy}$ . ....	92
Tabulka 19: Vlastnosti pigmentu $\text{SrTiO}_3 + \text{PPDA}$ .....	93
Tabulka 20: Vlastnosti pigmentu $\text{CaMnO}_3$ . ....	94
Tabulka 21: Vlastnosti pigmentu $\text{CaMnO}_3 + \text{PANI}$ .....	95
Tabulka 22: Vlastnosti pigmentu $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$ . ....	96
Tabulka 23: Vlastnosti pigmentu $\text{CaMnO}_3 + \text{PPDA}$ .....	97
Tabulka 24: Vlastnosti pigmentu $\text{SrMnO}_3$ . ....	98
Tabulka 25: Vlastnosti pigmentu $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$ . ....	99
Tabulka 26: Vlastnosti pigmentu $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$ . ....	100
Tabulka 27: Vlastnosti pigmentu $\text{SrMnO}_3 + \text{PPDA}$ .....	101
Tabulka 28: Vlastnosti pigmentu $\text{CaCO}_3$ . ....	101
Tabulka 29: Obsah vodou rozpustných látek pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA za studena a za tepla. ....	102
Tabulka 30: Výsledky měření pH vodných výluhů povrchově neupravených a srovnávacích pigmentů.....	103

Tabulka 31: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PANI a srovnávacích pigmentů.....	103
Tabulka 32: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPy a srovnávacích pigmentů.....	104
Tabulka 33: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPDA a srovnávacích pigmentů.....	104
Tabulka 34: Výsledky měření pH vodných výluhů volných nátěrových hmot titaničitanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA.....	105
Tabulka 35: Výsledky měření pH vodných výluhů volných nátěrových hmot manganistanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA.....	106
Tabulka 36: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů povrchově neupravených a srovnávacích pigmentů.....	107
Tabulka 37: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PANI a srovnávacích pigmentů.....	107
Tabulka 38: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPy a srovnávacích pigmentů.....	108
Tabulka 39: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPDA a srovnávacích pigmentů.....	108
Tabulka 40: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů titaničitanů upravených PANI, PPy, PPDA.....	109
Tabulka 41: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů manganičitanu upravených PANI, PPy, PPDA.....	110
Tabulka 42: Výsledky hmotnostních korozních úbytků neupravených pigmentů titaničitanů a manganičitanů.....	111
Tabulka 43: Výsledky hmotnostních korozních úbytků pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI.....	111
Tabulka 44: Výsledky hmotnostních korozních úbytků pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy.....	111
Tabulka 45: Výsledky hmotnostních korozních úbytků pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA.....	112
Tabulka 46: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy.....	112
Tabulka 47: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI.....	113

Tabulka 48: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy.....	113
Tabulka 49: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA.....	114
Tabulka 50: Výsledky měření relat. povrch. tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy na přístroji König, DFT = $70 \pm 10 \mu\text{m}$ . ....	115
Tabulka 51: Výsledky měření relat. Povrch. tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrch. úpravou PANI na přístroji König, DFT = $70 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	115
Tabulka 52: Výsledky měření relat. Povrch. tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrch. úpravou PPy na přístroji König, DFT = $70 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	116
Tabulka 53: Výsledky měření relat. povrch. tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrch. úpravou PPDA na přístroji König, DFT = $70 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	116
Tabulka 54: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy, DFT = $95 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	117
Tabulka 55: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, DFT = $95 \pm 10 \mu\text{m}$ . ....	117
Tabulka 56: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy, DFT = $95 \pm 10 \mu\text{m}$ . ....	118
Tabulka 57: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA, DFT = $95 \pm 10 \mu\text{m}$ . ....	118
Tabulka 58: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy na skleněných panelech. ....	119
Tabulka 59: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI na skleněných panelech. ....	119
Tabulka 60: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy na skleněných panelech.....	120
Tabulka 61: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA na skleněných panelech. ....	120
Tabulka 62: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ . ....	121
Tabulka 63: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ . ....	122

Tabulka 64: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = 100 ± 10 μm.....	123
Tabulka 65: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = 100 ± 10 μm.....	124
Tabulka 66: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO <sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.....	125
Tabulka 67: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO <sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm. ....	126
Tabulka 68: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO <sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm. ....	127
Tabulka 69: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO <sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm. ....	128
Tabulka 70: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.....	129
Tabulka 71: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.....	130
Tabulka 72: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm. ....	131
Tabulka 73: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.....	132
Tabulka 74: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy po expozici 1200 hodin, DFT = 100 ± 10 μm. ....	133

Tabulka 75: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	134
Tabulka 76: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy, DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	135
Tabulka 77: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA, DFT = $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	136
Tabulka 78: Výsledky elektrochemické metody lineární polarizace. ....	137
Tabulka 79: Experimentální podmínky XRD. ....	174
Tabulka 80: Výsledky XRF analýzy pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI (výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech).....	175
Tabulka 81: Výsledky XRF analýzy pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy (výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech).....	175
Tabulka 82: Výsledky XRF analýzy pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA (výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech). ....	176

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK:

A	Přilnavost
ABX <sub>3</sub>	Chemický vzorec pro perovskitové sloučeniny
AFL	Adhezní lom film/lepidlo [%]
APF	Adhezní lom podklad/lepidlo [%]
B	Prokorodování nátěrového filmu
C	Koroze v ploše panelu
D	Koroze zkušebního řezu
D (0,1)	10 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu
D (0,5)	50 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu
D (0,9)	90 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu
D (4,3)	Udává střední velikost částic
E	Stupeň přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou
E <sub>corr</sub>	Samovolný korozní potenciál [mV]
F <sub>Max</sub>	Maximální síla odtrhu [MPa]
I <sub>corr</sub>	Korozní proudová hustota [μA]
KF	Kohezní lom [%]
K <sub>m</sub>	Korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [g/m <sup>2</sup> ]
K <sub>m (H<sub>2</sub>O)</sub>	Hmotnostní korozní úbytek v redestilované vodě [g/m <sup>2</sup> ]
KOKP	Kritická objemová koncentrace pigmentu
M	Hmotnost pigmentu [g]
m <sub>čP</sub>	Hmotnost čistého plíšku [g]
m <sub>P</sub>	Hmotnost vzorku pigmentu [g]
m <sub>P</sub>	Hmotnost vzorku pigmentu [g]
m <sub>ZP</sub>	Hmotnost zkušebního plíšku [g]
NF	Nátěrový film
o. č.	Olejové číslo
OKP	Objemová koncentrace pigmentu
PANI	Polyanilin
PPDA	Polyfenylendiamin
PPy	Polypyrrol
S	Plocha plíšku [mm <sup>2</sup> ]
T	Tvrдость nátěrových filmů [%]
t <sub>1</sub>	Doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s]
t <sub>2</sub>	Doba útlumu kyvadla na standardu [s]
V	Objem spotřebovaného oleje [ml]
V <sub>corr</sub>	Rychlost koroze [mm/rok]
W	Obsah vodou rozpustných látek [%]
X	Hmotnostní úbytek vztažený k redestilované vodě [%]
Y <sub>1</sub>	Stupeň odolnosti nátěru při ohybu na válcovém trnu
Y <sub>2</sub>	Stupeň odolnosti nátěru při úderu



$Y_3$	Stupeň odolnosti nátěru při hloubení
$Y_4$	Stupeň přilnavosti nátěru
$\beta_c, \beta_a$	Sklon tafelových oblastí [mV]
$\sigma$	Měrná elektrická vodivost [mS/cm; $\mu$ S/cm]
$\rho_{LO}$	Hustota lněného oleje [0,93 g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_P$	Hustota pigmentu [g/cm <sup>3</sup> ]

# 1 ÚVOD

Již více než dvacet let jsou systematicky studovány látky se zpracovatelskými vlastnostmi polymerů a elektrickými vlastnostmi typickými pro polovodiče nebo kovy [1].

Vodivé polymery vykazují, na rozdíl od polymerů ostatních, vlastní elektrickou vodivost. Příkladem jsou polyanilin, polypyrrol, polyacetylen či polyfenylendiamin. Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Je však podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů. U anorganických polovodičů výrazně ovlivňují elektrické vlastnosti již stopové koncentrace dopující látky, u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších, jednotek až desítek procent [2].

První představy o tom, že vodivé polymery by mohli zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější vize - v mnoha ohledech mohou doplnit paletu polovodivých materiálů používaných v elektronice. Tam není vysoká vodivost vždy vyžadována. Plastová elektronika však nezastoupí klasickou polovodičovou, ani to není jejím cílem. Může však vykonávat věci, které by anorganické polovodičové prvky nikdy nezvládly. Na rozdíl od běžných polovodičů mohou vodivé polymery měnit svou strukturu, a tedy i své vlastnosti v reakci na okolní prostředí. Tuto vlastnost lze využít v řadě potencionálních aplikací [3].

Vodivé polymery se úspěšně prosazují na poli organických inhibitorů koroze. Zatím nejvíce zkoumanými jsou polyanilin a polypyrrol. K jejich přednostem patří vynikající přilnavost ke kovovému podkladu a ochrana proti korozi bez toxických nežádoucích účinků. Jejich oxidační a katalytické vlastnosti způsobují pasivační procesy na ocelovém podkladu, stejně jako sloučeniny obsahující těžké kovy, což umožňuje jejich nahrazení a snížení používání například chromanových inhibitorů koroze. Předpokládá se také jejich využití jako elektrochemicky aktivních pigmentů pro dosažení pasivace povrchu korodujícího ocelového podkladu a schopnost zastavit jeden z nejzávažnějších typů koroze, tzv. důlkovou korozi. V této práci byly použity v nátěrových hmotách netoxické antikorozi látky - vodivé polymery (PANI, PPy, PPDA) a pigmenty na bázi perovskitů [4].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Pigmenty pro antikorozní nátěrové hmoty

Pigmenty jsou práškové látky, jež po rozptýlení ve vhodném prostředí mají krycí nebo vybarvovací schopnosti, či jiné speciální vlastnosti. Prostředím, do kterého jsou aplikovány, jsou organická pojiva nátěrových hmot, anorganická pojiva - silikáty, plasty, pryže, celulóza, glazury, smalty, stavební a keramické hmoty, cement, beton a jiné. Pigmenty jsou v pojivech dispergovány, nerozpouštějí se, proto pojivo s aplikovaným pigmentem představuje heterogenní směs, která nemá charakter homogenního roztoku. Barviva naproti tomu jsou barevné organické látky, které jsou v daném prostředí rozpustná [5].

V oblasti ochrany kovů proti korozi organickými povlaky lze říci, že problematika ochrany ocelových povrchů vypalovacími systémy je poměrně dobře zvládnuta. Opačná je však situace v oblasti ochrany ocelových mostních, stožárových a dalších konstrukcí, vystavených přírodním podmínkám na vzduchu zasychajícími nátěrovými systémy. Ještě v druhé polovině minulého století se neočekávaly značné problémy. Ocelové konstrukce byly dostatečně chráněny propracovanými nátěrovými systémy, které ve značné míře používaly základní antikorozní nátěry na bázi pojiv z upravených přírodních materiálů, které po menší nebo větší úpravě byly známé jako olejové, alkydové a v pozdější době epoxyesterové. V základních antikorozních nátěrech byly antikorozními složkami olovnaté sloučeniny, zejména suřík nebo na bázi chromanové složky (zinková žlut'). Chromany, například chroman draselný, se používal jako inhibitor koroze pro ochranu vnitřku ocelových trubek v uzavřených vodních systémech. Klasické nátěrové systémy se vyznačovaly tloušťkami okolo 150  $\mu\text{m}$  [6].

Po odstranění olovnatých a chromanových sloučenin ze základních antikorozních nátěrů pro jejich toxicitu, byly navrženy a používány různé pigmenty které, dle legislativy, nebyly toxické a dle výsledků, uskutečněných převážně laboratorních zkoušek, byly považovány za vhodnou náhradu za vyřazené, již zmíněné, toxické antikorozní pigmenty. Praktické zkušenosti však nepřesvědčily o jejich účinnosti, což vedlo k použití pro ochranu ocelových konstrukcí povlaků o tloušťce 250 až 400 mikrometrů. Základní nátěry často obsahovaly netoxické, ale méně účinné antikorozní pigmenty než klasické olovnaté a chromanové sloučeniny. V oblasti organických povlaků byla v průběhu minulého století vyřazena z použití řada složek pro jejich toxické a nevhodné ekologické vlastnosti. Byla to například běloba olovnatá, antikorozní pigmenty obsahující olovo, antikorozní pigmenty obsahující chromanový anion a různá rozpouštědla.

Pro zabezpečení dlouhodobé ochranné účinnosti se jeví jako vhodné použít základní nátěry obsahující anorganické pigmentové částice, pokryté tenkou vrstvičkou vodivého polymeru [6].

### **2.1.1 Mechanismy působení antikorozních pigmentů**

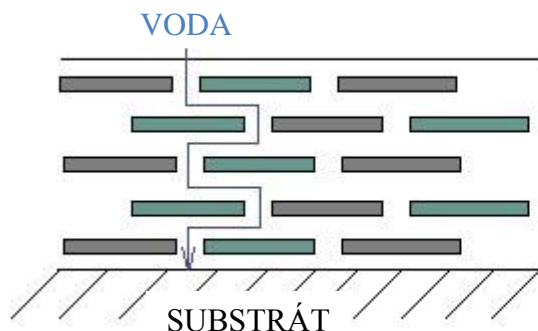
Antikorozní pigmenty lze definovat z hlediska jejich funkce inhibitorů koroze jako látky, které po přidání do korozivního prostředí v malé koncentraci snižují rychlost koroze. Tato definice je sice příliš obecná, ale přesněji antikorozní pigmenty ani definovat nelze, neboť musí být brán zřetel na mechanismus, jakým korozní rychlost ovlivňují. Tyto látky pomáhají předcházet korozi zvyšováním pravděpodobnosti chemické reakce, která může vytvořit ochranný povlak na povrchu kovu nebo jinak narušit chemickou reakci mezi kovem a korozivním prostředím. Schopnost propůjčit kovu pasivní povrch se označuje jako pasivace a je možná ve dvou formách: jako katodická / anodická a oxidativní pasivace.

Z hlediska ochrany proti korozi lze anorganické pigmenty rozdělit na inhibiční, stimulující a neutrální. Inhibiční pigmenty zpomalují korozi tam, kde je kov v kontaktu s vodou a kyslíkem. Stimulující pigmenty naopak korozi urychlují. Poslední skupinou jsou pigmenty neutrální, které se nepodílí na inhibici koroze ani ji neurychlují, patří sem například titanová běloba.

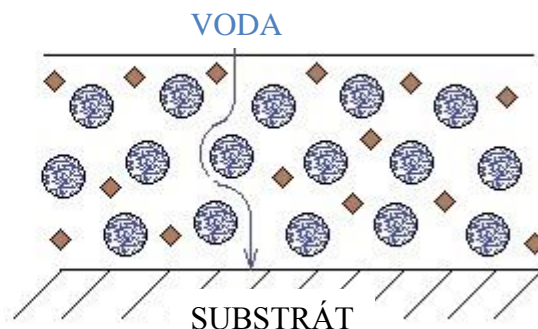
#### **2.1.1.1 Pigmenty s fyzikálním ochranným mechanismem**

Bariérové pigmenty jsou chemicky nereaktivní částice označované často jako inaktivní nebo pasivní. Příkladem těchto pigmentů může být železitá slída nebo skleněné šupinky. Částice těchto pigmentů zaujímají v nátěrovém filmu pozici souběžnou s povrchem substrátu a brání tak vodě a kyslíku v přímé cestě k podkladu. Tyto lamelární pigmenty (neizometrické povahy) proto působí mechanismem založeným na prodlužování dráhy difúzního prostředí pronikajícího filmem z jeho povrchu k podkladu, jak je naznačeno na obrázku 1. Jejich přítomnost v organickém povlaku zlepšuje adhezi a řadu dalších fyzikálně-mechanických vlastností, například tažnost, pevnost v protažení atd. Další kladný efekt spočívá v odrazu UV záření, čímž je do určité míry chráněno organické pojivo vrchní nátěrové hmoty.

a) neizometrické částice pigmentu



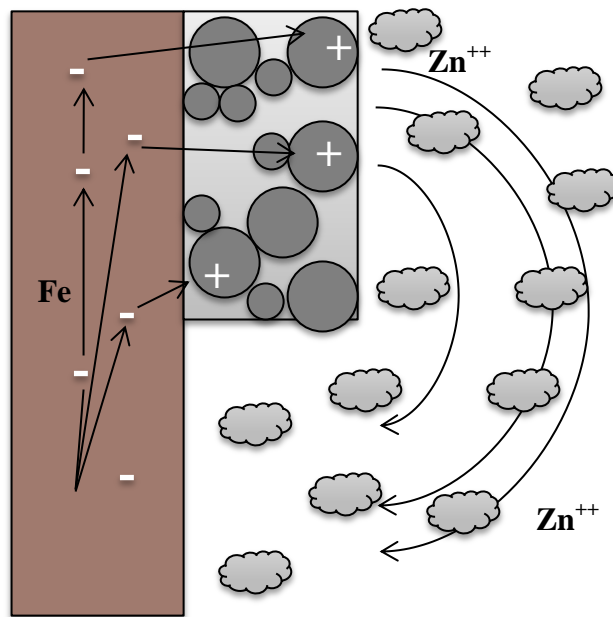
b) izometrické částice pigmentu



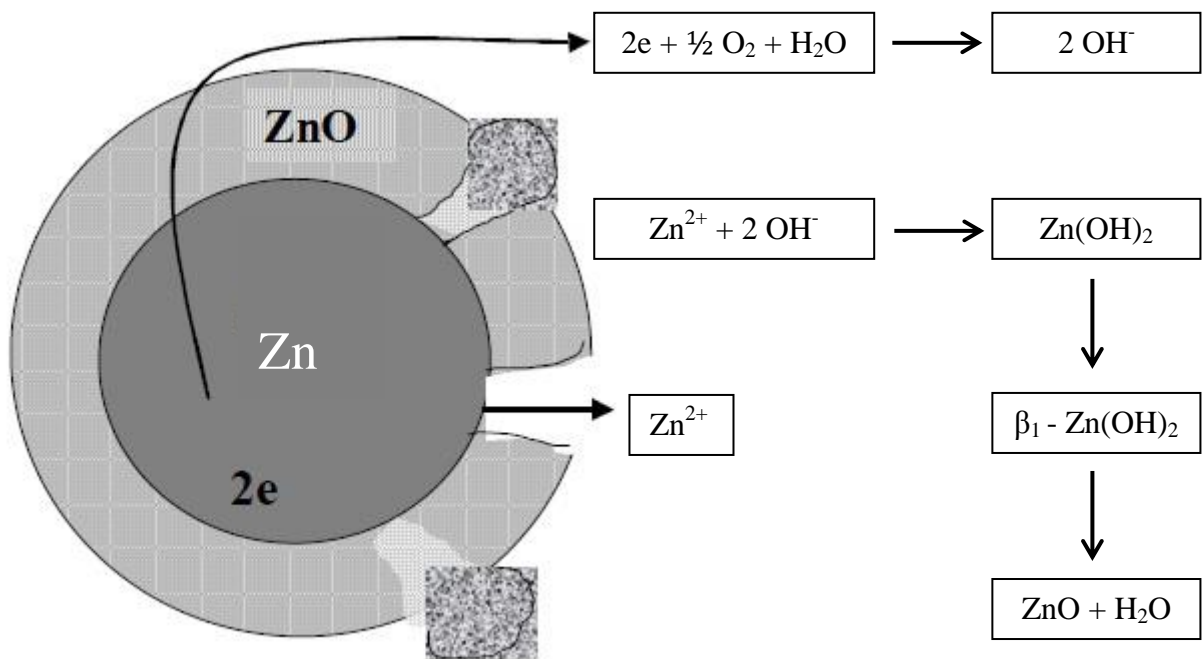
Obrázek 1: Bariérové působení izometrických a neizometrických pigmentů [7].

### 2.1.1.2 Pigmenty s elektrochemickým ochranným mechanismem

Praktický význam ochrany kovů před korozí tímto mechanismem je zúžen na použití částic kovového práškového zinku. Povlaky obsahující částice práškového zinku v tomto případě v množství těsně při hodnotě KOKP zabezpečují svou ochrannou funkci elektrochemickou reakcí v katodické oblasti. Vysoká koncentrace pigmentu je nutná pro zajištění elektrické vodivosti jednak mezi sousedními částicemi, jednak mezi částicemi pigmentu a chráněným kovovým podkladem. Je zřejmé, že takto vzniklý povlak je velice porézní, s vysokou schopností pohlcovat pronikající roztoky. První fází ochrany je tedy čistě elektrochemická reakce, jak je uvedeno na obrázku 2. Jestliže takto porézní povlak bude vystaven působení vody a kyslíku, které snadno porézním filmem penetrují k podkladu, dojde k chemickým reakcím za vzniku hydroxidu zinečnatého a dále oxidu zinečnatého (obr. 3). Tyto reakční produkty jsou následně vysráženy v pórech filmu, které postupně utěsní. Tento film pak velice dobře chrání bariérovým mechanismem. Jedná se ovšem o aktivní ochranu, neboť při jakémkoli mechanickém poškození filmu se obnovuje funkce elektrochemické katodické ochrany. Rovněž  $ZnO$  i  $Zn(OH)_2$  mají určité antikoroziční vlastnosti. Na obr. 3 jsou znázorněny oba mechanismy a reakční produkty probíhající paralelně na povrchu částice zinkového pigmentu.



Obrázek 2: Schéma katodické ochrany zinkem pigmentovaného ochranného povlaku [7].

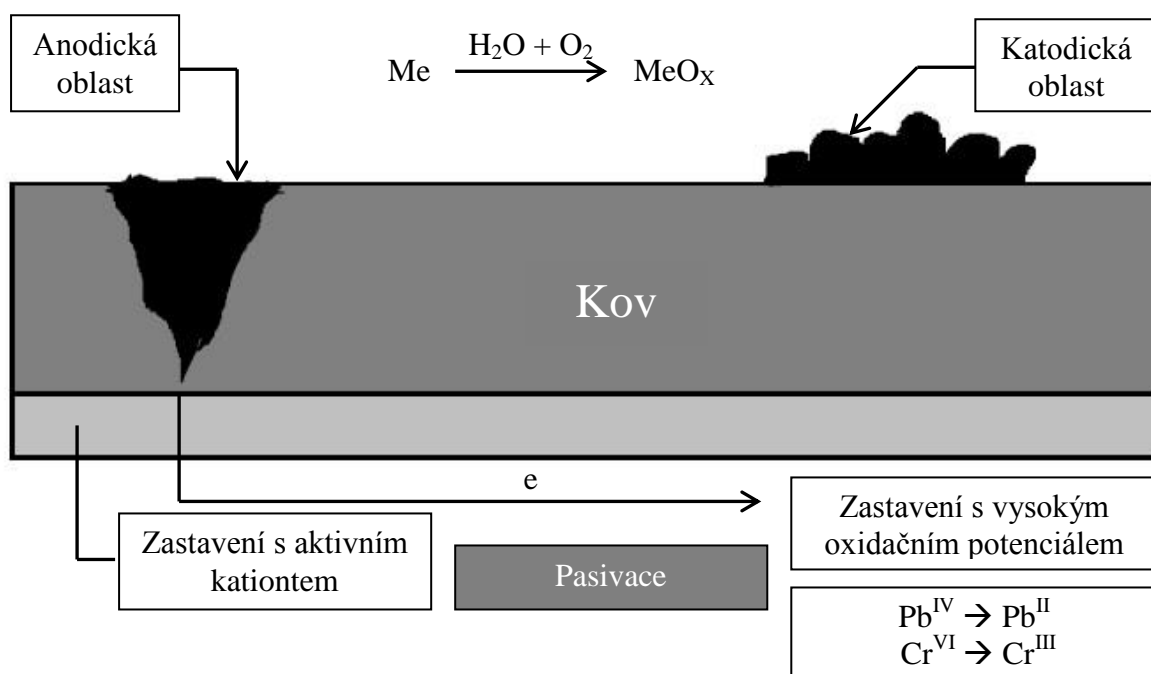


Obrázek 3: Reakční produkty vznikající na povrchu pigmentované částice zinku [7].

### Inhibice koroze v anodické oblasti

Rozdělení antikoročních pigmentů na inhibitory působící v anodické nebo katodické oblasti je založeno na efektu, kterým ovlivňují potenciál kovu (obr. 4). Anodické antikoroční pigmenty zvyšují potenciál kovu nad hodnotu, při které dochází ke korozi ( $E_{cor}$ ), katodické

pigmenty hodnotu potenciálu kovu pod tuto hranici snižují. Korozní potenciál Ecor se ustaví na hodnotě, kdy katodická a anodická reakce probíhají stejnou rychlostí. Rychlost těchto reakcí je charakterizována jejich proudovou hustotou. Prakticky potlačují anodické antikorozi pigmenty korozi tím způsobem, že vytvoří na povrchu anody nerozpustný ochranný film - pasivují ji. Tato pasivační vrstva vzniká reakcí aktivní části pigmentu s funkčními skupinami pojiva a s povrchem podkladového kovu. Pigmenty, které potřebují pro vytvoření pasivační vrstvy kyslík, se označují jako neoxidující. Zástupci této skupiny jsou například fosforečnany a molybdenany. Pigmenty, které k tvorbě pasivujícího filmu kyslík nepotřebují, se označují jako oxidující. Typickými oxidujícími anodickými pigmenty jsou chromáty.



Obrázek 4: Obecné schéma elektrochemického působení pigmentů [7].

### Inhibice koroze v katodické oblasti

V provzdušněném neutrálním roztoku je rychlost koroze řízena rychlostí redukce kyslíku. Katodické inhibitory zpomalují redukci kyslíku tím, že vytváří na povrchu katody ochranný film, který potlačuje transport kyslíku k povrchu kovu. Ochranný film na katodě může vzniknout v zásadě těmito způsoby:

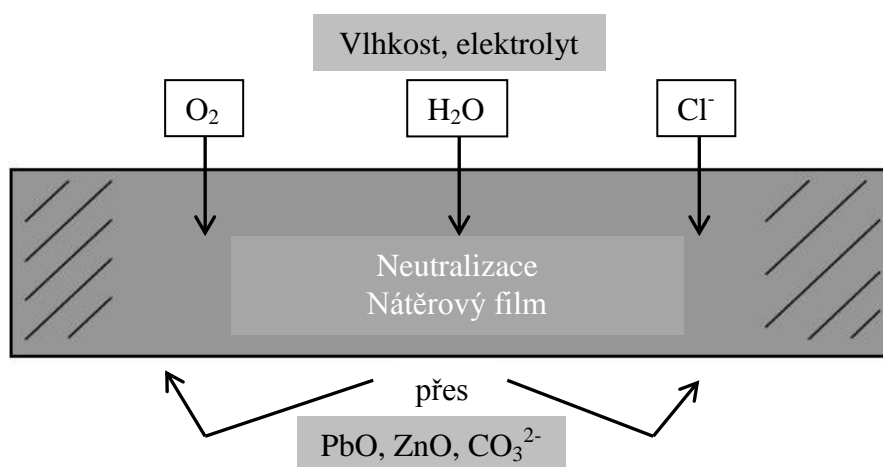
- Reakcí složek roztoku s  $\text{OH}^-$  ionty za vzniku pevné látky,
- reakcí složek roztoku s ionty železa,
- redukcí složek roztoku na aktivním povrchu kovu a následným vysrážením,

→ rozkladem složek roztoku a následným vysrážením.

### 2.1.1.3 Pigmenty s chemickým působením

Antikoroziční pigmenty působící na chemickém principu jsou do určité míry, i když jen velmi malé rozpustné, obsahují rozpustné složky a mohou udržovat v povlakové vrstvě konstantní hodnotu pH. Jsou označovány jako aktivní a jejich působení závisí na reakcích v oblasti mezifázového rozhraní mezi pigmentem a kovovým podkladem, mezi pigmentem a ionty penetrujícími do organického povlaku, mezi pigmentem a pojivem, případně reagují s ionty dalších složek nátěrového filmu (obr. 5). Kolísání pH v nátěrovém filmu je zabráněno tvorbou kovových mýdel, případně neutralizací kyselých produktů koroze. Příkladem tohoto typu pigmentů je suřík. Zpravidla mají antikoroziční pigmenty současně několik typů uvedených inhibičních účinků, takže protikoroziční působení jednoho pigmentu v pojivu se skládá z komplexu mechanismů. Pro optimální účinek celého antikorozičního systému je ovšem podmínkou vhodná kombinace pigmentu s pojivem. Tak má například smysl používat antikoroziční pigment tvořící kovová mýdla jen tam, kde je pojivo schopno reakcemi tvořit tato mýdla. Možné je rovněž využít synergického účinku dvou popřípadě více pigmentů, a to podle náročnosti protikoroziční ochrany. Obdobně značný význam má i dodržení optimální koncentrace, která může být pro různé pigmenty velmi rozdílná. Pigmenty, jejichž antikoroziční působení je založeno na chemickém a elektrochemickém principu se rozlišují dále na pigmenty, které jsou:

- bazické: Suřík, olovičitan divápenatý, boritanové pigmenty.
- rozpustné do určité míry: Chromanové pigmenty, fosforečnany.
- kovové: Práškový zinek, práškové olovo, práškový hořčík.



Obrázek 5: Chemické působení pigmentů [7].



## 2.1.2 Toxické pigmenty

Důležitou vlastností pigmentů souvisejících s jejich reaktivitou je toxicita. Silně toxické jsou olovnaté pigmenty a pigmenty obsahující šestimocný chróm. Zdraví škodlivé jsou plniva obsahující oxid křemičitý a křemičitany, které sice nejsou toxické, ale vdechováním jejich prachu mohou způsobit tzv. silikózu plic. Nebezpečné jsou také saze, které jako čistý uhlík byly netoxické, avšak ze spalování organických látek mohou obsahovat karcinogenní sloučeniny. Výjimkou jsou acetylenové saze, které se považují za zcela nezávadné.

Tabulka 1: Toxické antikorozi pigmenty [7].

<b>Pigmenty s obsahem olova</b>	<b>Chromanové pigmenty</b>
Sušík Olovičitan divápenatý Suboxid olova	Chroman strontnatý Tetraoxychroman zinečnatý Zinková žlut'

### Chromanové pigmenty

Antikorozi působení chromanových pigmentů je založeno jak na chemických, tak i elektrochemických reakcích. Pasivace povrchu kovu působí v katodické oblasti koroze a ochranný inhibiční povlak je vytvářen reakcí chromanových iontů s kovovými ionty na povrchu chráněného kovu za tvorby hydrátů oxidů kovů. Inhibiční vlastnosti chromanových pigmentů závisí především na:

- obsahu chromanových iontů rozpustných ve vodě,
- poměru rozpustných chromanových iontů k iontům stimulujícím korozi,
- aktivním povrchu částic chromanových pigmentů.

Na obrázku č. 6 je uveden mechanismus, jakým chromanové pigmenty působí na inhibici koroze kovů pomocí pasivace povrchu. Antikorozi účinnost těchto pigmentů je sice vysoká, ale jejich toxicita a ekologická škodlivost je příčinou úplného vypuštění z formulací organických povlaků.



## 2.1.4 Srovnávací pigment

Standartní pigment Molywhite MZAP je inhibitor koroze na bázi vápníku, zinku a fosfomolybdenanu, řadí se do skupiny netoxických pigmentů a je ekologicky přijatelný.

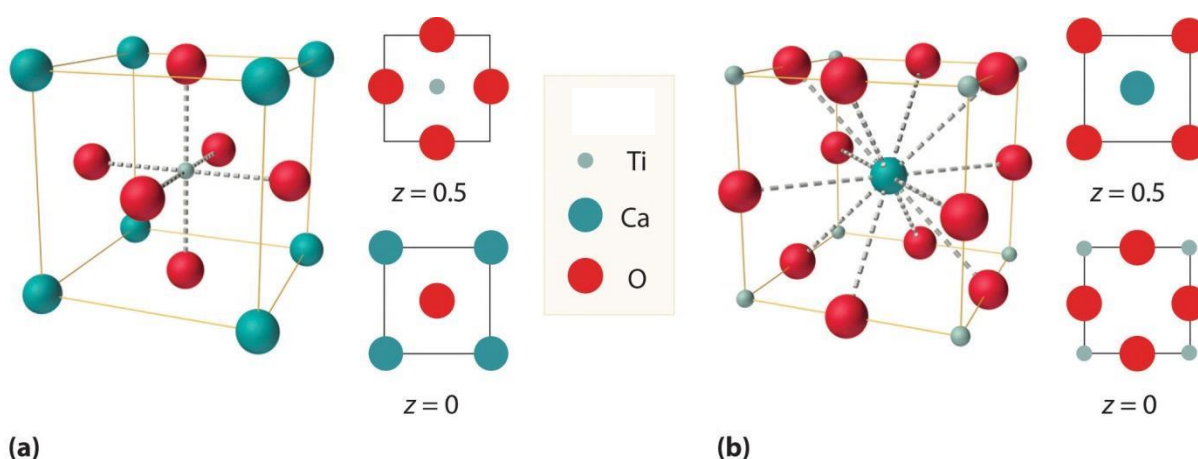
## 2.2 Pigmenty na bázi perovskitu

### 2.2.1 Charakteristika perovskitů

Perovskity jsou velká skupina sloučenin, která převzala jméno od minerálu, který byl poprvé objeven v ruském pohoří Uralu v roce 1839 a pojmenoval je ruský mineralog L. A. Perovski. Obecný chemický vzorec pro perovskitové sloučeniny je  $ABX_3$ . Ve většině případů je atom X kyslík, ale také dusík, vodík. Zatím nejvíce jsou zkoumány perovskity oxidu. Hlavním rysem perovskitů je možnost pro více substitucí v poloze s kationty. Perovskity jsou popisovány modelem ideálně kubické struktury. Tento tvar je u perovskitů vzácný a i  $CaTiO_3$ , podle kterého jsou perovskity pojmenované, má ve skutečné podobě mírně disponovanou strukturu. Kubická struktura se nachází například u  $SrTiO_3$ .

Struktura perovskitů je dle polohy kationtů zastoupena dvěma typy základních buněk:

- B kation poloha - centrální atom je A kation a kationy B jsou v rohových polohách. V tomto uspořádání je kation A koordinován 12 atomy kyslíku.
- A kation poloha - centrální atom je B kation a kationy A jsou v rohových polohách. V tomto uspořádání je kation B koordinován 6 atomy kyslíku viz obr. 4.



Obrázek 7: Základní typy perovskitové struktury [8].

Perovskity se nevyskytují vždy jen v kubické struktuře. Jejich mřížka může být deformovaná na orthorombickou, romboedrickou, monoklinickou, triklinickou nebo

tetragonální. Tetragonální, monoklinická a triklinická mřížka se však vyskytuje jen vzácně. Za vyšších teplot mohou tyto struktury přecházet na kubickou perovskitovou strukturu [9].

Perovskity mohou být také vrstevnaté, ty se dělí do tří hlavních skupin. První skupinou je typ Dion-Jacobson, ten má obecnou strukturu  $A'[An-1BnO_{3n+1}]$ . Dalším typem je Ruddlesen-Popper s obecnou strukturou  $A2'[An-2BnO_{3n+1}]$ . Poslední je typ Aurivillius  $(Bi_2O_2)^{2+}[An-1BnO_{3n+1}]^{2-}$  [10, 11].

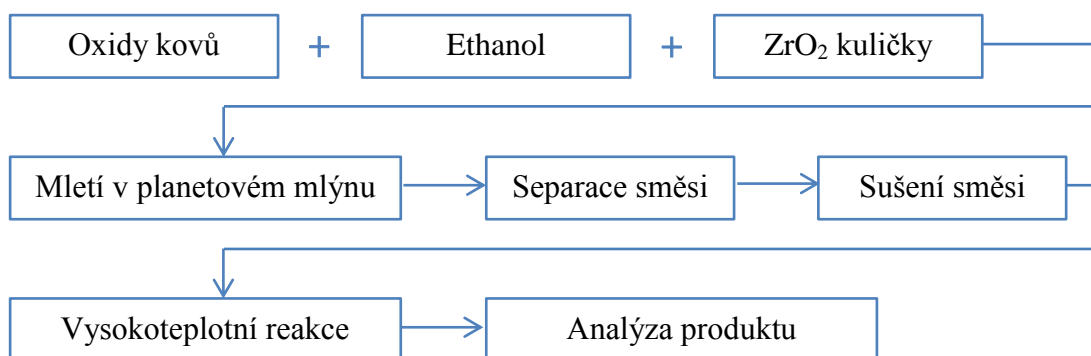
## 2.2.2 Metody přípravy perovskitů

Perovskity je možné připravovat různými způsoby-reakcí v pevné, kapalně i plynné fázi s využitím tepelné nebo mechanické aktivace, případně pomocí nekonvenčních podmínek.

### Reakce v pevné fázi

Tato metoda je rychlá a jednoduchá. Reakce má difúzní charakter a k jejímu průběhu je tedy třeba teplota vyšší než 700 °C. Reaktanty pro tuto syntézu (bývají to uhličitany, hydroxidy nebo oxidy kovů) je možné rozemlít v disperzním mediu. Jako disperzní medium se používá nejčastěji aceton, ethanol nebo 2 - propanol a jako zařízení k mletí může sloužit attritor, planetový mlýn nebo dokonce třecí miska. V té však nedosáhneme takové homogenity směsi výchozích látek jako v předchozích dvou zařízeních. Mlecí směs je po mletí třeba vysušit a oddělit mlecí medium, jímž mohou být například kuličky  $ZrO_2$ . Po vysušení se vzniklá homogenní směs kalcinuje zpravidla při teplotě odpovídající dvěma třetinám bodu tání. Pomocí různých podmínek jako je například teplota nebo parciální tlak kyslíku se dá dosáhnout kyslíkové nestechiometrie. Jedním z typů syntézy v pevné fázi je mechanochemická syntéza. Pomocí ní je možná velice rychlá příprava třísloužkových perovskitů a to již za laboratorní teploty [12].

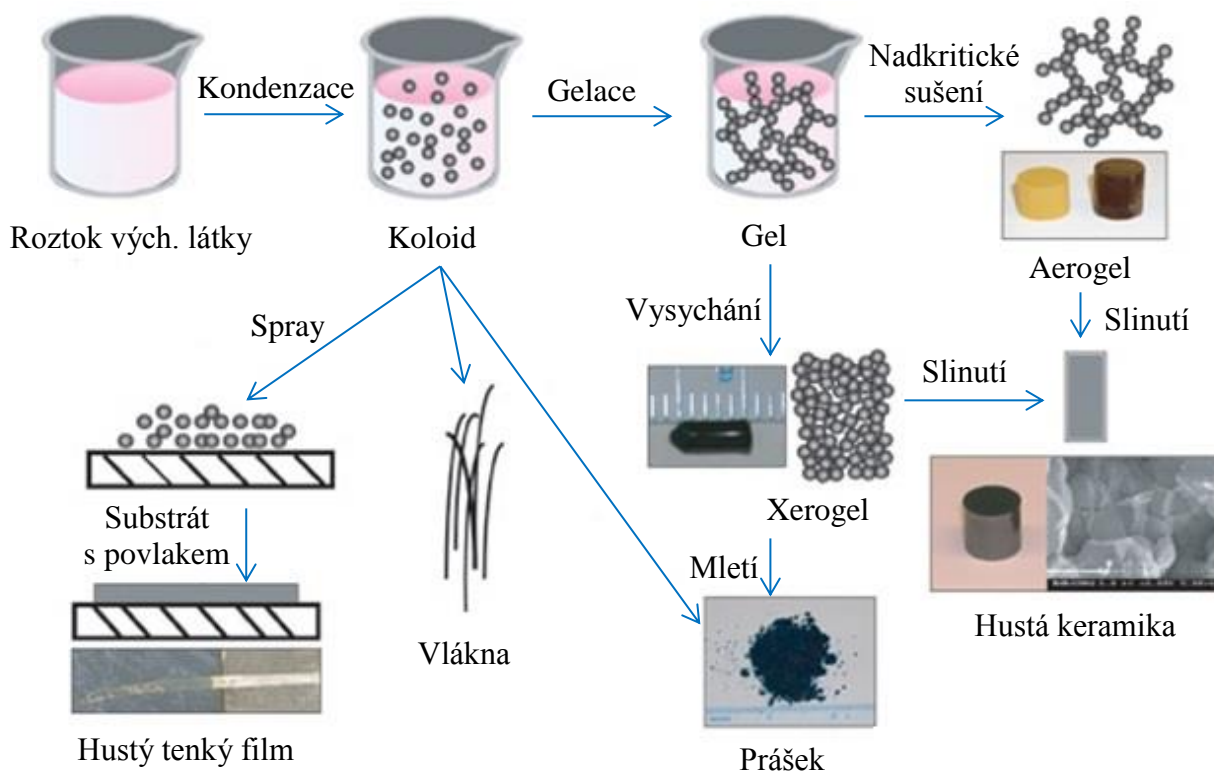
Například Zhang tímto způsobem připravil  $LaCrO_3$  po čtyřech a  $LaMnO_3$  dokonce již po třech hodinách mletí ve vodě. Pro dosažení lepších výsledků lze také k ohřevu homogenizované směsi reaktantů použít mikrovlnné pole, které urychluje reakci v tuhé fázi a vede k lepšímu výtěžku, než při konvenčním ohřevu [12].



Obrázek 8: Schéma postupu při přípravě perovskitů mechanochemickou syntézou.

### Sol-gel syntéza

Sol-gel metodou je možné připravit částice s definovanou velikostí a tvarem. Je to metoda často velice levná, probíhající mokrou chemickou cestou a za nízkých teplot. Je hojně využívána právě při přípravě a výrobě pokročilých keramických materiálů. Základem je kapalná suspenze výchozích částic s velikostí několika desítek až stovek nm (sol), který fyzikálními a chemickými reakcemi přechází na homogenní pevnou látku (gel). Během vzniku gelu probíhají v solu různé hydrolyzační a polykondenzační reakce, dochází k formaci oddělených jednotlivých částic nebo až k úplné kondenzaci a vzniku polymerní sítě. Prekurzory solu lze rozdělit na alkoksidové a semi alkoksidové a reakce při níž polykondenzují na bazicky nebo kyselě katalyzované. Polykondenzaci je možné urychlit zvýšením teploty. Základem vzniku sítě je většinou propojení kovových iontů přes kyslíkové můstky (M-O-M). Z připraveného gelu je následně odpařeno rozpouštědlo. Během této operace se gel smršťuje a zahušťuje. Na rychlosti unikání par je závislá konečná porosita materiálu. Vysušený gel je následně kalcinován pro získání jemného prášku, skládajícího se z částic s uniformní velikostí. Sol-gel proces je metoda přípravy skel a keramiky chemickou syntézou. Metoda sol-gel umožňuje přípravu extrémně čistých, homogenních produktů netradičního složení při velice nízkých teplotách. Sol-gel metodou lze připravit velice malé částice, a to v řádech nanometrů. Základními surovinami jsou hydrolyzované organokovové sloučeniny, hlavně alkoksidy kovů anebo koloidní roztoky oxidu kovů. Proces probíhá tvorbu solu a gelu, která následným sušením a výpalem se transformuje na sklo nebo keramiku ve formě kompaktních skel, povlaků a reaktivních keramických prášků [13].



Obrázek 9: Sol gel proces [13].

### 2.2.3 Zástupci perovskitů

#### CaTiO<sub>3</sub>

Titaničitan vápenatý, také známý jako titaničitý vápník je anorganická sloučenina, která má při pokojové teplotě orthorombickou strukturu. CaTiO<sub>3</sub> má permitivitu 150 se silně negativním teplotním koeficientem. Proto se používá k regulaci a využívá se v soustavách MgTiO<sub>3</sub> - CaTiO<sub>3</sub>, CaSnO<sub>3</sub> - CaTiO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> - CaTiO<sub>3</sub>. Sloučeniny na prvním místě mají pozitivní teplotní koeficient. Jsou vhodné pro kondenzátory, pro elektronické obvody, hlavně rezonanční. Patří sem kondenzátory na bázi rutilu, dále titaničitany, zirkoničitany a křemičitany. Titaničitan vápenatý disponuje tvrdostí 5,5, je křehký a má dobrou štěpnost. Co se týče optických vlastností, tak jeho barva je žlutá, červenohnědá až černá. Skládá se z vápníku - 29,48 %, titanu - 35,22 % a kyslíku - 35,3 %. Připravuje se pomocí uhličitanu vápenatého s titanovou bělobou za vzniku titaničitanu vápenatého a oxidu uhličitého viz následující rovnice.



### SrTiO<sub>3</sub>

Titaničitan strontnatý je oxid stroncia a titanu, který má při pokojové teplotě kubickou strukturu. Připravuje se reakcí uhličitanu strontnatého s titanovou bělobou za vzniku titaničitanu strontnatého a oxidu uhličitého viz následující rovnice.



### CaMnO<sub>3</sub>

Manganičitan vápenatý má orthorombickou strukturu. Připravuje se pomocí uhličitanu vápenatého a oxidu manganitého za vzniku manganičitanu vápenatého a oxidu uhličitého viz následující rovnice.



### SrMnO<sub>3</sub>

Při pokojové teplotě má manganičitan strontnatý hexagonální strukturu, která při vysokých teplotách přechází na kubickou. Připravuje se pomocí uhličitanu strontnatého a oxidu manganitého za vzniku mangničitanu strontnatého a oxidu uhličitého viz následující rovnice.



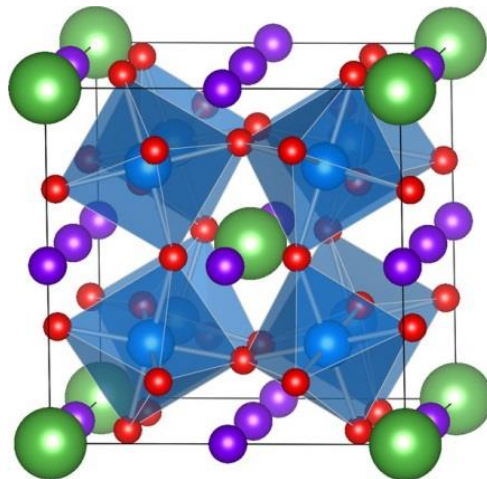
Tabulka 3: Příklady materiálových využití perovskitů [8].

Perovskit	Využití
BaCeO <sub>3</sub> , SrCeO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>	SOFC elektrolyt
(La, Sr), (Ga, Mg)O <sub>3-d</sub>	Tuhý elektrolyt, senzor vodíku
La (Sr, Ca)MnO <sub>3-d</sub> , LaCoO <sub>3</sub>	Žárovzdorné elektrody
(La, Sr), (Co, Fe) O <sub>3-d</sub> BaTiO <sub>3</sub> , Pb (Zr, Ti) O <sub>3</sub> Pb (Mg, Nb) O <sub>3</sub>	Piezoelektrický měnič
LaFeO <sub>3</sub> , La (Ce, Co) O <sub>3</sub>	Katalyzátor
BaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>	Vícevrstvý kondenzátor, dielektrický rezonátor
GdFeO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub>	Magnetická paměť

#### 2.2.4 Podvojně perovskity

Struktura jednoduchých perovskitů může být modifikována začleněním dvou různých typů iontů B s vhodnou velikostí a nábojem. Dvojitě perovskity jsou od objevu obrovské magnetické nevodivosti Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> při pokojové teplotě intenzivně studovány. Flexibilní přizpůsobení mnoha různých kationtů v místech A, B a B' u obecného vzorce A<sub>2</sub>BBO<sub>6</sub> poskytuje velkou univerzálnost pro syntézu nových sloučenin s vlastnostmi, které mohou být přizpůsobeny odpovídajícím způsobem. Zejména správné kombinace iontů B a iontů B' může

řídít mnoho zajímavých magnetických vlastností. Kromě toho změna stechiometrie, zejména vztah mezi B a B' může dramaticky měnit magnetické vlastnosti. V případě, že atomy B a B' mají jiný náboj, jsou atomy kyslíku v krystalové struktuře mírně posunuty směrem k více kladnému kationtu, a přesto zůstává oktaedrická symetrie kationtů B a B' zachována [8].



Obrázek 10: Struktura ideálně kubického podvojného perovskitu  $A_2BB'O_6$  [8].

## 2.3 Vodivé polymery

V mnoha aplikacích nátěrových hmot je vhodné formulovat kompozit, složený z anorganických částic (pigment) s vhodným chemickým složením, potažený funkční vrstvou vodivého polymeru. Pigmenty, které jsou potaženy záměrně tenkou vrstvou vodivého polymeru, se také používají v řadě studií, jejichž cílem je vytvoření nového antikoroziního pigmentu, který by byl schopen zajistit nejvyšší úroveň ochrany kovových povrchů. V řadě aplikací je vhodné použít do nátěrových hmot kompozitní částice tvořené vrstvou vodivého polymeru, vztaženo na anorganické částice, jako ochranu proti korozi prvku.

### 2.3.1 Charakteristika vodivých polymerů

Přibližně před 30 lety došlo k rozvoji vnitřně vodivých polymerů, které mají obrovský potenciál pro technické aplikace. Tyto nové materiály, nazývané také syntetické kovy, mohou dosáhnout vysokou elektrickou vodivost, která se blíží k hodnotám některých kovů. V posledních letech se široká škála vodivých polymerů testuje jako inhibitory koroze. Jsou obvykle uloženy chemicky nebo elektrochemicky v čisté formě na kov. Tyto polymery jsou schopny chránit slitiny oceli před korozi mechanismem anodické ochrany (tj. produkce oxidu železa vrstvou s vysokou ochrannou schopností) a jsou také schopny regenerovat vrstvu oxidu kovu v případě, že je povlak porušený [14].

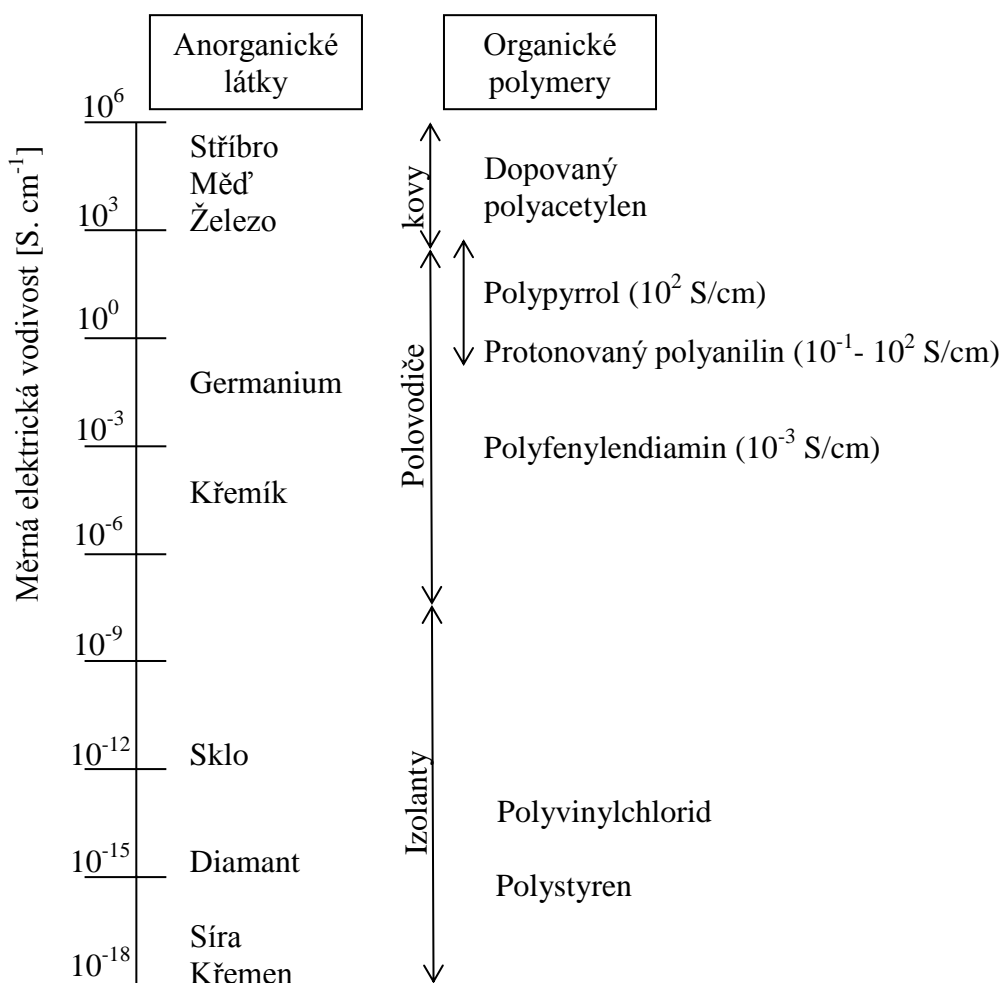


Vodivé polymery, jako je například polyanilin (PANI) a polypyrrol (PPy), jsou potenciálně vhodné pro různé aplikace [15, 16, 17] vzhledem k jejich dobré vodivosti a ekologické stabilitě [18, 19]. Další výhody těchto polymerů spočívají v možnostech nastavení úrovně elektrické vodivosti v širokém rozsahu řízeným protonací [20, 21], aby reagovali na změny elektrické vodivosti [22].

Vodivé polymery mohou na rozdíl od běžných polovodičů měnit svou strukturu a tedy i své vlastnosti v reakci na okolní prostředí [23, 24].

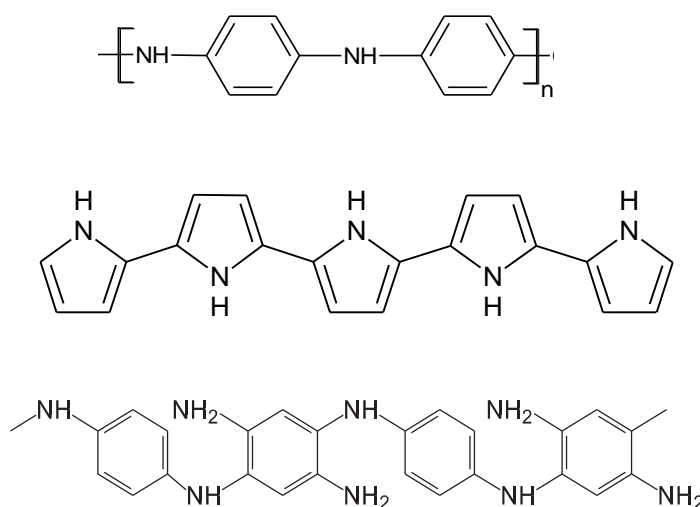
Polymery jsou všeobecně známy jako izolanty (nevedou elektrický proud). Mají velice dobré mechanické vlastnosti a snadnou zpracovatelnost. Díky těmto vlastnostem se využívají i jako materiály izolující vodiče elektrického proudu, vrstvy tlumící zvuk, tepelné izolanty apod. [25, 26].

Vodivé polymery v sobě spojují elektrické chování, které je typické pro polovodiče a materiálové vlastnosti polymerů. Elektrická vodivost vodivých polymerů je mezi 0,02 - 30 S/cm, což se dá srovnat s vodivostí anorganických polovodičových materiálů, viz obr. 11 [27].



Obrázek 11: Elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymer [27].

Mezi nejvíce studované vodivé polymery můžeme zařadit polyanilin, polyacetylen a polypyrrol. Na rozdíl od ostatních polymerů, tyto uvedené látky vykazují elektrickou vodivost, jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb. Dalším předpokladem pro elektrickou vodivost je přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho přenos po řetězci. Pro transport elektrického náboje je důležitý okamžik přeskočení nositelů mezi jednotlivými řetězci. Vodivé polymery mohou na rozdíl od běžných polymerů měnit svou strukturu i své fyzikální vlastnosti a díky těmto schopnostem se jim s nadsázkou říká inteligentní materiály [28].



Obrázek 12: Struktury jednotlivých vodivých polymerů (PANI, PPY, PPDA) [29].

### 2.3.1.1 Historický vývoj vodivých polymerů

Jako první vodivý polymer byla objevena anilinová čerň. Bohužel díky těžkostem při syntéze a složité identifikaci struktury se ale pozornost obrátila k polyacetylenu. Jeho syntézou se získává směs konformací cis a trans. Z pohledu elektrické vodivosti je však zajímavá pouze forma trans. Tato forma byla získána Hideki Širikawou, který přišel na to, že halogenace trans-polyacetyleny zvýší jeho elektrickou vodivost o několik řádů. Ve stejné době i MacDiarmid a jeho kolega Heeger studovali vlastnosti anorganického polymeru složeného z atomů síry a dusíku. Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla udělena Nobelova cena za chemii v roce 2000. Tuto cenu získali tři vědci - americký chemik Alan G. MacDiarmid, americký fyzik A. J. Heeger a japonský chemik Hideki Shirakawov [28,30].

### 2.3.1.2 Užití vodivých polymerů

Výzkum se neustále zaměřuje na zkoumání vlastností elektrických, dielektrických a optických a tedy i na jejich potencionální aplikace. Např.: Dobíjecí baterie, antikoroziční nátěrové hmoty, elektrostatické materiály, vodivé materiály, antistatické oděvy, tranzistorové

diody, letecké konstrukce, biosenzory, fotoluminiscenční a elektroluminiscenční materiály atd. Právě vodivé polymery mohou v některých jednoduchých aplikacích nahradit vodivá plniva kompozitů a jsou schopny jim konkurovat i z hlediska ekonomického. Do této kategorie spadá příprava kompozitů pro odporové topné obaly či antistatické podlahové krytiny [26, 31].

Vodivé polymery vkládají velké očekávání do vývoje levné spotřební mikroelektroniky. Veškeré plastové součástky mohou být vyráběny sítotiskem či jinou tiskovou technologií [28].

Z vodivých polymerů se vyrábí například světlo emitující diody, palivové články, antikoroziční barvy nebo antistatické zařízení [32].

V oblasti medicíny a biologie jsou slibné oblasti pro využití PANI i jiných vodivých polymerů, současně se nejčastěji zkoumá polypyrrol. Pro uplatnění PANI se jeví slibně například monitorování životních funkcí v živých organismech, i jejich stimulaci [33].

Vodivé polymery si našly využití i v plynných senzorech pro detekci těkavých látek ve vzduchu jako jsou ethery, halogeny alkoholy,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ . Různé vodivé polymery reagují odlišně na přítomnost chemických látek [26].

Velký rozvoj v souvislosti s vodivými polymery zažívají organické displeje, tzv. OLEDs (Organic light-emitting device). Hlavní výhodou těchto displejů oproti displejům LCD je nižší spotřeba elektrické energie, jsou lehčí a poskytují intenzivněji zbarvený obraz. Další využití se nachází v protonovaném emeraldinu (jedna forma polyanilinu-zelený, vodivý), který se často využívá ve vojenském průmyslu. Jeho hlavní důvod využití je schopnost absorbovat viditelné, infračervené a mikrovlnné záření. Z textilií pokrytých tímto materiálem lze vyrábět maskovací síť [26, 34, 35].

### **2.3.2 Polyanilin PANI**

Polyanilin je významný zástupce vodivých polymerů. Objevení PANI se datuje již před 180 lety, má tedy nejdélší historii ze všech vodivých polymerů. První pokus provedl německý analytický chemik F. F. Runge (1795 - 1867), který v roce 1834 publikoval svou práci o barevné změně PANI z tmavě zelené na černou. Do podvědomí jako vodivý polymer se dostal až v roce 1960, kdy vědci Josefowicz a další objevili, že pečlivě připravený emeraldine (polyanilinová sůl) má vysokou vodivost. Vodivost PANI byla objevena o desetiletí dříve než samotný objev vodivých polymerů [36].

Důležité aspekty, proč je PANI studován, jsou jeho nízké náklady na výrobu a ekologická stabilita. Dále se jeho výzkum zaměřuje především pro uplatnění v regeneraci srdeční

či nervové tkáně a to zejména díky schopnosti přenosu náboje na rozhraní biologických objektů a elektrod [37].

Další potenciální uplatnění není založeno na vodivosti, mezi tyto aplikace patří například antimikrobiální prostředky nebo použití při fototermální destrukci nádorů [38, 39].

### 2.3.2.1 Struktura PANI

Vyskytuje se v mnoha formách, které se mezi sebou liší v množství atomů dusíku.

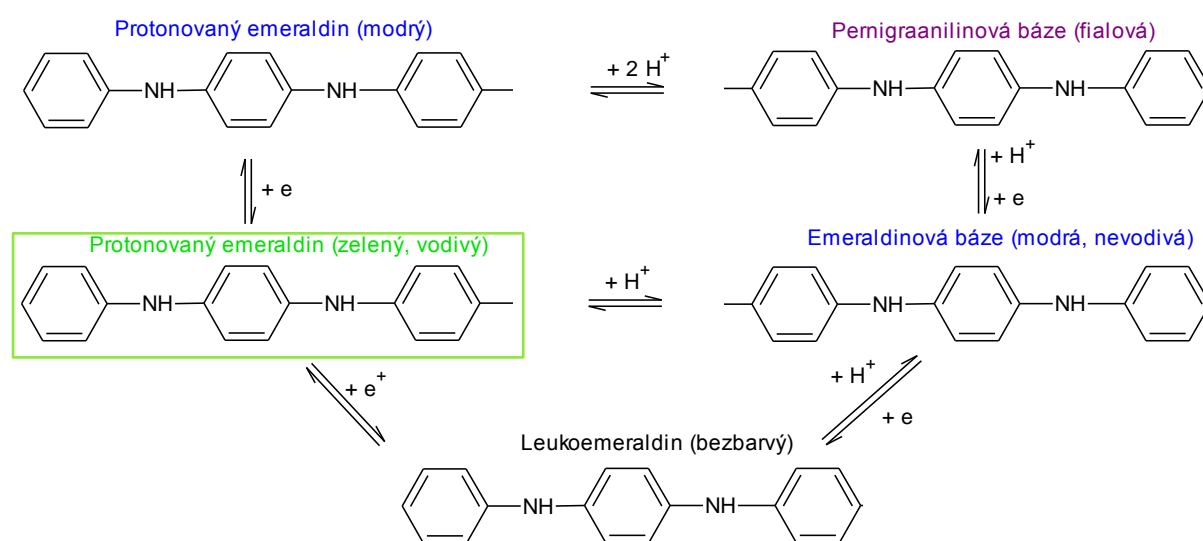
- I. Redukovaných (aminových, NH - skupin), plně redukovaná forma se nazývá *Leucoemeraldine*.
- II. Oxidovaných (iminových, N - skupin), plně oxidovaná forma se nazývá *Pernigraniline* [40].

Tyto dvě formy PANI jsou nestabilní, ale existuje i stabilní forma PANI, která je intenzivně studována. Tato stabilní forma je semi-oxidovaná a nazývá se Emeraldine. U Emeraldinu a Pernigranilinu se vyskytují souběžně oxidované a redukované jednotky. Vodivý PANI lze získat buď oxidováním Leucoemeraldinu nebo protonováním Emeraldinu [41].

Emeraldin se dále vyskytuje ve dvou formách:

- I. Zeleně zbarvená, vodivá (protonovaná) forma polyanilinu - emeraldinová sůl (PANI - H), jejíž vodivost se pohybuje v řádech 100 S/m.
- II. Nevodivá forma, modrá polyanilinová, emeraldinová báze (PANI - B) [42].

Strukturální vzorce všech forem PANI jsou zobrazeny na obrázku č. 11.



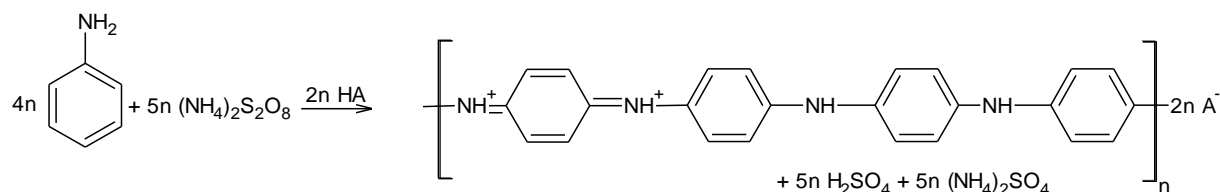
Obrázek 13: Strukturální vzorce všech forem PANI [43].

K přechodu mezi emeraldinovou solí a emeraldinovou bází dochází při změně pH a to konkrétně při hodnotě pH 5 - 6, v této oblasti pH dojde i k poklesu vodivosti PANI až na hodnoty řádově  $10^{-9}$  S/m. Obě výše uvedené formy PANI vykazují odlišné vlastnosti, jak v oblasti vodivosti, tak i v oblasti biokompatibility s živými organismy, tkáněmi či jednotlivými buňkami [44].

### 2.3.2.2 Příprava PANI

Přesná syntéza práškového PANI byla provedena a ozkoušena po celém světě, podle předpisu vytvořeném kolektivem pana Jaroslava Stejskala v roce 2002, následně byla uznána společností IUPAC jako závazný dokument, podle nějž je PANI syntetizován. Syntéza je založena na smíchání vodného roztoku anilin hydrochloridu a hydroxysulfátu amonného při pokojové teplotě. PANI vzniká ve formě sraženiny, která je oddělena filtrací a sušením. Pro IUPAC studii byla vybrána kyselina chlorovodíková v ekvimolárním poměru k anilinu, protože efektivní polymerace anilinu bylo dosaženo pouze v kyselém prostředí. Pro syntézu byly použity různé kyseliny, jak anorganické, tak organické. Výsledný PANI se lišil rozpustností, stabilitou a hlavně vodivostí. Jako monomer byl použit anilin hydrochlorid. Jako okysličovadlo byla zvolena amonná sůl peroxydisulfátu. Samotný peroxydisulfát je běžné oxidovadlo. Amonná sůl peroxydysulfátu je lépe rozpustná ve vodě. Koncentrace anilinhydrochloridu byla stanovena na 0,2 M. Kvůli minimalizaci přítomnosti zbytkového anilinu a pro získání lepšího výnosu PANI byl ve studii IUPAC stanoven stechiometrický poměr mezi peroxydisulfátem a anilin hydrochloridem na hodnotu 1,25 [42].

Mechanismus polymerace se skládá ze čtyř základních kroků. Inicie polymerace je započata oxidací anilinu na radikál. V dalším kroku dochází ke vzniku meziprojektu paraaminodifenylamin procesem opětovné aromatizace na dvojmočném kationtu. Následně během oxidace dvojmočného kationtu vniká plně oxidovaná pernigranilinová sůl polyanilinu, což vyplývá z vysoké oxidační schopnosti oxidantu. Nakonec po vyčerpání veškerého oxidantu je pernigranilinová sůl redukována nezreagovaným anilinem. Vzniká zelená emeraldinová sůl [44].



Obrázek 14: Schéma oxidace anilinu [43].

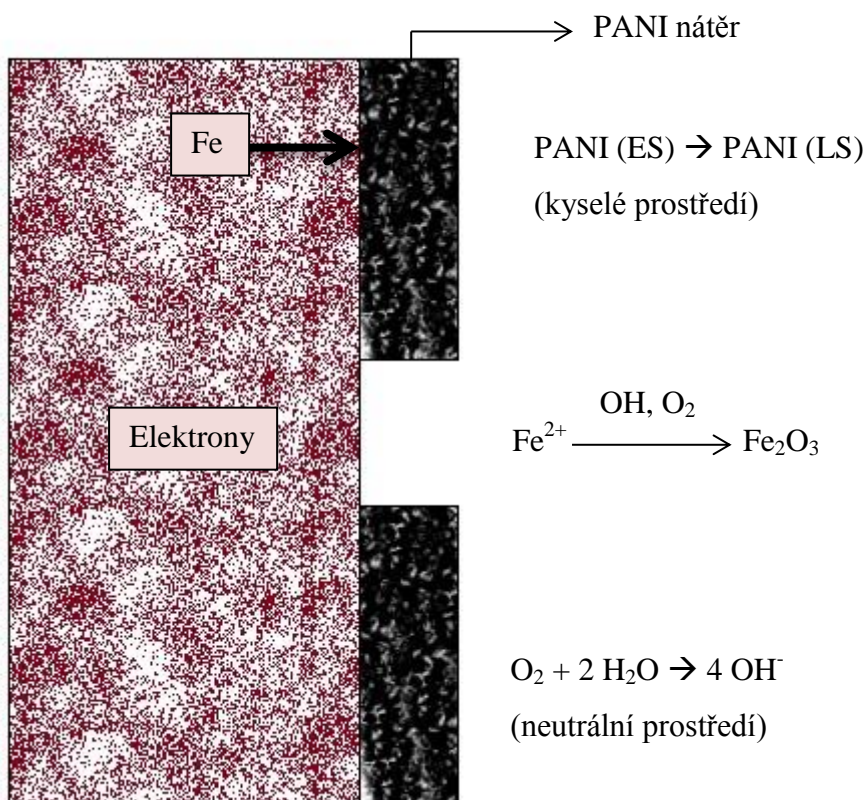
Chemická oxidace PANI je vysoce exotermní reakcí, při níž dochází ke změně entalpie o  $105 \pm 1$  kcal/mol. I když reakční teplo je do značné míry neměnné výsledný produkt, závisí na reakčních podmínkách a i poměru výchozích monomerů [45].

PANI lze tedy získat jednoduchou chemickou polymerací ve vodném roztoku. Můžeme tak připravit PANI ve formě prášku, tenkých filmů, vláken a koloidní suspenzi [46].

Dále je možné z PANI připravit kromě klasické globulární struktury i nanostrukturní materiály. Lze připravit nanotrubičky, ty se připravují v roztocích středně kyselých a nanovlákná, ty jsou připravována taktéž ve zředěných roztocích [47, 48].

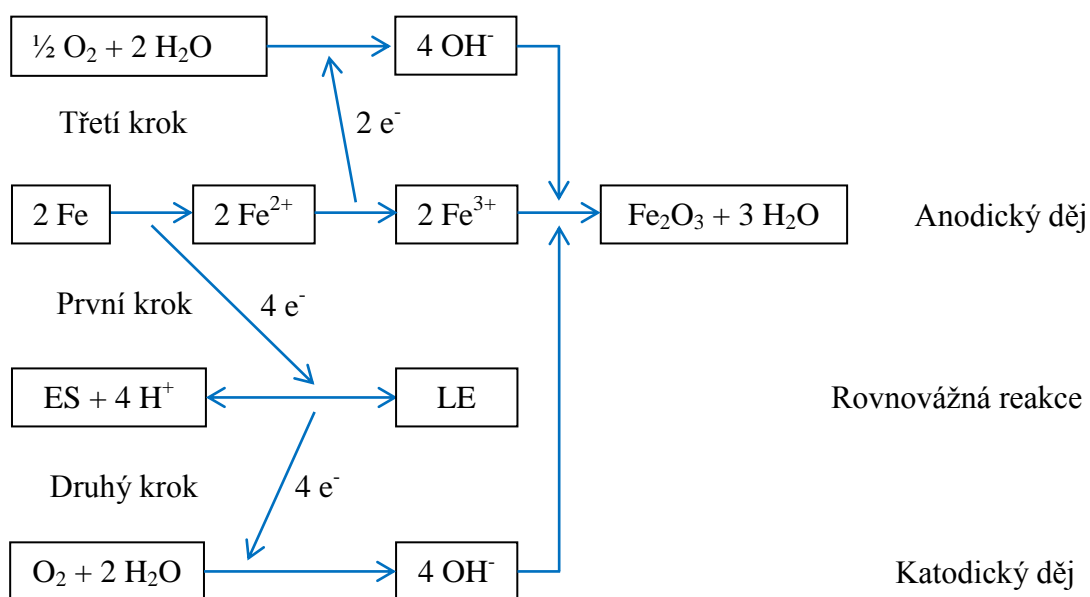
### **2.3.2.3 Působení PANI v nátěru**

Vodivý nátěr polymeru může poskytovat kromě fyzikální zábrany také ochranu jako obětovaná anoda. Pokud dojde k poškození nátěru a podklad se vystaví koroznímu prostředí, tak se vodivý polymer obětuje a zabrání tak korozním pochodům. Výhodou těchto nátěrů je, že vodivý polymer poskytuje adekvátní ochranu jedinou vrstvou na rozdíl od tradičních třívrstevných systémů. Z tohoto důvodu dochází ke značným úsporám materiálu i ke snížení nákladů na aplikaci těchto nátěrů. Vodivý nátěr obsahující polyanilin stabilizuje potenciál kovu v pasivní oblasti. Tento nátěr také udržuje oxidační vrstvu mezi nátěrem a ocelovým povrchem. Tato ochranná oxidační vrstva je tvořena vrstvou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tato vrstva je ještě pokrytá tenkou vrstvou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tyto nátěry také pasivují hluboké defekty malých rozměrů v nátěru. Působení nátěru s polyanilinem je znázorněno na následujícím obrázku.



Obrázek 15: Ochrana ocelového podkladu pomocí nátěru s obsahem PANI [49].

Dalším mechanismem působení PANI v nátěru je, když se železo oxiduje na železité ionty. Právě železité pasivační vrstvy jsou méně rozpustné než železnaté pasivační vrstvy, tvořící odolnější pasivační vrstvy. Uvedená přímá oxidace je urychlována redoxním katalytickým účinkem PANI a oxidační síla PANI je z velké míry ovlivněna typem dopantu [50].



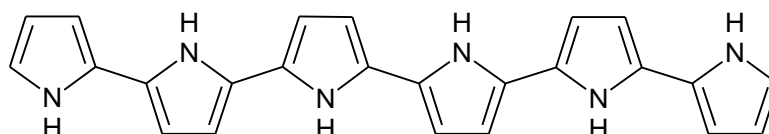
Obrázek 16: Mechanismus katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak [50].

### 2.3.3 Polypyrrol

Polypyrrol je obecně černý prášek nerozpustný ve vodě a v běžných organických rozpouštědlech. Při zahřátí se nerozpouští, ale rozkládá. Polypyrrol však nemá dobré mechanické vlastnosti.

#### 2.3.3.1 Struktura PPy

Polypyrrol, který je znázorněn na obrázku 17, je amorfní, vykazuje pouze slabou difrakci. Je popisován jako kvazi - jednorozměrný, protože obsahuje část zesíťovaných řetězců a část řetězců aktivních. Dopované i nedopované nátěrové filmy jsou nerozpustné v rozpouštědlech, ale vzniká u nich proces botnání. PPy je stabilní na vzduchu až do 150 °C, při této teplotě se dopant začne uvolňovat. Dopováním se materiál stává křehkým. Syntéza polypyrrolu je poměrně snadná a výsledný produkt je stabilní. Vodivost se pohybuje v rozmezí hodnot 2 - 100 S/cm [51].



Obrázek 17: Struktura polypyrrolu [52].

#### 2.3.3.2 Příprava PPy

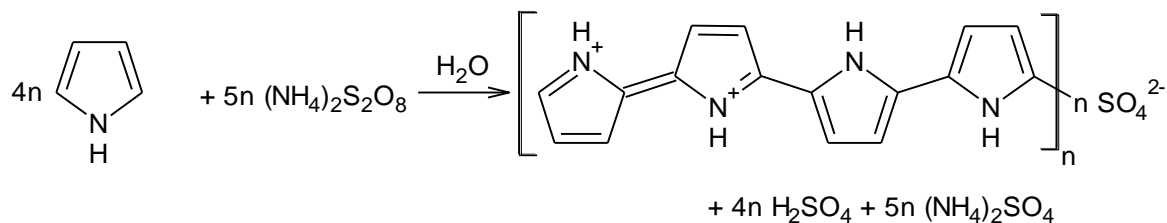
Polypyrrol je možné připravit jak elektrochemickou, tak chemickou oxidací pyrrolu. Z obou oxidací vzniká polymer jako polykation s delokalizovanými náboji, které jsou příčinou jeho elektrické vodivosti. Polypyrrol se vyskytuje jak v oxidované formě, tak v redukované formě. Oxidovaná (protonizovaná) forma reakcí se zásadou (hydroxid amonný) poskytuje odpovídající bázi vodivého polymeru. Přechod mezi oxidovanou a redukovanou formou je doprovázen snížením vodivosti.

#### **Chemická oxidační polymerace polypyrrolu**

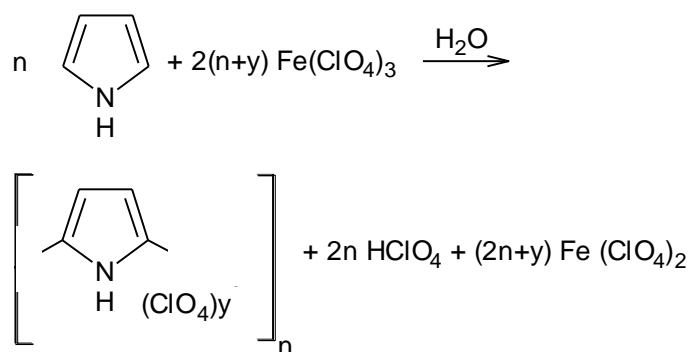
Chemická oxidace polypyrrolu, popsána již v roce 1887, poskytla oligomerní produkty. Italští chemici publikovali v roce 1916 informace o tom, že pyrrol polymerizuje v kyselém prostředí při oxidaci peroxidem vodíku za vzniku nerozpustné „pyrrolové černi“ [23].

Pan Pratessi uvádí složení polypyrrolu následovně:  $C_{4,0-4,5} H_{3,0-4,5} N_{1,0} O_{1,0-1,5}$ . Vzhledem k přítomnosti kyslíku je patrné, že je struktura idealizovaná [53].





Obrázek 18: Oxidace pyrrolu peroxodisíranem amonným [54].



Obrázek 19: Oxidace pyrrolu chloristanem železitým poskytující polypyrrol [23].

Při chemické polymeraci se využívají oxidační činidla jako např. peroxodisíran amonný nebo peroxid vodíku. K oxidaci je možné využít i soli obsahující ionty přechodných kovů, např. chloristan železitý, díky kterému se zvyšuje vodivost připraveného polypyrrolu.

### Elektrochemická polymerace polypyrrolu

Další významné období v rozvoji vodivých polymerů nastalo v roce 1979, kdy pan Diaz publikoval elektrochemický způsob přípravy polypyrrolu. Elektrochemicky se polypyrrol připravoval z roztoku monomeru v acetonitrilu nebo propylenkarbonátu s malým obsahem vody za přítomnosti dopantu, např. tetramethylamonium tetrafluoroborátu. Na platinové elektrodě vznikl film, jehož měrná vodivost dosahovala až 100 S/cm. Studium struktury se zjistilo, že jde o polymer obsahující pyrrolová jádra, která jsou spojena v  $\alpha$  a  $\alpha'$  pozicích do polymerního řetězce. Oxidační degradace polypyrrolu poskytuje pyrroldikarboxylovou kyselinu s karboxylovými skupinami vázanými v  $\alpha$  a  $\alpha'$  polohách na pyrrolovém jádře a pouze malou frakci kyseliny s karboxylovoou skupinou vázanou v  $\beta$  poloze [55, 56, 57].

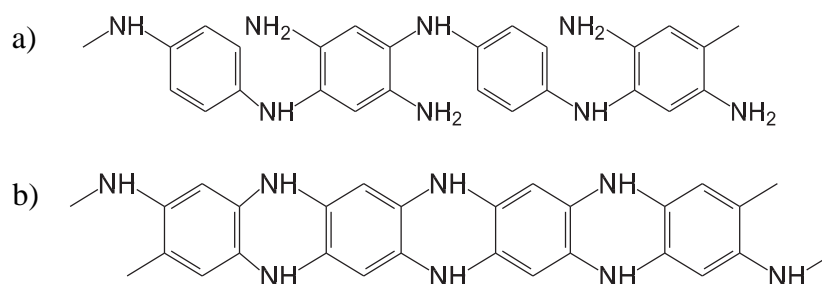
Již v roce 1982 byly publikovány práce popisující elektrochemickou syntézu polypyrrolu ve vodných roztocích. Mechanismus elektrochemické polymerizace pyrrolu však doposud není zcela objasněný. Předpokládá se, že v prvním kroku vzniká kation radikál pyrrolu. Vytvořený kation radikál reaguje s dalším kation radikálem za vzniku dimeru při současné eliminaci dvou protonů. Propagace řetězce probíhá jako rekombinace radikálového dimeru s dalšími kation radikály při současné deprotonaci. Řídicím krokem polymerizace je pomalá

dimerizace kation radikálů. Anionty dopantů i polární molekuly vody přítomné v elektrolytu snižují elektrostatické odpuzivé síly a ulehčují dimerizaci. Konjugovaný polypyrrolový řetězec obsahuje v průměru jeden kladný náboj na každé třetí pyrrolové jednotce, přičemž tento náboj je kompenzován aniontem dopující soli. K přípravě většího množství polypyrrolu je chemická polymerizace výhodnější než elektrochemická [23].

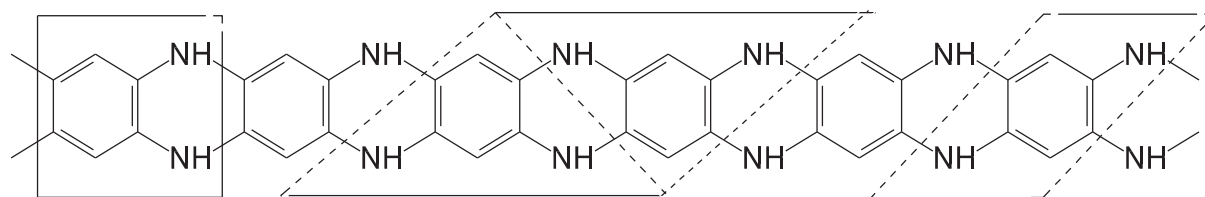
### 2.3.4 Polyfenylendiamin

Fenylendiaminy úzce souvisí s anilinem a mohou být obdobně jako on oxidovány na odpovídající oligomerní či polymerní jednotky, které lze snadno připravit chemickou nebo elektrochemickou oxidací. Vodivost fenylendiaminů je mnohem nižší ve srovnání s polyanilinem. Chemická podobnost struktury polyanilinu a polyfenylendiaminu způsobuje podobné vlastnosti obou skupin jako je například redoxní potenciál (tj. schopnost převést jednoho z reakčních partnerů do oxidovaného stavu). I když je vodivost důležitý parametr pro vodivé polymery, není vyžadován jako jediný pro aplikaci vodivých polymerů. Polymery odvozené od fenylendiaminů jsou v poslední době stále více studovány v oblasti biomateriálů. Zde mohou najít své uplatnění v aplikacích, kde se vyskytují obavy z potenciální toxicity způsobené anilinem či jeho oligomery. Strukturální vzorec polyparafenylendiaminu je znázorněn na obr. 20 [58].

#### 2.3.4.1 Struktura PPDA



Obrázek 20: Idealizovaná struktura polyparafenylendiaminu vyráběná oxidací obou aminoskupin v parafenylendiaminu [58].

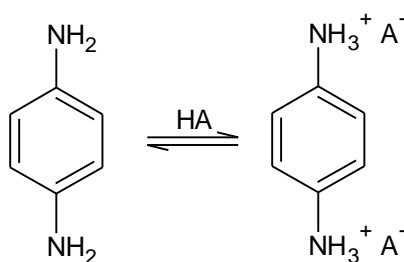


Obrázek 21: Struktura polyfenylendiaminu [59].

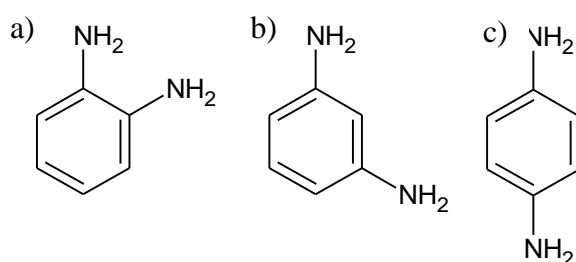
### 2.3.4.2 Příprava PPDA

#### Oxidační polymerace polyfenylendiaminu

Fenylendiaminy obsahují dvě primární aminoskupiny, které slouží k propojení monomerů během oxidačního procesu polymerace. Jako oxidační činidlo se používá peroxodisíran amonný [59, 60, 61, 62].



Obrázek 22: Fenylendiaminová báze tvořící soli s kyselinami (HA) [58].



Obrázek 23: Fenylendiaminové izomery a) ortho b) meta c) para [58].

#### Polyorthofenylendiamin

O ortho substitovaných anilinech, jako je například orthomethylanilin nebo orthomethoxyanilin je známo, že produkují vodivé polymery oxidací. Je tedy patrné, že orthofenylendiamin tj. orthoaminoanilin může vytvořit vodivý polymer také.

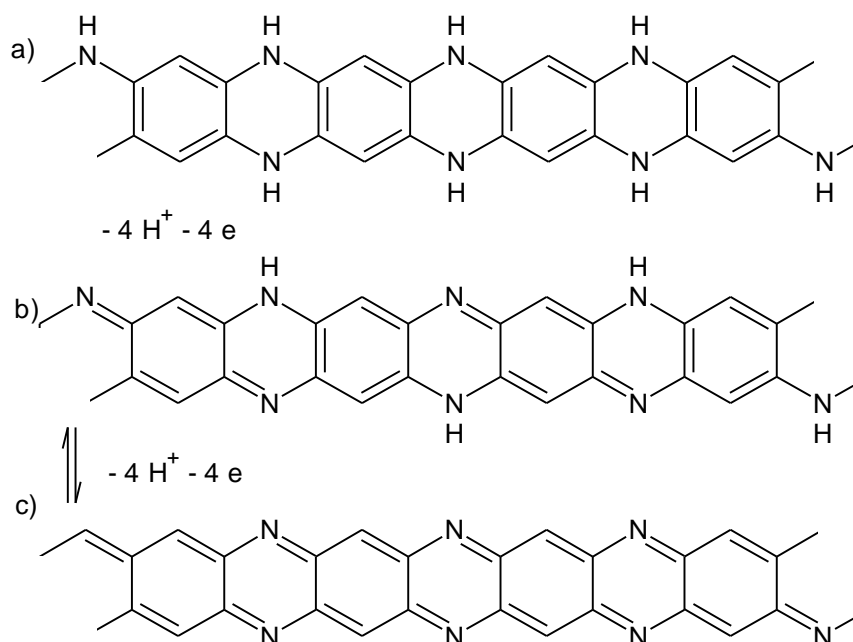
#### Polymetafenylendiamin

Polymetafenylendiamin se připravuje oxidací methylfenylendiaminu v peroxodisíranu v kyselém vodném roztoku v koncentrované kyselině chlorovodíkové nebo ve vodě. Přítomnost iontů mědi podporuje oxidaci

#### Polyparafenylendiamin

Polyfenylendiamin vstupuje do oxidace, která probíhá v roztocích kyseliny chlorovodíkové, obvykle jako dihydrochloridová sůl. Jako oxidační činidlo, podobně jako

u anilinu, se používá peroxidisíran amonný nebo draselný. Za takových podmínek oxidace probíhá při kyselém pH. V prvotních stádiích oxidace bylo pozorováno modré zbarvení, avšak konečné produkty byly hnědé nebo černé. Oxidace byla prováděna při teplotě místnosti.



Obrázek 24: (a) leukoemeraldinová (b) emeraldinová (c) pernigranilinová struktura PPDA [58].

## 2.4 Pojiva pro nátěrové hmoty

### 2.4.1 Epoxyesterové pryskyřice

Epoxyesterové pryskyřice patří dnes k nejpoužívanějším pojivům v oblasti nátěrových hmot. Vlastnosti těchto pryskyřic jsou závislé na typu epoxidové pryskyřice. Příprava spočívá ve společném zahřívání těchto mastných kyselin s epoxidovou pryskyřicí na teplotu 200 až 260 °C v inertní atmosféře za neustálého míchání a za azeotropického oddělování vody xylenem. Důležitým činitelem, který ovlivňuje vlastnosti epoxyesterů je stupeň esterifikace. Podle obsahu mastných kyselin se rozlišují estery krátké, středně dlouhé a dlouhé.

Nátěrové filmy těchto esterů mají vynikající adhezi k podkladu, vláčnost a chemickou rezistenci. Pro své vynikající vlastnosti se používají k formulaci nátěrů na automobily a pro základní nátěrové hmoty

Pryskyřice se připravují esterifikací epoxidových pryskyřic nejčastěji bisfenolového typu s mastnými kyselinami vysychavých, polovysychavých i nevysychavých rostlinných olejů. Podle požadovaných vlastností se používají epoxidové pryskyřice v poměrně širokém rozmezí

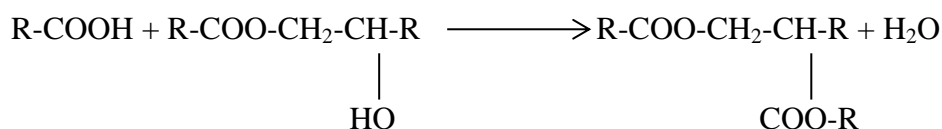
molekulových hmotností 1000 - 4000. Při esterifikaci dochází k reakci jak epoxidových, tak i hydroxylových skupin.

Za teplot 80 - 150 °C



Obrázek 25: Esterifikace epoxidové skupiny [5].

Za teplot > 150 °C



Obrázek 26: Esterifikace postranních hydroxylových skupin za současného odštěpování vody [5].

Při vyšších teplotách může docházet i k vnitřní etherifikaci epoxidové pryskyřice reakcí mezi hydroxylovými skupinami jedné molekuly a oxiránovým kruhem druhé molekuly pryskyřice. Pro přípravu pojiv vypalovaných za vysokých teplot se používají kyseliny nevysychavých olejů, např. palmového. Pro nátěry na vzduchu zasychající i vypalovací se používají nenasyčené kyseliny vysychavých olejů, jako je lněný, sójový talový, světlicový nebo dehydratovaný ricinový olej. Poněvadž esterifikace se vede tak, aby zůstalo kolem 50 % volných hydroxylových skupin, dosáhne se tím jednak velmi nízkého čísla kyselosti, ale i dobré adheze k podkladu. Volné hydroxylové skupiny je možno zesítovat i s jinými pryskyřicemi, např. melaminformaldehydovými. Epoxyesterové filmy zasychají na vzduchu lépe nežli alkydové filmy s lepšími technologickými vlastnostmi. Sikativované roztoky epoxyesterů mají tendenci při skladování gelovat, proto se vyráběné nátěrové hmoty nesikativují, při čemž rychlost zasychání zůstává [5].

Speciální epoxyesterové pryskyřice se používají pro vodou ředitelné nátěrové hmoty. Stále více se rozšiřuje použití akrylových a metakrylových esterů epoxidových pryskyřic ve směsi s reaktivními monomery. Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, které jsou esterifikované kyselinou akrylovou, ve směsi s akrylovými estery diolů až tetrolů slouží jako pojiva pro dentální práce, tiskařské barvy, laky, forezisty [5].

## 2.5 Plniva pro nátěrové hmoty

Plniva jsou označovaná jako „plnivové pigmenty - extender pigments“, což jsou práškové látky schopné dispergace v různém prostředí, kde zvyšují koncentraci pevných látek a docilují v tomto systému určitých požadovaných vlastností. Přitom to však nejsou pigmenty v klasickém slova smyslu, neboť mají malé krycí nebo vybarvovací schopnosti a používají se obvykle ve směsích s pigmenty. Tím, že jsou tyto práškové látky aplikovány do různých hmot, prodlužují také jejich životnost a zefektivňují jejich použití jako výrobků. Jejich krycí účinek a vybarvovací schopnost je nižší. Používají se pro zlepšení fyzikálně - mechanických vlastností jimi plněných systémů. Dají se rozdělit na plniva nastavovací, většinou přírodního původu, která vlastně slouží k „nastavení“ a plniva speciální, v mnoha případech syntetického původu, která slouží k zajištění speciálních vlastností: snížení hořlavosti, zvýšení odolnosti vůči vysoké teplotě, povětrnosti. Používají se v kombinaci s pigmenty. V případě plniv se ještě členění na přírodní a syntetická plniva využívá. Plniva mají blíže k základním pigmentům, neboť například mezi levnými bílými pigmenty a kvalitnějšími plnivými v určitých aplikacích není prakticky významný rozdíl [7].

### 2.5.1 Přírodní $\text{CaCO}_3$

Uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3$  je nejrozšířenější bílé plnivo při výrobě, a to nejen nátěrových hmot. Používá se jednak ve formě přírodního uhličitanu vápenatého - křídly, tak vápence kalcitu z bílých mramorů a vápenců. Uhličitan vápenatý má výhody oproti například mastku spočívající v nižší ceně a snazší dostupnosti. Další výhodou je nízká tvrdost, nepřítomnost krystalové vody, vysoká bělost, netoxičnost, široký rozsah zrnitostních tříd, snadná mísitelnost s pojivy, nízká hustota, stabilita do 800 °C. Přírodní uhličitan vápenatý, jednoduše řečeno, má strukturu hrubě krystalickou.  $\text{CaCO}_3$  se vyskytuje ve dvou krystalických formách jako kalcit a aragonit. Při zahřátí aragonit přechází v kalcit.

Kalcit, vápenec  $\text{CaCO}_3$ , je nejhojnější minerál vedle křemene. Je ditrigonálně skalenoedrický, základní tvar je klenec, na krystalech kalcitu jsou hojnější jiné tvary: nízký záporný klenec, ostřejší záporný a skaloedr.

Aragonit  $\text{CaCO}_3$  čistý je bezbarvý, žlutý, narůžovělý. Je o něco tvrdší a chemicky méně stabilní než kalcit, jak je patrné také z jeho menšího rozšíření. Také aragonit se mění v červeném žáru v kalcit, přeměna je to monotropní. Aragonitové skořápky jsou v horninách fosilisovány v kalcit. Agregáty jsou stébelnaté a liší se od stébelnatého kalcitu nedostatkem štěpnosti [7].

## 3 Experimentální část

### 3.1 Cíle diplomové práce

Cílem diplomové práce byla příprava perovskitů vhodných pro povrchovou úpravu vodivými polymery polyanilinem, polypyrrolem a polyfenylendiaminem. Povrchovou úpravou anorganických pigmentů s antikorozními vlastnostmi lze vytvořit pigment se synergickými vlastnostmi z hlediska obou použitých materiálů. Jako vhodný nosič se jeví právě oxidy na bázi perovskitů, jejichž vlastnosti lze modifikovat volbou prvků, tvořících strukturní mřížku. Samotné vodivé polymery při aplikacích do nátěrových hmot působí totiž určité problémy, které je třeba řešit. Příkladem těchto problémů je například stabilita nátěrové hmoty, negativní ovlivnění přilnavosti nátěrů při vystavení vlhkosti, vyřešení otázky účinné koncentrace (OKP) v jednotlivých typech organických pojiv. Proto se jeví jako výhodnější vytvoření vrstvy vodivého polymeru na vhodné částici pigmentu jako jeho nosiči. Perovskitové sloučeniny aplikované v organických povlacích by měly patřit mezi elektrochemicky a chemicky působící antikorozní pigmenty. Pro řadu aplikací do organických povlaků vytvořených pomocí nátěrových hmot je proto výhodnější aplikovat tyto kompozitní částice tvořené vrstvou vodivého polymeru na organické částici, jako prvek aktivní protikorozní ochrany. Cílem bylo studium vlastností pigmentů s obsahem titaničitanů a manganičitanů pokrytých PANI, PPy a PPDA v závislosti na chemickém složení původního pigmentu a jeho OKP. Dalším cílem u povrchově upravených perovskitů bylo zjistit, která povrchová úprava a kterým vodivým polymerem se jeví jako nejvíce vhodná z hlediska antikorozní účinnosti, dále zjištění optimální koncentrace z hlediska jak fyzikální odolnosti jimi pigmentovaných nátěrových hmot, tak především z hlediska antikorozní účinnosti. Účinná koncentrace (OKP) se může lišit jak podle druhu vodivého polymeru, tak podle typu korozního prostředí. Je třeba podotknout, že na vlastnosti pigmentů má vliv řada faktorů, které nelze předem odhadnout. Proto bylo připravováno více typů pigmentů, s obsahem různých kationtů.

## 3.2 Použité chemikálie a suroviny

### Suroviny pro přípravu pigmentů

#### *Oxid titaničitý*

Výrobce:	Precheza a.s., Přerov, ČR
Sumární vzorec:	TiO <sub>2</sub> (anatas)
Hustota:	3,92 g/cm <sup>3</sup>

#### *Uhličitan vápenatý*

Výrobce:	Omya a.s., Rakousko
Sumární vzorec:	CaCO <sub>3</sub> (přírodní kalcit)
Hustota:	2,75 g/cm <sup>3</sup>

#### *Oxid manganitý*

Výrobce:	Sigma - Aldrich Chemie, Německo
Sumární vzorec:	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hustota:	4,5 g/cm <sup>3</sup>

#### *Uhličitan strontnatý*

Výrobce:	Sigma - Aldrich Chemie, Německo
Sumární vzorec:	SrCO <sub>3</sub>
Hustota:	3,7 g/cm <sup>3</sup>

### Suroviny pro přípravu vodivých polymerů

#### *Anilin*

Výrobce:	Reachim, Rusko
Sumární vzorec:	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
Hustota:	1,022 g/cm <sup>3</sup>

#### *Pyrrrol*

Výrobce:	Sigma - Aldrich Chemie, Německo
Sumární vzorec:	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N
Hustota:	0,967 g/cm <sup>3</sup>

#### *Phenylendiamin*

Výrobce:	Sigma - Aldrich Chemie, Německo
Sumární vzorec:	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>

#### *Kyselina fosforečná*

Výrobce:	Penta, s.r.o.
Sumární vzorec:	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 85 % p. a.
Hustota:	1,685 g/cm <sup>3</sup>



***Peroxodisíran draselný***

Výrobce: Lachema s.r.o., Brno

Sumární vzorec:  $K_2S_2O_8$

Hustota:  $1,982 \text{ g/cm}^3$

**Suroviny pro přípravu nátěrových hmot*****Uhličitan vápenatý***

Výrobce: Omya a.s., Rakousko

Sumární vzorec:  $CaCO_3$  (přírodní kalcit)

Hustota:  $2,75 \text{ g/cm}^3$

***WorléeDur D – 46***

Výrobce: Worlée - Chemie, Německo

Složení: 60 % roztok epoxidové pryskyřice připravené esterifikací výše molekulární epoxidové pryskyřice konjugovaných mastných kyselin

Hustota:  $0,98 \text{ g/cm}^3$

***Nuodex FS 530***

Výrobce: Pointer & Rothschädl

Složení: Co/K sikativum

***Molywhite MZAP***

Funkce: Inhibitor koroze na bázi vápníku, zinku a fosfomolybdenanu.

**Rozpouštědla a pomocné látky*****Chloroform***

Výrobce: Penta, s.r.o.

Složení:  $CHCl_3$

Hustota:  $1,47 \text{ g/cm}^3$

***Aceton***

Výrobce: Lachema a.s., Neratovice

Složení:  $C_3H_6O$

Hustota:  $0,79 \text{ g/cm}^3$

***Xylen***

Výrobce: Penta, s.r.o.  
Složení:  $C_6H_4(CH)_3$ , směs izomerů  
Hustota:  $0,86 \text{ g/cm}^3$

***Mořící roztok***

Funkce: Rozpouštění korozních zplodin  
Složení: 1000 ml 20% HCl + 5 g urotropinu

### **3.3 Použité přístroje a zařízení**

#### **Pro přípravu pigmentů**

Laboratorní sušárna Memmert, laboratorní planetový mlýn PULVERISETTE 6, Fritsch GmbH, SRN, předvážkové váhy KERN 440 - 47, laboratorní analytické digitální váhy EXPLORER PRO, 210 g; 0,1 mg, laboratorní elektrická pec Classic typ 3013, kelímky ze žáruvzdorné keramiky.

#### **Pro přípravu nátěrových filmů**

Software formulace nátěrových hmot, disolver Dispermat Donventa AG, Švýcarsko, nanášecí pravitka se štěrbinou od 100 - 300  $\mu\text{m}$ .

#### **Pro charakterizaci pigmentů a stanovení korozního úbytku**

Mikroskop SEM Jeol, 5600 LV, autopyknometr Micromeritics.

#### **Pro stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů**

Kondenzační komora, Kovofiniš Ledec nad Sázavou, Korozní komora se solnou mlhou, Liebisch, SRN, korozní komora s obsahem  $\text{SO}_2$  V 400, Liebisch, Německo, QUV Accelerated Weathering Tester - model QUV/se, Q - panel Lab Products, USA.

#### **Pro stanovení fyzikálně - mechanické odolnosti nátěrových filmů**

Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti proti hloubení, firma Erichsen, Německo  
Řezací nůž pro stanovení přilnavosti, tloušťkoměr MINITEST 1100, Elektro - Physik, Německo, kyvadlový přístroj König, leskoměr BYK GARDNER micro TRI gloss, Německo, přístroj na stanovení odolnosti proti úderu, přenosný pH - metr WTW 320, SRN, konduktometr Handylab 1F1, SCHOTT, SRN, přístroj na stanovení odolnosti proti ohybu.

## 3.4 Syntéza pigmentů

### 3.4.1 Kalcinace

Pigmenty byly připraveny kalcinací, což je přímá reakce reaktantů v peci za zvýšené teploty, dle rovnic 3.1 - 3.4.



Suroviny, které byly použity pro přípravu perovskitů, byly naváženy na analytických vahách s přesností na 0,01 g. Množství surovin bylo vypočítáno pomocí stechiometrie tak, aby hmotnost pigmentů typu perovskitu byla 100 g. Výchozí látky byly homogenizovány po dobu přibližně 30 minut. Reakční směs byla kvantitativně převedena do žíhacích kelímků. První kalcinace byla provedena při teplotě 1000 °C po dobu 2 hodin. Rychlost ohřevu byla 5 °C/min. Pigmenty se procesem vypalování mírně spekly, proto se rozetřely tloučkem a znovu daly do pece vypálit při 1180 °C při rychlosti ohřevu 5 °C na dobu dvou hodin.

#### Úprava velikosti primárních částic

Po kalcinaci byla upravena velikost primárních částic mokrým mletím u všech perovskitů stejným způsobem a za stejných podmínek. Pigment byl převeden do zirkonité misky. Byly přidány zirkonité kuličky, směs byla zalita etanolem. Mlecí nádoba s pigmentem byla ukotvena v planetárním mlýně. Samotné mletí trvalo 4 hodiny rychlostí 400 otáček/minutu. Po dvouhodinovém mletí následovala 30 minutová pauza. Poté nastala změna směru otáčení a další dvouhodinové mletí. Po mletí byly zirkonité kuličky odstraněny přelitím směsi přes sítko. Suspenze byla filtrována přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem s označením modrá páska. Následovalo promytí 2 litry destilované vody o teplotě přibližně 60 °C. Pro lepší prosušení pigmentu bylo použito ještě 50 ml acetonu. Po ukončení filtrace byl pigment z filtračního koláče převeden na hodinové sklíčko, kde byl ponechán na prosušení 24 hodin volně na vzduchu. Následující den byl pigment dosušen v sušárně při 110 °C. Dokonale vysušený pigment byl poté převeden do uzavíratelné skleněné nádoby a uchován pro následnou povrchovou úpravu vodivými polymery PANI, PPy a PPDA.

### **Úprava pigmentu polyanilinem (polyanilinfosfátem)**

Ve 250 ml 0,8 M (13,56 ml 85% kyseliny) kyseliny fosforečné bylo za stálého míchání rozpuštěno 9,07 ml anilinu. Po dokonalém rozpuštění bylo přidáno 28,5 g peroxidisíranu draselného rozpuštěného ve 250 ml destilované vody a přisypáno 20 g pigmentu. Tento roztok byl za pomoci elektrického míchadla jednu hodinu míchán, dokud směs nezreagovala. Jednotlivé fáze procesu doprovázely barevné změny reakční směsi. Polyanilin vznikl jako tenká vrstva, která pokryla stěny reakční nádoby. Zreagovaná směs byla přikryta filtračním papírem a ponechána do druhého dne odstát. Druhý den byla směs na Büchnerově nálevce přes filtrační papír s modrou páskou zfiltrována. Poté byl pigment přelit 500 ml 0,4 M kyseliny fosforečné a byl nechán asi hodinu stát. Vyloučená vrstva polyanilinu tak byla zbavena případných zbytků monomeru a oxidačního činidla. Pro lepší prosušení pigmentu bylo použito ještě 50 ml acetonu. Po ukončení filtrace byl pigment z filtračního koláče převeden na hodinové sklíčko, kde byl ponechán na prosušení 24 hodin volně na vzduchu. Následující den byl pigment dosušen v sušárně při 110 °C.

### **Úprava pigmentu polypyrrolem (polypyrrolfosfátem)**

Při úpravě pigmentu polypyrrolem bylo 17 ml 85% kyseliny fosforečné doplněno destilovanou vodou na obsah 250 ml a za stálého míchání v něm bylo rozpuštěno 7 ml pyrrolu. Následovalo hodinové míchání. Poté bylo přidáno 28,5 g peroxidisíranu amonného rozpuštěného v 250 ml destilované vody a přisypáno 20 g pigmentu. Opět následovala hodina míchání, po které byla směs ponechána ještě 24 hodin depolymerovat. Druhý den byl povrchově upravený pigment promyt roztokem 13,56 ml kyseliny fosforečné v 500 ml destilované vody. Následovalo zfiltrování přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem s označením modrá páška. Pro lepší prosušení pigmentu bylo použito ještě 50 ml acetonu. Po ukončení filtrace byl pigment z filtračního koláče převeden na hodinové sklíčko, kde byl ponechán na prosušení 24 hodin volně na vzduchu. Následující den byl pigment dosušen v sušárně při 110 °C.

### **Úprava pigmentu polyfenylendiaminem (polyfenylendiaminfosfátem)**

V 500 ml 0,2 M kyseliny fosforečné bylo rozpuštěno 10,81 g fenylendiaminu. Vše probíhalo za intenzivního míchání. Roztok byl kvůli dostatečnému rozpuštění jednu hodinu míchán pomocí skleněného míchadla po dobu jedné hodiny. Poté byl k této směsi přidán roztok oxidačního činidla, který byl připraven smícháním 28,55 g peroxidisíranu amonného v 500 ml destilované vody a opět byla tato směs hodinu míchána. Zreagovaná směs byla ponechána do druhého dne odstát. Následovalo zfiltrování přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem s označením modrá páška. Směs byla promývána 0,2 M kyselinou

fosforečnou do té doby, než tekla čirá promývací roztok. Následně byla směs promyta acetonem. Po ukončení filtrace byl pigment z filtračního koláče převeden na hodinové sklíčko, kde byl ponechán na prosušení 24 hodin volně na vzduchu. Následující den byl pigment dosušen v sušárně při 110 °C. Charakterizace fyzikálních a chemických vlastností pigmentů

### 3.4.2 Stanovení hustoty pigmentu

Hustota pigmentů byla měřena pomocí plynového pyknometru AutoPyknometr Micrometrics 1320, který stanovuje měrnou hmotnost pigmentu na základě objemu plynu, tedy helia, které je vytěsněno vzorkem pigmentu. Hustota patří mezi základní specifické vlastnosti práškových materiálů a je důležitým ukazatelem jejich použitelnosti v nátěrových hmotách. Na rozdíl hustoty pigmentu a pojiva závisí stabilita suspenze.

Na základě měření tímto autopyknometrem byla zjišťována hustota vzorků pigmentu s pomocí hodnoty hmotnosti měřeného vzorku zváženého na analytických vahách a toto měření bylo opakováno až do ustálení hodnoty stanovované hustoty vzorku.

### 3.4.3 Stanovení spotřeby oleje

Na základě hodnoty spotřeby oleje se vyčísluje kritická objemová koncentrace pigmentů. Jejich znalost je potřebná pro formulaci nátěrových hmot. U všech testovaných pigmentů bylo stanovení provedeno metodou miska - tlouček dle normy ČSN 67 0531, přičemž vnitřní povrch misky byl glazovaný a plocha tloučku byla neglazovaná. Do třecí misky bylo naváženo 0,5 - 2 g pigmentu s přesností 0,01 g a za lehkého míchání tloučkem byl z byrety přikapáván lněný olej. Po každém přikapnutí oleje byl pigment velmi lehce, téměř bez tlaku rozmícháván. Stanovení bylo ukončeno ve chvíli, kdy byl veškerý pigment nabalen na tloučku (právě nasycen olejem) a třecí miska byla čistá. V tuto chvíli se na byretě odečetla spotřeba oleje v ml. Toto stanovení bylo pro každý pigment provedeno třikrát a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr. Výpočet spotřeby oleje byl následně proveden s hmotností spotřebovaného oleje a navážky pigmentu. Vyjadřuje se jako spotřeba oleje na 100 g pigmentu podle vzorce 3.5.

$$o. \check{c}. = \frac{100 \cdot V_{LO} \cdot \rho_{LO}}{m_{vzorek}} \quad [\text{g}/100 \text{ g pigmentu}] \quad (3.5)$$

**o. č.** je spotřeba oleje, resp. olejové číslo [g/100 g pigmentu], **V** je objem spotřebovaného oleje [ml],  **$\rho_{LO}$**  hustota lněného oleje [0.93 g/cm<sup>3</sup>], **m** hmotnost pigmentu [g].

### 3.4.4 Výpočet kritické objemové koncentrace pigmentů (KOKP)

Hodnota KOKP ovlivňuje chování celého systému, funkční vlastnosti i vzhled výsledného filmu. KOKP je takové OKP, při kterém se prudce mění vlastnosti nátěrového filmu. Mezi tyto vlastnosti patří například tvorba puchýřků, tvrdost, lesk a propustnost pro vodní páru. Při OKP = KOKP jsou prostory mezi částicemi pigmentu a plniv právě vyplněny pojivem. Hodnota KOKP byla vypočtena za pomoci stanovených hustot a olejového čísla dle vzorce 3.6.

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho_P}}{\frac{100}{\rho_P} + \frac{o.č.}{\rho_{LO}}} \quad (3.6)$$

**KOKP** je kritická objemová koncentrace pigmentu,  $\rho_P$  hustota pigmentu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $\rho_{LO}$  hustota lněného oleje [ $0,93 \text{ g}/\text{cm}^3$ ], **o. č.** spotřeba oleje, resp. olejové číslo [ $\text{g}/100 \text{ g}$  pigmentu].

### 3.4.5 Stanovení morfologie částic

Podstatou SEM je zachycování odražených nebo sekundárně emitovaných elektronů od povrchu preparátu pomocí detektoru. Pomocí Rastrovacího elektronového mikroskopu SEM JEOL - JSM 5600 LV byl určen tvar a povrch testovaných pigmentů. K analýze vzorku byl využit elektronový svazek. Nosič vzorku byl pokryt tenkou vrstvou testovaného práškového pigmentu a pozorován ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Výsledný obraz byl vytvořen pomocí zpětně odražených a sekundárních elektronů. Snímky jsou uvedeny v kapitole 4.1 charakterizace pigmentů.

### 3.4.6 Stanovení distribuce velikosti částic na přístroji Mastersizer 2000

Velikost částic je vyjádřena jako průměr ekvivalentní koule, která rozptyluje laserové záření stejně jako měřená částice. Výsledky analýzy jsou uvedeny ve formě tabulek, v níž jsou uvedeny parametry měření a výsledky, které byly naměřeny. Pro srozumitelnost je přiloženo vysvětlení potřebných pojmů:

- |         |   |
|---------|---|
| D (0,1) | Udává, že 10 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu. |
| D (0,5) | Udává, že 50 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu. |
| D (0,9) | Udává, že 90 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu. |
| D (4,3) | Udává střední velikost částic.  |

### 3.4.7 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza patří mezi práškové metody. Jejími hlavními výhodami je použitelnost pro všechny krystalické látky, nedestruktivnost a jednoduchá příprava vzorku. Složení vybraných pigmentů bylo ověřeno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Tato metoda slouží k určení vlastností a struktury látek pomocí studia interakce látky a záření. Při difrakci dopadá rentgenové záření na krystal, vzhledem k pravidelnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a k jeho následné interakci, tedy k difrakci. Počítačový detektor zaznamenává intenzitu difraktovaného paprsku a převádí ji do grafické podoby. K difrakci může dojít pouze při splnění Braggovy podmínky (dráhový rozdíl paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky).

Difraktogram je vytvořen ze závislosti úhlu otáčení goniometru a intenzity difrakce. Pro analytickou analýzu jsou používány polohy difrakčních čar, jež jsou charakterizovány mezirovinnými vzdálenostmi a intenzitou. Pro každou krystalickou látku je její difraktogram zcela jedinečný. K identifikaci látky dochází porovnáním získaného difraktogramu s difraktogramem tabelovaným [63].

### 3.4.8 Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za tepla

Podstatou metody je zjištění obsahu rozpustných látek obsažených v anorganických pigmentech. Na analytických vahách byly naváženy 2 g pigmentu s přesností na 0,01 g, které byly kvantitativně převedeny do kádinky. Pigment v kádince byl smáčen 200 ml destilované vody. Takto připravená suspenze byla za stálého míchání přivedena k varu, při kterém byla udržena následujících 10 minut a následně byla ochlazená na laboratorní teplotu. Ochlazená suspenze byla zfiltrována do 250 ml odměrné baňky, která byla po filtraci a vytemperování doplněna destilovanou vodou po rysku. Následně bylo z odměrné baňky odpipetováno 100 ml filtrátu do předem vysušené a zvážené keramické odpařovací misky. Obsah keramické odpařovací misky byl odpařen a následně vysušen v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Obsah látek rozpustných ve vodě ( $W$ ) v procentech byl vypočítán podle následujícího vzorce 3. 7.

$$W = \frac{2,5 \cdot m_S \cdot 100}{m_P} \quad (3.7)$$

$W$  je obsah vodou rozpustných látek [%],  $m_S$  je hmotnost sušiny [g] a  $m_P$  je hmotnost vzorku pigmentu [g].



### **3.4.9 Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za studena**

Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za studena bylo provedeno obdobně. Opět byly naváženy 2 g pigmentu s přesností na 0,01 g a rozpuštěny v 200 ml destilované vody. Roztok byl ponechán do druhého dne, doplněn na 250 ml v odměrné baňce, promíchán a přefiltrován. Do vysušené a zvážené odpařovací misky bylo odpipetováno asi 100 ml filtrátu a systém byl vložen do exsikátoru. Po odpaření do sucha a vyžihání nad kahanem byla miska dosušena v sušárně do ustálené hmotnosti a vložena opět do exsikátoru. Nakonec po ochlazení na laboratorní teplotu byla miska zvážena. Výpočet obsahu vodou rozpustných látek za studena se provádí podle vztahu 3. 7.

### **3.4.10 Stanovení pH vodných výluhů**

Dle normy ČSN EN ISO 789 - 9 byly stanoveny hodnoty pH vodných výluhů pigmentů a volných nátěrových hmot. Určení pH vodných výluhů slouží k technologické kontrole vymytí pigmentu. Nedostatečné vymytí může negativně ovlivňovat kvalitu nátěrového filmu. Stanovení bylo prováděno u čistých pigmentů, povrchově upravených pigmentů, srovnávacího pigmentu a u volných filmů nastříhaných z fólií. Hodnoty pH byly měřeny pH metrem WTW pH 320 se skleněnou elektrodou. Byla vytvořena 10% suspenze z pigmentu nebo nátěrového filmu v redestilované vodě, ve které byly měřeny hodnoty pH pomocí pH metru, který byl kalibrován pomocí pH pufrů o známých hodnotách. První měření proběhlo po 24 hodinách od vytvoření suspenze. Následné měření probíhalo vždy po 7 dnech po dobu 4 týdnů.

### **3.4.11 Stanovení měrné elektrické vodivosti**

Stanovení bylo provedeno dle normy DIN ISO 787/14. Hodnota měrné elektrické vodivosti závisí na množství vodou rozpustných látek v pigmentu a jeho chemickém složení. Pro toto stanovení byla vytvořena 10% suspenze stejně jako pro stanovení pH vodných výluhů pigmentů a nátěrových filmů. Měrná elektrická vodivost byla měřena konduktometricky pomocí konduktometru Handylab LF1, který byl před vlastním měřením rovněž kalibrován na pufrů o známých hodnotách. První měření měrné elektrické vodivosti proběhlo po 24 hodinách. Následné měření probíhalo vždy po 7 dnech po dobu 4 týdnů.

### 3.4.12 Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů a nátěrových filmů

Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů a nátěrových hmot je přímým ukazatelem plošné koroze. Měření bylo provedeno dle normy ČSN 67 3004 a slouží ke zjištění hmotnostních a rozměrových změn ocelových panelů. K určení korozních úbytků byly použity vodné výluhy z měření pH a měrné elektrické vodivosti po 28 dnech. Stanovení bylo provedeno pomocí ocelových plíšků, které byly odmaštěny chloroformem, zváženy na analytických vahách s přesností na 0,0001 g, dále byly změřeny jejich rozměry (šířka a délka) digitálním posuvným měřítkem. Z délky a šířky plíšku byla vypočítána celková plocha plíšku v  $\text{cm}^2$ . Bylo měřeno pH a měrná elektrická vodivost jednotlivých 10% filtrátů před vhozením ocelového plíšku a po vhození plíšku. Po 8 dnech byly plíšky vytaženy z roztoku a byly zbaveny korozních zplodin z povrchu za pomoci mořicí lázně, odmaštěny chloroformem, osušeny a zváženy na analytických vahách. Z naměřených hodnot byly vypočítány hodnoty korozního úbytku koroze dle vztahu 3. 8.

$$K_m = 10^6 \cdot \frac{m_{\text{čp}} - m_{\text{zp}}}{2S} \quad (3. 8)$$

$K_m$  je korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [ $\text{g}/\text{m}^2$ ],  $m_{\text{čp}}$  hmotnost čistého plíšku [g],  $m_{\text{zp}}$  hmotnost zkorodovaného plíšku [g] a  $S$  je plocha plíšku [ $\text{mm}^2$ ].

Hodnoty hmotnostních úbytků pro práškové pigmenty a nátěrové filmy lze vyjádřit relativně také v procentech k hmotnostním úbytkům ocelových panelů vztažených k hmotnostnímu úbytku v čisté redestilované vodě, které jsou považovány za 100%. Výpočet je dle vztahu 3. 9.

$$X = \frac{K_m}{K_{m(H_2O)}} \cdot 100 [\%] \quad (3. 9)$$

$X$  je relativní hmotnostní úbytek ocelových panelů vztažených k redestilované vodě [%],  $K_m$  je korozní hmotnostní úbytek ocelových panelů v suspenzi daného nátěru [ $\text{g}/\text{m}^2$ ],  $K_{m(H_2O)}$  je korozní hmotnostní úbytek ocelového panelu v redestilované vodě [ $\text{g}/\text{m}^2$ ].

## 3.5 Příprava modelových nátěrových hmot

### 3.5.1 Formulace nátěrových hmot

Nátěrové hmoty byly formulovány v programu „Formul“ a následná dispergace byla provedena na zařízení typu Disolver. Celkem bylo připraveno 48 vzorků nátěrových hmot. U všech byla jako pojivo použita epoxysterová pryskyřice Worlé Dur D 46/Německo a jako plnivo kalcit. Epoxysterová pryskyřice byla potřeby ředěna xylenem. K nátěrovým hmotám bylo přidáno sikativum (NUODEX FS 530) v množství udávaném výrobcem epoxysterové pryskyřice 0,1 - 0,02 hmot. % na 100% epoxysterovou pryskyřici.

Testované nátěrové hmoty byly formulovány kombinací vodivých polymerů PANI, PPy a PPDA při OKP = 1, 5 a 10 %, které byly doplněny plnivem  $\text{CaCO}_3$ . Na konstantní hodnotu formulačního koeficientu  $Q$  ( $100 \text{ OKP/KOKP}$ ) = 50 %. Dále byla formulována srovnávací nátěrová hmota se standartním pigmentem Molywhite MZAP při OKP = 10 %. Pro srovnání byl také vytvořen nátěrový film se samotnou epoxysterovou pryskyřicí. V následující tabulce jsou uvedeny jednotlivé formulace nátěrových hmot v množství na 100 g.

Tabulka 4: Navážky surovin pro přípravu nátěrových hmot.

Nátěrová hmota s pigmentem	OKP [%]	Pigment [g]	CaCO <sub>3</sub> [g]	Epoxyester [g]
CaTiO <sub>3</sub>	1	1,32	40,52	58,15
	5	6,80	35,88	57,32
	10	14,08	29,71	56,21
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	0,88	40,70	58,41
	5	4,61	36,72	58,67
	10	9,79	31,20	59,01
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	1,02	40,65	58,33
	5	5,32	36,45	58,23
	10	11,21	30,71	58,09
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	1,08	40,62	58,3
	5	5,61	36,34	58,05
	10	11,77	30,51	57,72
SrTiO <sub>3</sub>	1	1,82	40,32	57,86
	5	9,14	34,98	55,88
	10	18,42	28,21	53,37
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	1,18	40,58	58,24
	5	6,11	36,15	57,75
	10	12,74	30,17	57,08
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	0,52	40,85	58,63
	5	2,78	37,43	59,79
	10	6,04	32,49	61,47
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	1,26	40,55	58,19
	5	6,51	35,99	57,50
	10	13,52	29,91	56,57
CaMnO <sub>3</sub>	1	1,59	4,41	58,00
	5	8,09	35,38	56,52
	10	16,51	28,87	54,62
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	0,88	40,71	58,42
	5	4,59	36,73	58,68
	10	9,75	31,21	59,04
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	0,82	40,47	58,41
	5	4,28	36,89	58,83
	10	9,13	31,46	59,41
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,75	40,76	58,49
	5	3,95	36,98	59,07
	10	8,45	31,66	59,89
SrMnO <sub>3</sub>	1	1,94	40,27	57,79
	5	9,70	34,76	55,53
	10	19,44	27,86	52,70
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	1,15	40,59	58,25
	5	5,97	36,20	57,83
	10	12,47	30,27	57,26
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	1,04	40,64	58,32
	5	5,39	36,42	58,19
	10	11,34	30,66	58,00
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	1,15	40,59	58,25
	5	5,97	36,20	57,83
	10	12,47	30,27	57,26
Standart Molywhite	10	18,42	28,21	53,37

### **3.5.2 Postup přípravy nátěrových hmot**

Dispergace nátěrových hmot byla prováděna na zařízení typu Disolver. Na analytických vahách bylo s přesností na 0,01 g naváženo pojivo, pigment a plnivo. Plnivo a pigment byly homogenizovány v třecí misce. Do míchadlem míchané nádoby bylo naváženo příslušné množství epoxyesteru. Otáčky Disolveru byly nastaveny na 2000 ot./min. Při těchto otáčkách docházelo k dávkování příslušných pigmentů. Dávkování bylo prováděno tak, aby byl práškový podíl míchadlem plynule odebírán. Po přidání odpovídajících množství příslušných pigmentů byly zvýšeny otáčky na 3000 ot./min. Při této rychlosti byl vzorek míchán po dobu 30 minut. V průběhu dispergace byla podle potřeby upravována viskozita připravované nátěrové hmoty přidávkem rozpouštědla xylen. Pro saktivaci výsledných nátěrových filmů byl těsně před nanesením na ocelové panely a skla aplikován saktiv Nuodex FS 530 v množství 0,05 g na 10 g nátěrové hmoty.

## **3.6 Příprava zkušebních vzorků pro korozní a fyzikálně - mechanické zkoušky**

### **3.6.1 Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech**

Nátěrové hmoty byly nanášeny na ocelové panely třídy 11 (ocel válcovaná za studena, vyhovuje ISO 1519) o rozměrech 150 x 75 x 0,9 mm pro fyzikálně - mechanické zkoušky, na ocelové panely 150 x 100 x 0,9 mm pro korozní zkoušky. Případné nečistoty a mastnota byly odstraněny pomocí chloroformu. Na takto očištěný povrch byly pomocí krabicového nanášecího pravítka se štěrbinou 150  $\mu\text{m}$  nanášeny nátěrové hmoty. Po zaschnutí první vrstvy byla změřena tloušťka filmu. Na základě tohoto měření bylo pro nanášení druhé vrstvy nátěrového filmu zvoleno nanášecí pravítko se štěrbinou 150  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ . Zasychání nátěrového filmu probíhalo za laboratorní teploty. Po dostatečném zaschnutí nátěrového filmu byly hrany a zadní stěny ocelových panelů opatřeny samolepící páskou, tím se zabránilo nežádoucímu zkorodování zkušebních panelů.

Zkušební ocelové panely byly použity pro korozní kombinovanou zkoušku v komoře s kondenzací vody a v solné komoře, zkoušku v  $\text{SO}_2$  komoře, pro korozní zkoušku v solné komoře a pro metodu Prohesion.

Dále byly pro každý typ nátěrové hmoty připraveny 4 ocelové panely pro fyzikálně - mechanické zkoušky. Pomocí magnetického tloušťkoměru byly změřeny tloušťky suchého nátěru podle ISO 2808. Všechny vzorky pro korozní zkoušky byly opatřeny zkušebním řezem o délce 8 cm, který byl umístěn v polovině ocelového panelu.

### **3.6.2 Příprava zkušebních vzorků na skle**

Zkušební nátěry pro stanovení tvrdosti filmu kyvadlovým přístrojem byly nanесeny na skleněné panely o rozměrech 200 x 100 x 5 mm. Pro aplikaci bylo použito krabicové nanášecí pravítko s velikostí štěrbiny 200  $\mu\text{m}$ . Skla byla předem očištěna a odmaštěna chloroformem. Po 24 hodinách od nanесení bylo zahájeno měření tvrdosti.

### **3.6.3 Příprava volných nátěrových filmů**

Každá nátěrová hmota byla nanесena na polyethylenovou fólii o rozměru 297 x 210 cm. Po zaschnutí byl nátěrový film z fólie sejmут a poté nastříhán na malé kousky o celkové hmotnosti 10 g. Tyto kousky byly ponechány 2 měsíce při laboratorní teplotě a poté využity jako volné nátěrové filmy. Tento proces sloužil k měření pH, měrné vodivosti a pro stanovení korozního úbytku.

## **3.7 Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zkoušek mechanické odolnosti**

Jedná se o zkoušky, které měří veličinu související s degradací organických povlaků. Výsledky těchto zkoušek nám mimo jiné podávají informace o pružnosti, elasticitě a pevnosti nátěrového filmu. Tyto zkoušky jsou nezbytným doplňkem korozních zkoušek a poskytují podklady pro studium mechanismu ochranného působení organických povlaků.

Mechanické zkoušky neslouží k vyhodnocování korozních projevů vzniklých expozicemi v agresivním prostředí laboratorních korozních testů. Tyto zkoušky mohou například hodnotit degradaci pojiva. K degradaci pojiva může docházet při mechanickém namáhání, například při střídání teplot v korozním prostředí.

### **3.7.1 Stanovení povrchové tvrdosti nátěru**

Tvrdot natěru byla zkoumána na skleněném podkladu pomocí kyvadlového přístroje König dle normy ČSN 67 3076. Měření je založeno na zjištění doby útlumu kyvadla pomocí dvou ocelových kuliček dosedajících na nátěrový film. Počet kmitů je závislý na tvrdosti nátěru. Na začátku a konci měření je proměřen skleněný standard, jehož tvrdost je rovna hodnotě 100%. Získané hodnoty musí být stejné. Jako výsledná jednotka tvrdosti zkoumaných nátěrových filmů jsou procenta vztažena ke tvrdosti skleněného standardu. Výpočet povrchové tvrdosti je znázorněn ve vzorci 3. 10.

$$T = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 [\%] \quad (3.10)$$

**T** je tvrdost nátěrového filmu [rel. %], **t<sub>1</sub>** je doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s] a **t<sub>2</sub>** je doba útlumu kyvadla na standardu [s].

### 3.7.2 Stanovení odolnosti nátěru při úderu

Tato zkouška je prováděna dle normy ČSN ISO 62 72 a používá se pro posouzení mechanických vlastností filmu při deformaci podkladu. Podstatou zkoušky je hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči praskání nebo odlupování nátěrového filmu od podkladu při jeho deformaci padajícím závažím. Při této zkoušce je určována výška padajícího 1000 g závaží, při kterém ještě nedošlo k viditelnému mechanickému poškození povrchu zkoumaného nátěrového filmu. Při zkoušce se závaží nejprve spouští z menší výšky, poté je ocelový panel vyjmut z přístroje a je pozorováno, zda došlo či nedošlo k poškození nátěru. V případě, že k poškození nedošlo, je výška zvyšována až do prvního porušení nátěru.

### 3.7.3 Stanovení odolnosti nátěru při ohybu

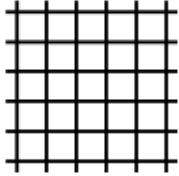
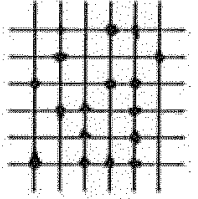
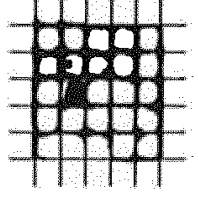
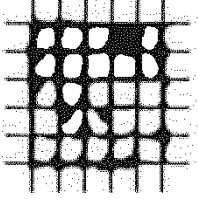
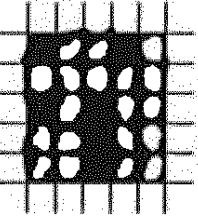
Stanovení odolnosti nátěru při ohybu bylo provedeno dle normy ČSN ISO 1519. Principem této zkoušky je stanovení odolnosti nátěrového filmu odolávat deformaci neodlupovat se a netvořit trhlinky. Při ohybu podkladu s nátěrem zjišťujeme nepřímou vláčnost a přilnavost nátěrového filmu. Stanovení odolnosti nátěrového filmu bylo stanoveno tak, že byl vzorek ohýbán přes ocelový trn. Výsledkem zkoušky bylo zjištění průměru trnu, při kterém došlo k porušení soudržnosti nátěrového filmu nebo ke vzniku mikro trhlinek.

### 3.7.4 Stanovení odolnosti nátěru hloubením

Zkouška odolnosti byla provedena v Erichsenově přístroji podle ČSN ISO 15 20. Tato zkouška udává míru tažnosti nátěru. Účelem zkoušky je zjištění odolnosti nátěru při plynulé deformaci panelu s nátěrem. Deformace je zajištěna ocelovou koulí o průměru 20 mm. Zjišťuje se hloubka vtlačení ocelové koule do rubové strany panelu, při které dojde ke znatelnému porušení soudržnosti nátěrového filmu. V místě deformace je nátěr pozorován lupou 10 x zvětšující. Hloubka vtlačení koule v mm je uváděna jako výsledek zkoušky.

### 3.7.5 Stanovení stupně přilnavosti nátěru pomocí mřížkové metody

Stanovení bylo prováděno řezacím nožem s břity, které měly rozstup 1 mm podle normy ČSN ISO 2409. S jeho použitím byla vytvořena mřížka, která je utvořena dvěma na sebe kolmými řezy. Vzhled vytvořené mřížky určíme dle stupnice 0 - 5 na základě porovnáním se standardy viz následující tabulka.

Klasifikace	Popis	Vzhled
0	Řezy jsou zcela hladké, žádný čtverec není poškozen	
1	Nepatrné poškození v místech, kde se řezy kříží. Poškozená plocha nesmí přesahovat 5 %.	
2	Nátěr je nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení. Povrch mřížky nesmí být poškozen o více než 5 % a méně než 15 % celkové plochy.	
3	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 %.	
4	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 %.	
5	Změny, které jsou větší než u stupně 4.	-----

### 3.7.6 Stanovení tloušťky nátěru

Životnost nátěru a s tím související ochranná schopnost nátěru je přímo úměrná tloušťce nátěrového filmu. Tloušťky nátěrových filmů na ocelových panelech byly měřeny až po jejich úplném zaschnutí. Tloušťka nátěru má vliv na chemické i antikorozi odolnosti a také

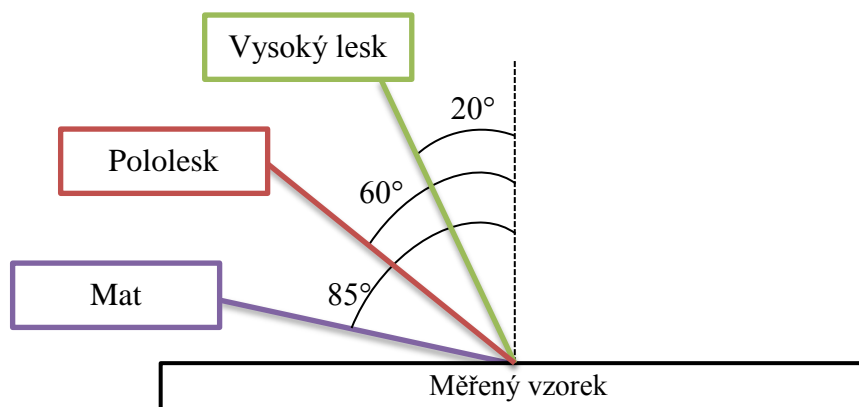


na výsledky mechanických zkoušek. Nátěry vystavené vnějšímu ovzduší by měly mít tloušťku minimálně 100  $\mu\text{m}$ . U nátěrů, které mají tloušťku vyšší než 250  $\mu\text{m}$ , se začíná projevovat vnitřní pnutí, které má za následek celistvost povlaku [5].

K měření byl použit magnetický tloušťkoměr Byko - Test 4500 dle normy ISO 2808. Před vlastním měřením byla provedena kalibrace na kovovém podkladu, který odpovídal zkoumanému vzorku. Měření bylo prováděno na 5 různých místech a hodnota byla zprůměrována. Měření tloušťky nátěru na skleněných panelech bylo provedeno pomocí tříbodového mechanického měřidla.

### 3.7.7 Stanovení změny lesku nátěru

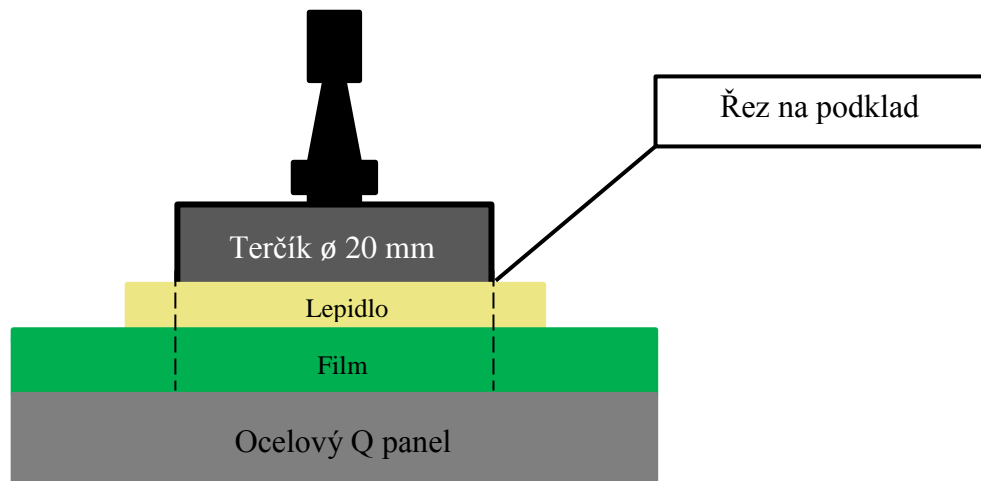
Stanovení lesku nátěrových filmů bylo provedeno dle normy ČSN 67 3063 za použití přístroje BYK GARDNER - micro TRI gloss, který měří s využitím odrazu světla. Stanovení spočívá ve stanovení množství odraženého světla od nátěrového filmu, které pod definovaným úhlem dopadlo na zkoumaný vzorek. Výsledek stanovení lesku je udáván v % a je vztažen ke standardu, kterým je v tomto případě černé sklo s přesně definovaným indexem reflexe a to 1,567. Leskoměr měří lesk pod třemi úhly a to 20°, 60°, 85°.



Obrázek 27: Geometrie uložení refraktometrů (20°, 60°, 85°).

### 3.7.8 Stanovení odtrhové pevnosti

Principem zkoušky je nalepení odmaštěných a zdrsněných železných terčů na vrstvu nátěrové hmoty, která je nanášena na ocelových Q panelech. Podstatou zkoušky je měření maximálního tlaku, který nátěr při odtrhu vydrží. Průměr terče byl 20 mm. Jako lepidlo byl použit methylnetrakrylát s dibenzoylperoxidem v poměru 10:1.



### 3.7.9 Stanovení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti

Jednotlivým výsledkům fyzikálně - mechanické odolnosti byly přiřazeny hodnoty dle stupnice pro vyhodnocení těchto zkoušek, které jsou počítány podle následujícího vzorce 3. 11.

$$\text{Celková fyz. – mech. odolnost} = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4}{4} [\%] \quad (3. 11)$$

$Y_1$  je stupeň odolnosti náteru při ohybu na válcovém trnu,  $Y_2$  stupeň odolnosti náteru při úderu,  $Y_3$  stupeň odolnosti náteru při hloubení a  $Y_4$  je stupeň přilnavosti náteru.

Tabulka 5: Hodnocení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti.

Ohyb přes válcový trn [mm]	Odolnost úderu [cm]	Zkouška hloubením [mm]	Mřížková zkouška [st.]	Hodnocení celk. fyz.– mech. odolnosti
4	100	10	0	100
				95
6	80	8	1	90
				85
				80
8	60	6	2	75
				70
				65
				60
10	40	4	3	55
				50
				45
				40
				35
12	20	2	4	30
				25
				20
				15
				10
				5
16	0	0	5	0

### **3.8 Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek**

K hodnocení ochranných vlastností nátěrů se používají laboratorní metody, které jsou založené na zintenzivnění těch faktorů, které v přírodních podmínkách určují životnost nátěrů. Mezi tyto faktory patří sluneční záření, teplota, vlhkost i znečištění ovzduší průmyslového prostředí chemickými látkami (oxid siřičitý  $\text{SO}_2$ , rozpustné chloridy  $\text{NaCl}$ ). Odolnost k působení prostředí a tedy životnost systému povrchové úpravy je dána v první řadě odolností organického povlaku. Ochranný účinek organických povlaků je založen především na bariérových vlastnostech a hlavním kritériem ochranné schopnosti je propustnost povlaků pro složky prostředí.

#### **3.8.1 Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy**

Zkouška v umělé atmosféře mlhy  $\text{NaCl}$  v solné komoře simuluje prostředí se zvýšeným obsahem chloridů. Simuluje například přímořské oblasti nebo zasolené silnice. Zkouška využívá urychlujícího korozního působení  $\text{NaCl}$ , zvýšené vlhkosti vzduchu až na 100% relativní vlhkost a zvýšené teploty.

Zkouška byla provedena dle ČSN ISO 9227. Vzorky byly umístěny do solné komory, kde na ně působila mlha 5%  $\text{NaCl}$  za teploty  $35\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Zkouška probíhá ve dvanáctihodinových cyklech, kdy dochází ke střídání expozice vzorku v 5% mlze  $\text{NaCl}$  po dobu šesti hodin. Následuje dvouhodinové sušení vzorků při teplotě  $28\text{ °C}$  a poté následuje čtyřhodinová kondenzace vlhkosti při teplotě  $40\text{ °C}$ . Zkouška pro vzorky se svislým řezem byla ukončena po 1200 hodinách. Po vyhodnocení korozních projevů na nátěru byl nátěrový film odstraněn v 10% roztoku hydroxidu sodného. Po jeho odstranění následovalo vyhodnocení korozních projevů v ploše ocelových panelů. Nakonec byla vypočítána hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů.

#### **3.8.2 Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem $\text{SO}_2$**

Zkouška byla provedena dle ČSN ISO 3231. Při této zkoušce je zjišťována odolnost organického povlaku vůči korozním vlivům oxidu siřičitého a působení vody. V komoře byla téměř 100% relativní vlhkost.

Cyklus byl rozdělen na dvě části a celkově trval 24 hodin. První část byla osmihodinová expozice vzorku, při které probíhá kondenzace vlhkosti a oxidu siřičitého při teplotě  $35 \pm 1\text{ °C}$  a téměř 100% relativní vlhkosti. Druhá část cyklu bylo sušení vzorku v okolní

atmosféře při teplotě  $23 \pm 3$  °C a relativní vlhkosti menší než 75 %. Cyklická zkouška byla ukončena po 1500 hodinách. Po vyhodnocení korozních projevů na nátěru byl nátěrový film odstraněn pomocí 10% roztoku hydroxidu sodného. Po jeho odstranění byly vyhodnoceny korozní projevy v ploše panelů. Nakonec byla vypočítána hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů.

### **3.8.3 Zrychlená cyklická korozní zkouška v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion**

Metoda Prohesion je modifikací zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy. Místo NaCl je použit roztok elektrolytu složeného z 0,35%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a z 0,05% NaCl, který simuluje korozi pomocí síranových a amoniových iontů, stejně jako je tomu u dešťové vody. Zkouška je prováděna cyklicky ve dvou fázích, v první fázi jsou vzorky vystaveny rozprachu solného elektrolytu a ve druhé fázi hodinu sušeny při teplotě  $35 \pm 1$  °C. Expozice byla ukončena po 2700 hodinách a poté byly pomocí 10% roztoku hydroxidu sodného odstraněny nátěrové filmy z panelů a vyhodnoceny korozní projevy v ploše ocelových panelů.

### **3.8.4 Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti**

Do kondenzační komory, kde je udržována téměř 100% relativní vlhkost, byly umístěny stojany se vzorky. Zde byly vzorky vystaveny nepřetržitému působení kondenzující destilované vody při teplotě  $38 \pm 2$  °C. Zkouška byla provedena dle ČSN 03 8131. Po expozici 5000 hodin nenastaly na vzorcích žádné výrazné korozní změny, proto byl zvolen přerušovaný způsob provádění zkoušky. První část trvala 16 hodin, kdy probíhalo působení kondenzující destilované vody a druhá část cyklu bylo sušení vzorku v okolní atmosféře při teplotě  $23 \pm 3$  °C. Tato přerušovaná metoda trvala opět 5000 hodin a ani po této době nedošlo k porušení nátěru.

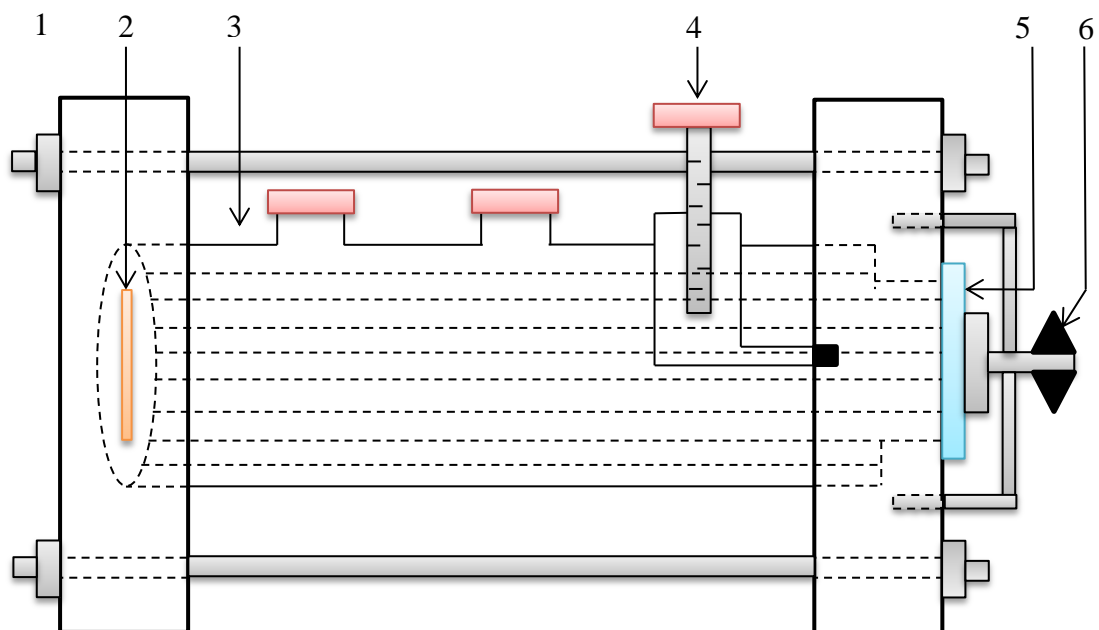
### **3.8.5 Zrychlená cyklická zkouška s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)**

Na tuto zkoušku byly použity ocelové panely s nátěrovými filmy, které byly po 10000 hodinách vyndány z kondenzační komory, kde se nijak výrazně neprojevovaly korozní projevy. Filmy tím byly podrobeny předem definovanému působení vlhkosti za zvýšené teploty. Tato cyklická korozní zkouška se střídáním vlivů nízkých ( $- 20$  °C) a zvýšených teplot ( $+ 60$  °C) vychází z obdobné zkoušky, která nese název stanovení odolnosti nátěrových hmot proti střídání teplot (ČSN 67 3098) a expozice nátěrových hmot v mlze neutrální NaCl (ČSN ISO 9227). Na ocelových panelech byla provedena cyklická

korozní zkouška, kdy první cyklus byl rozdělen na dvě části a celkově trval 24 hodin. První část prvního cyklu obsahovala 16 hodinovou expozici vzorku v atmosféře neutrální solné mlhy, kde na vzorek působila mlha 5% NaCl za teploty  $35\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Ve druhé části prvního cyklu byly vzorky přemístěny do sušárny, kde expozice trvala 6 hodin při  $60\text{ °C}$ . Druhý cyklus byl také rozdělen rovněž na dvě části a také celkově trval 24 hodin. První část druhého cyklu obsahovala opět 16 hodinovou expozici vzorku v atmosféře neutrální solné mlhy, kde na vzorek působila mlha 5% NaCl za teploty  $35\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Ve druhé části druhého cyklu byly vzorky přemístěny do mrazícího boxu, kde expozice trvala 6 hodin při  $-20\text{ °C}$ . Zrychlená cyklická korozní zkouška na bázi střídání teplot byla ukončena po 30- ti cyklech, tedy po 720 hodinách. Po vyhodnocení korozních projevů na nátěru byl nátěrový film odstraněn pomocí 10% roztoku hydroxidu sodného. Po jeho odstranění byly vyhodnoceny korozní projevy v ploše panelů. Nakonec byla vypočítána hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů.

### **3.8.6 Lineární polarizace**

Lineární polarizace je určena pro stanovení polarizačního odporu a používá se především pro sledování koroze a pro stanovení polarizačního odporu. Měření je prováděno v cele, která je znázorněna na obrázku 28. V této cele je umístěna referenční platinová elektroda nebo nasycená kalomelová elektroda SCE a pracovní elektroda, která je tvořena proměňovaným vzorkem. Cela zajišťuje vystavení plochy  $1\text{ cm}^2$  pracovní elektrody prostředí, které tvoří 1 M roztok NaCl. Následně byla cela připojena k potenciostatu/galvanostatu VSP - 300. Nátěrové filmy byly po dobu 24 hodin vystaveny koroznímu prostředí. Následně byly proměřeny technikou lineární polarizace. Vzorky byly polarizovány od  $-10\text{ mV}/E_{OC}$  do  $+10\text{ mV}/E_{OC}$  rychlostí  $0,166\text{ mV/s}$ . Pro jednotlivé nátěrové filmy byl vyhodnocován korozní potenciál ( $E_{kor.}$ ), sklony tafelových oblastí ( $\beta_a$  a  $\beta_c$ ), rychlost koroze ( $v_{kor.}$ ) a polarizační odpor ( $R_p$ ).



Obrázek 28: Schématický nákres tří - elektrodové sestavy experimentální cely

**Popis cely:** 1) PTFE deska, 2) Platinová elektroda, 3) válcový skleněný 250 ml zásobník, 4) referenční elektroda (nasyčená kalomelová elektroda - SCE), 5) pracovní elektroda (ocelový panel opatřený organickým povlakem), 6) šroub pro upevnění pracovní elektrody.

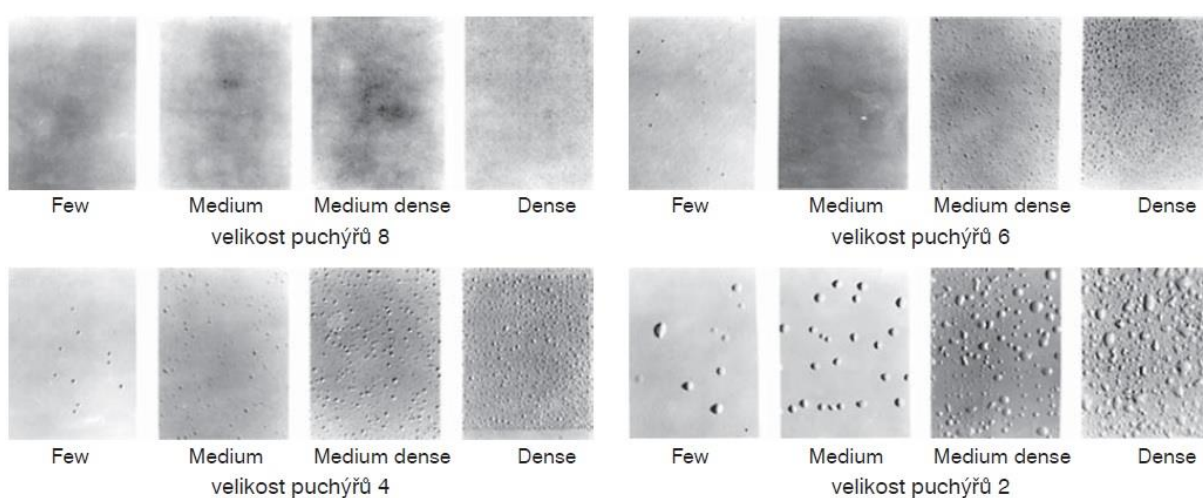
## 3.9 Metody hodnocení zrychlených korozních zkoušek

### 3.9.1 Metoda pro hodnocení stupně tvorby puchýřků v ploše a v řezu nátěru

Zkouška spočívá ve vyhodnocení odolnosti organického povlaku k tvorbě defektů, které vznikají při difuzi okolního prostředí ke kovovému panelu. Zkouška probíhá dle fotografických standardů, pomocí ISO 4628 - 2. Puchýře se tvoří, pokud se poruší ochranná funkce organického povlaku. Puchýř je možné definovat jako lokální oblast ztráty přilnavosti ke kovovému podkladu. Po ukončení expozice bylo provedeno hodnocení dle metody ASTM D 714 - 87. Povrchy byly subjektivně porovnány se vzorovými fotografiemi, které jsou součástí normy ASTM D 1654 - 92. Velikost puchýřů je popsána čísly 2, 4, 6, 8, přičemž největší puchýře jsou označeny číslem 2 a nejmenší číslem 8. Četnost puchýřů je označována písmeny D (dense - hustý), MD (medium dense - středně hustý), M (medium - střední) a F (few - nízký). Každý stupeň puchýřovatění má přiřazené číslo, které po dosazení do rovnice slouží jako výpočet celkové antikoroziční účinnosti.

Hodnocení koroze v řezu bylo provedeno dle normy ASTM D 1654 - 92 a provádí se pro posouzení schopnosti aktivních složek nátěru. Podstatou této metody je určení rozsahu koroze v okolí vytvořeného řezu. Řez byl na nátěru zhotoven svisle, řezacím nožem až na povrch ocelového panelu.

Následovalo vyhodnocení vzorku a ponoření do 10% roztoku NaOH, čímž došlo k odstranění nátěrového filmu od podkladu. Po odstranění nátěrového filmu byl ocelový panel znovu vyhodnocen a výsledky byly zpracovány do tabulky.



Obrázek 29: Předlohy k hodnocení stupně puchýřovatění povrchu nátěru.



K takto označenému stupni puchýřovatění je přiřazeno hodnotící číslo uvedené v následující tabulce, které bylo následně dosazeno do rovnice pro výpočet celkové antikoroziční účinnosti.

Tabulka 6: Způsob hodnocení stupně tvorby puchýřků.

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

### **3.9.2 Metoda pro hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu**

Cílem hodnocení je posouzení schopnosti aktivních složek nátěru bránit šíření koroze pod nátěrem od místa jeho mechanického poškození. Údaj o elektrochemickém působení použitého antikorozičního pigmentu v nátěru nám poskytuje vzdálenost koroze od řezu. V případě, že v okolí řezu nedochází ke korozi, lze o antikorozičním pigmentu říci, že působí aktivně v katodické nebo anodické oblasti koroze.

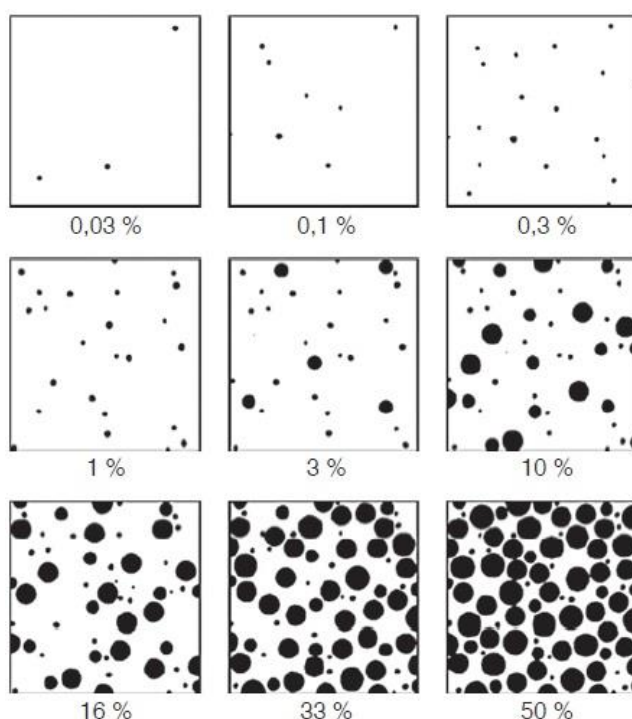
Hodnocení korozních projevů zkušebních řezů bylo provedeno dle ASTM D 1654 - 92. Nátěry byly mechanicky odstraněny po 24 hodinové expozici vzorků v 10% roztoku NaOH. Následně byly panely opláchnuty destilovanou vodou. Při vyhodnocování byla měřena vzdálenost průniku koroze od zkušebního řezu. Zjištěné vzdálenosti v mm bylo přiřazeno hodnotící číslo uvedené v následující tabulce, které bylo dále dosazeno do rovnic pro výpočet celkové antikoroziční účinnosti.

Tabulka 7: Způsob hodnocení koroze v řezu.

Koroze v řezu [mm]			
ASTM	Hodnotící číslo	ASTM	Hodnotící číslo
0	100	5,0 - 7,0	40
0 - 0,5	90	7,0 - 10	30
0,5 - 1,0	80	10 - 13	20
1,0 - 2,0	70	13 - 16	10
2,0 - 3,0	60	> 16	5
3,0 - 5,0	50	-	-

### 3.9.3 Metoda pro hodnocení stupně koroze v ploše podkladu

Metoda popisuje rozsah koroze v ploše po odstranění nátěrového filmu z ocelového podkladu. Nátěry byly po 24 hodinové expozici v 10% roztoku NaOH z panelů odstraněny, panely byly opláchnuty destilovanou vodou. Následovalo subjektivní vyhodnocení podle následujícího obrázku metodou podle ASTM D 6100 - 85. Získané výsledky byly porovnány se vzorovými příklady, znázorňující stupeň koroze podkladu v procentech plochy. Získanému procentu zkorodované plochy byla přiřazena hodnota z následující tabulky. Výsledná hodnota z tabulky byla dosazena do celkové antikoroziční účinnosti.



Obrázek 30: Předlohy k hodnocení korozních projevů (prokorodování nátěrového filmu a koroze v ploše panelu).

K získaným procentuálním stupňům koroze v procentech z hodnocení prokorodování nátěrového filmu a z hodnocení koroze v ploše panelu bylo přiřazeno hodnotící číslo uvedené v následující tabulce, které bylo dále dosazeno do rovnice pro výpočet celkové antikorozi účinnosti.

Tabulka 8: Způsob hodnocení koroze v ploše nátěru a ploše kovového podkladu.

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

### 3.10 Celkové hodnocení korozních zkoušek

Všechny metody hodnotící projevy korozního napadení podkladu i samotného nátěru byly shrnuty dohromady. Výsledkem je číselná hodnota označena jako celková antikorozi účinnost. Pro její výpočet byl navržen následující vzorec 3. 12.

$$\text{celková antikorozi účinnost} = \frac{A+B+C+D+E}{4} \text{ [%]} \quad (3. 12)$$

Kde **A** je přilnavost, **B** prokorodování nátěrového filmu, **C** je koroze v ploše panelu, **D** je koroze zkušebnímu řezu a **E** je stupeň přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou.

Tabulka 9: Celkové hodnocení antikoroziční účinnosti nátěrových filmů dle norem ASTM.

Stupeň puchýřovitění ASTM D 714 - 87	Koroze v řezu [mm] ASTM D 1654 - 92	Hodnocení koroze v ploše [%] ASTM D 610 - 85	Číselná hodnota antikoroziční účinnosti
	0	< 0,01	100
	-	< 0,03	
	-	0,1	95
	> 0,0 - 0,5	0,3	90
	-	-	85
	> 0,5 - 1,0	1	80
8F	-	-	75
6F	> 1,0 - 2,0	3	70
4F	-	-	65
2F	> 2,0 - 3,0	10	60
8M	-	-	55
6M	> 3,0 - 5,0	-	50
4M	-	-	45
2M	> 5,0 - 7,0	16	40
8MD	-	-	35
6MD	> 7,0 - 10,0	-	30
4MD	-	-	25
2MD	> 10,0 - 13,0	33	20
8D	-	-	15
6D	> 13,0 - 16,0	-	10
4D	-	-	5
2D	> 16	> 50	0

Tabulka 10: Vysvětlení jednotlivých stupňů korozní agresivity prostředí a příklady typických prostředí (ČSN EN ISO 12944-2).

Stupně korozní agresivity	Příklady typických prostředí mírných klimatických pásem (informativní)	
	Venkovní	Vnitřní
C1 Velmi nízká	-	Vytápěné budovy s čistou atmosférou, např. kanceláře, školy, obchody, hotely.
C2 Nízká	Atmosféry s nízkou úrovní znečištění, převážně venkovské prostředí.	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci, např. sklady, sportovní haly.
C3 Střední	Městské a průmyslové atmosféry s mírným znečištěním SO <sub>2</sub> , přímořské prostředí s nízkou salinitou.	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výroby potravin, prádelny, mlékárny, pivovary.
C4 Vysoká	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s mírnou salinitou.	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží.
C5 - I Velmi vysoká (průmyslová)	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou.	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší.

Tabulka 11: Určení stupně korozní agresivity prostředí pro nátěry.

Stupeň korozní agresivity	Životnost	Kondenzace vody [h]	Neutrální solná mlha [h]
C2	Nízká	48	-
	Střední	48	-
	Vysoká	120	-
C3	Nízká	48	120
	Střední	120	240
	Vysoká	240	480
C4	Nízká	120	240
	Střední	240	480
	Vysoká	480	720
C5 - I	Nízká	240	480
	Střední	480	720
	Vysoká	720	1440

## 4 Výsledky

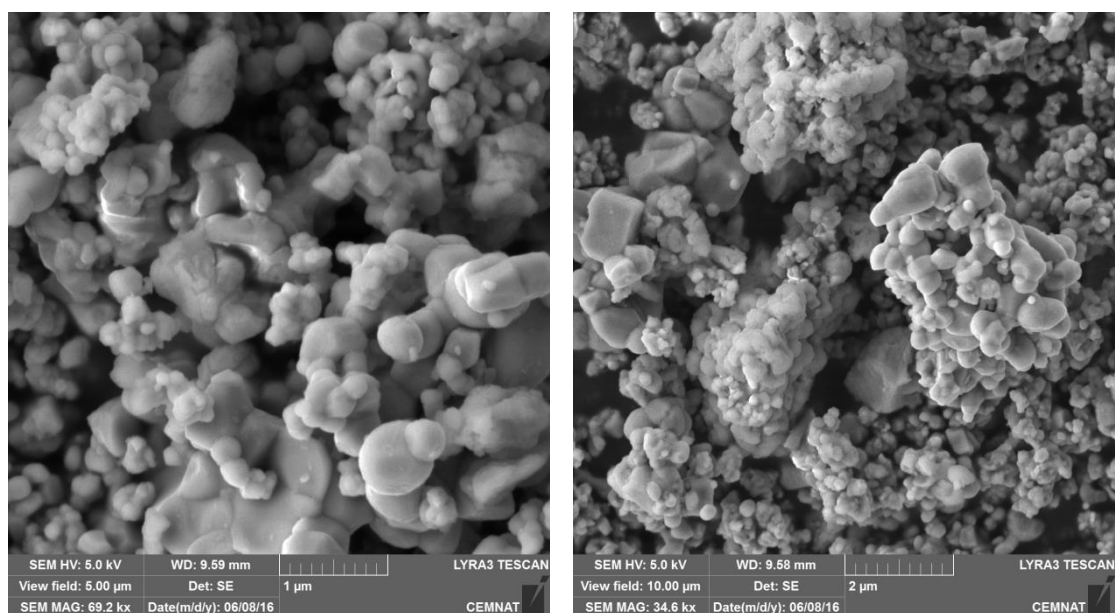
### 4.1 Charakterizace pigmentů

V kapitole 4.1 jsou charakterizovány vlastnosti pigmentů v tabulkách 12 - 28 a uvedeny snímky pigmentů ze skenovací elektronové mikroskopie v obrázcích 31 - 46.

Tabulka 12: Vlastnosti pigmentu CaTiO<sub>3</sub>.

CaTiO <sub>3</sub>	$\rho_P$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	3,6812	51,731	32,812	11,5	25,1

Morfologie částic CaTiO<sub>3</sub>:



Obrázek 31: Snímky pigmentu CaTiO<sub>3</sub> ze SEM.

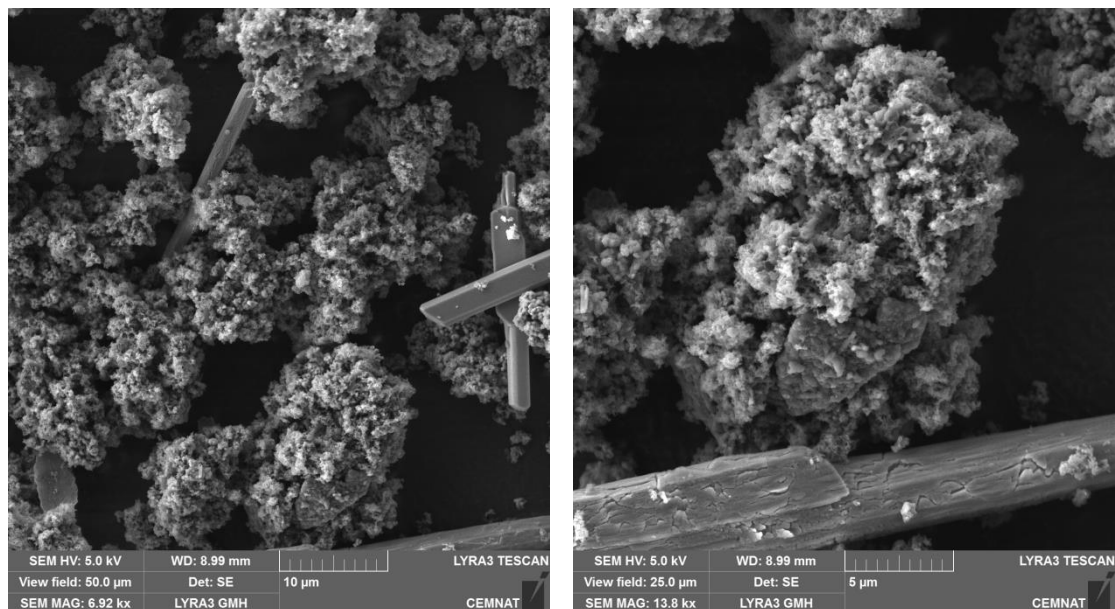
Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
0,07	0,17	2,53	0,83

Tabulka 13: Vlastnosti pigmentu CaTiO<sub>3</sub> + PANI.

CaTiO <sub>3</sub> +PANI	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,4388	70,442	35,122	2,21	20,3

Morfologie částic CaTiO<sub>3</sub> + PANI:



Obrázek 32: Snímky pigmentu CaTiO<sub>3</sub> + PANI ze SEM.

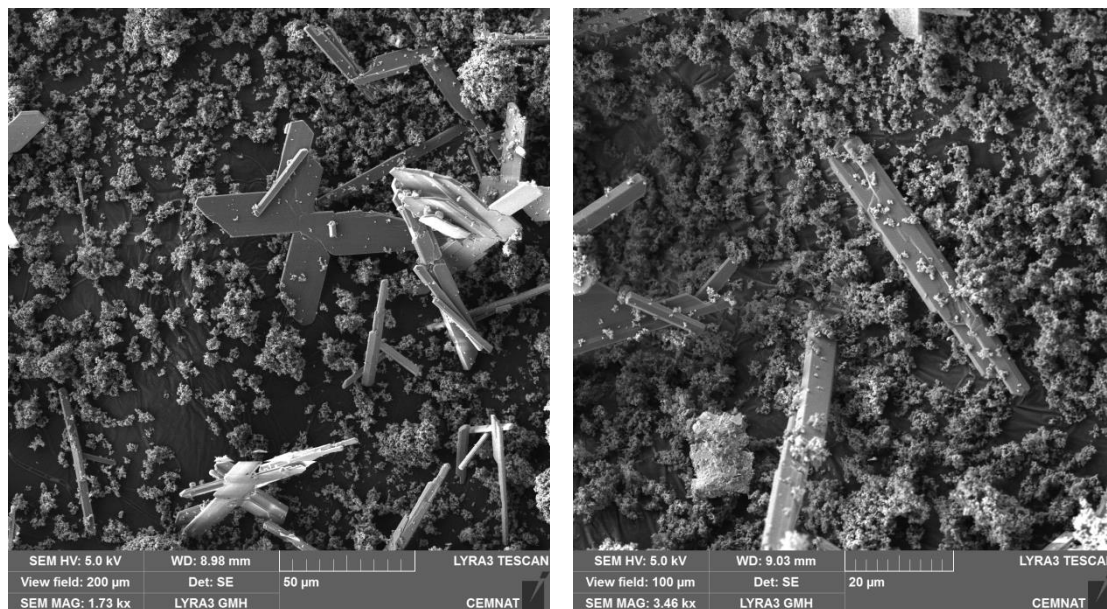
Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
1,11	17,29	23,63	19,37

Tabulka 14: Vlastnosti pigmentu CaTiO<sub>3</sub> + PPy.

CaTiO <sub>3</sub> + PPy	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,8365	49,80	39,699	2,43	11,8

Morfologie částic CaTiO<sub>3</sub> + PPy:



Obrázek 33: Snímky pigmentu CaTiO<sub>3</sub> + PPy ze SEM.

Distribuce velikosti částic:

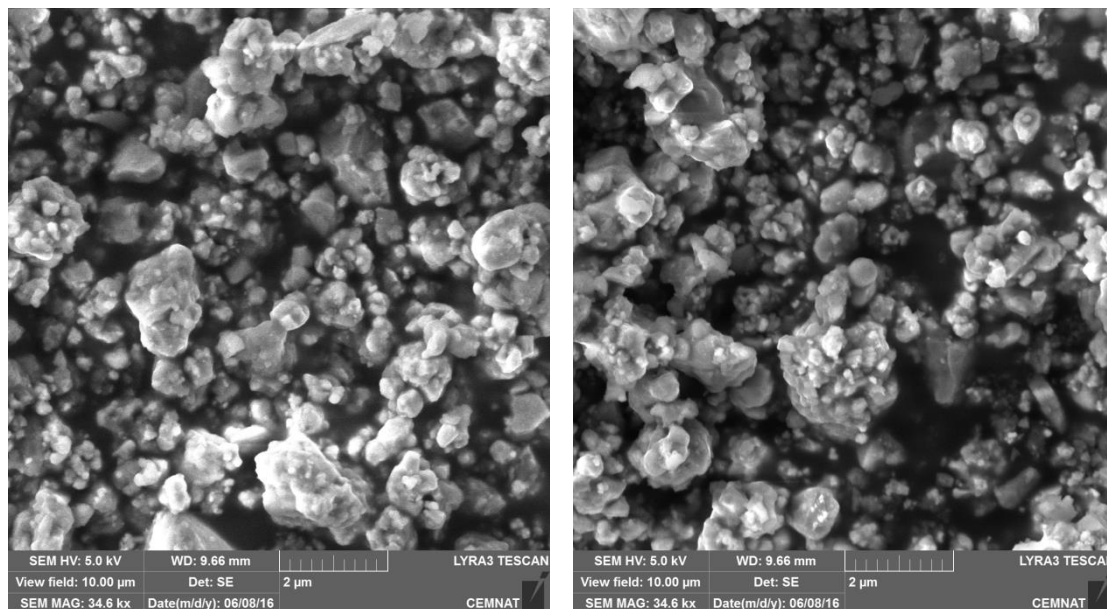
D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
1,93	13,61	39,16	38,86



Tabulka 15: Vlastnosti pigmentu CaTiO<sub>3</sub> + PPDA.

CaTiO <sub>3</sub> +PPDA	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,9984	38,844	44,398	2,22	19,7

Morfologie částic CaTiO<sub>3</sub> + PPDA:



Obrázek 34: Snímky pigmentu CaTiO<sub>3</sub> + PPDA ze SEM.

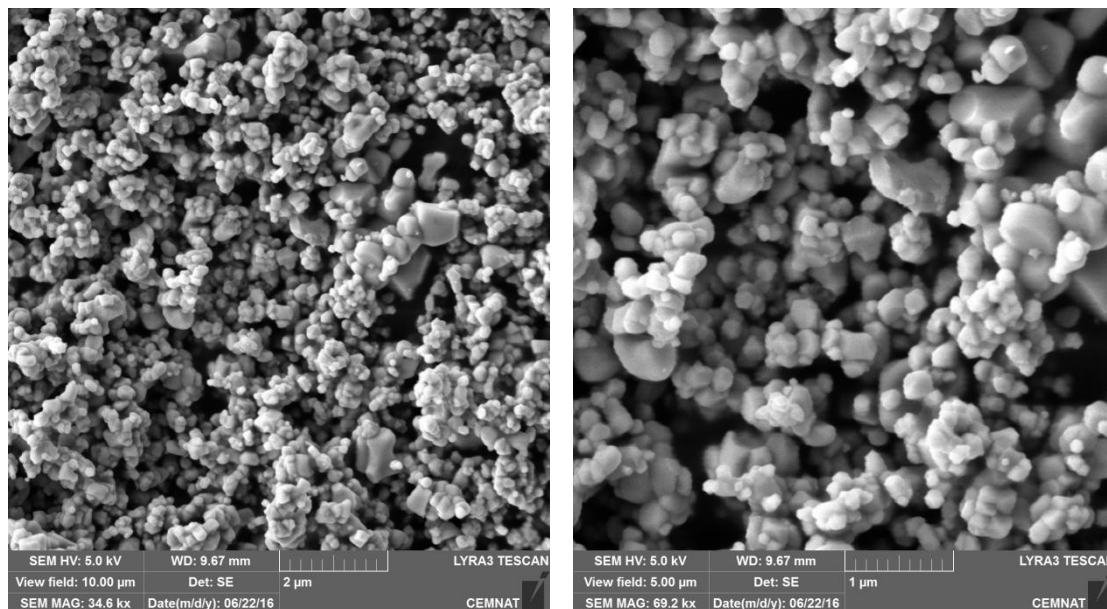
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
2,02	8,14	31,37	13,62

Tabulka 16: Vlastnosti pigmentu SrTiO<sub>3</sub>.

SrTiO <sub>3</sub>	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	5,0751	18,017	50,423	4,48	0,4

Morfologie částic SrTiO<sub>3</sub>:



Obrázek 35: Snímky pigmentu SrTiO<sub>3</sub> ze SEM.

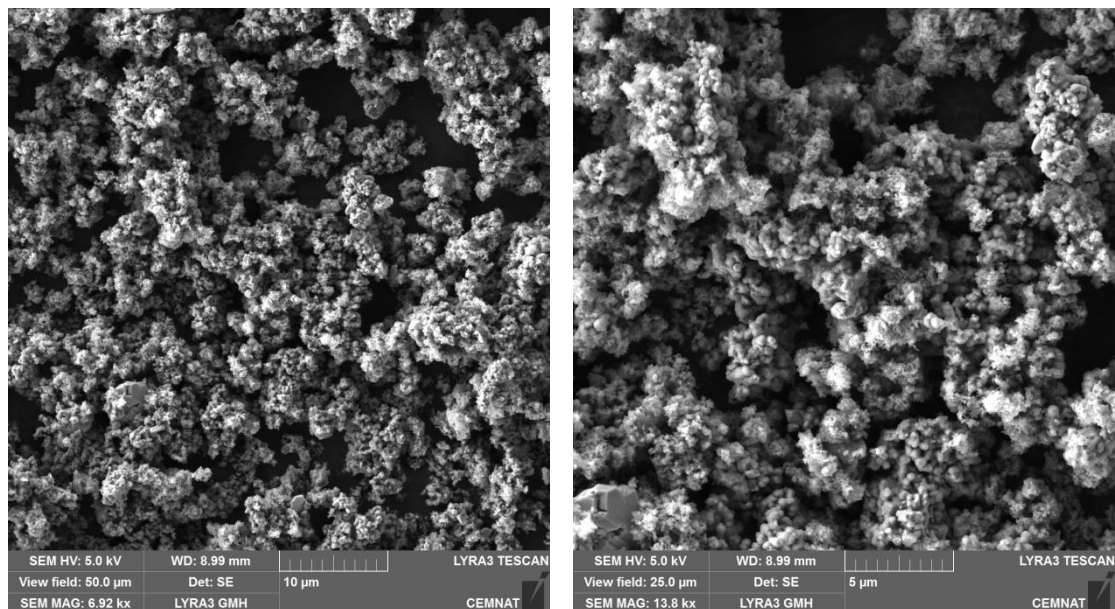
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
0,07	0,18	2,67	0,86

Tabulka 17: Vlastnosti pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PANI.

SrTiO <sub>3</sub> +PANI	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	3,2824	65,193	30,294	2,22	11,9

Morfologie částic SrTiO<sub>3</sub> + PANI:



Obrázek 36: Snímky pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PANI ze SEM.

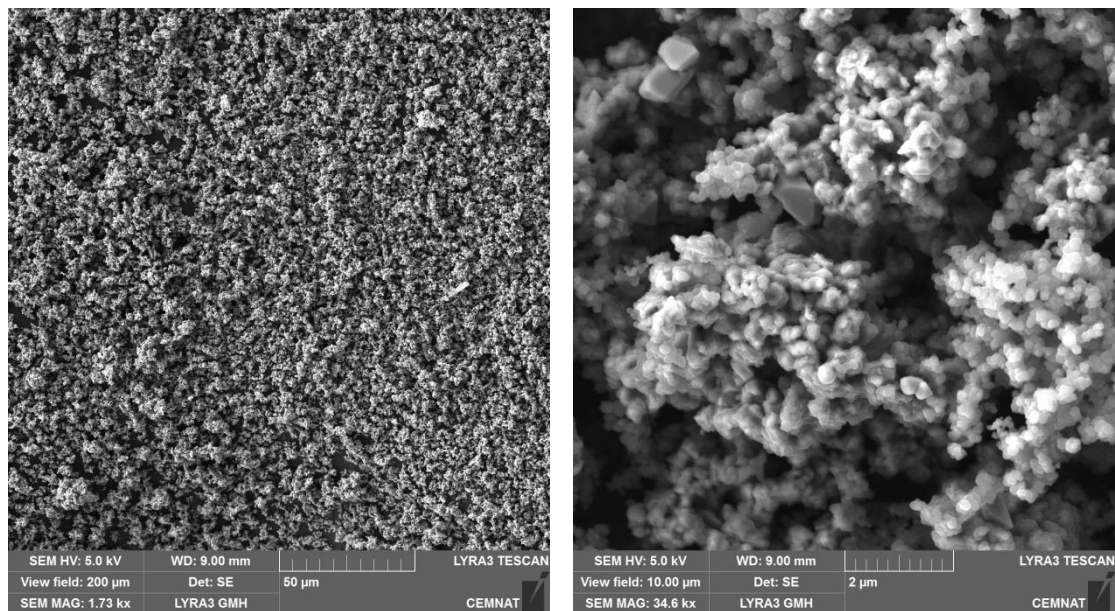
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
4,52	12,23	24,89	20,43

Tabulka 18: Vlastnosti pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PPy.

SrTiO <sub>3</sub> +PPy	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	1,4444	40,155	61,590	4,37	5,3

Morfologie částic SrTiO<sub>3</sub> + PPy:



Obrázek 37: Snímky pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PPy ze SEM.

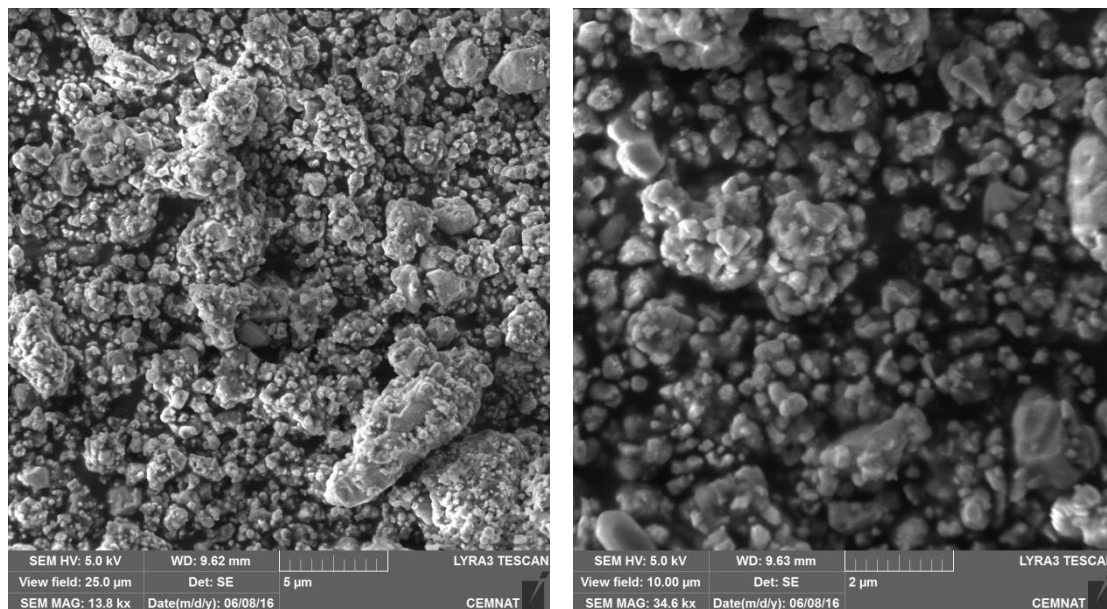
Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
1,86	15,93	17,67	20,45

Tabulka 19: Vlastnosti pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PPDA.

SrTiO <sub>3</sub> +PPDA	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	3,5138	30,958	46,090	3,06	12,6

Morfologie částic SrTiO<sub>3</sub> + PPDA:



Obrázek 38: Snímky pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PPDA ze SEM.

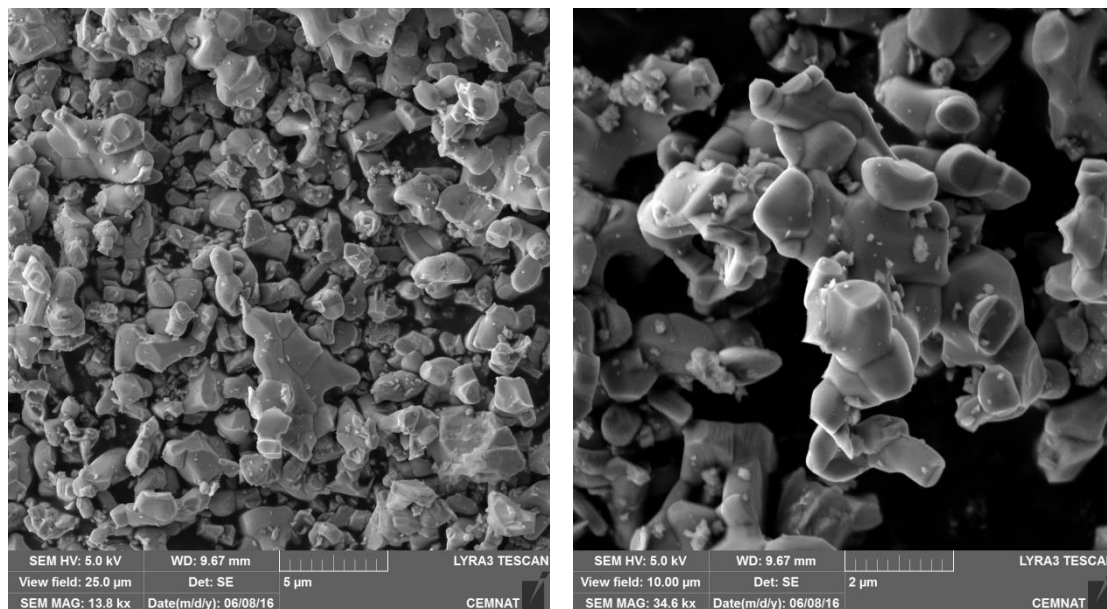
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
1,94	9,98	30,45	12,89

Tabulka 20: Vlastnosti pigmentu CaMnO<sub>3</sub>.

CaMnO <sub>3</sub>	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	4,4431	15,637	57,240	6,87	0,4

Morfologie částic CaMnO<sub>3</sub>:



Obrázek 39: Snímky pigmentu CaMnO<sub>3</sub> ze SEM.

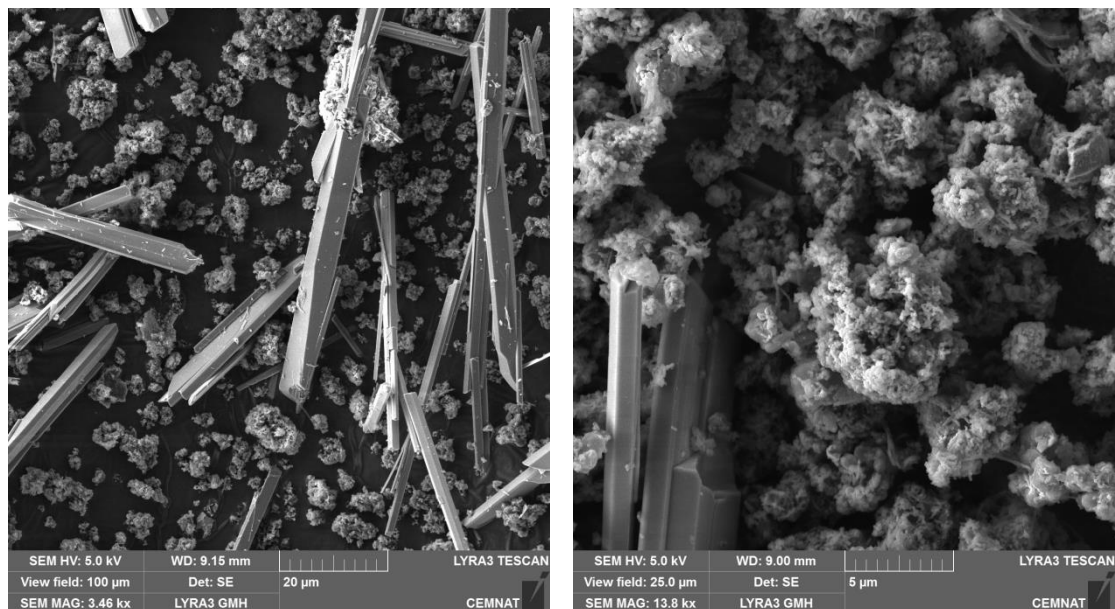
Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
1,07	2,55	6,48	3,92

Tabulka 21: Vlastnosti pigmentu CaMnO<sub>3</sub> + PANI.

CaMnO <sub>3</sub> +PANI	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,2566	63,2079	37,722	5,49	7,0

Morfologie částic CaMnO<sub>3</sub> + PANI:



Obrázek 40: Snímky pigmentu CaMnO<sub>3</sub> + PANI ze SEM.

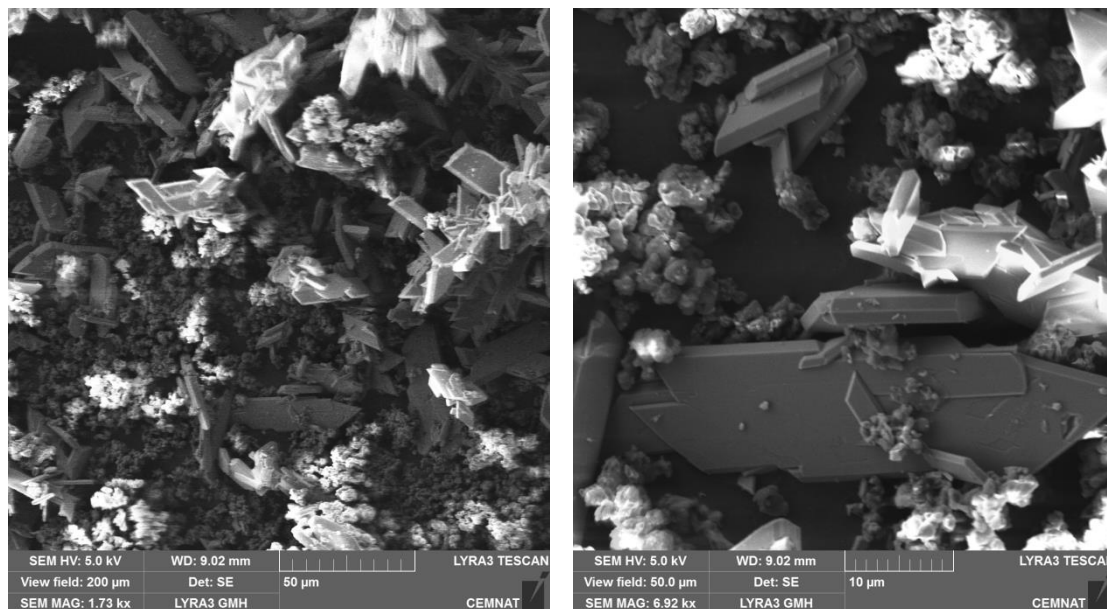
Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
2,45	8,70	16,06	13,87

Tabulka 22: Vlastnosti pigmentu  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$ .

$\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,4291	43,434	46,850	5,58	8,4

Morfologie částic  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$ :



Obrázek 41: Snímky pigmentu  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$  ze SEM.

Distribuce velikosti částic:

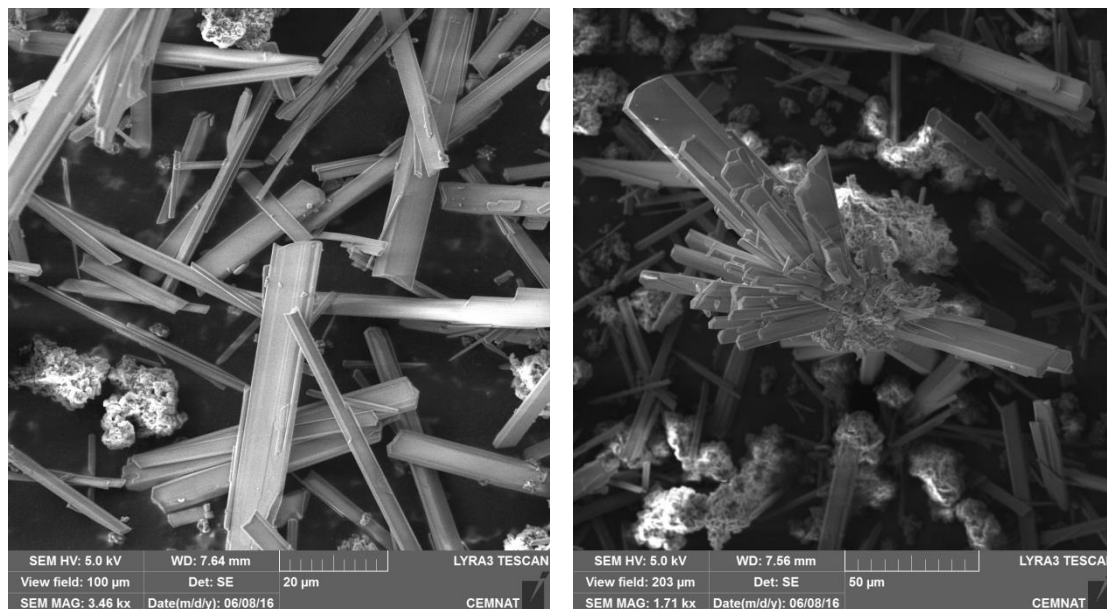
<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
1,28	9,17	28,25	13,24



Tabulka 23: Vlastnosti pigmentu  $\text{CaMnO}_3$  + PPDA.

$\text{CaMnO}_3$ +PPDA	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,0738	74,82	37,476	4,05	14,7

Morfologie částic  $\text{CaMnO}_3$  + PPDA:



Obrázek 42: Snímky pigmentu  $\text{CaMnO}_3$  + PPDA ze SEM.

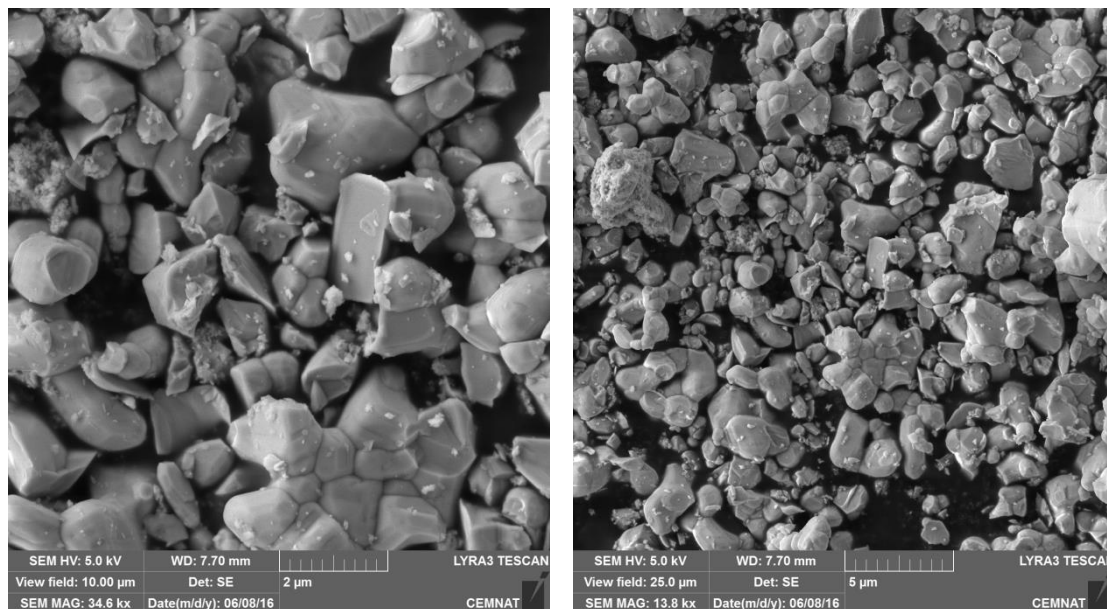
Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
1,34	9,21	29,98	13,01

Tabulka 24: Vlastnosti pigmentu SrMnO<sub>3</sub>.

SrMnO <sub>3</sub>	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	5,4231	6,452	72,662	5,12	0,2

Morfologie částic SrMnO<sub>3</sub>:



Obrázek 43: Snímky pigmentu SrMnO<sub>3</sub> ze SEM.

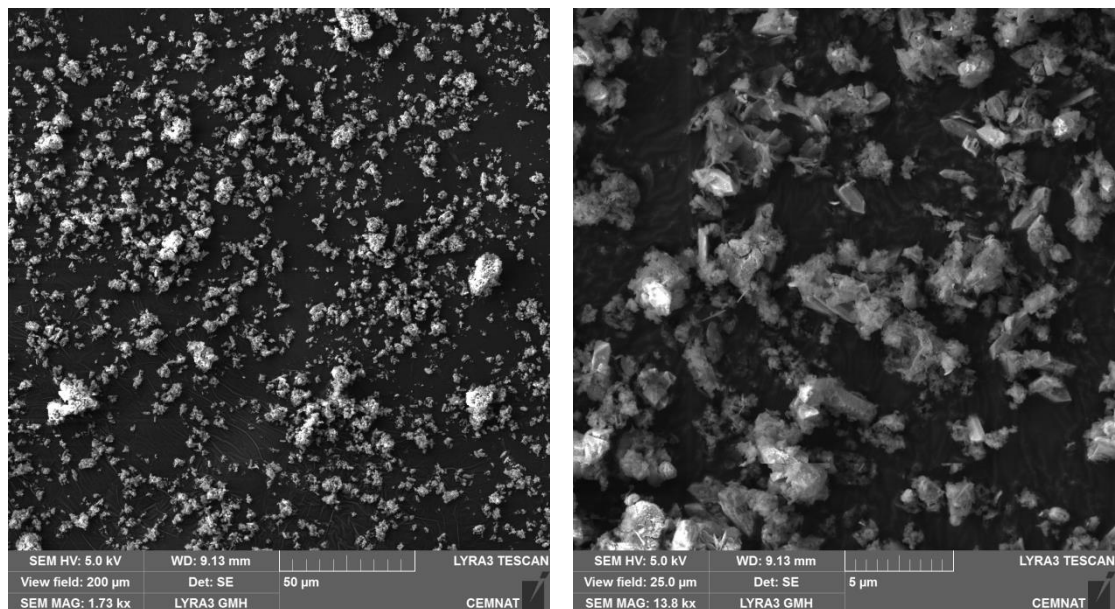
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
0,53	2,22	6,49	2,96

Tabulka 25: Vlastnosti pigmentu SrMnO<sub>3</sub> + PANI.

SrMnO <sub>3</sub> +PANI	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	3,2017	27,0847	51,748	7,37	5,9

Morfologie částic SrMnO<sub>3</sub> + PANI:



Obrázek 44: Snímky pigmentu SrMnO<sub>3</sub> + PANI ze SEM.

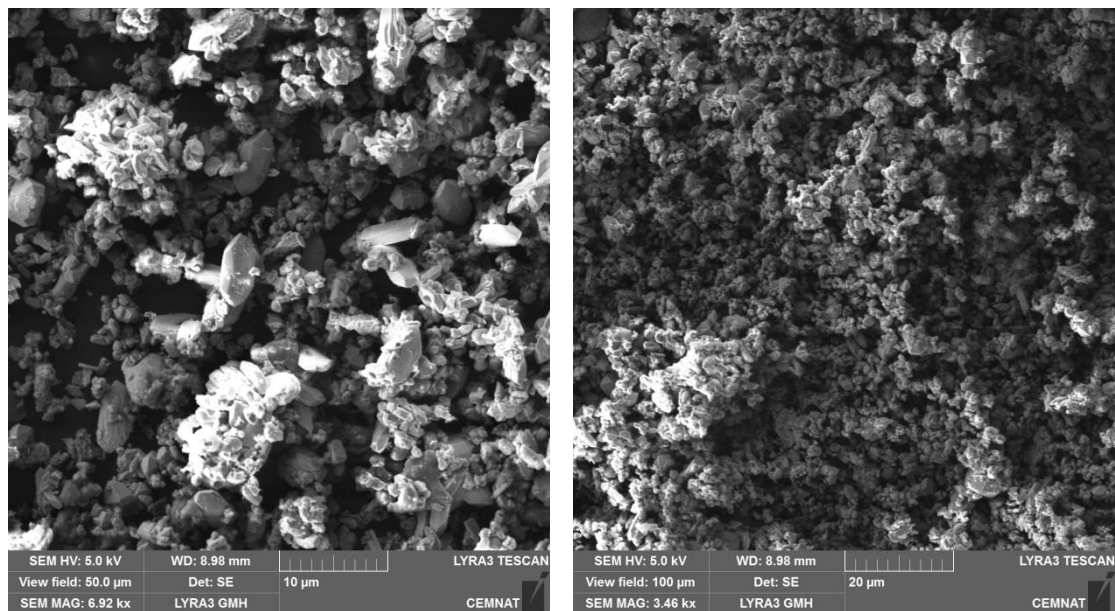
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
2,65	13,61	39,16	38,86

Tabulka 26: Vlastnosti pigmentu SrMnO<sub>3</sub> + PPy.

SrMnO <sub>3</sub> +PPy	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,8743	19,601	62,274	7,01	3,6

Morfologie částic SrMnO<sub>3</sub> + PPy:



Obrázek 45: Snímky pigmentu SrMnO<sub>3</sub> + PPy ze SEM.

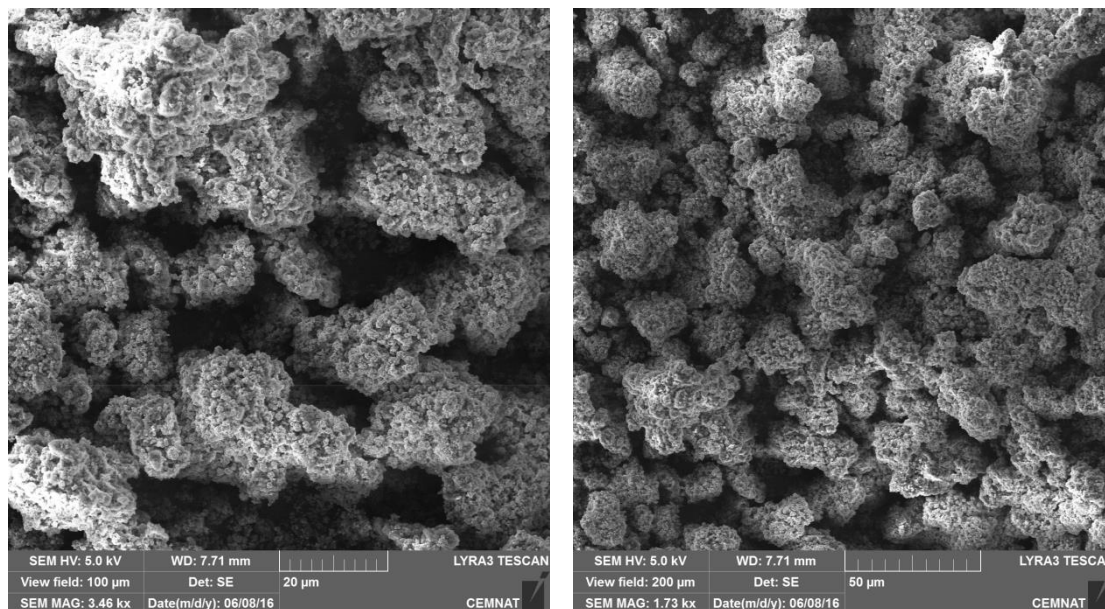
Distribuce velikosti částic:

<b>D (0,1)</b>	<b>D (0,5)</b>	<b>D (0,9)</b>	<b>D (4,3)</b>
2,21	15,56	33,22	29,34

Tabulka 27: Vlastnosti pigmentu SrMnO<sub>3</sub> + PPDA.

SrMnO <sub>3</sub> +PPDA	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	3,2017	87,046	25,021	3,41	11,2

Morfologie částic SrMnO<sub>3</sub> + PPDA:



Obrázek 46: Snímky pigmentu SrMnO<sub>3</sub> + PPDA ze SEM.

Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
2,11	10,74	31,81	13,71

Tabulka 28: Vlastnosti pigmentu CaCO<sub>3</sub>.

CaCO <sub>3</sub>	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Spotřeba oleje [ml/100 g pigmentu]	KOKP [%]	pH (28. den)	$\sigma$ [mS/cm]
	2,72	14,1	70,8	6,65	0,120

Distribuce velikosti částic:

D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)	D (4,3)
0,20	5,69	9,99	6,14

## 4.2 Výsledky chemických vlastností pigmentů

V kapitole 4.2 jsou charakterizovány chemické vlastnosti nátěrových hmot. V podkapitole 4.2.1 v tabulce 29 je stanovení vodou rozpustných látek za studena a za tepla. V podkapitole 4.2.2 v tabulkách 30 - 33 je stanovení pH vodných výluhů pigmentů. V podkapitole 4.2.3 v tabulkách 34, 35 je znázorněno pH vodných výluhů volných nátěrových filmů. V podkapitole 4.2.4 v tabulkách 36 - 39 je uvedena měrná elektrická vodivost pigmentů a v podkapitole 4.2.5 v tabulkách 40, 41 je stanovena měrná elektrická vodivost vodných výluhů volných nátěrových filmů. V podkapitole 4.2.6 v tabulkách 42 - 45 jsou uvedeny hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích pigmentů a v podkapitole 4.2.7 v tabulkách 46 - 49 jsou uvedeny hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích volných nátěrových filmů.

### 4.2.1 Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za tepla a za studena.

Pigment	Obsah vodou rozpustných látek [%]	
	Za studena	Za tepla
CaTiO <sub>3</sub>	8,03	8,41
SrTiO <sub>3</sub>	0,93	1,19
CaMnO <sub>3</sub>	0,11	0,45
SrMnO <sub>3</sub>	0,34	0,90
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	9,52	16,92
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	9,96	10,66
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	11,44	12,95
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	0,87	6,66
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	6,29	12,90
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	5,16	3,81
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	9,81	11,90
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1,56	2,62
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	11,72	15,80
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	6,56	6,26
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	8,39	14,34
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	4,55	5,62

Tabulka 29: Obsah vodou rozpustných látek pigmentů titaničitanů a mangančitanů s povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA za studena a za tepla.

#### 4.2.2 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů

Tabulka 30: Výsledky měření pH vodných výluhů povrchově neupravených a srovnávacích pigmentů.

Pigment	pH ( $\pm 0,01$ )				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub>	11,79	11,80	11,70	11,60	11,50
SrTiO <sub>3</sub>	4,69	6,45	5,35	4,98	4,21
CaMnO <sub>3</sub>	7,42	6,57	8,53	7,63	6,36
SrMnO <sub>3</sub>	4,26	4,64	4,78	4,96	5,36
Standart Molywhite	3,29	3,65	4,57	3,05	3,65
CaCO <sub>3</sub>	8,71	8,02	8,15	7,99	8,47
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	7,66	7,58	7,32	7,26	7,28

Tabulka 31: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PANI a srovnávacích pigmentů.

Pigment	pH ( $\pm 0,01$ )				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	2,09	2,33	1,88	2,01	2,28
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1,69	2,51	2,08	2,13	2,46
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	3,99	6,71	6,84	6,12	5,21
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	4,68	5,26	7,35	7,36	7,42
Standart Molywhite	3,29	3,65	4,57	3,05	3,65
CaCO <sub>3</sub>	8,71	8,02	8,15	7,99	8,47
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	7,66	7,58	7,32	7,26	7,28

Tabulka 32: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPy a srovnávacích pigmentů.

Pigment	pH ( $\pm 0,01$ )				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	3,23	2,83	2,32	2,38	2,53
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	2,21	4,04	4,05	4,15	4,52
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	4,58	6,36	5,49	5,52	5,74
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	5,20	5,83	6,40	6,85	7,18
Standart Molywhite	3,29	3,65	4,57	3,05	3,65
CaCO <sub>3</sub>	8,71	8,02	8,15	7,99	8,47
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	7,66	7,58	7,32	7,26	7,28

Tabulka 33: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPDA a srovnávacích pigmentů.

Pigment	pH ( $\pm 0,01$ )				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	2,29	2,51	2,11	2,18	2,36
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1,96	3,08	2,63	2,98	3,32
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	2,18	2,77	3,03	3,83	4,21
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	2,29	2,90	2,50	2,98	3,68
Standart Molywhite	3,29	3,65	4,57	3,05	3,65
CaCO <sub>3</sub>	8,71	8,02	8,15	7,99	8,47
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	7,66	7,58	7,32	7,26	7,28



### 4.2.3 Stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů

Tabulka 34: Výsledky měření pH vodných výluhů volných nátěrových hmot titaničitanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA.

Typ nátěrového filmu	OKP [%]	pH				
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub>	1	8,50	8,40	7,93	7,98	8,01
	5	8,55	8,44	8,22	8,11	8,12
	10	8,32	8,20	8,03	7,99	7,98
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	8,38	7,94	7,70	7,60	7,72
	5	7,61	7,85	7,64	7,63	7,67
	10	7,26	7,73	7,57	7,58	7,64
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	7,49	7,79	7,47	7,51	7,52
	5	7,43	7,75	7,48	5,53	7,49
	10	7,37	7,65	7,39	7,48	7,51
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,38	7,72	7,34	7,54	7,48
	5	7,40	7,66	7,44	7,49	7,48
	10	7,34	7,64	7,35	7,42	7,43
SrTiO <sub>3</sub>	1	8,20	7,52	7,27	7,38	7,33
	5	7,83	7,42	7,18	7,29	7,28
	10	7,51	7,40	7,22	7,31	7,32
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	7,69	7,48	7,26	7,35	7,34
	5	7,70	7,22	7,15	7,31	7,29
	10	7,55	7,11	7,04	7,17	7,17
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	7,53	7,25	7,05	7,17	7,15
	5	7,63	7,35	7,00	7,21	7,22
	10	7,60	7,23	7,03	7,19	7,18
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,55	7,23	6,97	7,11	7,10
	5	7,51	7,22	7,03	7,15	7,11
	10	7,19	7,13	6,98	7,16	7,14
Standart Molywhite	10	6,55	6,92	7,29	6,81	7,27
Nepigm. Epoxyester	-----	5,2	4,72	3,69	7,02	7,06
Redestilovaná H <sub>2</sub> O	-----	7,66	7,58	7,32	7,26	7,28

Tabulka 35: Výsledky měření pH vodných výluhů volných nátěrových hmot manganistanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA.

Typ nátěrového filmu	OKP [%]	pH				
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaMnO <sub>3</sub>	1	7,52	7,25	7,10	7,13	7,10
	5	7,57	7,36	7,09	7,18	7,18
	10	7,56	7,34	7,09	7,18	7,14
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	7,40	7,16	6,93	7,07	7,05
	5	7,42	7,29	7,03	7,14	7,12
	10	7,28	7,24	6,97	7,08	7,10
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	7,49	7,18	6,90	7,07	7,07
	5	7,21	7,03	6,84	6,92	6,93
	10	7,40	7,02	6,87	6,96	6,98
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,38	7,11	6,90	6,99	7,06
	5	6,86	6,80	6,73	6,83	6,89
	10	6,65	6,64	6,56	6,79	6,87
SrMnO <sub>3</sub>	1	7,19	7,03	6,85	6,93	6,96
	5	7,15	6,99	6,73	6,84	6,86
	10	7,26	7,06	6,84	6,92	6,99
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	7,24	7,05	6,84	6,93	7,01
	5	7,23	7,01	6,86	6,94	7,08
	10	6,96	6,94	6,78	6,89	7,02
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	7,12	6,98	6,75	6,85	6,93
	5	7,13	6,99	6,75	6,84	6,97
	10	7,11	6,96	6,80	6,91	7,04
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,14	6,92	6,75	6,88	6,94
	5	7,03	6,83	6,72	6,86	6,92
	10	6,86	6,65	6,62	6,80	6,87
Standart Molywhite	10	6,55	6,92	7,29	6,81	7,27
Nepigm. Epoxyester	-----	5,20	4,72	3,69	7,02	7,06
Redestilovaná H <sub>2</sub> O	-----	7,66	7,58	7,32	7,26	7,28

#### 4.2.4 Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů

Tabulka 36: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů povrchově neupravených a srovnávacích pigmentů.

Pigment	σ [mS/cm]				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub>	17,7	21,2	19,9	22,3	25,1
SrTiO <sub>3</sub>	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
CaMnO <sub>3</sub>	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
SrMnO <sub>3</sub>	0,4	0,5	0,4	0,3	0,2
CaCO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Standart Molywhite	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabulka 37: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PANI a srovnávacích pigmentů.

Pigment	σ [mS/cm]				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	24,9	26,1	24,8	22,8	20,3
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	18,2	16,6	14,1	12,6	11,9
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	10,3	6,0	7,4	7,2	7,0
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	6,2	8,2	5,8	5,9	5,9
CaCO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Standart Molywhite	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabulka 38: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPy a srovnávacích pigmentů.

Pigment	σ [mS/cm]				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	11,5	11,4	11	11,6	11,8
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1,1	4,9	5	5,1	5,3
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	8,9	4,0	7,5	7,9	8,4
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	3,7	9,7	3,6	3,6	3,6
CaCO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Standart Molywhite	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabulka 39: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů povrchově upravených PPDA a srovnávacích pigmentů.

Pigment	σ [mS/cm]				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	20,3	19,7	19,7	19,7	19,7
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	13,6	13,9	12,8	12,7	12,6
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	17,0	11,9	14,4	14,6	14,7
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	12,7	14,3	11,3	11,3	11,2
CaCO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Standart Molywhite	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

#### 4.2.5 Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů

Tabulka 40: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů titaničitánů upravených PANI, PPy, PPDA.

Typ nátěrového filmu	OKP [%]	σ [μS/cm]				
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaTiO <sub>3</sub>	1	297	608	733	828	938
	5	359	402	442	493	525
	10	191	399	580	681	726
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	292	758	870	892	918
	5	332	784	925	962	1010
	10	339	684	750	772	779
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	420	932	1001	1060	1074
	5	243	685	810	560	862
	10	239	637	779	827	828
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	241	771	843	844	845
	5	239	769	850	859	859
	10	253	729	833	847	849
SrTiO <sub>3</sub>	1	259	644	745	782	795
	5	254	627	696	726	750
	10	331	623	667	675	674
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	344	631	702	727	741
	5	210	564	628	656	681
	10	198	509	558	590	596
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	391	902	971	976	998
	5	285	718	810	848	893
	10	289	750	828	864	872
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	328	832	937	970	990
	5	304	716	789	813	825
	10	242	550	580	594	594
Standart Molywhite	10	45	36	44	47	50
Nepigm. Epoxyester	-----	138	184	269	321	370
Redestilovaná H <sub>2</sub> O	-----	4	4	4	10	12

Tabulka 41: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů manganičitanu upravených PANI, PPy, PPDA.

Typ nátěrového filmu	OKP [%]	σ [μS/cm]				
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CaMnO <sub>3</sub>	1	452	936	980	1024	1074
	5	320	692	752	786	826
	10	360	741	875	1008	1075
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	490	1141	1268	1335	1370
	5	423	854	952	1001	1023
	10	550	973	1094	1120	1146
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	380	845	889	937	972
	5	631	1283	1437	1563	1664
	10	695	1307	1483	1542	1621
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	406	1034	1127	1201	1256
	5	670	1527	1823	2031	2101
	10	730	1301	1512	1513	1587
SrMnO <sub>3</sub>	1	474	969	1026	1060	1067
	5	680	1371	1620	1784	1875
	10	389	954	1043	1121	1186
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	386	1007	1120	1209	1298
	5	325	751	825	846	862
	10	317	691	731	739	738
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	554	1071	1272	1362	1443
	5	436	1061	1190	1308	1395
	10	430	904	906	916	984
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	356	834	910	972	1033
	5	339	798	842	898	942
	10	290	705	728	747	739
Standart Molywhite	10	45	36	44	47	50
Nepigm. Epoxyester	-----	138	184	269	321	370
Redestilovaná H <sub>2</sub> O	-----	4	4	4	10	12

#### 4.2.6 Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů

Tabulka 42: Výsledky hmotnostních korozních úbytků neupravených pigmentů titaničitanů a manganičitanů.

Pigment	14. den				
	pH	$\sigma$ [mS/cm]	$\Delta m$ [g]	Km [g/m <sup>2</sup> ]	X <sub>H</sub> [%]
CaTiO <sub>3</sub>	11,5	27,2	0,0035	1,8326	23,43
SrTiO <sub>3</sub>	4,21	0,4	0,0133	6,9974	89,48
CaMnO <sub>3</sub>	6,36	0,4	0,0002	0,1050	1,34
SrMnO <sub>3</sub>	5,36	0,2	0,0251	13,2350	169,26
Standart Molywhite	3,65	0,2	0,0149	14,4759	103,51
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	3,01	350	0,0186	7,8200	100

Tabulka 43: Výsledky hmotnostních korozních úbytků pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI.

Pigment	14. den				
	pH	$\sigma$ [mS/cm]	$\Delta m$ [g]	Km [g/m <sup>2</sup> ]	X <sub>H</sub> [%]
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	2,28	20,1	0,0745	18,1819	232,50
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	2,46	10,9	0,0517	11,4047	145,84
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	5,21	6,9	0,0779	19,9820	255,52
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	7,42	5,9	0,0031	1,6347	20,90
Standart Molywhite	3,65	0,2	0,0149	14,4759	103,51
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	3,01	350	0,0186	7,8200	100

Tabulka 44: Výsledky hmotnostních korozních úbytků pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy.

Pigment	14. den				
	pH	$\sigma$ [mS/cm]	$\Delta m$ [g]	Km [g/m <sup>2</sup> ]	X <sub>H</sub> [%]
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	2,53	11,9	0,0250	13,1486	168,14
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	4,37	5,3	0,0064	3,3790	43,21
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	5,74	8,6	0,5329	20,269	259,20
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	7,18	3,6	0,4788	26,4350	338,20
Standart Molywhite	3,65	0,2	0,0149	14,4759	103,51
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	3,01	350	0,0186	7,8200	100

Tabulka 45: Výsledky hmotnostních korozních úbytků pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA.

Pigment	14. den				
	pH	$\sigma$ [mS/cm]	$\Delta m$ [g]	Km [g/m <sup>2</sup> ]	X <sub>H</sub> [%]
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	2,36	19,7	0,0483	25,5310	326,48
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	3,06	12,6	0,0334	17,5720	224,70
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	4,05	14,7	0,0391	20,6350	263,87
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	3,41	11,2	0,0035	1,8527	23,69
Standart Molywhite	3,65	0,2	0,0149	14,4759	103,51
Demineralizovaná H <sub>2</sub> O	3,01	350	0,0186	7,8200	100

#### 4.2.7 Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných vyluzích nátěrových filmů

Tabulka 46: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy.

Nátěrový film	OKP [%]	14. den				
		pH	$\sigma$ [ $\mu$ S/cm]	$\Delta m$ [g]	Km [g/m <sup>2</sup> ]	X <sub>H</sub> [%]
CaTiO <sub>3</sub>	1	8,15	942	0,0136	0,1591	31,55
	5	8,16	630	0,0062	1,2799	41,94
	10	7,89	752	0,0127	3,4250	48,22
SrTiO <sub>3</sub>	1	7,38	798	0,0379	9,4775	121,20
	5	7,36	773	0,1229	12,1681	155,60
	10	7,45	696	0,0513	17,1280	183,20
CaMnO <sub>3</sub>	1	7,34	1064	0,0014	0,7309	9,45
	5	7,50	765	0,0131	6,9507	68,88
	10	7,45	1109	0,0026	1,3968	88,86
SrMnO <sub>3</sub>	1	7,27	1046	0,0042	2,2416	28,67
	5	7,05	1892	0,0014	0,7373	32,43
	10	7,20	1160	0,0056	2,9544	37,78
Standart Molywhite	10	7,27	50	0,0046	3,5054	32,10
Nepigm. Epoxyester	-----	5,55	385	0,123	6,4867	82,95
Demi H <sub>2</sub> O	-----	3,01	350	0,0186	7,8200	100



Tabulka 47: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI.

Nátěrový film	OKP [%]	14. den				
		pH	$\sigma$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\Delta m$ [g]	Km [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]	$X_H$ [%]
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	7,32	1048	0,0094	4,9473	63,27
	5	7,36	1023	0,0126	6,6209	84,67
	10	7,40	792	0,0080	4,2135	53,88
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	7,22	736	0,0925	17,1280	219,03
	5	7,26	672	0,1023	22,2536	284,57
	10	7,22	876	0,1147	7,7102	98,60
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	7,59	1365	0,0073	3,8614	49,38
	5	7,58	946	0,0087	4,6587	89,57
	10	7,63	1042	0,0129	7,0159	59,72
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	7,22	1250	0,0032	1,6804	21,49
	5	7,36	831	0,0164	1,6804	109,39
	10	7,31	678	0,0087	8,5540	58,59
Standart Molywhite	10	7,27	50	0,0046	3,5054	32,10
Nepigm. Epoxyester	-----	5,55	385	0,123	6,4867	82,95

Tabulka 48: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy.

Nátěrový film	OKP [%]	14. den				
		pH	$\sigma$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\Delta m$ [g]	Km [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]	$X_H$ [%]
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	7,63	1083	0,0070	2,0972	22,39
	5	7,48	897	0,0043	2,2791	29,14
	10	7,53	836	0,0047	2,4752	31,65
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	7,25	933	0,0101	5,3274	48,12
	5	7,25	725	0,0052	2,7447	49,10
	10	7,26	844	0,0067	3,5381	55,24
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	7,47	520	0,0063	3,3267	42,54
	5	7,04	1630	0,0085	4,4736	57,20
	10	7,01	1616	0,0057	3,0047	58,42
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	7,17	1187	0,0036	1,9150	24,49
	5	7,16	1220	0,0024	1,2695	26,23
	10	7,25	973	0,0065	3,4239	43,78
Standart Molywhite	10	7,27	50	0,0046	3,5054	32,10
Nepigm. Epoxyester	-----	5,55	385	0,123	6,4867	82,95

Tabulka 49: Výsledky hmotnostních korozních úbytků titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA.

Nátěrový film	OKP [%]	14. den				
		pH	$\sigma$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\Delta m$ [g]	Km [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]	$X_H$ [%]
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,54	723	0,0835	7,0966	90,75
	5	7,48	660	0,0430	7,3135	93,52
	10	7,53	567	0,0379	9,4775	120,60
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,31	961	0,0043	2,2493	28,76
	5	7,29	794	0,0047	2,4841	31,77
	10	7,38	564	0,0058	3,0703	39,26
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,27	1230	0,0062	3,2771	21,90
	5	7,10	2070	0,0034	1,7942	32,94
	10	7,06	952	0,0028	1,4697	38,80
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	7,20	715	0,0037	1,9498	24,93
	5	7,23	919	0,0053	2,7940	35,72
	10	7,34	692	0,0038	2,0174	36,80
Standart Molywhite	10	7,27	50	0,0046	3,5054	32,10
Nepigm. Epoxyester	-----	5,55	385	0,123	6,4867	82,95
Demi H <sub>2</sub> O	-----	3,01	350	0,0186	7,8200	100

### 4.3 Fyzikální zkoušky na nátěrových filmech

V kapitole 4.3 jsou charakterizovány fyzikálně mechanické vlastnosti nátěrových hmot. V podkapitole 4.3.1 v tabulkách 50 - 53 je uvedena relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů na skleněných panelech. V podkapitole 4.3.2 v tabulkách 54 - 57 je uvedeno vyhodnocení fyzikálně mechanických zkoušek. V podkapitole 4.3.3 v tabulkách 58 - 61 je uvedena změna lesku nátěrových filmů na skleněných panelech.

### 4.3.1 Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů na skleněných panelech

Tabulka 50: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy na přístroji König, DFT =  $70 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pigment	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	28. den	35. den
CaTiO <sub>3</sub>	1	4	4,6	5,2	6,8	11	13	14	18
	5	4,5	5,2	6,9	8,5	14	15	18	24
	10	4,5	5,7	6,3	9,7	11	16	17	17
SrTiO <sub>3</sub>	1	4	4,6	5,2	6,8	8,5	11	12	14
	5	4,5	5,2	5,7	7,4	9	12	17	17
	10	4	5,7	6,3	8	14	14	15	17
CaMnO <sub>3</sub>	1	4	4,6	5,2	6,8	9,6	11	13	18
	5	4	4,6	5,7	7,4	10	13	14	18
	10	4,5	4,6	5,7	7,4	9,6	11	14	16
SrMnO <sub>3</sub>	1	4	4,6	5,2	6,8	9	12	13	18
	5	4,5	5,2	5,7	6,8	9	11	12	16
	10	4,5	5,2	6,3	7,4	9,6	13	14	16

Tabulka 51: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrch. úpravou PANI na přístroji König, DFT =  $70 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pigment	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	28. den	35. den
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	4	4,6	5,2	6,8	10	11	13	19
	5	4	4,6	4,6	6,8	9	12	13	15
	10	4,5	5,2	5,7	8,5	11	16	16	16
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	4	4,6	5,2	6,8	8,5	13	14	17
	5	4,5	5,2	5,2	6,8	10	12	13	17
	10	5	5,7	5,7	9,7	12	13	13	14
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	4	4,6	5,2	6,8	9,6	11	14	18
	5	3,5	4,6	5,2	6,8	9,6	11	14	16
	10	4	5,2	6,3	8	11	13	17	17
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	4	4,6	5,2	7,4	9,6	12	15	17
	5	4	5,2	5,2	7,4	10	13	14	17
	10	4,5	5,7	5,7	9	13	15	15	16

Tabulka 52: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrch. úpravou PPy na přístroji König, DFT = 70 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	28. den	35. den
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	3,5	4	4,6	6,3	8,5	11	12	16
	5	3,5	4	4	5,7	7,4	8,5	8,5	11
	10	4	4,6	4,6	6,3	8,5	9,7	9,7	12
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	4	4,6	5,2	7,4	11	13	15	20
	5	4	4,6	5,2	6,8	9	11	14	17
	10	4	4,6	5,2	6,8	9	11	13	16
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	4	4,6	5,2	6,8	9	11	12	17
	5	4,5	5,2	5,7	7,4	9,6	13	14	18
	10	5	5,2	6,3	8	10	13	17	21
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	4	4,6	5,2	7,4	9,6	13	15	18
	5	4	4,6	5,2	6,8	9,6	13	15	18
	10	4	4,6	5,7	6,8	10	14	16	19

Tabulka 53: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrch. úpravou PPDA na přístroji König, DFT = 70 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	28. den	35. den
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	4	4,6	4,6	7,4	11	15	16	19
	5	4,5	5,2	5,2	7,4	11	13	11	15
	10	4,5	5,2	7,5	8,5	10	12	13	14
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	3,5	4	4,6	6,3	9	11	12	16
	5	4	4,6	5,7	8	9	12	14	15
	10	4	4,6	5,2	6,8	7,9	10	12	12
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	4	4,6	5,2	6,8	9,6	11	14	17
	5	4	4,6	5,2	8	9,6	14	17	17
	10	5	5,7	6,9	9	11	13	18	20
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	4,5	5,2	5,7	7,4	10	14	17	18
	5	4,5	5,7	6,3	8,5	12	13	14	15
	10	5,6	7,5	8	11	11	13	14	14
Standart Molywhite	10	11	13	15	27	44	50	52	57
Nepigm. epoxyester	-----	6,5	7,4	12,6	13,4	21,1	24,5	25,8	29,5

### 4.3.2 Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek

Tabulka 54: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy, DFT =  $95 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Celková odolnost
CaTiO <sub>3</sub>	1	100	>10	<4	>100	1	97,5
	5	103	>10	<4	>100	0	100
	10	100	>10	<4	>100	0	100
SrTiO <sub>3</sub>	1	101	>10	<4	>100	0	100
	5	98	>10	<4	>100	0	100
	10	106	>10	<4	>100	0	100
CaMnO <sub>3</sub>	1	94	>10	<4	>100	0	100
	5	90	>10	<4	>100	0	100
	10	85	>10	<4	>100	0	100
SrMnO <sub>3</sub>	1	100	>10	<4	>100	0	100
	5	92	>10	<4	>100	0	100
	10	80	>10	<4	>100	0	100
Stand. Molywhite	10	100	>10	<4	>100	0	100

Tabulka 55: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, DFT =  $95 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Celková odolnost
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	90	>10	<4	>100	0	100
	5	90	>10	<4	>100	0	100
	10	100	>10	<4	>100	0	100
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	99	>10	<4	>100	0	100
	5	94	>10	<4	>100	0	100
	10	103	>10	<4	>100	0	100
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	87	>10	<4	>100	0	100
	5	90	>10	<4	>100	0	100
	10	95	>10	<4	>100	0	100
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	85	>10	<4	>100	0	100
	5	90	>10	<4	>100	0	100
	10	91	>10	<4	>100	1	97,5
Stand. Molywhite	10	100	>10	<4	>100	0	100

Tabulka 56: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy, DFT = 95 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Celková odolnost
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	85	>10	<4	>100	0	100
	5	100	>10	<4	>100	0	100
	10	100	>10	<4	>100	0	100
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	91	>10	<4	>100	0	100
	5	95	>10	<4	>100	0	100
	10	100	>10	<4	>100	0	100
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	93	>10	<4	>100	0	100
	5	95	>10	<4	>100	0	100
	10	90	>10	<4	>100	0	100
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	90	>10	<4	>100	0	100
	5	86	>10	<4	>100	0	100
	10	83	>10	<4	>100	0	100
Stand. Molywhite	10	100	>10	<4	>100	0	100

Tabulka 57: Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA, DFT = 95 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Celková odolnost
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	98	>10	<4	>100	0	100
	5	102	>10	<4	>100	0	100
	10	104	>10	<4	>100	0	100
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	101	>10	<4	>100	0	100
	5	93	>10	<4	>100	0	100
	10	110	>10	<4	>100	0	100
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	105	>10	<4	>100	0	100
	5	115	>10	<4	>100	0	100
	10	105	>10	<4	>100	1	97,5
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	84	>10	<4	>100	0	100
	5	90	>10	<4	>100	0	100
	10	100	>10	<4	>100	1	97,5
Stand. Molywhite	10	100	>10	<4	>100	0	100

### 4.3.3 Stanovení změny lesku nátěrových filmů na skleněných panelech

Tabulka 58: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy na skleněných panelech.

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [μm]	Lesk [%]		
			20°	60°	85°
CaTiO <sub>3</sub>	1	70	2,9	22,0	58,7
	5	70	1,2	8,3	17,6
	10	80	1,2	8,1	12,9
SrTiO <sub>3</sub>	1	65	2,8	20,8	51,0
	5	75	2,0	15,6	29,6
	10	70	2,0	12,0	24,0
CaMnO <sub>3</sub>	1	75	2,6	22,1	64,9
	5	70	2,4	20,7	60,5
	10	65	1,9	17,9	56,3
SrMnO <sub>3</sub>	1	70	2,5	21,5	66,9
	5	70	1,2	13,0	49,3
	10	70	1,7	16,0	33,9
Standart Molywhite	10	90	2,6	22,8	61,8

Tabulka 59: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI na skleněných panelech.

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [μm]	Lesk [%]		
			20°	60°	85°
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	80	4,1	30,0	72,3
	5	80	3,0	25,3	62,0
	10	65	2,9	21,9	47,9
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	70	4,0	30,0	66,9
	5	65	3,0	21,9	55,9
	10	60	1,45	14,7	31,0
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	75	4,4	31,5	74,0
	5	75	3,6	28,6	67,6
	10	70	2,0	18,1	41,6
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	70	6,1	38,6	78,9
	5	65	4,0	36,0	63,9
	10	65	1,7	15,7	33,1
Standart Molywhite	10	90	2,6	22,8	61,8

Tabulka 60: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy na skleněných panelech.

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [μm]	Lesk [%]		
			20°	60°	85°
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	75	4,4	32,3	75,0
	5	85	2,9	25,0	71,0
	10	80	4,0	32,3	73,0
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	75	6,1	37,4	76,0
	5	65	7,3	41,8	77,2
	10	60	4,6	32,7	65,5
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	70	2,6	20,9	61,6
	5	65	1,5	15,4	41,1
	10	70	1,7	16,8	41,8
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	65	6,0	38,3	79,3
	5	75	4,6	33,9	75,7
	10	65	4,5	31,6	59,4
Standart Molywhite	10	90	2,6	22,8	61,8

Tabulka 61: Vyhodnocení lesku nátěrových filmů s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA na skleněných panelech.

Pigment	OKP [%]	Tloušťka [μm]	Lesk [%]		
			20°	60°	85°
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	75	6,0	36,0	67,3
	5	70	4,0	28,0	48,6
	10	70	2,4	17,3	25,0
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	80	4,9	33,7	73,1
	5	70	5,2	33,6	58,9
	10	70	3,7	25,7	44,1
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	70	4,8	31,7	63,9
	5	80	2,2	17,2	28,9
	10	65	1,0	7,6	6,3
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	65	3,7	27,1	58,7
	5	70	1,7	14,6	18,7
	10	80	0,2	2,3	1,7
Standart Molywhite	10	90	2,6	22,8	61,8



## 4.4 Vyhodnocení přímých korozních zkoušek

### 4.4.1 Výsledky zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)

Tabulka 62: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikorozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorodování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub>	1	4F	0	2,1	0,03	80
	5	8F	0	0,8	0,01	93
	10	6F	0	0,7	0,01	90
SrTiO <sub>3</sub>	1	4F	0	0,8	0,01	88
	5	0	0	1,1	0,01	93
	10	0	0	0,5	0,01	98
CaMnO <sub>3</sub>	1	4MD	8MD	3,2	0,01	73
	5	4MD	8F	3,9	0,01	89
	10	2D	0	4,0	0,01	63
SrMnO <sub>3</sub>	1	4F	0	0,9	0,01	88
	5	4M	8F	1,1	0,01	74
	10	4MD	0	1,3	0,01	71
Stand. Molywhite	10	4M	0	1,6	0,01	76
Epoxyester	-----	4D	0	3,5	0,01	63
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik		Přilnavost [st.]	
CaTiO <sub>3</sub>	1	0,372	AFL 40, APF 60		1	
	5	0,376	APF 100		1	
	10	0,300	AFL 10, APF 90		1	
SrTiO <sub>3</sub>	1	0,577	AFL 100		0	
	5	0,397	AFL 10		1	
	10	0,415	AFL 100		1	
CaMnO <sub>3</sub>	1	0,250	AFL 80, APF 20		1	
	5	0,270	AFL 80, APF 20		2	
	10	0,380	AFL 60, APF 10, KF 30		1	
SrMnO <sub>3</sub>	1	0,442	AFL 20, APF 10, KF 70		0	
	5	0,373	AFL 20, APF 10, KF 70		0	
	10	0,303	AFL 30, KF 70		0	
Stand. Molywhite	10	0,470	AFL 100		1	

Tabulka 63: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikoroziční účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatení		Koroze v řezu [mm]	Podkorození [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	4M	0	2,2	0,01	74
	5	2MD	0	2,9	0,01	68
	10	4MD	0	3,6	0,01	66
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	6F	0	0,9	0,01	90
	5	4M	0	2,0	0,01	74
	10	4MD	0	2,9	0,01	69
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	4F	0	2,6	0,01	83
	5	4MD	0	2,8	0,01	69
	10	4D	0	3,3	0,01	63
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	4M	8F	1,0	0,01	76
	5	4MD	0	1,6	0,01	71
	10	4D	0	1,8	0,01	68
Stand. Molywhite	10	4M	0	1,6	0,01	76
Epoxyester	-----	4D	0	3,5	0,01	63
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik		Přilnavost [st.]	
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	0,362	APF 5, KF 95		0	
	5	0,630	AFL 60, APF 10, KF 30		1	
	10	0,331	AFL 100		0	
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	0,356	AFL 100		0	
	5	0,396	AFL 100		2	
	10	0,101	AFL 100		5	
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	0,532	AFL 60, KF 40		0	
	5	0,398	AFL 100		1	
	10	0,183	AFL 100		1	
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	0,429	AFL 70, APF 30		0	
	5	0,353	AFL 70, APF 30		0	
	10	0,262	AFL 70, APF 30		0	
Stand. Molywhite	10	0,470	AFL 100		1	
Epoxyester	-----	0,073	AFL 100		5	

Tabulka 64: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikorozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorození [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	6F	0	2,1	0,01	85
	5	2F	0	2,3	0,01	80
	10	2MD	0	4,1	0,01	65
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	2M	0	1,0	0,01	70
	5	2MD	0	1,1	0,01	65
	10	2D	0	2,2	0,01	63
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	4F	0	1,0	0,01	88
	5	4F	0	1,1	0,01	85
	10	4D	8D	2,2	33	21
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	2M	0	1,9	0,01	75
	5	4MD	0	2,3	0,01	69
	10	4D	8M	2,8	0,01	53
Stand. Molywhite	10	4M	0	1,6	0,01	76
Epoxyester	-----	4D	0	3,5	0,01	63
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik		Přilnavost [st.]	
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	0,398	AFL 100		0	
	5	0,436	AFL 100		0	
	10	0,158	AFL 100		0	
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	0,237	AFL 100		0	
	5	0,212	AFL 100		0	
	10	0,143	AFL 100		0	
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	0,457	AFL 100		0	
	5	0,293	AFL 100		1	
	10	0,071	APF 100		3	
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	0,399	AFL 90, KF 10		0	
	5	0,438	AFL 95, KF 5		1	
	10	0,170	AFL 85, APF 15		5	
Stand. Molywhite	10	0,470	AFL 100		1	
Epoxyester	-----	0,073	AFL 100		5	

Tabulka 65: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky na bázi střídání teplot pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA, výsledky odtrhové pevnosti a výsledky stupně přilnavosti po expozici 30 cyklů, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikoroziční účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorození [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	4MD	0	2,1	0,01	69
	5	4D	0	2,6	0,01	65
	10	4D	0	2,9	0,01	65
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	2MD	0	1,9	0,01	70
	5	2D	0	2,6	0,01	65
	10	2D	0	3,2	0,01	63
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	4MD	0	1,7	0,01	71
	5	4MD	0	2,2	0,01	69
	10	2MD	8F	2,3	0,01	65
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	4MD	0	2,1	0,01	69
	5	2D	0	3,3	0,01	63
	10	2D	0	4,8	0,01	63
Stand. Molywhite	10	4M	0	1,6	0,01	76
Epoxyester	-----	4D	0	3,5	0,01	63
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik		Přilnavost [st.]	
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,297	AFL 100		0	
	5	0,288	AFL 80, APF 20		5	
	10	0,463	AFL 100		3	
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,440	AFL 100		1	
	5	0,382	AFL 100		2	
	10	0,250	AFL 80, APF 20		5	
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,238	AFL 90, APF 10		0	
	5	0,054	AFL 100		5	
	10	0,065	AFL 100		5	
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,384	AFL 100		0	
	5	0,347	AFL 90, APF 10		0	
	10	0,292	AFL 80, APF 20		5	
Stand. Molywhite	10	0,470	AFL 100		1	
Epoxyester	-----	0,073	AFL 100		5	

#### 4.4.2 Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO<sub>2</sub>

Tabulka 66: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO<sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikorozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorodování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub>	1	6D	0	2 - 2,5	1	55
	5	6F	6M	1,5 - 2	3	62
	10	6M	6M	1 - 1,5	50	40
SrTiO <sub>3</sub>	1	6MD	8MD	1,5 - 2	10	40
	5	8F	8M	1 - 1,5	33	57
	10	8MD	8M	1 - 1,5	33	41
CaMnO <sub>3</sub>	1	2MD	0	2,5 - 3	3	56
	5	2D	2D	1,5 - 2	100	19
	10	2D	2D	2 - 2,5	100	16
SrMnO <sub>3</sub>	1	6F	6M	1 - 1,5	100	49
	5	2D	2D	0,5 - 1	100	22
	10	2D	2D	1 - 1,5	100	19
Stand. Molywhite	10	8F	0	1 - 1,5	0,01	90
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik 1.		Terčik 2.	
CaTiO <sub>3</sub>	1	0,411	AFL90, KF10		AFL95, APF5	
	5	0,437	AFL90, KF10		AFL85, KF15	
	10	0,141	AFL85, KF15		APF100	
SrTiO <sub>3</sub>	1	0,632	AFL45, APF 55		AFL75, APF5, KF20	
	5	0,301	AFL85, KF15		AFL20, APF80	
	10	0,516	AFL95, APF 5		AFL90, APF10	
CaMnO <sub>3</sub>	1	0,147	AFL100		AFL100	
	5	0,041	APF100		APF100	
	10	0,066	APF100		APF100	
SrMnO <sub>3</sub>	1	0,191	AFL30, APF70		APF100	
	5	0,054	APF100		APF100	
	10	0,027	APF100		APF100	
Stand. Molywhite	10	0,355	AFL45, APF 15, KF40		AFL80, KF20	

Tabulka 67: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO<sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikorozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	4M	0	2 - 2,5	0,3	67
	5	6M	8F	1,5 - 2	0,01	75
	10	6F	8F	1,5 - 2	0,01	85
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	6M	0	1 - 1,5	10	63
	5	8F	0	1,5 - 2	0,01	90
	10	8F	0	1 - 1,5	0,01	91
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	6M	0	0,5 - 1	33	60
	5	6M	8F	0,5 - 1	16	60
	10	4F	0	2 - 2,5	1	73
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	6M	8F	1 - 1,5	10	60
	5	8M	0	1,5 - 2	0,1	65
	10	8MD	0	1,5 - 2	0,01	74
Stand. Molywhite	10	8F	0	1 - 1,5	0,01	90
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik 1.		Terčik 2.	
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	0,596	AFL100		AFL30, KF70	
	5	0,420	AFL70, KF30		AFL100	
	10	0,604	AFL80, KF20		AFL75, KF25	
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	0,373	AFL95, KF5		AFL100	
	5	0,319	AFL100		AFL100	
	10	0,329	AFL100		AFL100	
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	0,262	AFL100		AFL85, APF15	
	5	0,759	AFL50, APF 5, KF45		AFL70, APF25, KF5	
	10	0,681	AFL40, KF60		AFL60, APF35, KF5	
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	0,646	AFL100		AFL100	
	5	0,649	AFL80, KF20		AFL30, KF70	
	10	0,770	AFL85, KF15		AFL80, KF20	
Stand. Molywhite	10	0,355	AFL45, APF 15, KF40		AFL80, KF20	

Tabulka 68: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO<sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a mangančitanů s povrchovou úpravou PPy a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikorozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorodování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	8MD	0	1,5 - 2	0,3	66
	5	6M	8F	1,5 - 2	0,3	68
	10	8MD	8F	1,5 - 2	0,1	67
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	6M	0	1 - 1,5	33	59
	5	6MD	0	2 - 2,5	3	59
	10	6D	0	2,5 - 3	0,1	60
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	6MD	0	1 - 1,5	3	60
	5	8F	6MD	1 - 1,5	10	55
	10	8M	8M	1 - 1,5	33	48
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	8D	0	1 - 1,5	33	49
	5	8D	8D	0,5 - 1	50	25
	10	8MD	8MD	0,5 - 1	50	35
Stand. Molywhite	10	8F	0	1 - 1,5	0,01	90
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik 1.		Terčik 2.	
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	0,562	AFL95, KF5		AFL70, APF5, KF25	
	5	0,276	AFL95, KF5		AFL100	
	10	0,319	AFL90, KF10		AFL100	
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	0,560	AFL95, KF5		AFL100	
	5	0,425	AFL100		AFL100	
	10	0,241	AFL100		AFL100	
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	0,644	AFL50, KF50		AFL60, APF5, KF35	
	5	0,333	AFL100		AFL90, APF10	
	10	0,321	AFL100		AFL90, KF10	
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	0,376	AFL95, APF5		AFL50, APF50	
	5	0,233	AFL95, APF 5		APF100	
	10	0,237	AFL85, APF15		AFL5, APF95	
Stand. Molywhite	10	0,355	AFL45, APF 15, KF40		AFL80, KF20	

Tabulka 69: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v SO<sub>2</sub> komoře pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA a výsledky odtrhové pevnosti po expozici 1500 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Antikorozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	4MD	0	2 - 2,5	3	57
	5	0	0	1 - 1,5	0,01	93
	10	8M	0	1 - 1,5	0,01	80
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	6M	8MD	1 - 1,5	16	42
	5	8F	0	1 - 1,5	0,01	90
	10	8D	0	1 - 1,5	0,01	69
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	6M	0	1 - 1,5	33	58
	5	8D	0	1 - 1,5	10	53
	10	6D	6MD	1,5 - 2	33	28
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	6MD	0	1 - 1,5	3	62
	5	6MD	0	1,5 - 2	3	62
	10	6MD	0	0,5 - 1	3	63
Stand. Molywhite	10	8F	0	1 - 1,5	0,01	90
Pigment	OKP [%]	F <sub>Max</sub> [MPa]	Terčik 1.		Terčik 2.	
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,585	AFL90, APF 5, KF5		AFL80, APF5, KF15	
	5	0,431	AFL95, KF5		AFL85, APF10, KF5	
	10	0,318	AFL85, KF15		AFL65, KF35	
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,286	AFL100		AFL95, KF5	
	5	0,393	AFL100		AFL100	
	10	0,575	AFL15, KF85		AFL80, APF5, KF15	
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,747	AFL95, KF5		AFL80, APF20	
	5	0,388	AFL75, KF25		AFL100	
	10	0,281	AFL55, APF45		AFL15, APF85	
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	0,205	AFL100		AFL100	
	5	0,349	AFL100		AFL95, APF5	
	10	0,620	AFL100		AFL95, APF5	
Stand. Molywhite	10	0,355	AFL45, APF 15, KF40		AFL80, KF20	



#### 4.4.3 Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion

Tabulka 70: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy po expozici 2700 hodin, DFT =  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorodování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub>	1	6F	0	2,4	0,03	83
	5	2F	8F	3,0	10	60
	10	2M	8MD	1,8	50	34
SrTiO <sub>3</sub>	1	4F	8M	2,1	0,01	70
	5	2F	8MD	2,3	0,01	62
	10	2M	0	2,9	0,01	73
CaMnO <sub>3</sub>	1	4M	8F	2,1	3	59
	5	6MD	6MD	2,3	33	30
	10	8M	8MD	2,6	0,1	54
SrMnO <sub>3</sub>	1	2F	8F	2,2	0,3	70
	5	4MD	8M	2,9	0,3	49
	10	2F	8MD	2,7	3	52
Standart Molywhite	10	4F	8F	1,9	0,01	83

Tabulka 71: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	2M	8F	2,8	0,01	70
	5	2F	0	3,5	0,01	78
	10	2M	0	3,1	0,1	65
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	4F	8F	1,5	0,01	83
	5	4F	0	1,9	0,1	80
	10	6F	0	2,2	3	73
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	4F	8F	1,9	0,1	78
	5	2M	2F	3,3	0,3	53
	10	2MD	0	6,9	0,1	58
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	4F	8F	3,2	3	65
	5	2F	8F	1,6	0,03	78
	10	2F	0	2,1	0,01	80
Standart Molywhite	10	4F	8F	1,9	0,01	83

Tabulka 72: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	4M	8F	3,2	0,01	69
	5	2M	8F	3,3	0,01	68
	10	2F	8F	3,1	0,01	75
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	2F	8F	2,1	0,01	78
	5	2MD	8F	3,7	0,3	55
	10	4MD	8M	3,2	1	44
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	2F	8MD	1,9	0,03	62
	5	2F	8D	2,1	3	44
	10	2F	8D	2,2	10	42
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	2F	8M	1,9	0,03	68
	5	2F	8MD	1,8	0,3	62
	10	2F	8MD	2,7	0,3	54
Standart Molywhite	10	4F	8F	1,9	0,01	83

Tabulka 73: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA po expozici 2700 hodin, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]	
		V okolí řezu	V ploše			
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	4F	8M	2,4	0,01	70
	5	2F	0	2,5	0,03	78
	10	2F	0	2,7	0,1	75
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	2F	0	2,4	1	70
	5	2F	0	1,6	0,03	73
	10	6F	0	2,0	0,03	85
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	2F	8F	2,6	0,3	70
	5	2M	4D	2,5	3	35
	10	2M	4D	2,8	33	28
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	4F	8F	1,9	1	73
	5	4M	6MD	2,2	10	39
	10	2M	2MD	3,8	16	30
Standart Molywhite	10	4F	8F	1,9	0,01	83

#### 4.4.4 Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy

Tabulka 74: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů bez povrchové úpravy po expozici 1200 hodin, DFT =  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Adheze [st]	Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkorodování [%]		
		V okolí řezu	V ploše				
CaTiO <sub>3</sub>	1	4F	8M	0 - 0,5	0,01	5	63
	5	4F	0	0 - 0,5	0,01	5	73
	10	2F	0	0 - 0,5	0,01	0	90
SrTiO <sub>3</sub>	1	2F	6F	0 - 0,5	0,01	0	86
	5	2M	0	0 - 0,5	0,01	1	82
	10	0	0	0,5 - 1	0,01	1	94
CaMnO <sub>3</sub>	1	2F	8F	0 - 0,5	0,01	0	88
	5	2M	2M	1 - 1,5	0,01	5	47
	10	2MD	2MD	2,5 - 3	0,01	5	37
SrMnO <sub>3</sub>	1	4F	0	0 - 0,5	0,01	0	92
	5	2F	0	0 - 0,5	10	0	78
	10	4F	6F	0 - 0,5	33	0	53
Stand. Molywhite	10	2M	8F	0 - 0,5	0,01	2	77

Tabulka 75: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Adheze [st]	Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]		
		V okolí řezu	V ploše				
CaTiO <sub>3</sub> + PANI	1	4M	2F	0 - 0,5	0,01	0	77
	5	6M	6F	0 - 0,5	3	2	67
	10	6D	6F	1 - 1,5	1	5	43
SrTiO <sub>3</sub> + PANI	1	2F	8F	1 - 1,5	0,01	0	84
	5	4M	8F	1 - 1,5	0,01	5	60
	10	4D	0	2 - 2,5	0,01	5	53
CaMnO <sub>3</sub> + PANI	1	2F	0	0 - 0,5	0,01	0	90
	5	2MD	0	2,5 - 3	0,1	4	56
	10	2M	0	1 - 1,5	10	5	49
SrMnO <sub>3</sub> + PANI	1	2F	4F	0 - 0,5	0,01	2	79
	5	2M	2M	3,5 - 4	3	2	47
	10	4MD	4MD	0 - 0,5	33	5	29
Stand. Molywhite	10	2M	8F	0 - 0,5	0,01	2	77

Tabulka 76: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Adheze [st]	Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]		
		V okolí řezu	V ploše				
CaTiO <sub>3</sub> + PPy	1	2F	4F	0,5 - 1	0,01	0	82
	5	2D	4F	1 - 1,5	0,01	1	66
	10	2MD	6F	3,5 - 4	0,01	4	54
SrTiO <sub>3</sub> + PPy	1	2M	6F	1 - 1,5	0,01	0	76
	5	0	4M	0,5 - 1	0,01	0	83
	10	2D	4F	3 - 3,5	0,01	1	62
CaMnO <sub>3</sub> + PPy	1	2F	0	0 - 0,5	0,01	0	90
	5	2F	6F	0 - 0,5	0,01	0	86
	10	4F	4F	0	0,01	4	74
SrMnO <sub>3</sub> + PPy	1	2F	2F	0 - 0,5	0,01	0	82
	5	2F	0	0,5 - 1	0,01	0	88
	10	2F	8F	0 - 0,5	0,01	0	88
Stand. Molywhite	10	2M	8F	0 - 0,5	0,01	2	77

Tabulka 77: Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy pro nátěry s obsahem titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Adheze [st]	Anti-korozní účinnost [%]
		Stupeň puchýřovatění		Koroze v řezu [mm]	Podkoro-dování [%]		
		V okolí řezu	V ploše				
CaTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	2F	2M	0 - 0,5	0,01	4	62
	5	2MD	6M	3,5 - 4	1	5	33
	10	2M	2F	3,5 - 4	3	5	39
SrTiO <sub>3</sub> + PPDA	1	2M	4F	0 - 0,5	0,01	2	73
	5	2F	4F	1,5 - 2	0,03	5	59
	10	2MD	8MD	3 - 3,5	3	5	29
CaMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	2F	8F	0 - 0,5	0,01	4	74
	5	2F	4M	2 - 2,5	10	5	40
	10	2F	4M	3 - 3,5	33	5	36
SrMnO <sub>3</sub> + PPDA	1	2F	0	1 - 1,5	0,01	0	86
	5	2MD	2D	2 - 2,5	16	0	40
	10	2D	2D	5 - 5,5	50	5	11
Stand. Molywhite	10	2M	8F	0 - 0,5	0,01	2	77



#### 4.4.5 Vyhodnocení elektrochemické metody lineární polarizace

Tabulka 78: Výsledky elektrochemické metody lineární polarizace.

Nátěrový film	OKP	$E_{\text{corr}}$ [mV]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$\beta_a$ [mV]	$\beta_c$ [mV]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{\text{corr}}$ [mm/rok]
CaTiO <sub>3</sub>	1	-36	1,20E-06	28,6	26,9	5,02E+06	1,77E-08
	5	-21	9,90E-07	21,2	18,1	4,28E+06	1,46E-08
	10	-14	3,30E-07	21,9	17,9	1,30E+07	4,88E-09
SrTiO <sub>3</sub>	1	-15	3,70E-07	20,5	17,9	1,12E+07	5,47E-09
	5	-18	4,20E-07	20,3	16,3	9,35E+06	6,21E-09
	10	-16	3,10E-07	20,1	17,6	1,31E+07	4,58E-09
CaMnO <sub>3</sub>	1	-17	3,60E-07	20,1	17,6	1,13E+07	5,32E-09
	5	-32	2,10E-05	26,9	24,2	2,63E+05	3,10E-07
	10	-28	2,10E-05	26,3	25,6	2,68E+05	3,10E-07
SrMnO <sub>3</sub>	1	-15	3,80E-07	21,5	16,2	1,06E+07	5,62E-09
	5	-18	9,20E-07	20,9	16,5	4,35E+06	1,36E-08
	10	-28	1,50E-06	21,3	18,2	2,84E+06	2,22E-08
CaTiO <sub>3</sub> +PANI	1	-17	3,90E-07	22,0	18,1	1,11E+07	5,77E-09
	5	-21	9,80E-07	20,5	17,8	4,22E+06	1,45E-08
	10	-22	9,10E-05	21,8	17,9	4,69E+04	1,35E-06
SrTiO <sub>3</sub> +PANI	1	-19	2,80E-07	21,1	18,6	1,53E+07	4,14E-09
	5	-25	1,90E-06	27,1	24,8	2,96E+06	2,81E-08
	10	-12	3,60E-05	22,0	18,1	1,20E+05	5,32E-07
CaMnO <sub>3</sub> +PANI	1	-18	2,70E-07	21,1	18,6	1,59E+07	3,99E-09
	5	-24	9,90E-07	20,7	18,9	4,33E+06	1,46E-08
	10	-17	4,20E-05	20,4	18,1	9,92E+04	6,21E-07
SrMnO <sub>3</sub> +PANI	1	-26	9,40E-07	22,3	17,6	4,54E+06	1,39E-08
	5	-18	4,80E-05	21,8	18,4	9,03E+04	7,10E-07
	10	-23	9,80E-04	20,4	18,6	4,31E+03	1,45E-05
CaTiO <sub>3</sub> +PPy	1	-19	4,20E-07	20,0	16,3	9,28E+06	6,21E-09
	5	-38	1,20E-06	28,3	26,8	4,98E+06	1,77E-08
	10	-17	3,80E-06	21,9	16,2	1,06E+06	5,62E-08
SrTiO <sub>3</sub> +PPy	1	-18	9,80E-07	20,0	16,5	4,01E+06	1,45E-08
	5	-14	3,70E-07	20,9	17,1	1,10E+07	5,47E-09
	10	-29	2,10E-06	26,8	25,6	2,71E+06	3,10E-08
CaMnO <sub>3</sub> +PPy	1	-17	3,10E-07	21,3	17,6	1,35E+07	4,58E-09
	5	-21	3,30E-07	21,2	16,9	1,24E+07	4,88E-09
	10	-21	9,90E-07	22,1	16,6	4,16E+06	1,46E-08
SrMnO <sub>3</sub> +PPy	1	-22	9,50E-07	20,1	15,8	4,04E+06	1,40E-08
	5	-16	3,60E-07	22,5	17,6	1,19E+07	5,32E-09
	10	-31	6,10E-07	24,6	24,2	8,68E+06	9,02E-09
CaTiO <sub>3</sub> +PPDA	1	-25	9,50E-05	21,2	14,6	3,95E+04	1,40E-06
	5	18	2,10E-03	22,3	18,8	2,11E+03	3,10E-05
	10	-23	9,90E-04	22,4	16,8	4,21E+03	1,46E-05
SrTiO <sub>3</sub> +PPDA	1	-16	8,80E-05	21,3	14,9	4,33E+04	1,30E-06
	5	-21	2,20E-04	21,0	16,9	1,85E+04	3,25E-06
	10	-22	3,10E-03	22,6	19,9	1,48E+03	4,58E-05
CaMnO <sub>3</sub> +PPDA	1	-21	6,80E-05	20,6	19,8	6,45E+04	1,01E-06
	5	-37	2,20E-04	22,1	27,5	2,42E+04	3,25E-06
	10	-18	8,40E-04	22,6	15,6	4,77E+03	1,24E-05
SrMnO <sub>3</sub> +PPDA	1	-13	6,10E-06	23,3	16,8	6,95E+05	9,02E-08
	5	-19	3,60E-04	25,6	16,9	1,23E+04	5,32E-06
	10	-31	4,10E-03	25,8	25,6	1,36E+03	6,06E-05
Stand. Molywhite	10	-13	9,60E-07	20,9	15,3	4,00E+06	1,42E-08

## 5 Diskuze výsledků

### 5.1 Diskuze fyzikálně - chemických vlastností pigmentů

#### 5.1.1 Vyhodnocení charakterizace pigmentů

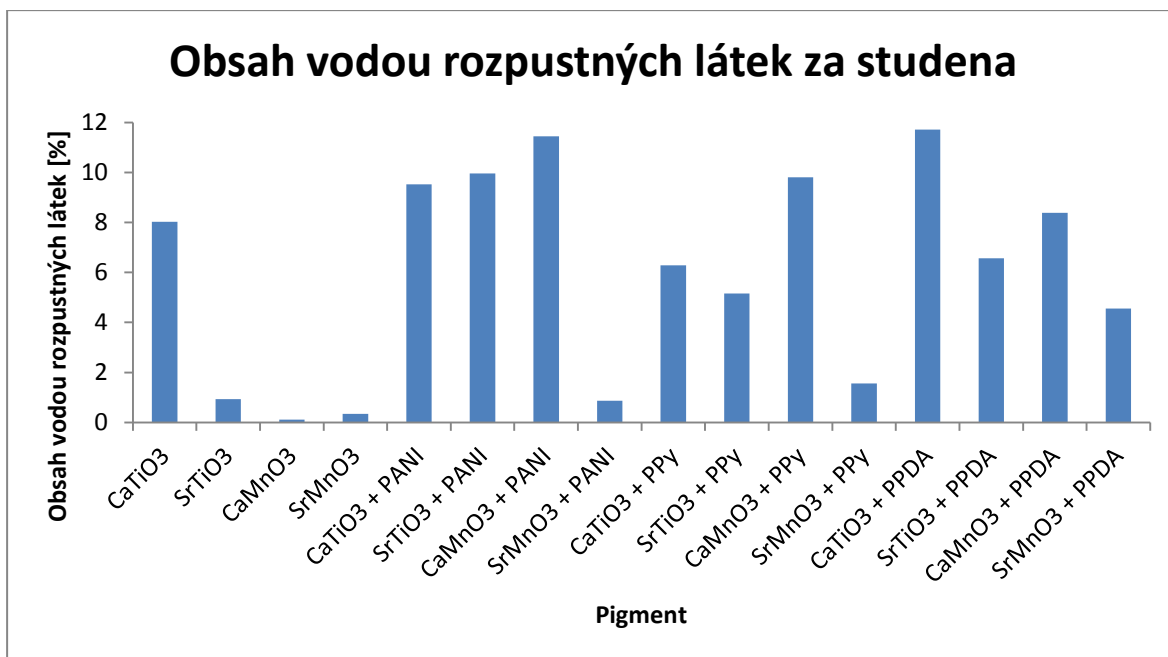
Postup přípravy pigmentů perovskitů je uveden v kapitole 3.3.1. Pigmenty byly povrchově upraveny PANI, PPy a PPDA. U pigmentů, včetně srovnávacího pigmentu, bylo určeno olejové číslo, hustota, KOKP. Dále byla zjištěna velikost částic, XRD a morfologie.

Dle hodnot KOKP v tabulkách 12 - 28 je zřejmé, že nejvyšší hodnoty dosáhl  $\text{SrMnO}_3$  bez povrchové úpravy (73 %). Z pigmentů povrchově upravených PANI dosahuje nejvyšší hodnoty KOKP  $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$  (52 %), u pigmentů povrchově upravených PPy je to  $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$  (62 %) a u pigmentů povrchově upravených PPDA dosahuje nejvyšších hodnot  $\text{SrTiO}_3 + \text{PPDA}$  (46 %). Srovnávací pigment dosahuje hodnoty KOKP = 45 %.

#### 5.1.2 Diskuze výsledků stanovení vodou rozpustných látek za studena a za tepla

Vlhkost, která adsorbuje na povrchu, může pronikat nátěrovým filmem a reagovat s vodou rozpustnými látkami. To může způsobit vznik osmotických puchýřků a reakcí s kovovým podkladem tvořit rozpustné soli železa. Obsah vodou rozpustných látek byl stanoven u připravených pigmentů za studena i za tepla.

Z tabulky 29 je patrné, že povrchově neupravený pigment  $\text{CaTiO}_3$  vykazoval vyšší hodnoty než ostatní povrchově neupravené pigmenty jak za studena (8,03), tak i za tepla (8,41). U povrchově upravených pigmentů PANI, PPy a PPDA obsah vodou rozpustných látek za studena i za tepla oproti povrchově neupraveným pigmentům (kromě  $\text{CaTiO}_3$ ) vzrostl. Nejnižší hodnotu ze všech měřených pigmentů dosahoval povrchově neupravený pigment  $\text{CaMnO}_3$  při měření obsahu vodou rozpustných látek za studena (0,11 %), a naopak nejvyšší množství vodou rozpustných látek za tepla obsahoval povrchově upravený pigment  $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$  (16,92 %).



Obrázek 47: Obsah vodou rozpustných látek za studena.

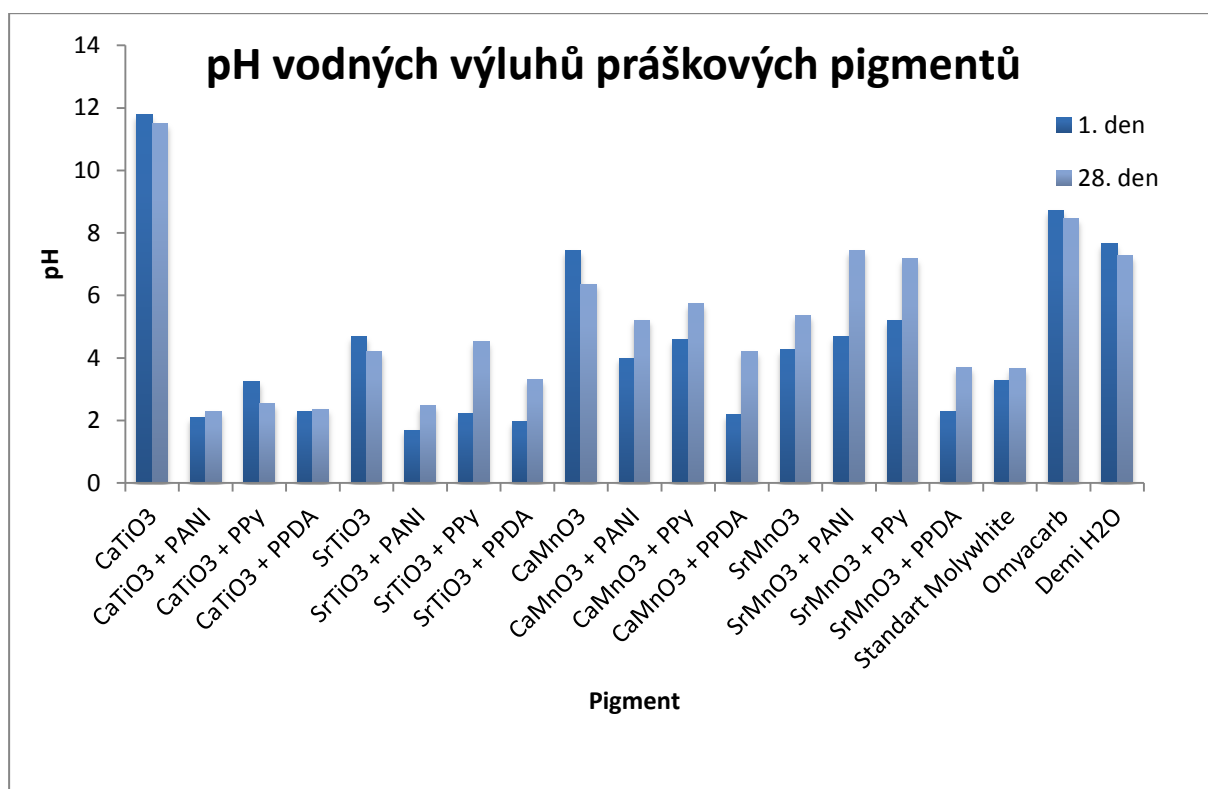


Obrázek 48: Obsah vodou rozpustných látek za tepla.

### 5.1.3 Vyhodnocení pH vodných výluhů pigmentů

Dle postupu v kapitole 4.2.2 byly připraveny vodné výluhy a jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 30 - 33 a v obrázku 49. Tento parametr slouží k technologické kontrole vmytí pigmentu v procesu výroby, kdy po jeho aplikaci může nedostatečné vmytí ovlivňovat kvalitu nátěrů. Pro stanovení pH vodných výluhů pigmentů byla použita 10% suspenze pigmentů v redestilované vodě. Měření bylo prováděno jednou týdně po dobu 28 dní.

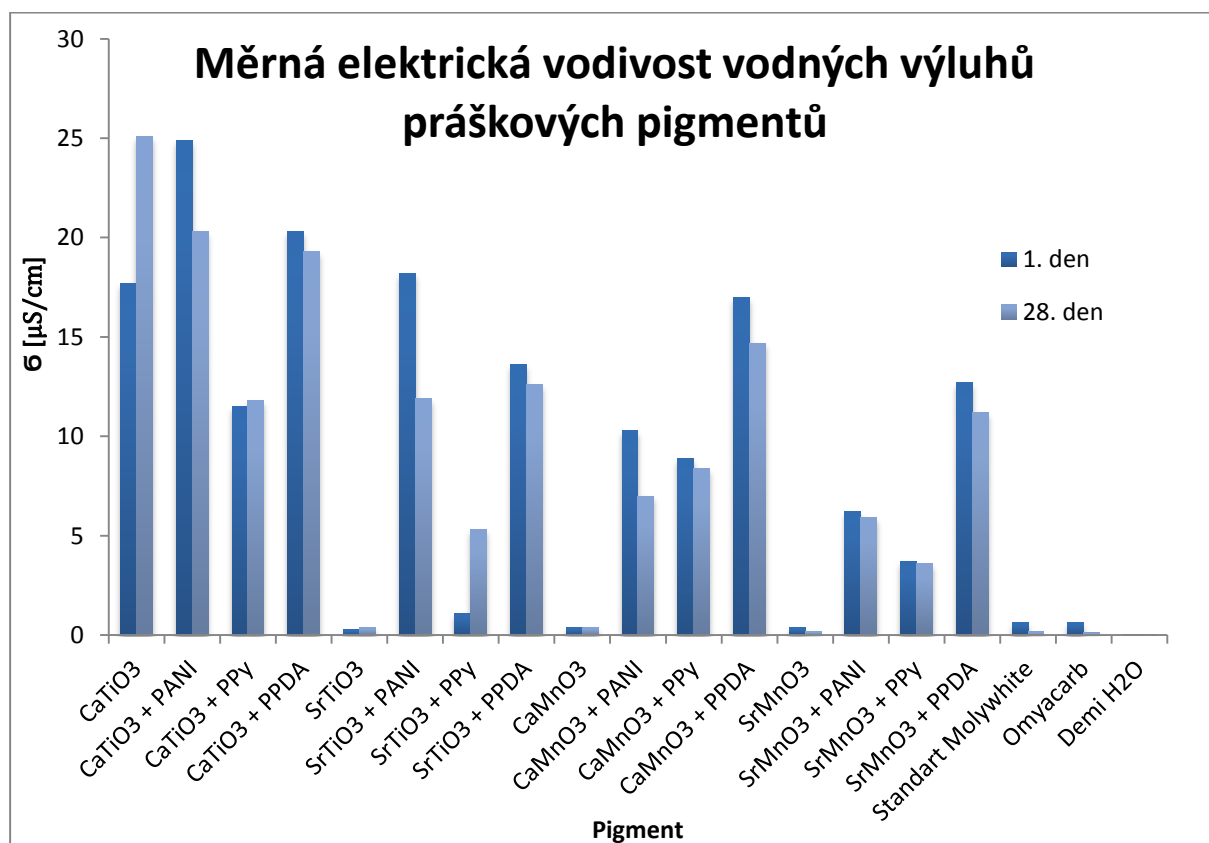
Hodnoty pH pigmentů bez povrchové úpravy se pohybovaly v rozmezí 4,21 - 5,36 s výjimkou  $\text{CaTiO}_3$ , u kterého dosahovala hodnota pH 11,5, která ho řadí do alkalické oblasti. U pigmentů s povrchovou úpravou PANI se hodnoty pH pohybovaly v rozmezí 2,28 - 5,21 kromě  $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$ , který měl hodnotu 7,42 a posunuje se do neutrální oblasti. Pigmenty s povrchovou úpravou PPy se pohybují v rozmezí pH 2,53 - 5,74 s výjimkou  $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$ , který měl hodnotu 7,18 a obdobně jako  $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$  se posunuje do neutrální oblasti. Pigmenty s úpravou PPDA jsou v rozmezí pH 2,36 - 3,68. Z těchto výsledků je zřejmé, že povrchová úprava pigmentů vodivými polymery posunuje jejich pH více do kyselé oblasti (graf 38). Tento posun kyselosti je možné vysvětlit deprotonací. Hodnoty pH všech pigmentů se pohybovaly blízko hodnoty pH standardu, které bylo 28. den 3,65. Hodnota pH demineralizované vody se po 28. dnech snížila z hodnoty 7,66 na 7,28 a hodnota pH plniva Omyacarb se pohybovala v rozmezí 8 - 9. Nejvyšších konečných hodnot v kyselé oblasti u jednotlivých povrchových úprav bylo dosaženo u pigmentů  $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$  (pH = 2,28),  $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$  (pH = 2,46),  $\text{CaTiO}_3 + \text{PPy}$  (pH = 2,53) a  $\text{CaTiO}_3 + \text{PPDA}$  (pH = 2,36).



Obrázek 49: pH vodných výluhů práškových pigmentů 1. a 28. den.

### 5.1.4 Vyhodnocení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů práškových pigmentů

Podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.11 byly připraveny vodné výluhy práškových pigmentů bez povrchové úpravy, s povrchovou úpravou PANI, PPy, PPDA s hodnotami OKP = 1, 5, 10 % a srovnávací pigment Molywhite MZAP při OKP = 10 %. Tyto pigmenty byly extrahovány po dobu 28. dní ve vodném prostředí, které tvoří demineralizovaná voda. U těchto vodných extraktů byla proměřována měrná elektrická vodivost. Hodnoty byly proměřovány i u samotné demineralizované vody a vody, která byla odebrána z vodovodního řádu školy. Následující graf popisuje vývoj hodnot měrné elektrické vodivosti během 28 dní.



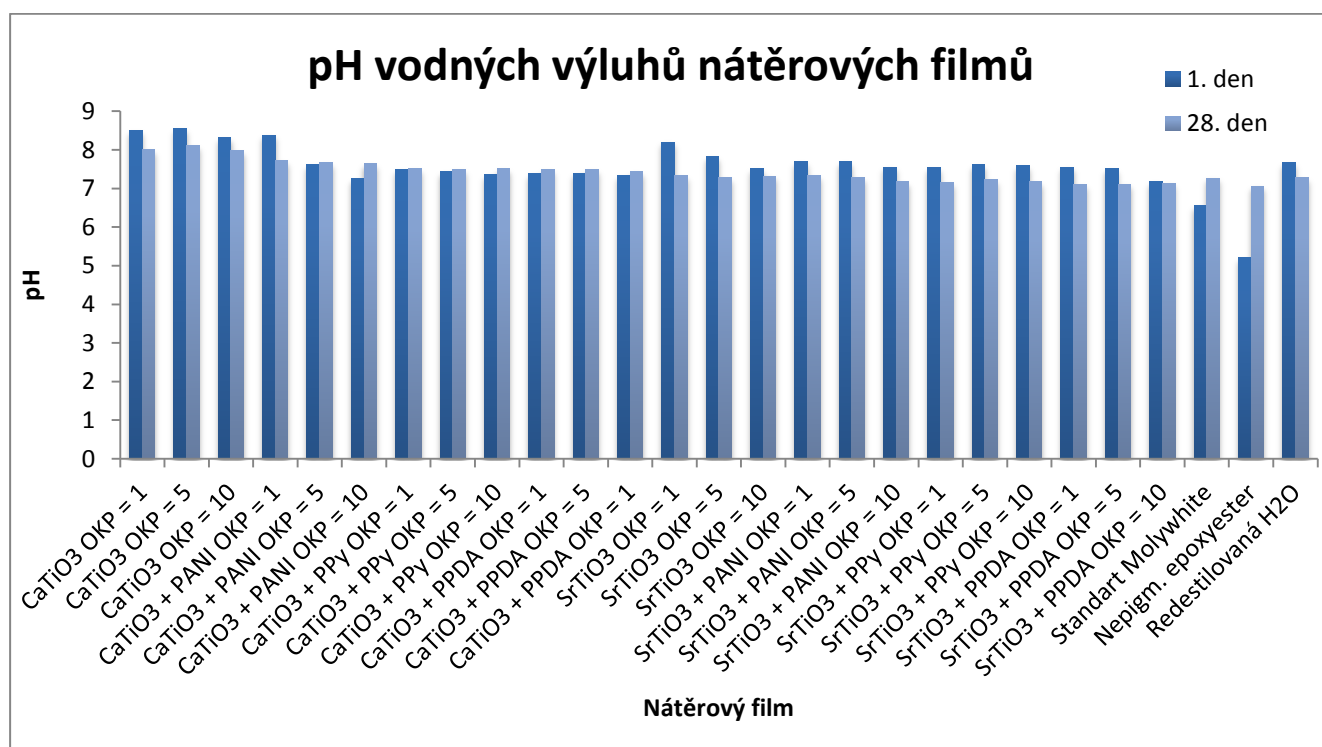
Obrázek 50: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů práškových pigmentů 1. a 28. den.

V obr. 50 není znázorněna změna měrné elektrické vodivosti vody, která byla odebrána z vodovodního řádu školy. Důvod, proč zde není uvedena, je ten, že již první den vykazovala velmi vysokou hodnotu naměřené měrné elektrické vodivosti. Z obr. 50 je zřejmé, že nejvyšších hodnot měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů a zároveň nejvyšší nárůst měrné elektrické vodivosti v průběhu testu byl pozorován u povrchově neupraveného pigmentu CaTiO<sub>3</sub>. U CaTiO<sub>3</sub> + PANI, CaTiO<sub>3</sub> + PPy a CaTiO<sub>3</sub> + PPDA si byla změna měrné

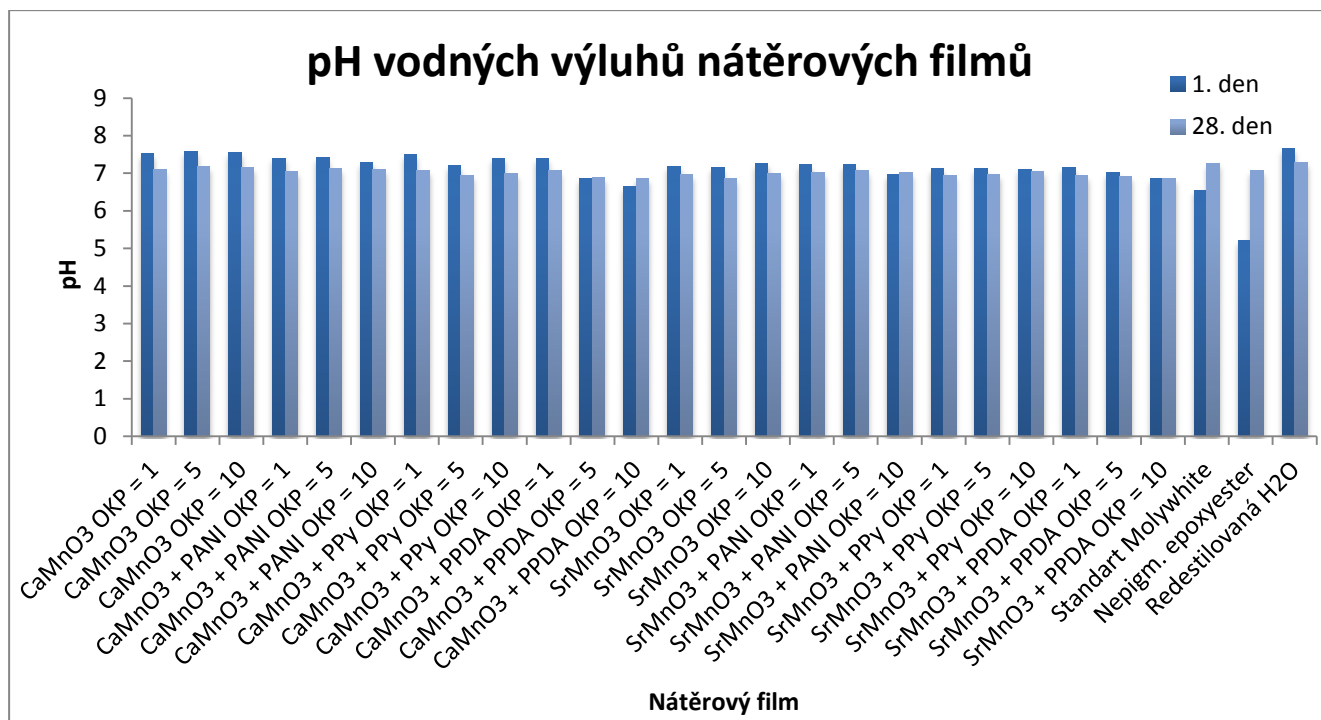
elektrické vodivosti v průběhu testu podobná. Všechny pigmenty, které byly povrchově upraveny PANI a PPDA měly průměrně stejnou hodnotu měrné elektrické vodivosti. Povrchově neupravené pigmenty SrTiO<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub> a SrMnO<sub>3</sub> vykazovali stejně malé hodnoty měrné elektrické vodivosti jako standartní pigment Molywhite MZAP a demineralizovaná voda. Kromě pigmentů CaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> + PPy, SrTiO<sub>3</sub> a SrTiO<sub>3</sub> + PPy u všech měřených pigmentů měrná elektrická vodivost mírně klesala.

### 5.1.5 Vyhodnocení pH vodných výluhů nátěrových filmů

Pro stanovení pH vodných výluhů nátěrových hmot byly použity 10% suspenze v redestilované vodě. Měření byla prováděna jednou týdně po dobu 28 dní. Hodnoty naměřených pH vodných výluhů nátěrových filmů jsou uvedeny v tabulkách 34 a 35. U všech vodných výluhů nátěrových hmot dochází po 28 dnech ke změnám pH směrem k neutrální oblasti. Výsledná pH jsou si velmi podobná a pohybují se v rozmezí pH = 6,86 (SrMnO<sub>3</sub> při OKP = 5 %) až pH = 8,12 (CaTiO<sub>3</sub> při OKP = 5 %). Hodnota pH standardu je 7,27 při OKP 10 % a u nepigmentovaného epoxyesteru je pH = 7,06.



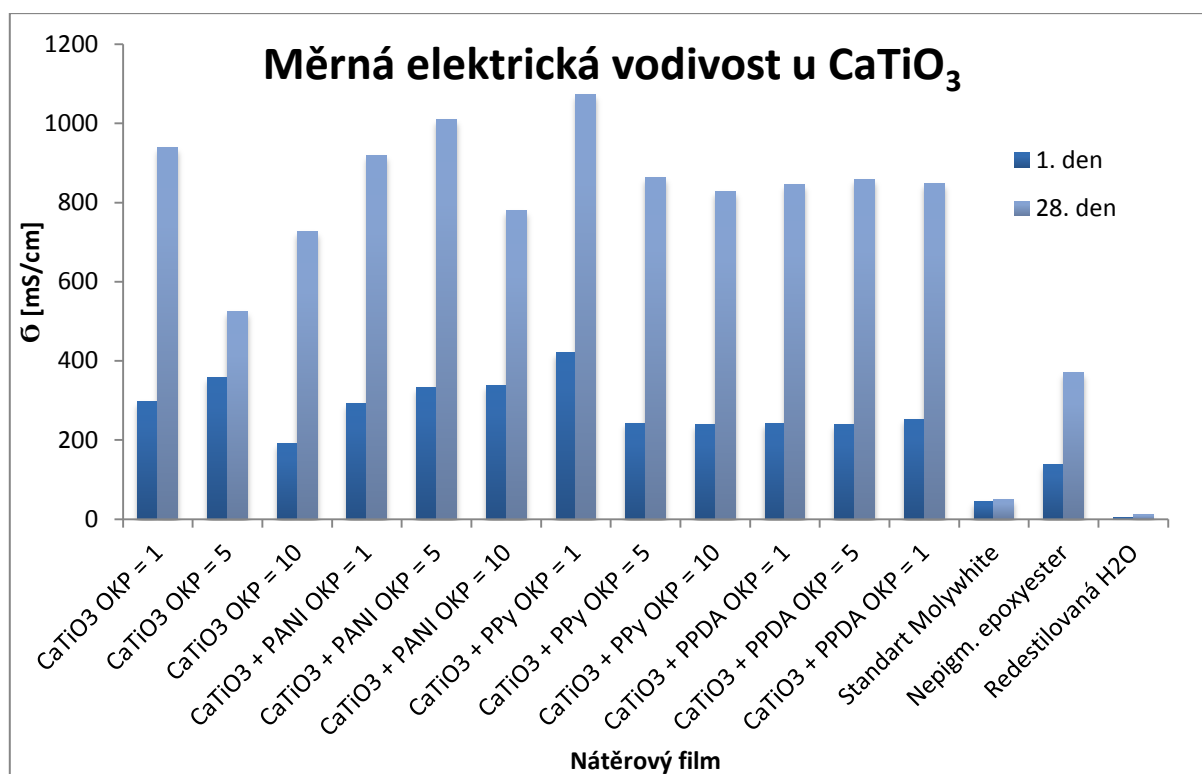
Obrázek 51: pH vodných výluhů volných nátěrových hmot titaničitanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA.



Obrázek 52: pH vodných výluhů volných nátěrových hmot manganičitanů povrchově upravených PANI, PPy, PPDA.

### 5.1.6 Vyhodnocení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů

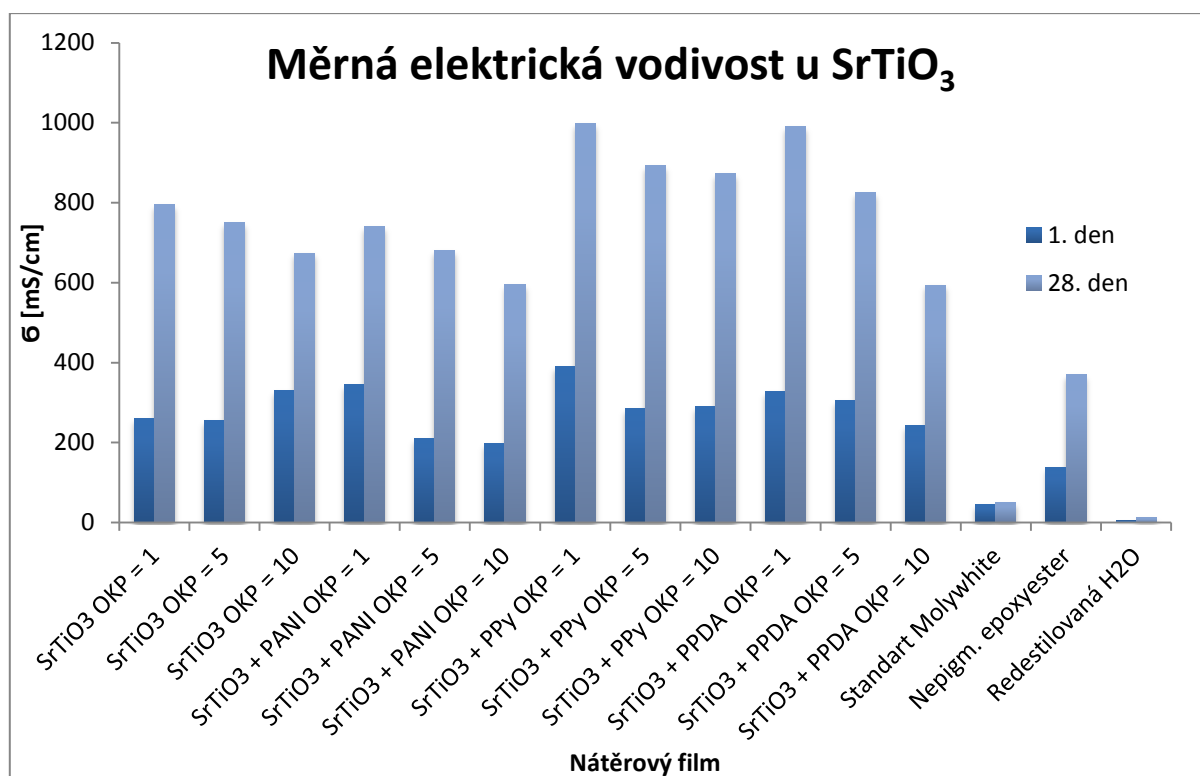
Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů byla měřena u stejných roztoků a se stejnou frekvencí jako hodnota pH. Výsledné hodnoty pH a vodivosti jsou spolu úzce spjaty a vzájemně spolu korespondují. Hodnoty měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů jsou uvedeny v tabulkách 40, 41 a ve sloupcových diagramech 53 - 56. Z obrázku 53 je patrné, že měrná elektrická vodivost u povrchově neupraveného  $\text{CaTiO}_3$  a u  $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$ , PPy a PPDA při OKP = 1, 5 a 10 % rostla konstantně a dosahovala stejných hodnot měrné elektrické vodivosti.



Obrázek 53: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s CaTiO<sub>3</sub> a povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu.

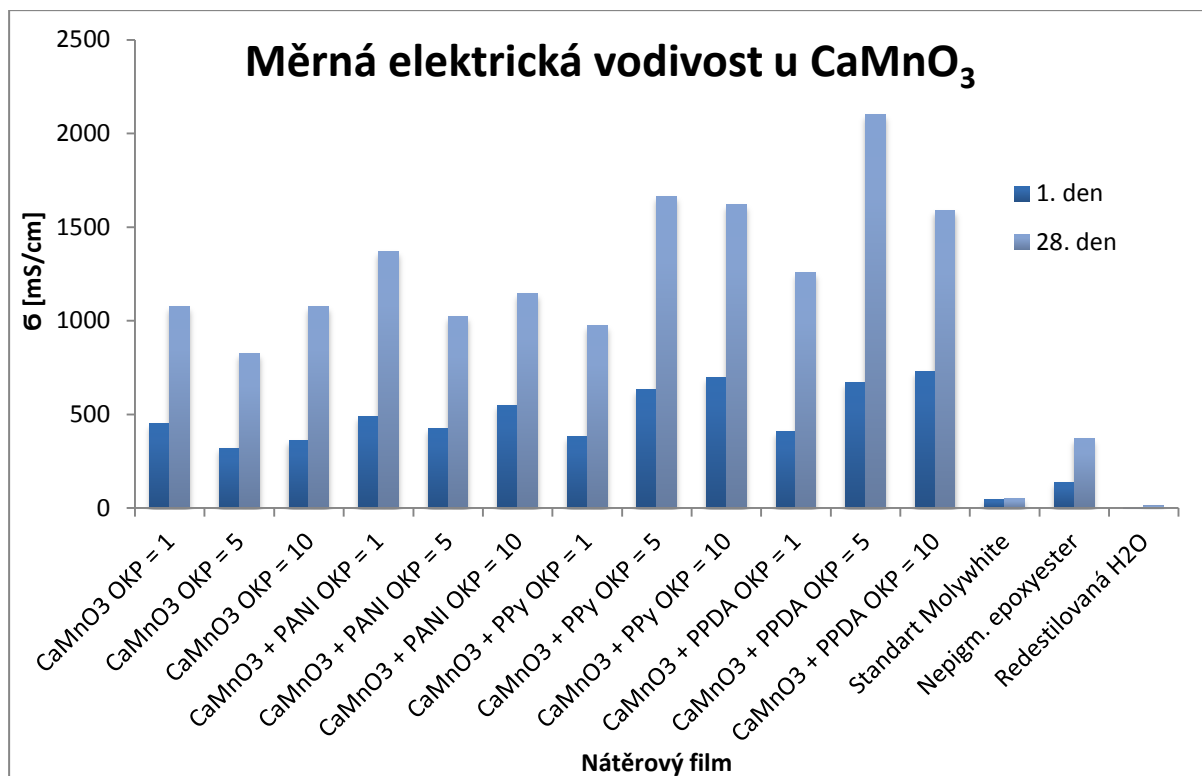
Na obr. 54 je vidět konstantní nárůst měrné elektrické vodivosti u povrchově neupraveného pigmentu SrTiO<sub>3</sub> a u povrchově upraveného pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PANI, PPy a PPDA při OKP = 1, 5 a 10 %. Měrná elektrická vodivost zde konstantně klesala s množstvím vodivého polymeru od OKP = 1 % do OKP = 10 %. Samotný standard při OKP 10 % měl oproti pigmentu SrTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> + PANI, SrTiO<sub>3</sub> + PPy a SrTiO<sub>3</sub> + PPDA při OKP = 1, 5 a 10 % zanedbatelnou hodnotu měrné elektrické vodivosti. Hodnoty měrné elektrické vodivosti se pohybovaly v rozmezí 400 - 1000 mS/cm a u standardu Molywhite MZAP byla hodnota měrné elektrické vodivosti 170 mS/cm. Tyto údaje lze nalézt v tabulce 40.





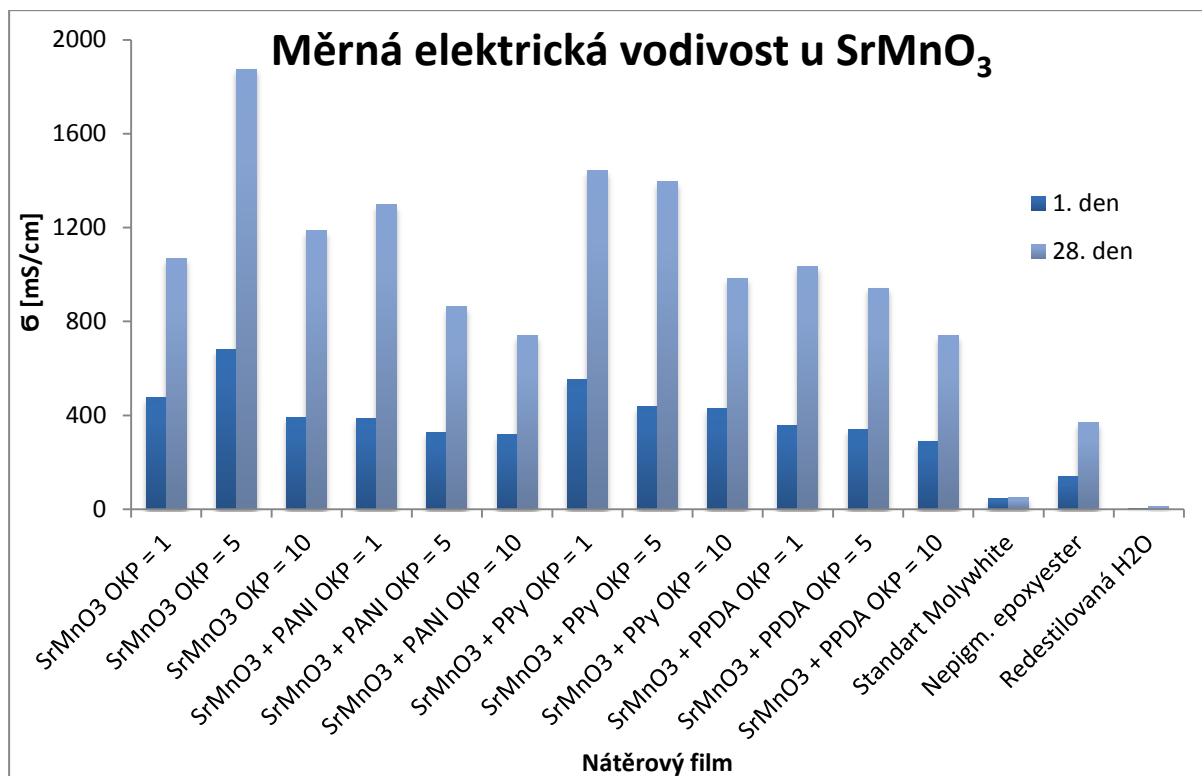
Obrázek 54: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s SrTiO<sub>3</sub> a povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu.

Na obrázku 55 je znázorněna měrná elektrická vodivost povrchově neupraveného pigmentu CaMnO<sub>3</sub> a pigmentů CaMnO<sub>3</sub> + PANI, CaMnO<sub>3</sub> + PPy a CaMnO<sub>3</sub> + PPDA. Měrná elektrická vodivost u všech znázorněných pigmentů rostla konstantně, kde nejvyšší hodnoty dosáhl CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 5 %. Ostatní pigmenty se pohybovaly v rozmezí 800 - 1600 mS/cm. Srovnávací pigment Molywhite MZAP dosahoval oproti ostatním pigmentům zanedbatelných hodnot. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 41.



Obrázek 55: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s  $\text{CaMnO}_3$  a povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu.

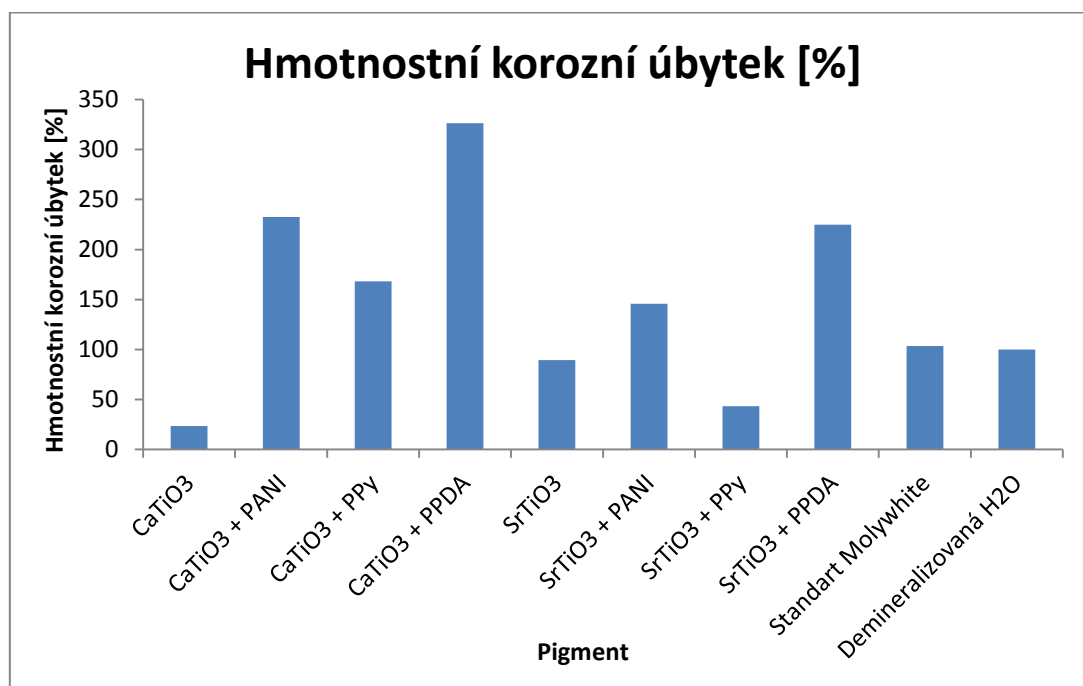
Na obrázku 55 je patrné, že nejvyšší hodnoty měrné elektrické vodivosti dosáhl povrchově neupravený pigment  $\text{SrMnO}_3$  při OKP = 5 %. Dále je zde vidět, že u povrchové úpravy PANI, PPy a PPDA s rostoucím OKP klesá konstantně hodnota měrné elektrické vodivosti.



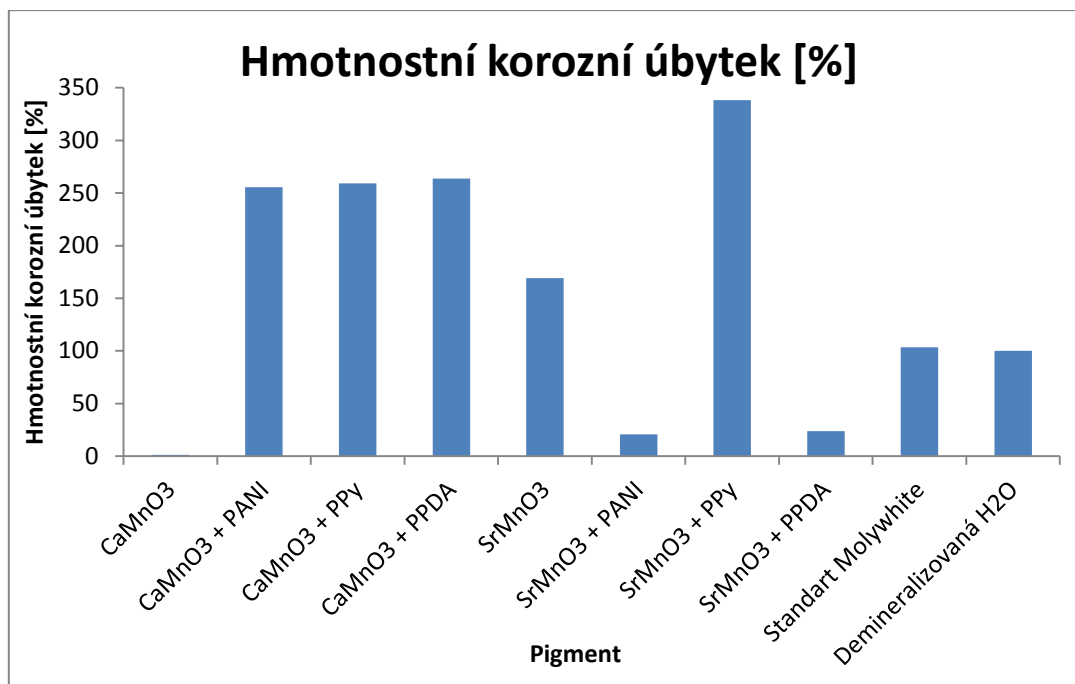
Obrázek 56: Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s SrMnO<sub>3</sub> a povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA při OKP 1, 5, 10 a srovnávacího nátěrového filmu.

### 5.1.7 Vyhodnocení hmotnostních korozních úbytků vodných výluhů pigmentů

U neupravených pigmentů byly naměřeny hodnoty hmotnostních korozních úbytků mezi 1,34 - 169,26 %. U povrchově upravených pigmentů PANI se hodnoty hmotnostních korozních úbytků pohybovaly v rozmezí 20,90 - 232,50 % a u povrchově upravených pigmentů PPy a PPDA se hmotnostní korozní úbytek pohyboval od 23,69 % do 338,20 %. Nejnižší hodnotu vykazoval  $\text{SrMnO}_3$  s hodnotou 1,34 % a naopak největší hmotnostní korozní úbytek měl  $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$ . Srovnávací pigment Molywhite MZAP měl hodnotu 103,51 %. Závislosti jsou znázorněny v obrázcích 57 a 58.



Obrázek 57: Hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích titaničitých pigmentů.



Obrázek 58: Hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích manganičitých pigmentů.

### 5.1.8 Vyhodnocení hmotnostních korozních úbytků vodných výluzů nátěrových hmot

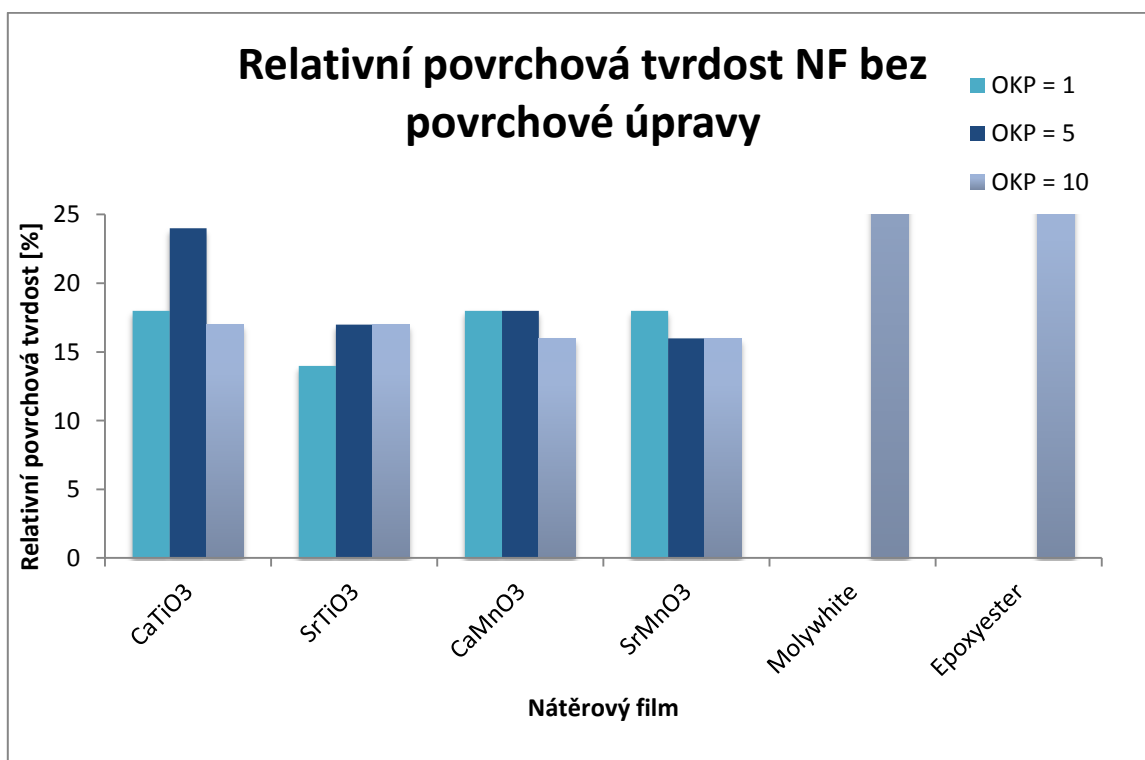
Hmotnostní korozní úbytky byly zkoumány po zfiltrování 10% suspenze volných nátěrových filmů v demineralizované vodě. Do filtrátu byly vloženy předem zvážené a změřené ocelové plíšky na dobu 14 dní. Po 14 dnech byly plíšky vytaženy, ponořeny do mořícího roztoku, následně odmaštěny chloroformem a zváženy na analytických vahách s přesností na 0,001 g z důvodu vypočítání rozdílu hmotností a následně hmotnostního korozního úbytku. Dále bylo změřeno pH a měrná elektrická vodivost výluhu.

U všech povrchově neupravených volných nátěrových filmů rostly hmotnostní korozní úbytky se zvyšujícím se OKP. Nejnižší hmotnostní korozní úbytek vykazoval CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 1 % (9,45 %). Pouze u tohoto nátěru nepřevyšovala hodnota hmotnostního korozního úbytku hodnotu 20 %, která byla ve všech ostatních případech přesáhnuta. Naopak nejvyšší hodnotu měl SrTiO<sub>3</sub> při OKP = 10 % (183,20 %). U nátěrových filmů povrchově upravených PANI dosahovaly nejvyšších hodnot filmy s OKP = 5 % (84,67 - 284,57). U nátěrových filmů s povrchovou úpravou PPy rostla hodnota hmotnostních korozních úbytků s rostoucím OKP, kdy nejnižší hodnotu vykazoval CaTiO<sub>3</sub> + PPy OKP = 1 % (22,39 %) a nejvyšší hodnotu měl CaMnO<sub>3</sub> + PPy OKP = 10 % (58,42 %). Povrchová úprava PPDA obdobně jako povrchová úprava PPy přinesla zvýšení hmotnostních korozních úbytků s rostoucí hodnotou OKP. Nejnižší hodnota byla u CaMnO<sub>3</sub> + PPDA při OKP = 1 % (21,90) a nejvyšší hodnotu

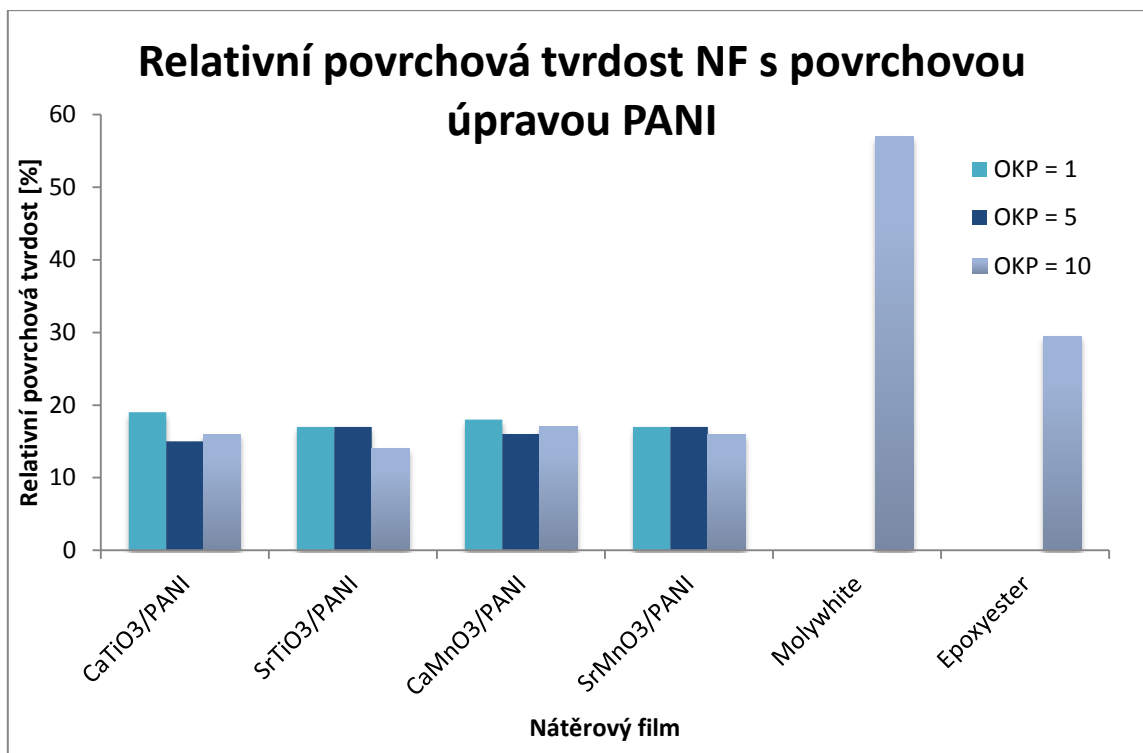
měl volný nátěrový film  $\text{CaTiO}_3$  + PPDA při OKP = 10 % (120,60 %). Ve většině výluhů volných nátěrových filmů lze tedy pozorovat, že s rostoucím OKP hmotnostní korozní úbytky rostou. Hodnoty hmotnostních korozních úbytků jsou uvedeny v tabulkách 46 - 49.

### 5.1.9 Vyhodnocení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech

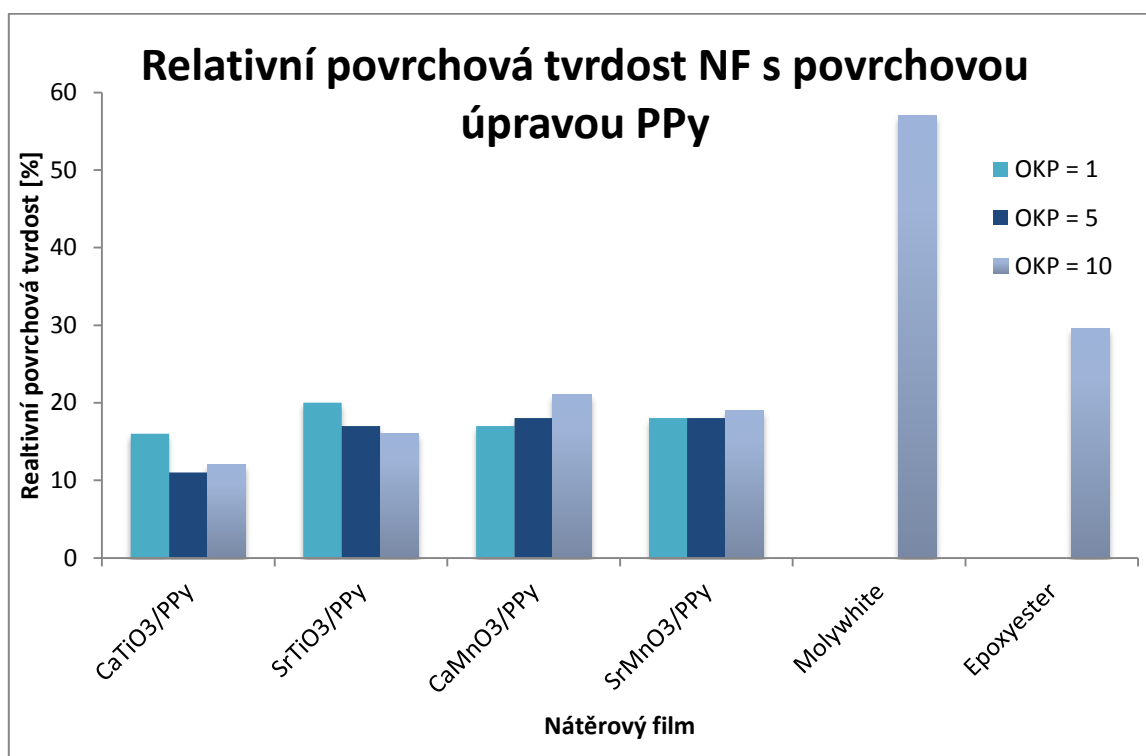
Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných podkladech jsou uvedeny v tabulkách 50 - 53. Měření tvrdosti bylo provedeno na nátěrových filmech nanesených na skleněných panelech za použití kyvadlového přístroje typu König po dobu 35 dní. Měření bylo zahájeno 1. den po 24 hodinách od aplikace nátěru na panely až do 35 dne, kdy bylo měření ukončeno. Obecně lze říci, že se zvyšujícím se obsahem pigmentu v nátěru se zvyšuje plasticita nátěrového filmu, což se projevuje snižující se tvrdostí nátěrů. Z obrázků 46 - 49 je patrné, že rychlost zasychání jednotlivých nátěrových filmů je mezi sebou srovnatelná a hodnoty naměřené 35. den se pohybovaly mezi 11 - 20 %, což je přibližně poloviční hodnota, jakou dosahoval srovnávací nátěrový film (57 %). Samotný epoxyester vykazoval hodnotu tvrdosti 29,5 %.



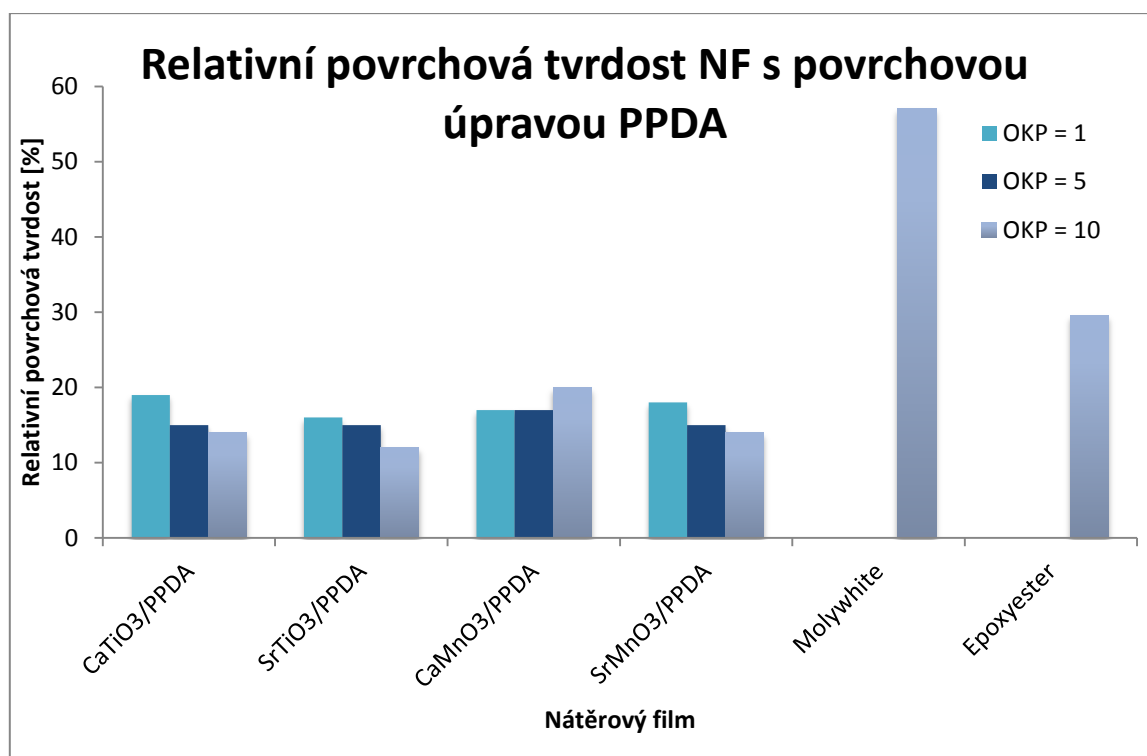
Obrázek 59: Relativní povrchová tvrdost NF bez povrchové úpravy naměřená 35. den.



Obrázek 60: Relativní povrchová tvrdost NF s povrchovou úpravou PANI naměřená 35. den.



Obrázek 61: Relativní povrchová tvrdost NF s povrchovou úpravou PPy naměřená 35. den.



Obrázek 62: Relativní povrchová tvrdost NF s povrchovou úpravou PPDA naměřená 35. den.

### 5.1.10 Vyhodnocení fyzikálně - mechanických zkoušek

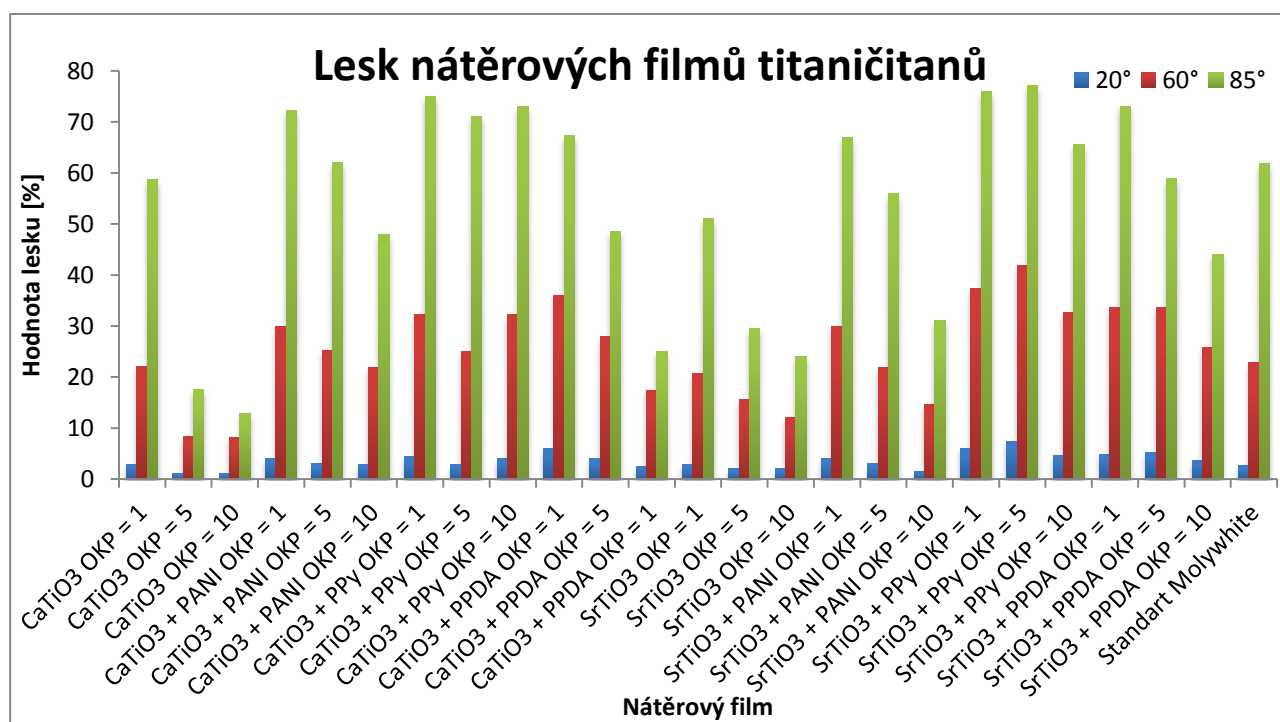
Všechny připravené nátěrové hmoty vykazovaly velmi dobrou odolnost proti mechanickému namáhání. Nátěrové filmy na ocelových panelech pro mechanické zkoušky byly testovány vůči deformaci hloubením, ohybem, úderem a proti ztrátě přilnavosti mřížkovou metodou. Výsledky fyzikálně - mechanických zkoušek jednotlivých nátěrových filmů, včetně vypočítané celkové odolnosti, jsou uvedeny v tabulkách 54 - 57. Sledované hodnoty vypovídají o odolnosti jednotlivých nátěrových filmů vůči mechanickému namáhání. Výsledky celkové fyzikálně - mechanické odolnosti nátěrových filmů korespondují s výslednou tvrdostí nátěrových filmů. Celková antikoroziční účinnost byla téměř u všech sledovaných nátěrových filmů i u srovnávacího nátěru 100 %. Pouze CaTiO<sub>3</sub>, SrMnO<sub>3</sub> + PANI, SrMnO<sub>3</sub> + PPDA a CaMnO<sub>3</sub> + PPDA dosahovaly celkové antikoroziční účinnosti 97,5 % z důvodu nepatrné ztráty přilnavosti testované mřížkovou metodou.

### 5.1.11 Vyhodnocení lesku nátěrových filmů na skleněných panelech

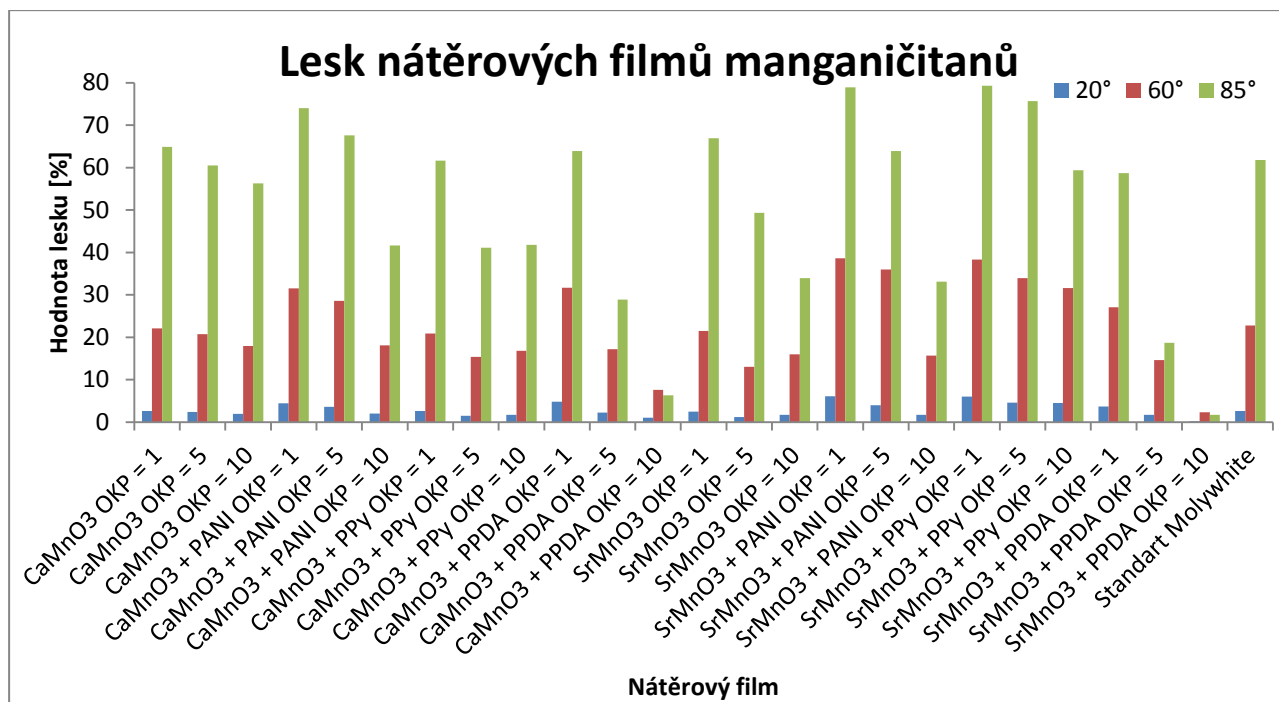
Výsledkem tohoto měření jsou hodnoty lesku a jeho změna u nátěrových filmů na skleněných panelech. Hodnoty lesku testovaných nátěrových filmů byly měřeny při třech úhlech - 20°, 60° a 85 °. Celkové porovnání výsledků měření lesku je znázorněno na obrázcích 50 a 51. Dle výsledků uvedených v tabulkách 58 - 61 je zřejmé, že připravené



nátěrové hmoty jsou matné, a proto jsou pro vyhodnocení použity hodnoty získané pod úhlem 85°. U povrchově neupravených nátěrových hmot dosahuje největšího lesku SrMnO<sub>3</sub> při OKP = 1 % (67 %), a naopak nejmenší lesk má CaTiO<sub>3</sub> při OKP = 5 % (17,6 %). U nátěru s povrchovou úpravou PANI dosahuje nejvyššího lesku nátěr SrMnO<sub>3</sub> + PANI OKP = 1 % (79%) a nejmenší lesk má SrTiO<sub>3</sub> + PANI OKP = 10 % (31 %). Nátěry s povrchovou úpravou PPy dosahovaly celkově vysokých a vyrovnaných hodnot, kdy největší hodnotu měl nátěr SrMnO<sub>3</sub> + PPy OKP = 1 % (79,3 %) a nejmenší CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 5% (41,1 %). U organických povlaků s povrchovou úpravou PPDA dosáhl nejvyšší hodnoty nátěr SrTiO<sub>3</sub> + PPDA při OKP = 1 % (73,1 %) a nejmenší hodnoty pak SrMnO<sub>3</sub> při OKP = 10 % (1,7 %). Srovnávací nátěr MolyWhite MZAP při OKP = 10 % dosahoval čísla 61,8 %, což je hodnota, kterou přesáhla zhruba polovina připravených nátěrových filmů. Z následujících obrázků 63 a 64 lze vyčíst, že ve většině případů se stoupající hodnotou OKP klesá hodnota lesku.



Obrázek 63: Porovnání výsledků měření lesku pro jednotlivé nátěry titaničitanů.



Obrázek 64: Porovnání výsledků měření lesku pro jednotlivé nátěry manganicitanů.

## 5.2 Vyhodnocení výsledků zrychlených korozních zkoušek

### 5.2.1 Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)

Nátěrové filmy byly podrobeny zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot po dobu 720 hodin. Po ukončení expozice bylo provedeno měření odtrhové pevnosti, byla určena maximální síla odtrhu, dále byly zhodnoceny druhy lomů, které se projeví na nátěrech po odtržení ocelových terčů. Následně byla provedena zkouška přilnavosti pomocí mřížkové metody nožem s rozestupy břitů 2 mm.

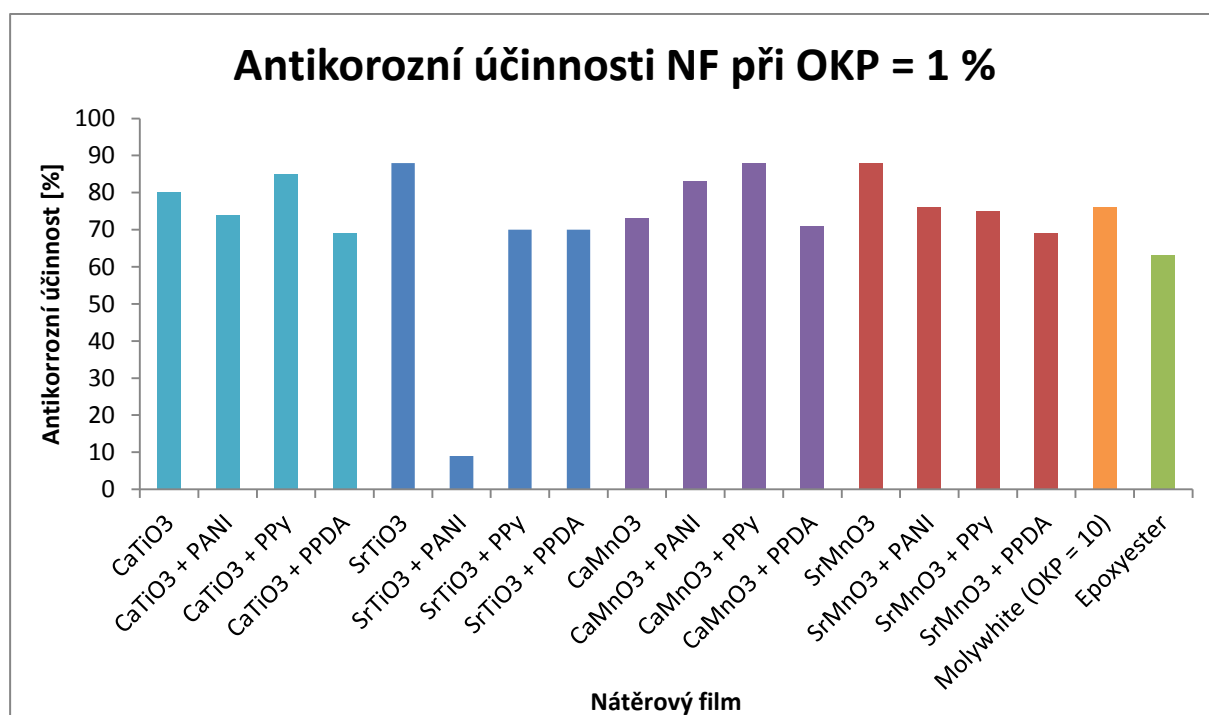
Cílem této zkoušky bylo vyhodnotit stupeň puchýřovatení v okolí řezu a v ploše, dále korozi v řezu, podkorodování a zjištění antikorozi účinnosti. Údaje jsou uvedeny v tabulkách 78 - 81 a v obrázcích 65, 66 a 67.

Puchýřovatení v ploše nátěru dosahovalo zanedbatelných hodnot od stupně puchýřovatení 8F do stupně 8D a projevilo se pouze u nátěrů CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 1, 5 %, SrMnO<sub>3</sub> při OKP = 5 %, SrMnO<sub>3</sub> + PANI při OKP = 1 %, CaMnO<sub>3</sub> + PPy při OKP = 10 %, SrMnO<sub>3</sub> + PPy při OKP = 10 % a CaMnO<sub>3</sub> + PPDA při OKP = 10 %. U nátěrových filmů CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 1, 5 %, SrMnO<sub>3</sub> + PANI při OKP = 1 %, CaMnO<sub>3</sub> + PPy při OKP = 10 % a SrMnO<sub>3</sub> + PPy při OKP = 10 % došlo vlivem puchýřů v ploše nátěru ke ztrátě

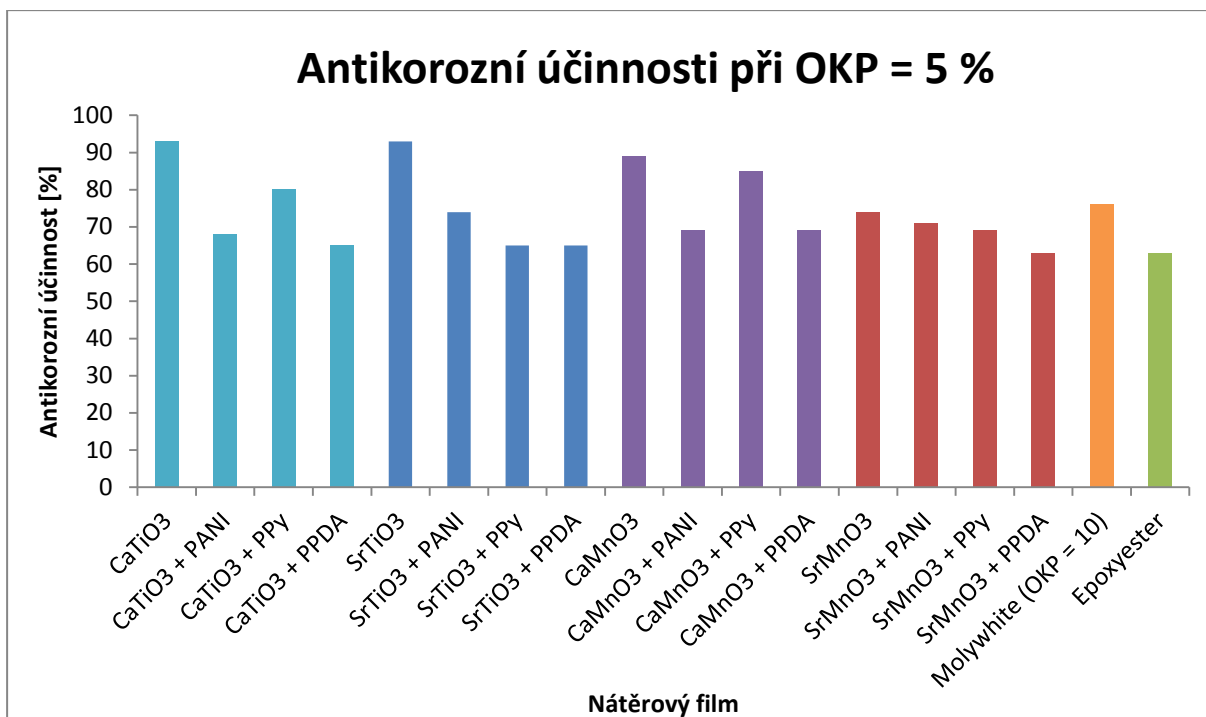
adheze mezi filmem a ocelovým podkladem. To mělo za následek snížení maximální síly odtrhu, která se pohybovala v rozmezí hodnot 0,71 - 0,270 MPa. Špatnou adhezi k ocelovému podkladu u těchto nátěrů potvrdila i mřížková zkouška přilnavosti.

Podkorodování podkladu se projevilo pouze u nátěru  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$  při  $\text{OKP} = 10 \%$ . Tento nátěrový film dosáhl i nejmenší antikoroziční účinnosti ze všech testovaných nátěrových filmů, a to 22 %. Koroze v řezu se u všech testovaných nátěrových filmů pohybovala v rozmezí hodnot od 0,9 do 4,8 mm.

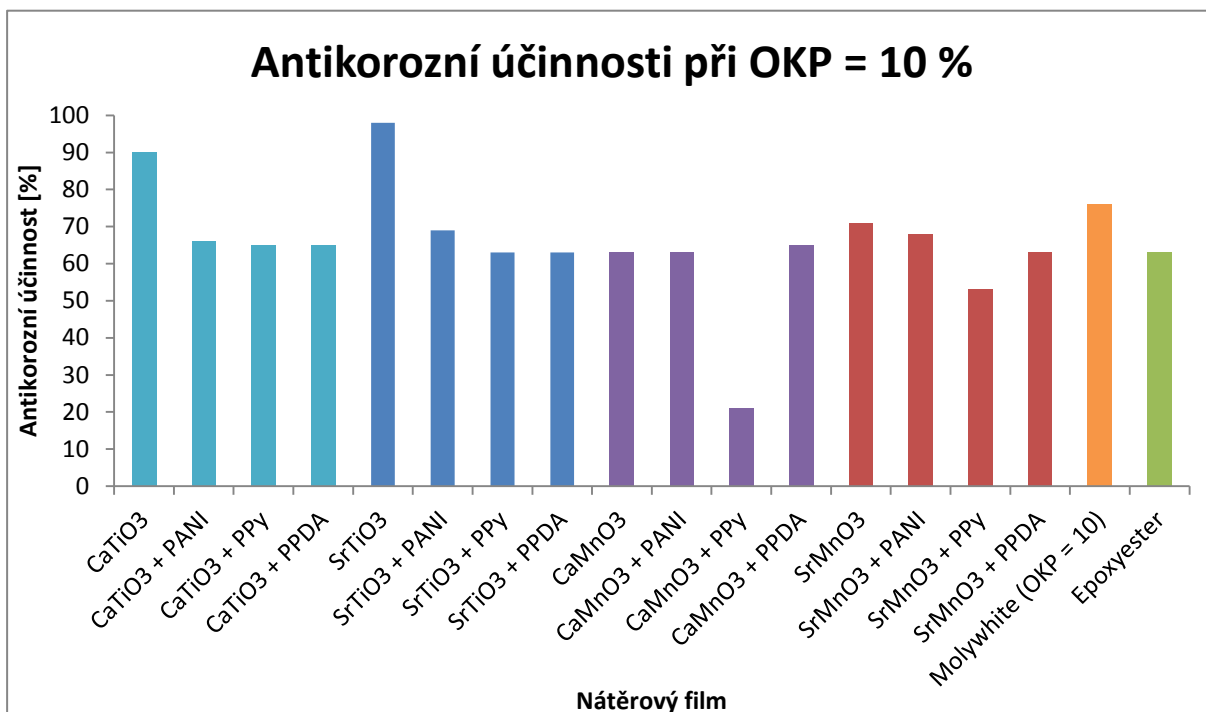
Po expozici ve zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze  $\text{NaCl}$  v kombinaci se střídáním teplot lze konstatovat, že mezi nejlepší nátěry patří  $\text{CaTiO}_3$  při  $\text{OKP} = 5, 10 \%$ ,  $\text{SrTiO}_3$  při  $\text{OKP} = 5, 10 \%$  a  $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$  při  $\text{OKP} = 1 \%$ . Tyto nátěrové filmy dosáhly antikoroziční účinnosti přes 90 %, což je cca o 20 % více, než dosáhl srovnávací nátěr Molywhite MZAP.



Obrázek 65: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při  $\text{OKP} = 1 \%$ , srovnávacího nátěrového filmu a samotného epoxyesteru po expozici 720 hodin ve zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze  $\text{NaCl}$  v kombinaci se střídáním teplot.



Obrázek 66: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 %, srovnávacího nátěrového filmu a samotného epoxyesteru po expozici 720 hodin po expozici 720 hodin ve zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot.

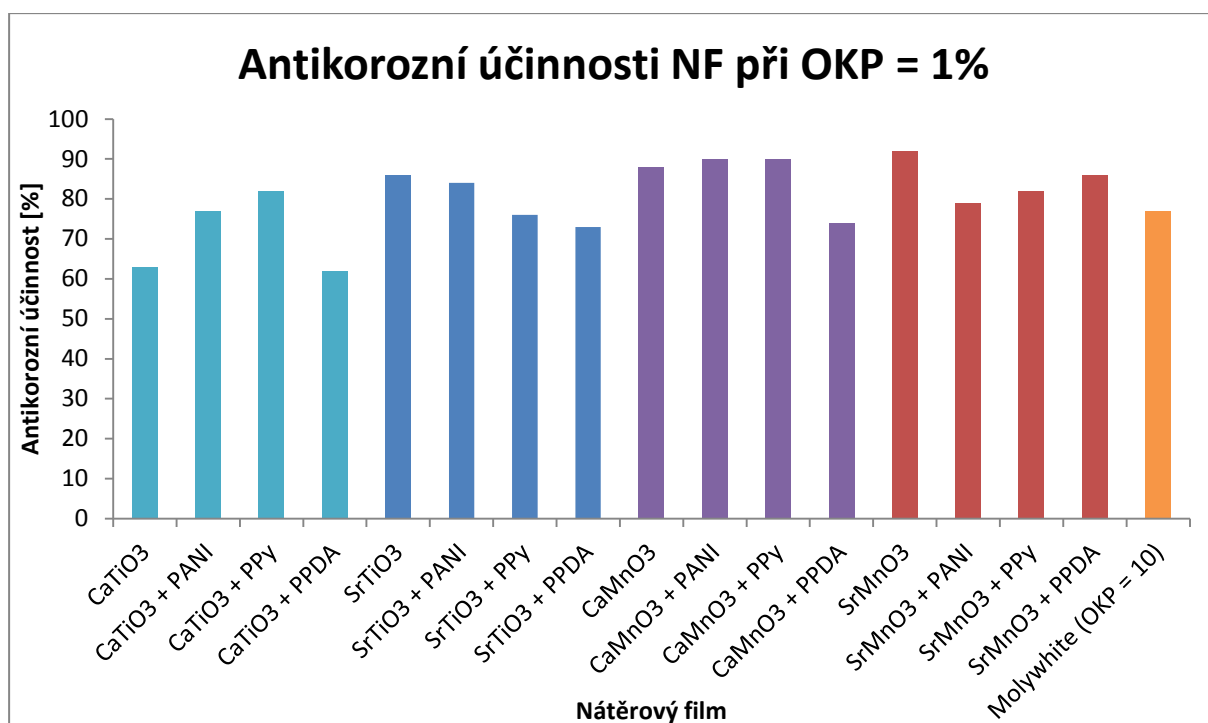


Obrázek 67: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 %, srovnávacího nátěrového filmu a samotného epoxyesteru po expozici 720 hodin ve zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot.

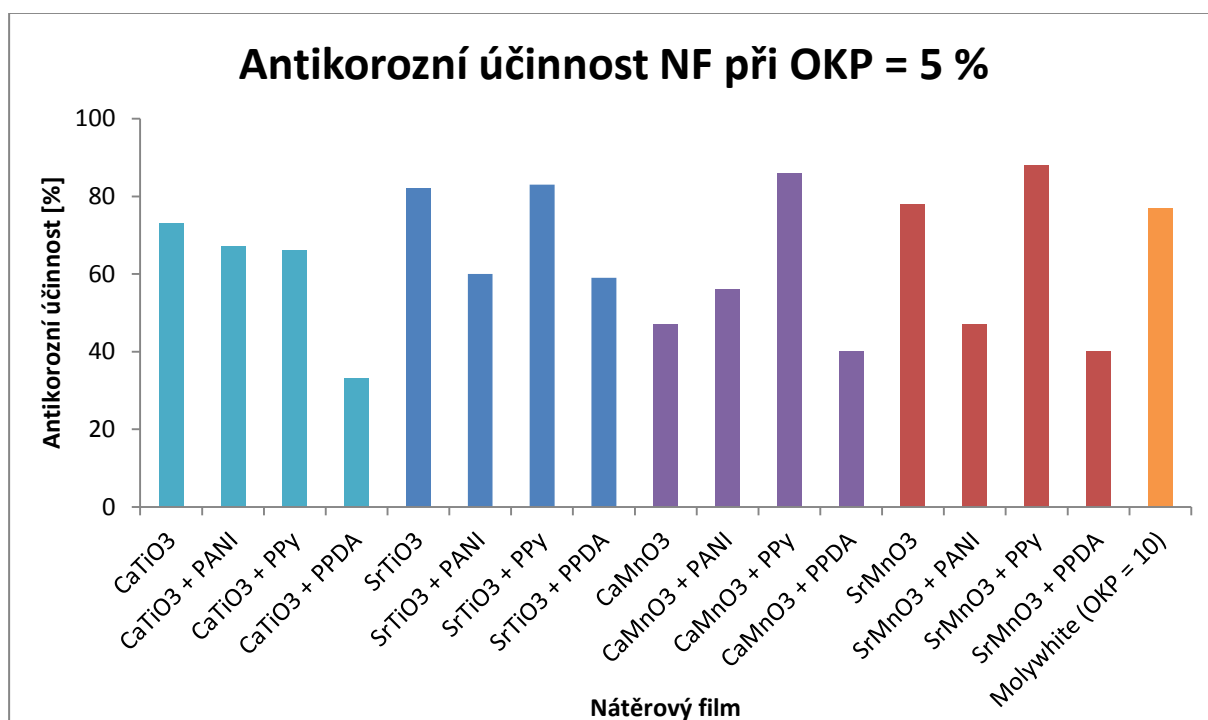
## 5.2.2 Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po expozici 1200 hodin

V solné komoře byly panely s nátěrovými filmy vystaveny účinkům neutrální solné mlhy. Po 1200 hodinách expozice byly filmy z komory vytaženy. U všech zkoumaných pigmentů se nejvíce projevila tvorba osmotických puchýřků v oblasti řezu. Nejlépe ze všech nátěrových filmů obstál povrchově neupravený nátěr  $\text{SrTiO}_3$  při OKP = 10 %, který vykazoval nulovou hodnotu stupně puchýřkovatění v okolí řezu i v ploše. Tento nátěr dosáhl i nejvyšší antikoroziční účinnosti a to 94 %, což je více než srovnávací nátěr Molywhite MZAP. Dále dosáhl nulové hodnoty stupně puchýřkovatění v okolí řezu nátěr  $\text{SrTiO}_3$  + PPy při OKP 5 %. Po sejmutí nátěru byla nejmenší koroze v řezu nalezena u nátěrového filmu  $\text{CaMnO}_3$  + PPy při OKP = 10 %. Ostatní nátěrové filmy se pohybovaly v rozmezí hodnot 0,5 - 4 mm. Korozní projevy v ploše panelu nebyly velké, mezi nepigmentovanými nátěry nejhůře dopadl nátěr  $\text{CaMnO}_3$  při OKP = 10 %, jež vykazoval hodnotu stupně puchýřkovatění v ploše 2 MD a také nejhorší stupeň přilnavosti, který měl za následek tvorbu puchýřů v ploše. U nátěrů pigmentovaných PANI vykazoval nejlepší hodnoty  $\text{CaMnO}_3$  + PANI při OKP = 1 %, kdy jeho antikoroziční účinnost dosáhla 90 %, což je více než srovnávací nátěr. U nátěrů pigmentovaných PPy dosahoval nejlepších hodnot  $\text{CaMnO}_3$  + PPy při OKP = 1 %, kdy měl zanedbatelné puchýřkovatění v okolí řezu (2F), nulové puchýřkovatění v ploše a vynikající přilnavost nátěru. Jeho antikoroziční účinnost dosáhla hodnoty 90 %. U nátěrů pigmentovaných PPDA se zdál být lepší z hlediska antikoroziční účinnosti nátěr  $\text{SrMnO}_3$  + PPDA při OKP = 1 % (86 %),  $\text{CaMnO}_3$  + PPDA při OKP = 1 % (74 %) a  $\text{SrTiO}_3$  + PPDA při OKP = 1 % (73 %). Ostatní nátěrové filmy se pohybovaly v rozmezí 11 - 62 %.

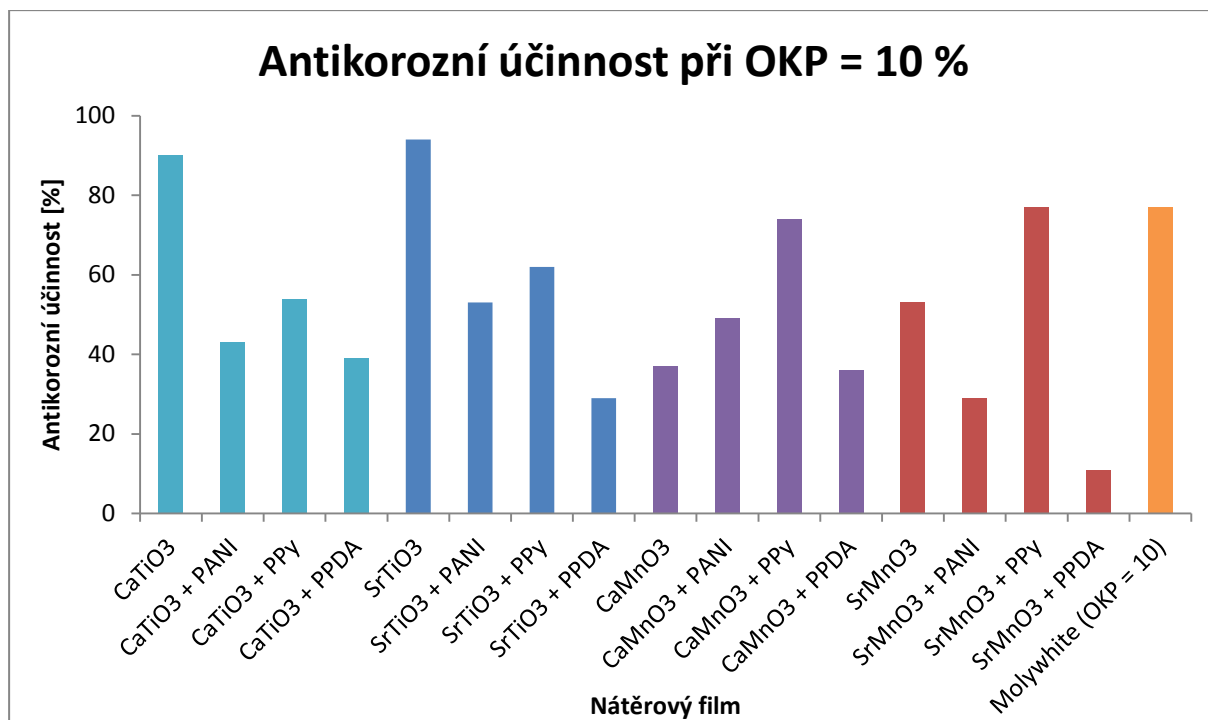
Závěrem lze říci, že nejlepších výsledků mezi nepigmentovanými nátěry v atmosféře neutrální solné mlhy dosáhl nátěr  $\text{SrTiO}_3$  při OKP = 10 % a mezi pigmentovanými nátěry PANI, PPy a PPDA se jevil jako nejlepší nátěr  $\text{CaMnO}_3$  při OKP = 1 %. Vyhodnocení antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrových filmů v atmosféře neutrální solné mlhy je uvedeno v tabulce 74 - 77 a v obrázcích 68, 69 a 70.



Obrázek 68: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1200 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy.



Obrázek 69: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1200 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy.



Obrázek 70: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1200 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy.

### 5.2.3 Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO<sub>2</sub> expozici 1500 hodin

Nátěrové filmy byly podrobeny zrychlené cyklické zkoušce v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem oxidu siřičitého po dobu 1500 hodin. Po vyndání nátěrových filmů z komory bylo ještě provedeno měření odtrhové pevnosti, byla určena maximální síla odtrhu a byly zhodnoceny druhy lomů, které se projeví na nátěrech po odtržení ocelových terčičků. Hodnoty odolnosti jednotlivých parametrů jsou uvedeny v tabulkách 66 - 69 a v obrázcích 71, 72 a 73. Cílem této zkoušky bylo vyhodnotit stupeň puchýřovatení v okolí řezu a v ploše, dále korozi v řezu, podkorodování a zjištění antikoroziční účinnosti.

U nepigmentovaných nátěrových filmů se projevoval stupeň puchýřovatení v okolí řezu i v ploše. Koroze v řezu podkladu se pohybovala v rozmezí hodnot 0,5 - 3 mm. Podkorodování podkladu dosáhlo u nátěrového filmu SrMnO<sub>3</sub> při OKP = 1, 5, 10 % a u CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 5, 10 % hodnoty 100 %. Tyto výsledky korespondují s hodnotami změřené maximální síly odtrhu, která se u těchto nátěrových filmů pohybovala v rozmezí 0,027 - 0,191 MPa. U těchto nátěrových hmot se také projevil téměř všude 100% adhezní lom podklad / lepidlo, což koresponduje s negativním stupněm puchýřovatení v okolí řezu a v ploše.

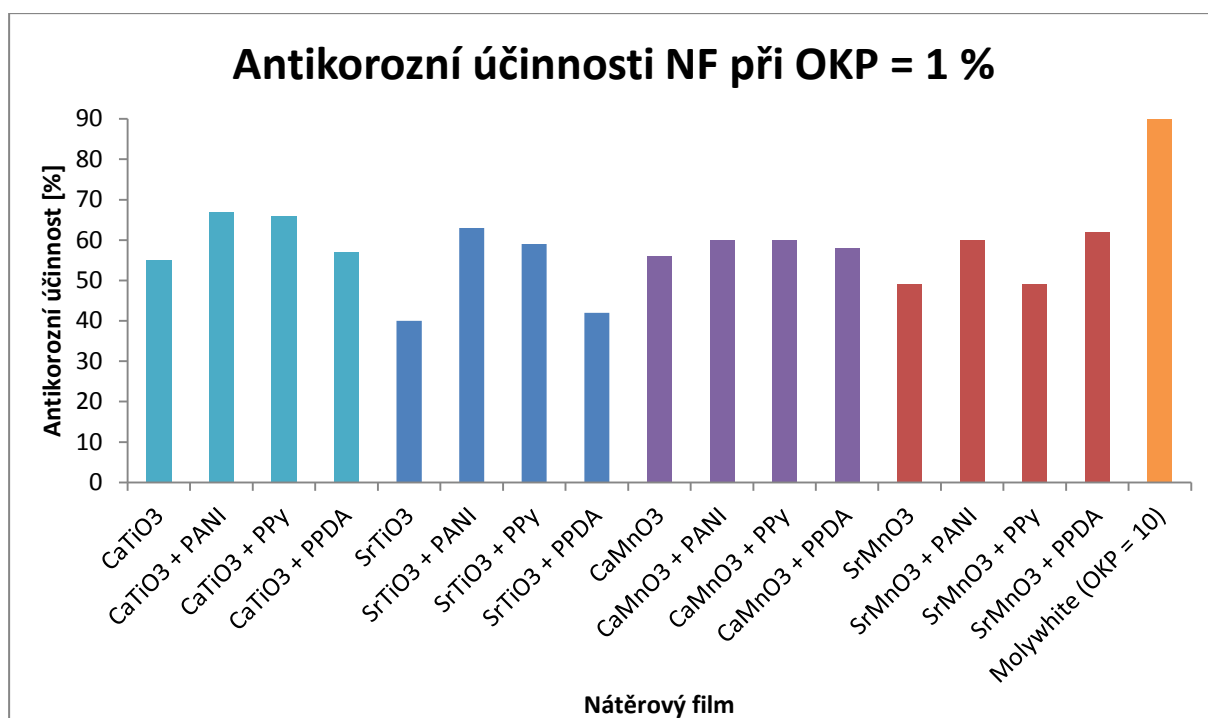
U nátěrů pigmentovaných PANI se významně projevoval stupeň puchýřovatění v okolí řezu, kdy nejhorší hodnoty dosáhl nátěr  $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$  při OKP = 10 %. Stupeň puchýřovatění v ploše byl u všech nátěrů pigmentovaných PANI nulový, kromě  $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$  při OKP = 5, 10 %,  $\text{CaMnO}_3$  při OKP 5 % a  $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$  při OKP 1 %, které vykazovaly zanedbatelnou hodnotu stupně puchýřovatění v ploše 8F. Koroze v řezu se u všech nátěrů pohyboval v rozmezí 0,5 - 2,5 mm. Nejhorší hodnotu podkorodování vykazoval nátěr  $\text{CaMnO}_3 + \text{PANI}$  při OKP = 1 % (33 %), což souvisí se zvýšeným stupněm puchýřovatění v okolí řezu (6M). Mezi nátěry pigmentovanými PANI si při odtrhové zkoušce nejlépe vedl nátěr  $\text{SrMnO}_3 + \text{PANI}$  při OKP = 10 %, který dosáhl hodnoty maximální síly odtrhu 0,770 MPa, což souvisí s jeho nulovým stupněm puchýřovatění v ploše, malému podkorodování a také vysoké antikorozi účinnosti.

U nátěrů pigmentovaných PPy se opět významně projevoval stupeň puchýřovatění v okolí řezu, kdy nejhorší hodnoty dosáhl nátěr  $\text{SrTiO}_3 + \text{PPy}$  při OKP 10 %. Koroze v řezu se pohybovala u všech nátěrů pigmentovaných PPy v rozmezí 0,5 - 3 mm. U podkorodování nátěrů pigmentovaných PANI lze obecně říci, že při zvyšujícím se OKP se zvyšuje hodnota podkorodování nátěru. Nejvyšší antikorozi účinnosti dosáhl nátěr  $\text{CaTiO}_3 + \text{PPy}$  při OKP = 5 % (68%) a naopak nejhorší hodnoty vykazoval nátěr  $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$  při OKP = 5% (25%). Nejvyšší hodnotu maximální síly odtrhu měl nátěr  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$  při OKP = 1 %, což koresponduje s jeho nulovým stupněm puchýřovatění v ploše.

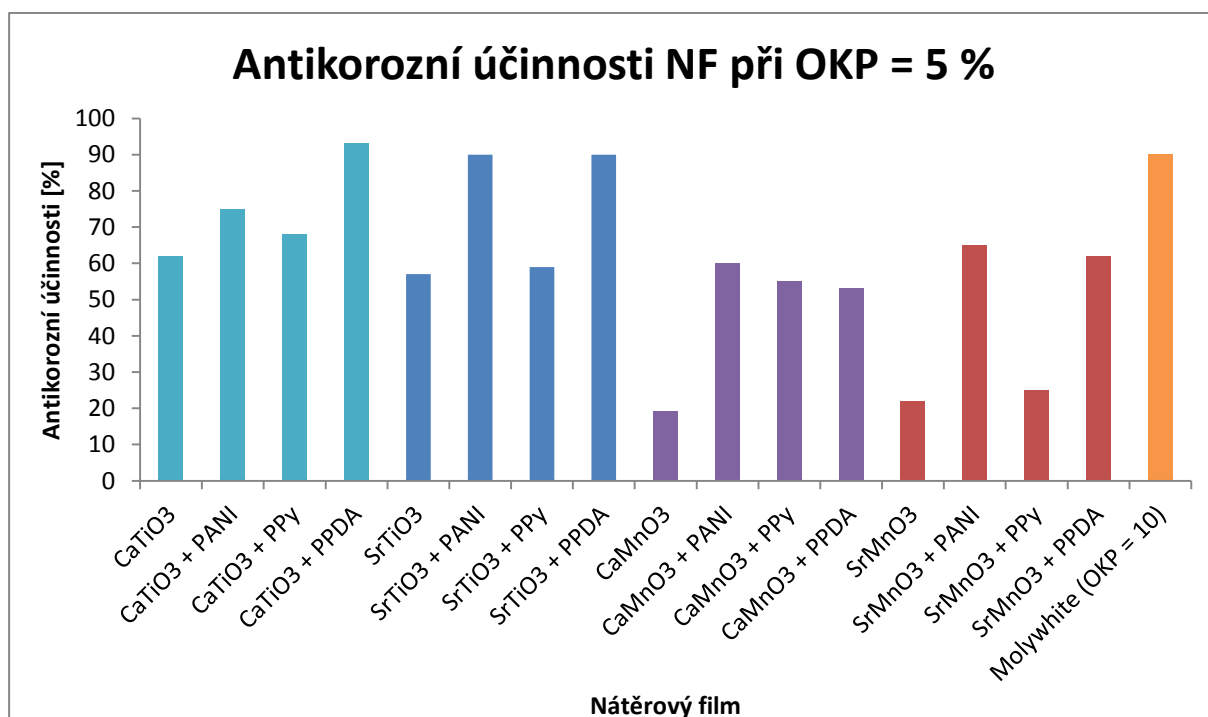
U nátěrů pigmentovaných PPDA se také významně projevoval stupeň puchýřovatění v okolí řezu, kdy nejhorší hodnoty dosáhl  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPDA}$  při OKP = 10 %. Tento nátěr vykazoval i vysoký stupeň puchýřovatění v ploše, nejvyšší hodnotu podkorodování a také disponoval nejmenší antikorozi účinností ze všech nátěrů pigmentovaných PPDA. Koroze v řezu se pohybovala u všech nátěrů pigmentovaných PPDA v rozmezí 0,5 - 2,5 mm. Nejlepší nátěr se zdál být  $\text{CaTiO}_3 + \text{PPDA}$  při OKP 5 = %, který disponoval nulovou hodnotou stupně puchýřovatění v okolí řezu, v ploše, měl nejmenší hodnotu podkorodování a nejvyšší antikorozi účinnost ze všech zkoumaných nátěrových filmů. Maximální síla odtrhu s těmito hodnotami bohužel nekorespondovala z důvodu špatné adheze lepidla k povrchu nátěrového filmu.

Po expozici v kondenzační komoře s oxidem siřičitým lze konstatovat, že mezi nejlepší nátěry patří  $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$  při OKP 5, 10 %,  $\text{CaTiO}_3 + \text{PPDA}$  při OKP = 5 %,  $\text{SrTiO}_3 + \text{PPDA}$  při OKP 5% a srovnávací pigment Molywhite MZAP při OKP = 10 %. Všechny tyto nátěry dosáhly antikorozi účinnosti větší než 90 %.

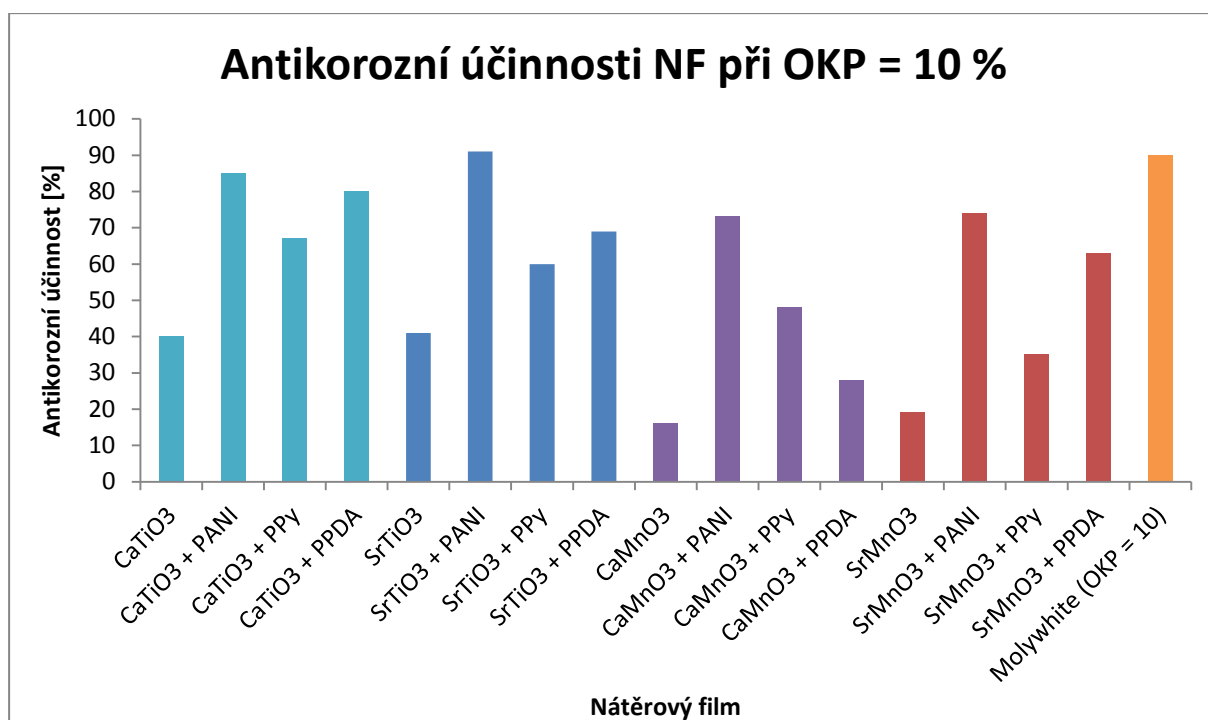




Obrázek 71: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1500 hodin v komoře SO<sub>2</sub>.



Obrázek 72: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1500 hodin v komoře SO<sub>2</sub>.



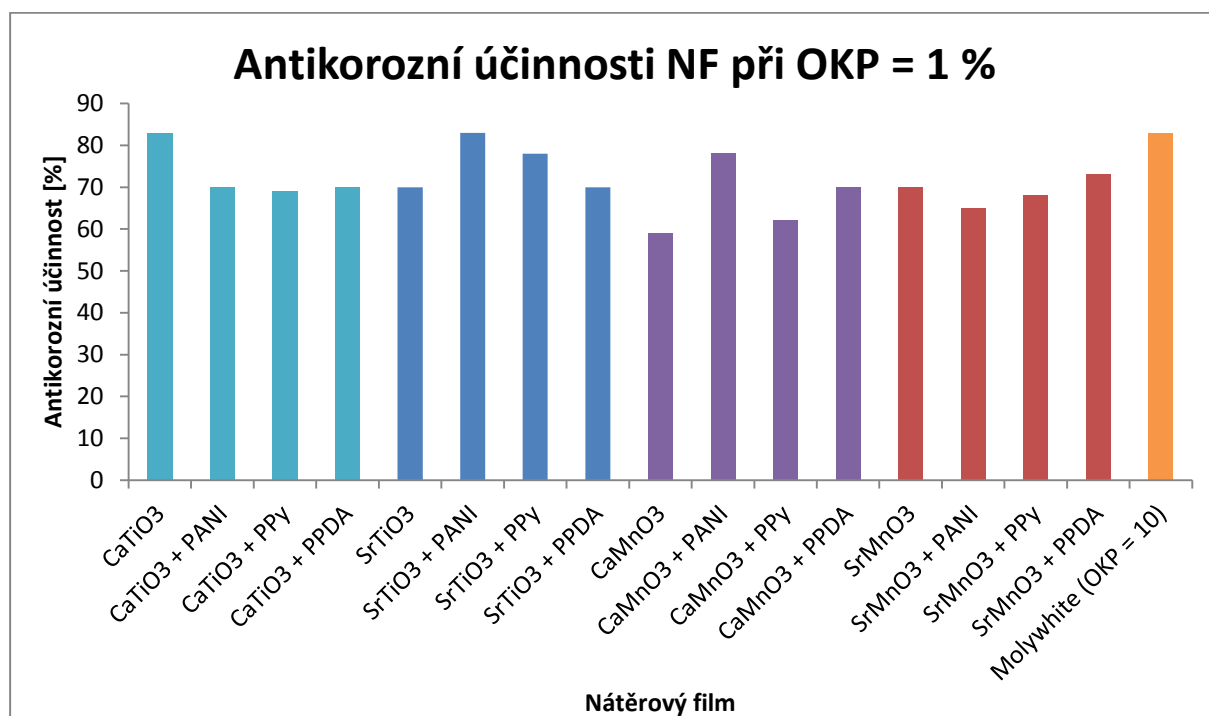
Obrázek 73: Antikorozní účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 1500 hodin v komoře SO<sub>2</sub>.

#### 5.2.4 Vyhodnocení zrychlené cyklické korozní zkoušky v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion po expozici 2700 hodin

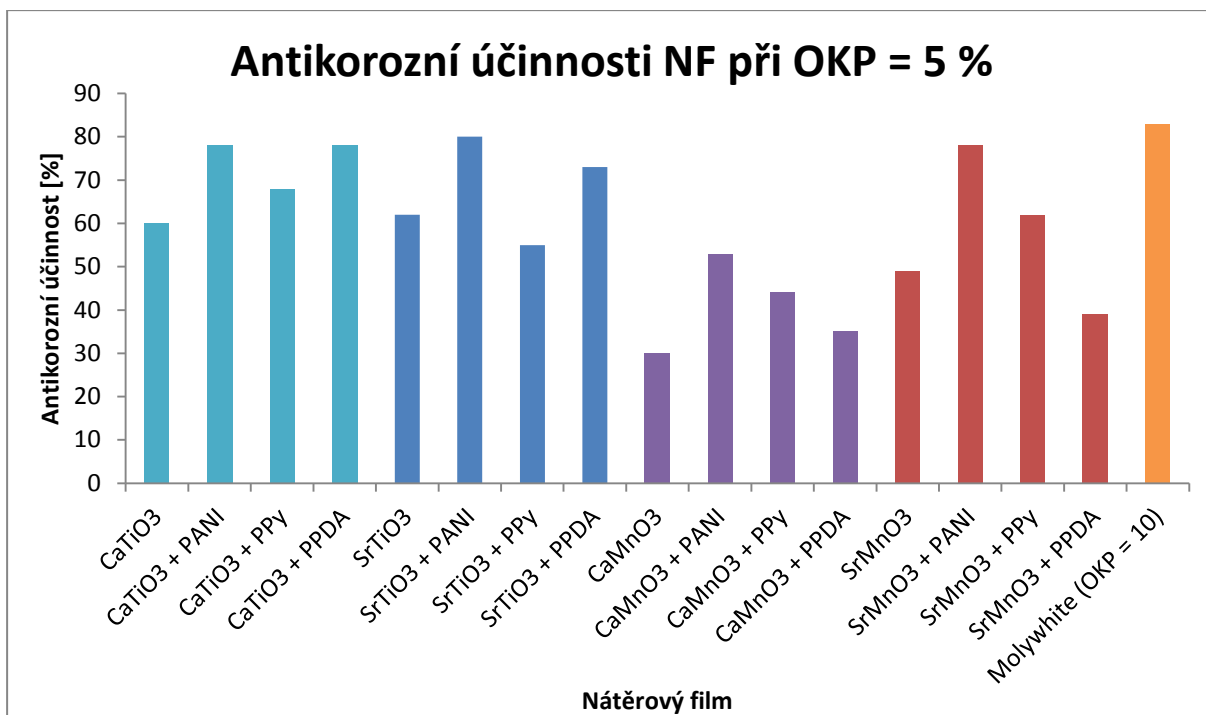
V mlze solného elektrolytu (metoda Prohesion) byly panely s nátěrovými filmy vystaveny účinkům mlhy s obsahem NaCl, kdy se používá roztok elektrolytu složený z 0,35 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a z 0,05 % NaCl. Právě roztok tohoto elektrolytu stimuluje korozi pomocí síranových a amoniových iontů. Hodnoty odolnosti jednotlivých parametrů jsou uvedeny v tabulkách 70 - 73 a v obrázcích 74, 75 a 76. Zkoumané vzorky se svislým řezem byly v komoře ponechány 2700 hodin a poté vytaženy. U všech zkoumaných nátěrových filmů se nejvíce projevila tvorba osmotických puchýřků v oblasti řezu. Nejlépe ze všech nátěrových filmů obstály organické povlaky CaTiO<sub>3</sub> + PANI OKP = 5 %, SrMnO<sub>3</sub> + PANI OKP = 10 %, CaTiO<sub>3</sub> + PPDA OKP = 5, 10 % a SrTiO<sub>3</sub> + PPDA OKP = 1, 5 %. Tyto nátěry vykazovaly nulovou hodnotu stupně puchýřovatění v ploše a minimální stupeň puchýřovatění v řezu. Antikorozní účinnosti nad 80 % dosáhly nátěry CaTiO<sub>3</sub> při OKP = 1 %, CaTiO<sub>3</sub> + PANI při OKP = 5 %, SrTiO<sub>3</sub> + PANI při OKP = 1 % a Standard Molywhite MZAP při OKP = 10 %. Hodnota koroze v řezu se pohybovala v rozmezí od 1,5 do 3,8 mm. Mezi nátěrové filmy s vysokou ochranou proti puchýřovatění v okolí řezu patří organické povlaky SrTiO<sub>3</sub>, SrMnO<sub>3</sub> s povrchovou úpravou PANI při všech OKP a organické

povlaky  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  s povrchovou úpravou PPDA při všech OKP. Mezi nátěrové filmy s vysokou ochranou proti tvorbě puchýřů v ploše patří všechny organické povlaky s povrchovou úpravou PANI při OKP = 1, 5, 10 %, dále  $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$  s povrchovou úpravou PPDA při OKP = 1, 5, 10 %.

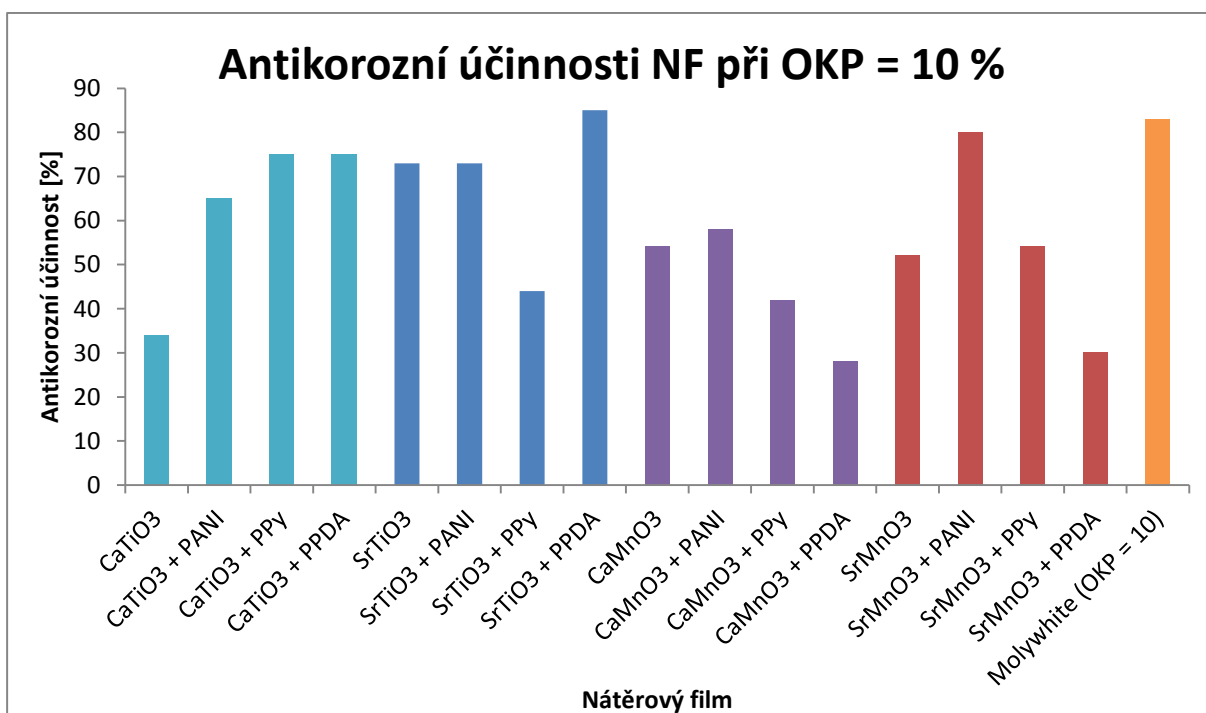
Mezi nátěrové filmy s vysokou ochranou proti korozi v řezu lze zařadit organické povlaky  $\text{CaTiO}_3$  OKP = 10 %,  $\text{SrTiO}_3$  + PANI při OKP = 1 %,  $\text{SrMnO}_3$  + PANI při OKP = 5 %,  $\text{SrMnO}_3$  + PPY při OKP = 5 %. Mezi nátěrové filmy s vysokou ochranou proti podkorodování patří všechny organické povlaky s povrchovou úpravou PANI při všech OKP, dále pak  $\text{CaTiO}_3$  + PPY při OKP = 1, 5, 10 % a standard Molywhite MZAP při OKP = 10 %. Závěrem lze říci, že nejúčinnějšími organickými povlaky pro metodu Prohesion se jeví všechny nátěry s obsahem PANI při všech OKP.



Obrázek 74: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 1 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 2700 hodin v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion.



Obrázek 75: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 5 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 2700 hodin v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion.



Obrázek 76: Antikoroziční účinnosti nátěrových filmů při OKP = 10 % a srovnávacího nátěrového filmu po expozici 2700 hodin v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion.

### 5.2.5 Vyhodnocení výsledků lineární polarizace

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace jsou uvedeny v tabulce 82. Pomocí tohoto měření byl stanoven korozní potenciál, polarizační odpor a rychlost koroze připravených organických povlaků. Parametry, které byly sledovány, slouží k poskytnutí informací o odolnosti daných organických povlaků vůči korozi.

U srovnávacího nátěrového filmu bylo zpozorováno snížení samovolného korozního potenciálu na hodnotu -14 mV. Hodnota polarizačního odporu dosáhla hodnoty  $4,10 \cdot 10^6 \Omega$ . Rychlost koroze byla u srovnávacího organického povlaku snížena na hodnotu  $1,4 \cdot 10^{-8}$  mm/rok. U organických povlaků s obsahem povrchově upravených pigmentů PANI, PPy i PPDA při OKP = 5, 10 % byly zpozorovány zvýšené negativní hodnoty samovolných korozních potenciálů oproti organickým povlakům s OKP = 1 %. Je tedy evidentní, že nátěrové filmy s OKP = 5 a 10 % hůře plnily bariérovou funkci a hodnoty rychlosti koroze jsou u nich vyšší. Některé nátěrové filmy vykazaly lepší korozní odolnost v porovnání se standardem ( $1,42 \cdot 10^{-8}$  mm/rok). Jedná se o nátěry  $\text{CaTiO}_3 + \text{PANI}$  při OKP 1 % ( $5,77 \cdot 10^{-9}$  mm/rok),  $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$  při OKP = 1 % ( $4,14 \cdot 10^{-9}$  mm/rok),  $\text{CaMnO}_3 + \text{PANI}$  při OKP 1 % ( $3,99 \cdot 10^{-9}$  mm/rok),  $\text{CaTiO}_3 + \text{PPy}$  při OKP = 1 % ( $6,21 \cdot 10^{-9}$  mm/rok) a  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$  při OKP = 1 % ( $4,58 \cdot 10^{-9}$  mm/rok). Nejvyšších hodnot korozní rychlosti dosahovaly organické povlaky s povrchovou úpravou PPDA při všech OKP v rozmezí hodnot od  $1,24 \cdot 10^{-5}$  mm/rok do  $5,32 \cdot 10^{-6}$  mm/rok. Proto se organické povlaky s povrchovou úpravou PPDA zdají být nevhodné do prostředí solné mlhy.

Výsledky této metody korespondují s výsledky ze zrychlené korozní zkoušky v solné mlze po 1200 hodinách.

### 5.3 Určení stupně korozní agresivity prostředí vhodného pro aplikace testovaných organických povlaků

Po vyhodnocení korozních zkoušek byly vybrány nejodolnější nátěrové filmy z řad nátěrových filmů pigmentovaných PANI, PPy, PPDA. Vybrané nátěry byly dle tabulek 10 a 11 doporučeny do prostředí o stupni agresivity dle ISO 12944-2. Pro doporučení je třeba znát časy expozice nátěru v komorách (zrychlená cyklická zkouška na bázi střídání teplot, zrychlená cyklická zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem  $\text{SO}_2$ , zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy a zrychlená cyklická korozní zkouška v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion), u kterých nebyly zjištěny žádné korozní projevy (puchýřovatení v řezu a v ploše, koroze v ploše a v řezu).

Ze všech zkoumaných nátěrových filmů se na základě zhodnocení výsledků z komory s neutrální solnou mlhou po 1200 hodinách jevil nejlépe nátěr  $\text{CaMnO}_3 + \text{PANI}$  při  $\text{OKP} = 1\%$  a  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$  při  $\text{OKP} = 1\%$ . Tyto nátěry vykazovaly v komoře s neutrální solnou mlhou antikoroziční účinnost 90 %. Tyto organické povlaky jsou tedy dle tabulek 10 a 11 doporučeny do prostředí o stupni agresivity C5-I a jejich životnost se v tomto korozním prostředí předpokládá střední až vysoká.

Další organické povlaky, které vykazovaly vysokých hodnot antikoroziční účinnosti, jsou  $\text{SrTiO}_3 + \text{PANI}$  při  $\text{OKP} = 1\%$ ,  $\text{CaMnO}_3 + \text{PPy}$  při  $\text{OKP} = 5\%$ ,  $\text{SrMnO}_3 + \text{PPy}$  při  $\text{OKP} = 1,5\%$ . Tyto uvedené nátěrové filmy dosáhly hodnot antikoroziční účinnosti nad 80 % a nevykazovaly žádné korozní změny po dobu 480 hodin, což jim přiřazuje stupeň korozní agresivity prostředí C5-I s nízkou dobou životnosti.

Organické povlaky, které byly umístěny v kondenzační komoře se 100% vlhkostí, nevykazovaly žádné korozní změny ani po dlouhé době expozice 10 000 hodin. Dle tabulek 10 a 11 byly tyto nátěry doporučeny do prostředí o stupni agresivity C5-I s vysokou dobou životnosti.

#### 5.4 Přínosy diplomové práce

V diplomové práci byly studovány vlastnosti vodivých polymerů aplikovaných v epoxysterové pryskyřici pro nátěrové hmoty určené k ochraně kovových materiálů. Cílem práce bylo studium antikorozičních vlastností nátěrových hmot s obsahem pigmentů s perovskitovou strukturou v závislosti na složení perovskitu a jeho objemové koncentraci pigmentu v nátěrovém filmu a typu úpravy vodivým polymerem (PANI, PPy, PPDA). Vodivé polymery byly testovány jako aditiva ve funkci pigmentů. Pro zjištění potenciální antikoroziční účinnosti byly formulovány modelové nátěrové hmoty na bázi epoxysterové pryskyřice rozpouštědlového typu s obsahem vodivého polymeru, a to při  $\text{OKP}_{\text{PANI, PPy, PPDA}} = 1, 5, 10\%$ . Pro pigmenty, resp. pro jejich antikoroziční vlastnosti v nátěrových hmotách má význam nejenom úroveň pigmentace, ale i volba vhodného pojiva. Pomocí plniva  $\text{CaCO}_3$  byl upraven poměr  $\text{OKP}/\text{KOKP}$  všech modelových nátěrových hmot na konstantní hodnotu rovnu 0,50. Jako srovnávací pigment byl zvolen Molywhite MZAP.

Testované nekovové nátěrové filmy pigmentované PANI, PPy, PPDA při všech zkoumaných OKP se jeví jako vhodné do prostředí s kondenzovanou vlhkostí, kde obstály bez výraznějších změn 10 000 hodin. Po této expozici byly nátěrové filmy použity pro expozici ve zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot. Tady lze konstatovat, že mezi nejlepší nátěry patří  $\text{CaTiO}_3$  při  $\text{OKP} = 5$ ,

10 %, SrTiO<sub>3</sub> při OKP = 5, 10 % a SrTiO<sub>3</sub> + PANI při OKP = 1 %. Tyto nátěrové filmy dosáhly antikorozi účinnosti přes 90 %, což je cca o 20 % více, než dosáhl srovnávací nátěr Molywhite MZAP.

V prostředí zrychlené cyklické korozní zkoušky s obsahem solného elektrolytu lze označit z testovaných nátěrových filmů pigmentovaných PANI, PPy a PPDA nátěrový film CaMnO<sub>3</sub> při OKP = 1 %, kdy měl zanedbatelné puchýřovatení v okolí řezu 2F, téměř nulové puchýřovatení v ploše a vynikající přilnavost nátěru.

V prostředí zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO<sub>2</sub> by v případě nátěrových filmů pigmentovaných PANI, PPy, PPDA nejvíce obstály nátěrové filmy SrTiO<sub>3</sub> + PANI při OKP 5, 10 %, CaTiO<sub>3</sub> + PPDA při OKP = 5 %, SrTiO<sub>3</sub> + PPDA při OKP = 5 % a srovnávací pigment Molywhite MZAP při OKP = 10 %. Všechny tyto nátěry dosáhly antikorozi účinnosti větší než 90 %.

Po expozici ve zrychlené cyklické korozní zkoušce v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion se jevily jako nejlepší nátěry všechny nátěrové filmy při všech OKP s povrchovou úpravou PANI.

Při hodnocení odolnosti nátěrů vůči mechanickému poškození bylo dosaženo téměř u všech nátěrů pigmentovaných i nepigmentovaných 100% fyzikálně - mechanické odolnosti. Tento fakt potvrzuje možnost použití těchto nátěrů pro aplikace na povrchy, které jsou vystaveny mechanickému namáhání.

Významné zjištění je to, že některé syntetizované pigmenty vykazovaly srovnatelnou, v některých případech i vyšší antikorozi účinnost než standartní pigment Molywhite MZAP, což je inhibitor koroze na bázi vápníku, zinku a fosfomolybdenanu.

## 6 Závěr

V této diplomové práci byly zkoumány pigmenty na bázi perovskitů. Bylo připraveno 48 nátěrových hmot pigmentovaných při OKP = 1, 5, 10 % PANI, PPy a PPDA. Všechny připravené nátěrové filmy byly porovnány vůči komerčnímu standardu, kterým byl zvolen pigment Molywhite MZAP, což je inhibitor koroze na bázi vápníku, zinku a fosfomolybdenanu.

U připravených nátěrových filmů byly hodnoceny fyzikálně - mechanické odolnosti pomocí zrychlených korozních zkoušek antikorozní účinnosti nátěrových filmů.

Výsledky hodnot elektrochemické metody lineární polarizace korespondují s výsledky, které byly získány z expozice nátěrových filmů v komoře s obsahem neutrální solné mlhy. Nátěrové filmy, které mají nižší objemovou koncentraci pigmentu v nátěrovém filmu, poskytují ve většině případů lepší antikorozní účinnost než filmy s vyšší objemovou koncentrací pigmentu v nátěrovém filmu.

Celková antikorozní účinnost připravených nátěrových filmů byla testována při expozici ve zrychlené cyklické korozní zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot, ve zrychlené cyklické korozní zkoušce v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO<sub>2</sub>, dále pak ve zrychlené cyklické korozní zkoušce v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion a ve zrychlené cyklické korozní zkoušce v atmosféře neutrální solné mlhy. U všech zrychlených cyklických korozních zkoušek lze obecně říci, že s rostoucí objemovou koncentrací pigmentu v nátěrovém filmu se zvyšoval stupeň puchýřovatení v ploše i v řezu.

Nejvýznamnější přínosy diplomové práce jsou uvedeny v kapitole 5.4.



## 7 Použitá literatura

- [1] PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.: *Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy 95, 2001, s. 484-492.
- [2] TRIVEDI, D. C.: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. Nalwa H, S, edition, 1997, s. 505.
- [3] XU, J. M.: *Synthesis Metal*, s. 115, 2000.
- [4] XAZIM, S. S.; SATHIYARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G.: *Anticorrosive properties of Pani - ATPM polymer containing organic coatings*. Progress in organic coatings 56, 2006, s. 154.
- [5] JARUŠEK, J.; KALENDA, P.; ŠŇUPÁREK, J.: *Chemie filmotvorných látek, díl I*. Pardubice, 1988, s. 59-62.
- [6] BENEŠOVÁ, J.; SVOBODA, M.: *Protective coatings for steel structures, overview*. SVÚOM, a.s., Praha, Česká republika.
- [7] KALEDOVÁ, A.: *Pimenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Technologie nátěrových hmot I. Pardubice, 2003.
- [8] SERRATE, D.; TERESA DE, J. M.; IBARRA, M. R.: *Double perovskites with ferromagnetism above room temperature*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007.
- [9] PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G.: *Chemical structures and performance of perovskite oxides*. Chemical Review 101, 2001.
- [10] SCHAAK, R. E.; MALLOW, T. E.: *Perovskite design: A toolbox of solid - state reactions*. Chemistry of Materials 14, 2002.
- [11] GOODENOUGH, J. B.: *Oxide-ion electrolytes*. Annual Review of Material Research 2003.
- [12] ZHANG, Q.; SAITO, F.: *Mechanochemical synthesis of LaMnO<sub>3</sub> from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders*. Journal of Alloys and Compounds 297, 1993.
- [13] <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>.
- [14] BALDISSERA, A. F.; FERREIRA, C. A.: *Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals*. Progress in Organic Coatings. 2012, Vol. 75, issue 3, s. 241-247

- [15] QAISAR, A.; ADELOJU, S. B.: *Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis*. 2004, s. 541-552.
- [16] HUANG, J.: *Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers*. Pure and applied chemistry. 2006, s. 15-27.
- [17] OTERO, T. F.; CORTÉS, M. T.: *Artificial muscles with tactile sensitivity*. Advanced materials. 2003, s. 279-282, Vol. 15.
- [18] CASSIGNOL, C.: *Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: Effects on conductivity and thermal stability*. Journal of applied polymer science. 1998, s. 1567-1577.
- [19] BROŽOVÁ, L.; HOLLER, P.; KOVÁŘOVÁ, J.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.: *The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media*. Institute of Macromolecular Chemistry. 2008, s. 592-600.
- [20] WAN, M. X.; YANG, J.: *Mechanism of proton doping in polyaniline*. Journal of applied polymer science. 1995, s. 399-405.
- [21] BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKEŠ, J.: *Control of polyaniline conductivity and contact angles by partial protonation*. Institute of Macromolecular Chemistry. 2008, s. 66-69.
- [22] STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; BLINOVA, N. V.; KONYUSHENKO, E. N.; REYNAUD, S.; PROKEŠ, J.: *The reaction of polyaniline with iodine*. Institute of Macromolecular Chemistry. 2007, s. 180-185.
- [23] PROKEŠ, J.; NEŠPŮREK, S.; OMASTOVÁ, M.: *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy. 2001, s. 484-492.
- [24] PROKEŠ, J.; NEŠPŮREK, S.; STEJSKAL, J.: *Vodivé polymery - inteligentní materiály pro nové století*. 2001, s. 35-36.
- [25] GOTTWALD, T. *Vodivé polymery a jejich využití v superkondenzátorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010, s. 57.
- [26] PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.: *Polyanilin a polypyrrol-dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy. 2001, roč. 95, s. 484-492.
- [27] <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [28] PROKEŠ, J.; NEŠPŮREK, S.; STEJSKAL, J.: *Vodivé polymery. Inteligentní materiály pro nové století*. Vesmír. 2001, s. 35-36.

- [29] BHADRA, S; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H.: *Progress in preparation, processing and applicationsofpolyaniline*. Progress in Polymer Science, 2009, s. 783-810.
- [30] OMASTKOVÁ, M.; STEJSKAL, J.; PROKEŠ, J.: *Vodivé polymery - materiály budoucnosti*. Plasty a kaučuk 38, 2001, s. 136.
- [31] VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N.: *Polypyrrole: a conducting polymer, its synthesis, properties and applications*. Russian Chemical reviews 66, 1997, s. 443.
- [32] KHALKI, A. El; GRUGER A.; COLOMBAN, P.: *Bulk - surface nanostructure and defects in polyaniline films and fibres*. Synthetic Metals, 2003, issue 2, s. 215-220.
- [33] GUIMARD, NATHALIE K., GOMEZ, N., E. SCHMIDT, CH.: *Conducting polymers in biomedical engineering*. Progress in Polymer Science, 2007, 8-9, s. 876-921.
- [34] SCHULTZE, J. W.; KARABULUT, H.: *Elektrochemica Acta 50*, 2005, s. 1739-1745.
- [35] STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; JENKINS, D. A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 1995, s. 1747.
- [36] ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.: *Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications*. Synthetic Metals, 2013, s. 1-47.
- [37] STEJSKAL, J.; BOGOMOLOVA, O.; BLINOVA, N.; TRCHOVÁ, M.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; PROKEŠ, J.; SAPURINA: *Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: beyond the 1000 S cm<sup>-1</sup> limit*. Polymer International, 2009.
- [38] BOOMI, P.; PRABU, H. G.: *Synthesis, characterization and antibacterial analysis of polyaniline/Au-Pd nanocomposite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, s. 51-59.
- [39] IBARRA, L. E.; YSLAS, E. I.; MOLINA, M. A.; RIVAROLA, C. R.; ROMANINI, S.; BARBERO, C. A.; RIVAROLA, V. A.; BERTUZZI, M. L. *Near - infrared mediated tumor destruction by photothermal effect of PANI - Np in vivo*. Laser Physics, 2013, issue 6.
- [40] BAGHERI, H.; AYZAZI, Z.; NADERI, M.: *Conductive polymer - based microextraction methods: A review*. Analytica Chimica Acta, 2013, s. 1-13.
- [41] BOYER, M. - I.; QUILLARD, S.; REBOURT, E.; LOUARN, G.; BUISSON, J. P.; MONKMAN, A.; LEFRANT, S.. *Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach*. The Journal of Physical Chemistry, 1998, issue 38, s. 7382-7392.

- [42] STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. 2002. POLYANILINE. *Preparation of a conducting polymer*. IUPAC Technical Report, roč. 74, č. 5, s. 857–867.
- [43] SAPURINA, I.; STEJSKAL, J.: *The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures*. Polymer International, 2008.
- [44] SAPURINA, I. YU.; SHISHOV, M. A.: *Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures*. New Polymers for Special Applications, 2012.
- [45] FU, Y.; ELSENBÄUMER, R.: *Thermochemistry and Kinetics of Chemical Polymerization of Aniline Determined by Solution Calorimetry*. Chemistry of Materials, 1994, issue 5, s. 671-677.
- [46] BLINOVA, N. V.; SAPURINA, I.; KLIMOVIČ, J.; STEJSKAL, J.: *The chemical and colloidal stability of polyaniline dispersions*. Polymer Degradation and Stability, 2005, issue 3, s. 428-434.
- [47] KONYUSHENKO, E.; STEJSKAL, J.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; SAPURINA, I.; CIESLAR, M.; PROKEŠ, J.: *Polyaniline nanotubes: conditions of formation*. Polymer International, 2006.
- [48] LONG, Y. Z.; LI, M - M.; WAN, M.; DUVAIL, J - L.; ZONGWEN, L.; FAN, Z.: *Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers*. Progress in Polymer Science, 2011, issue 10, s. 1415-1442.
- [49] RANE, S.; BEAUCAGE, G.: *Polypyrrole*. Polymer Data Handbook, Oxford University Press, 1999, s. 810.
- [50] ROUT, T. K.; JHA, G.; SINGH, A. K.; BANDYOPADHYAY, N.; MOHANTY, O. N.; *Development of conducting polyaniline coating a novel approach to superior corrosion resistance*. Surface and Coatings Technology, 2003, s. 16-24.
- [51] VAVUZ, O.; RAMA, M. K.; ALDISSI, M.; PODDAR, P.; SRIKANTH, H.: *Polypyrrole composites for shielding applications*. Synthetic Metals 151, 2005.
- [52] MIAH, M.; IQBAL, Z.; LAI, E. P. C.: *Rapid CE-UV evaluation of polypyrrole - coated magnetic nanoparticles for selective binding of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by aromatic interactions*. Analytical Methods, 2012, issue 9.

- [53] PRATESSI, G.: *Gazz. Chim. Ital.* 67, 1997, s. 188.
- [54] BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKEŠ, J.; OMASTOVÁ, M.: *Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation* European Polymer Journal 43, 2007, s. 2331–2341.
- [55] DIAZ, A. S.; KANAFAZA, K. K.; GARDINI, G. P.: *J. Chemistry Soc. Chemistry Communications*. Chemické listy 95, 2001, s. 635.
- [56] KANAZAWA, K. K.; DIAZ, A. F.; GLEISS, R. H.; GILL, W. D.; KWAK, J. F.; LOGAN, J. A.; RABOLT, J. F.; STREET, G. B.: *J. Chemistry Soc. Chemistry Communications*. Chemické listy 95, 2001, s. 854.
- [57] KANAZAWA, K. K.; DIAZ, A. F.; GILL, W. D.; GRANT, P. M.; STREET, G. B.; GARDINI, G. P.; KWAK, J. F.: *Synthesis Metal*, 1990, s. 329.
- [58] STEJSKAL, J.: *Polymers of phenylenediamines*. Progress in Polymer Science, 2015, s. 1-31.
- [59] PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J.; KŘIVKA, I.; TOBOLKOVÁ, E.: *Phenylenediamine copolymers*. Aniline - Polymer, 2007.
- [60] ZG, L.; YG, Z.; SL, G.; YJ, F.; YL.; HL, L.: *Synthesis of hybrid porous rods and nanosheets composed of the nickel ions and poly (p-phenylenediamine) in aqueous solution*. Materials science engineering, 2008.
- [61] NASCIMENTO, G. M.; SESTREM, R.H.; TEMPERINI, M. L. A.: *Structural characterization of poly-para-phenylenediamine–montmorillonite clay nanocomposites*. Synthesized Metal, 2010, s. 397-403.
- [62] LI, Y.; LI, T.T.; YAO, M.; LIU, S.Q.: *Metal - free nitrogen-doped hollow carbon spheres synthesized by the thermal treatment of poly(o-phenylenediamine) for oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell applications*. Materials Chemistry, 2012.

## 8 Přílohy

### 8.1 Výsledky XRF analýzy

Rentgenová spektrální analýza byla provedena na rentgenovém spektrometru Philips PW 1404 s Rh katodou, který byl vybaven programem UniQuant umožňujícím semikvantitativní stanovení obsahu 74 prvků (od fluoru po uran) s 10% relativní chybou.

Difrakční fázová analýza byla provedena na rentgenovém difraktometru Philips MPD 1880 za standartních aparaturních podmínek. Vyhodnocení difrakčních dat bylo provedeno použitím balíku programů X'Pert (X'Pert HighScore Plus Software version 2,1 b a X'Pert Industry Software version (1,1 g). Identifikace byla provedena pomocí databáze difrakčních dat ICDD PDF 2, obsahující asi 107 000 anorganických a organických standardů.

Tabulka 79: Experimentální podmínky XRD.

<b>Veličina</b>	<b>Nastavení</b>	<b>Veličina</b>	<b>Nastavení</b>
Pozice startu [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	5,00	Teplota měření [ $^{\circ}\text{C}$ ]	20,00
Pozice konce [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	70,00	Materiál katody	Cu
Velikost kroku [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0,04	K - Alpha 1 [L]	1,54060
Čas skenování kroku [s]	1,00	K - Alpha 2 [L]	1,54443
Typ divergenční clony	Automatická	K - A2/K - A1 poměr	0,50000
Ozařovaná délka [mm]	10,00	Napájení generátoru	30 mA, 40 kV
Velikost Sorel. clony [mm]	0,05	Monochromátor	ano

Tabulka 80: Výsledky XRF analýzy pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PANI (výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech).

Parametr	CaTiO <sub>3</sub> + PANI	SrTiO <sub>3</sub> + PANI	CaMnO <sub>3</sub> + PANI	SrMnO <sub>3</sub> + PANI
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,26	7,71	1,36	2,61
SiO <sub>2</sub>	-	0,41	0,08	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,30	11,50	6,09	3,00
SO <sub>3</sub>	8,83	9,72	29,40	27,20
K <sub>2</sub> O	-	0,70	-	-
CaO	26,60	0,13	38,30	0,20
TiO <sub>2</sub>	54,20	40,40	-	-
MnO	-	-	23,30	18,70
SrO	-	28,90	-	47,00
ZnO	-	-	-	-
WO <sub>3</sub>	-	-	0,93	-
MoO <sub>3</sub>	-	-	-	-

Tabulka 81: Výsledky XRF analýzy pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPy (výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech).

Parametr	CaTiO <sub>3</sub> + PPy	SrTiO <sub>3</sub> + PPy	CaMnO <sub>3</sub> + PPy	SrMnO <sub>3</sub> + PPy
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,58	8,28	4,19	3,19
SiO <sub>2</sub>	0,21	0,35	0,16	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,36	5,90	2,69	1,43
SO <sub>3</sub>	8,31	10,70	34,30	21,30
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-
CaO	28,70	-	34,00	0,76
TiO <sub>2</sub>	56,30	43,80	-	-
MnO	-	-	23,50	21,30
SrO	-	30,40	-	49,90
ZnO	-	-	-	-
WO <sub>3</sub>	-	-	-	-
MoO <sub>3</sub>	-	-	-	-

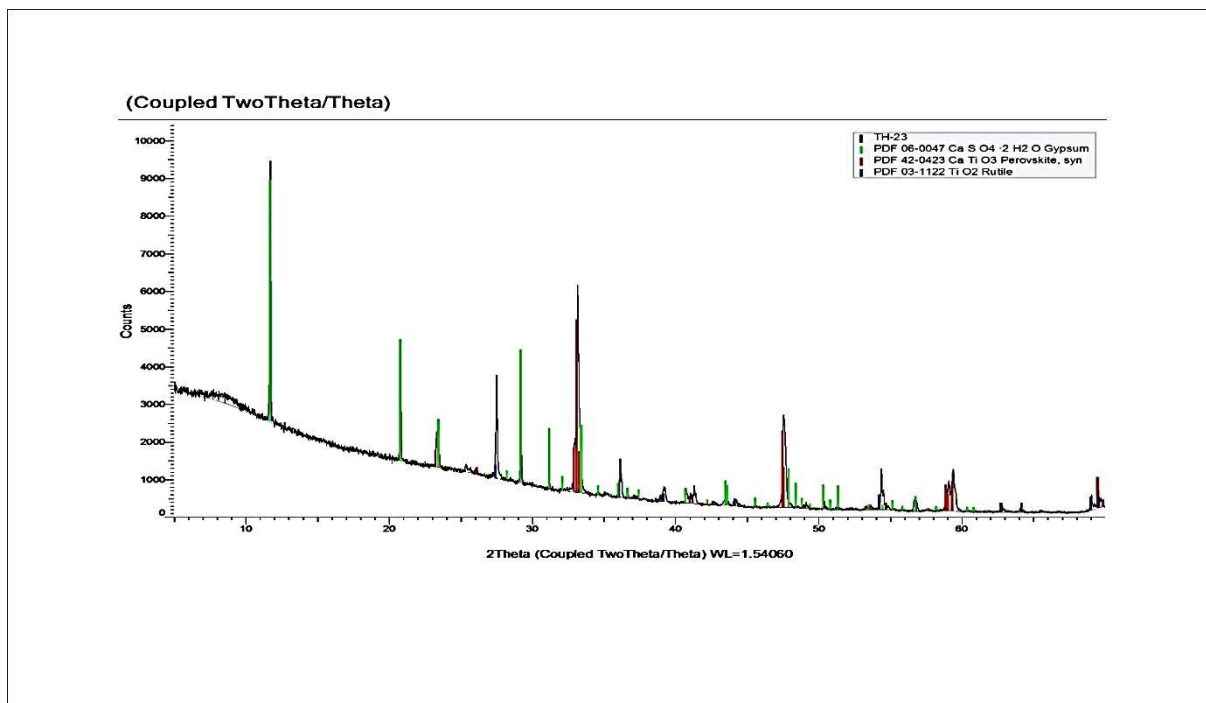
Tabulka 82: Výsledky XRF analýzy pigmentů titaničitanů a manganičitanů s povrchovou úpravou PPDA (výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech).

<b>Parametr</b>	<b>CaTiO<sub>3</sub> +PPDA</b>	<b>SrTiO<sub>3</sub> + PPDA</b>	<b>CaMnO<sub>3</sub> +PPDA</b>	<b>SrMnO<sub>3</sub> + PPDA</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,84	8,20	5,94	2,62
<b>SiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	4,08	4,30	11,00	12,10
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,69	7,86	43,60	46,60
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	-
<b>CaO</b>	27,40	-	34,50	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	60,00	42,00	-	-
<b>MnO</b>	-	-	3,78	4,00
<b>SrO</b>	-	36,50	-	32,30
<b>ZnO</b>	-	-	-	-
<b>WO<sub>3</sub></b>	-	-	-	-
<b>MoO<sub>3</sub></b>	-	-	-	-



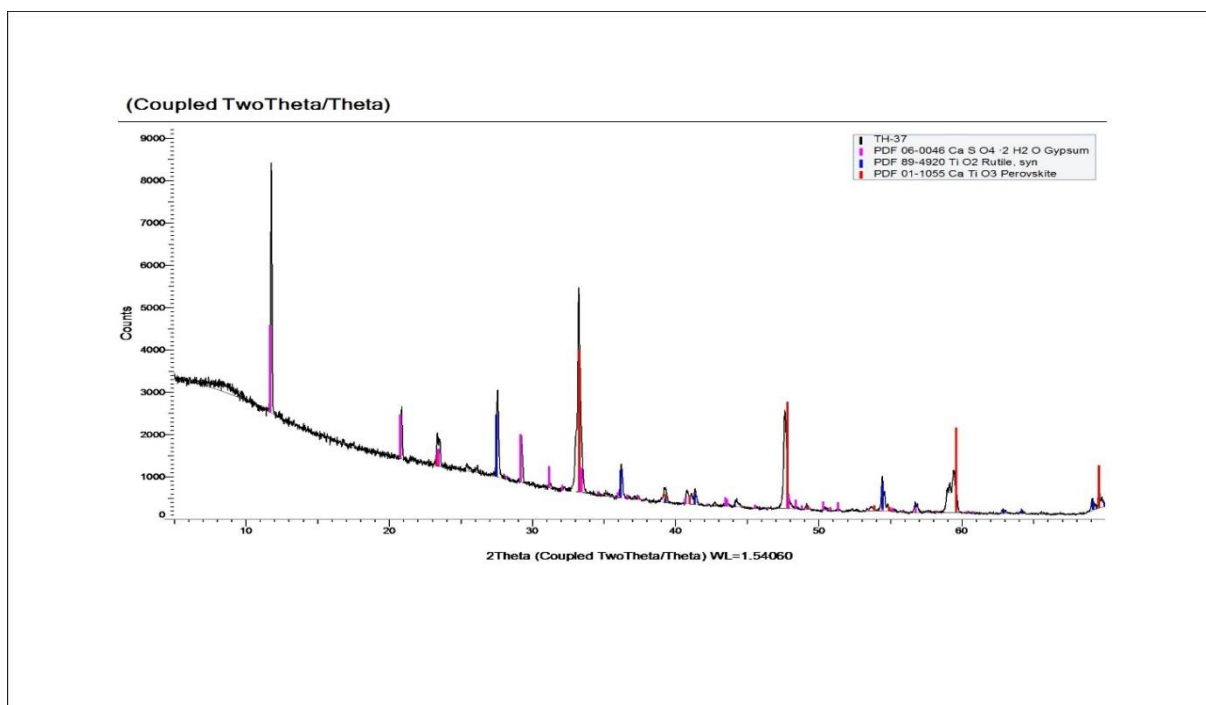
## 8.2 Výsledky XRD analýzy

### XRD analýza pigmentu $\text{CaTiO}_3$ + PANI



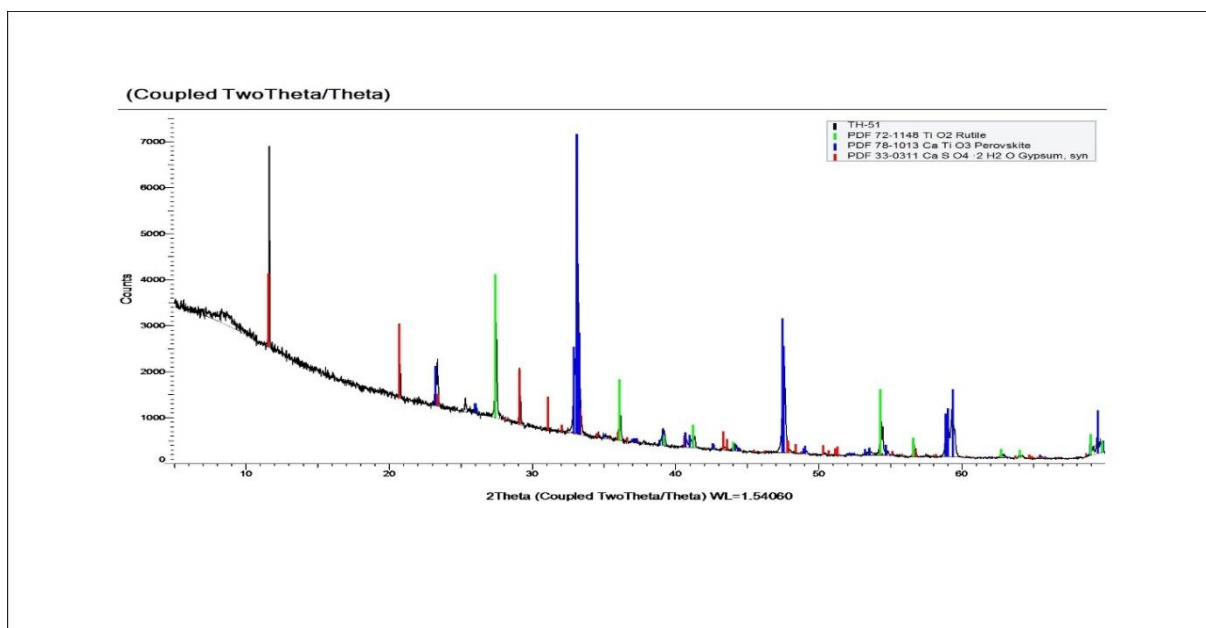
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje amorfni a krystalický podíl. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{TiO}_2$ .

## XRD analýza pigmentu $\text{CaTiO}_3$ + PPy



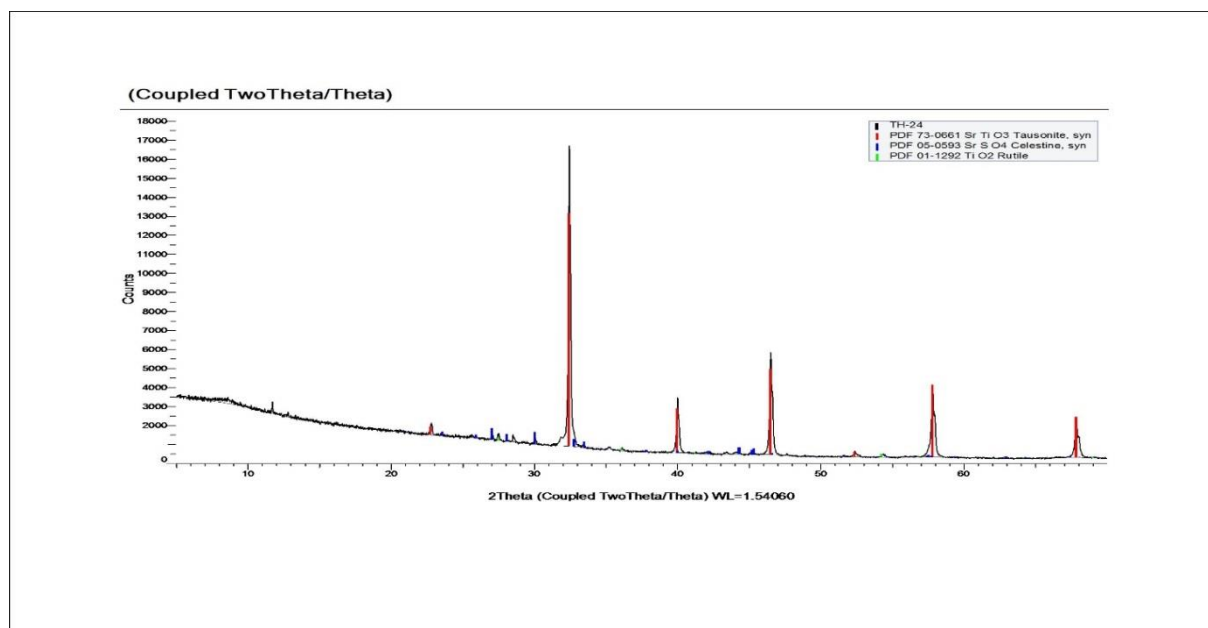
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{CaTiO}_3$ .

## XRD analýza pigmentu $\text{CaTiO}_3$ + PPDA



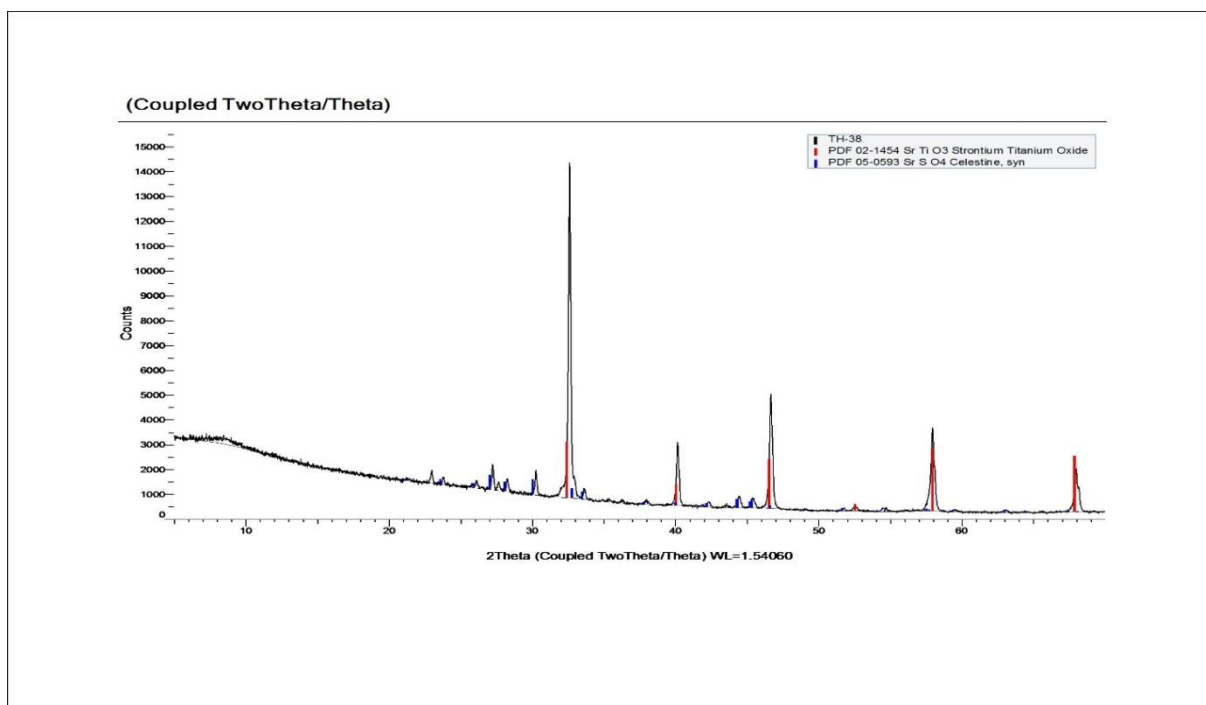
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## XRD analýza pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PANI



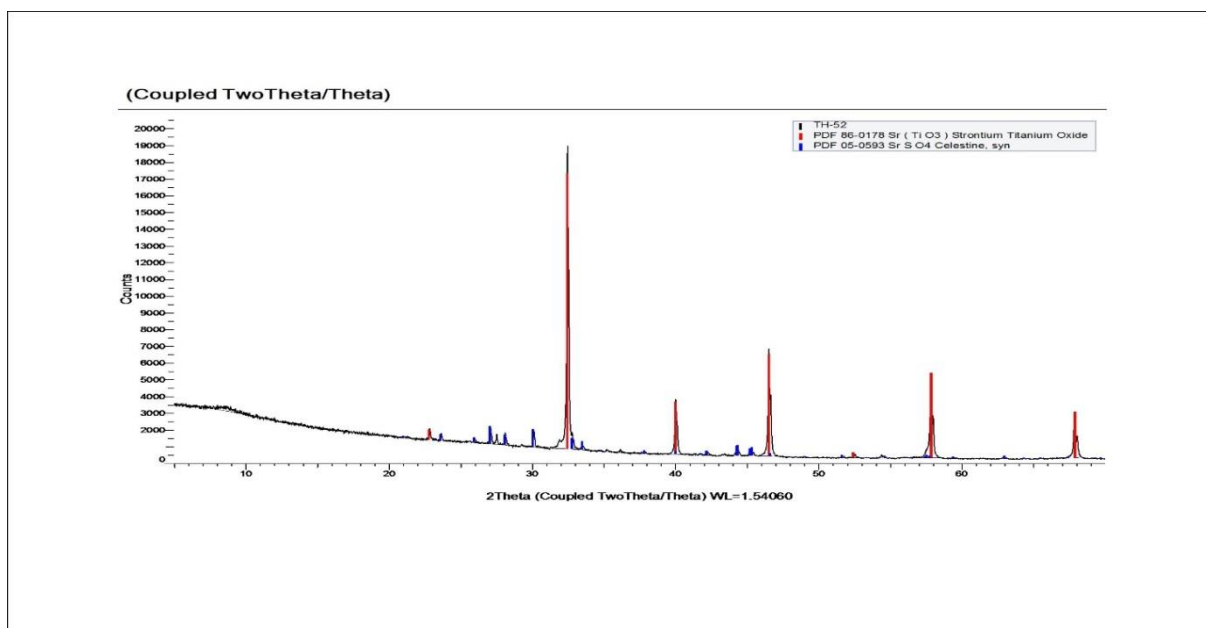
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Hlavní krystalickou fází je SrTiO<sub>3</sub>, ve vzorku je dále přítomen SrSO<sub>4</sub> a TiO<sub>2</sub>.

## XRD analýza pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PPy



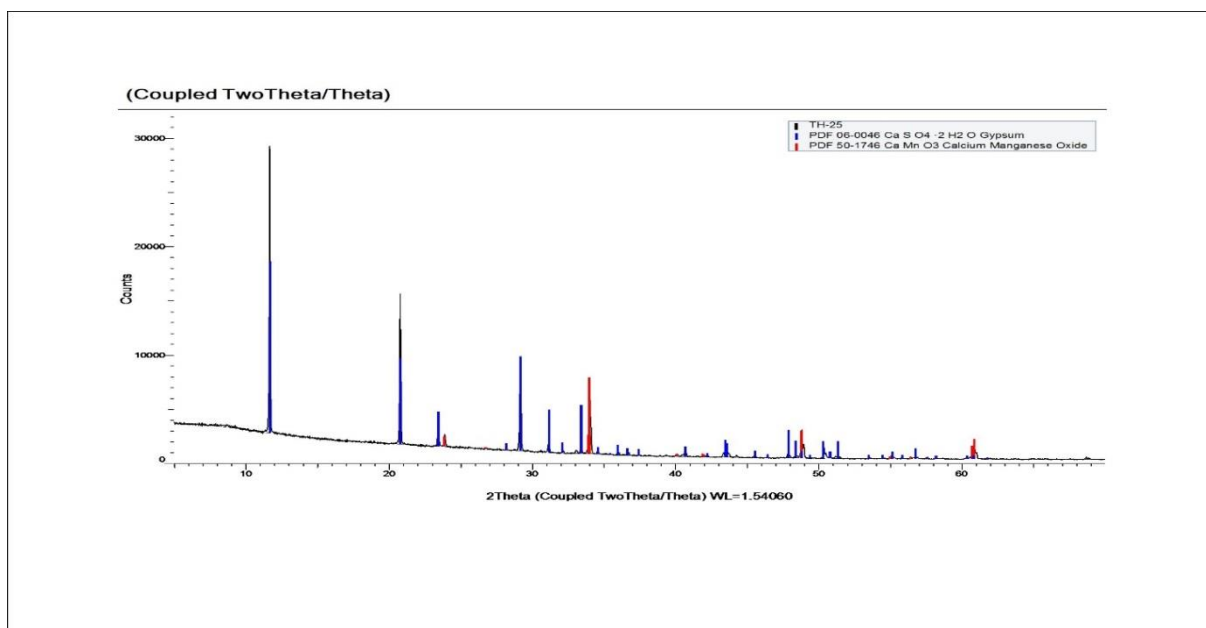
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Hlavní krystalickou fází je SrTiO<sub>3</sub>, ve vzorku je dále přítomen SrSO<sub>4</sub>.

## XRD analýza pigmentu SrTiO<sub>3</sub> + PPDA



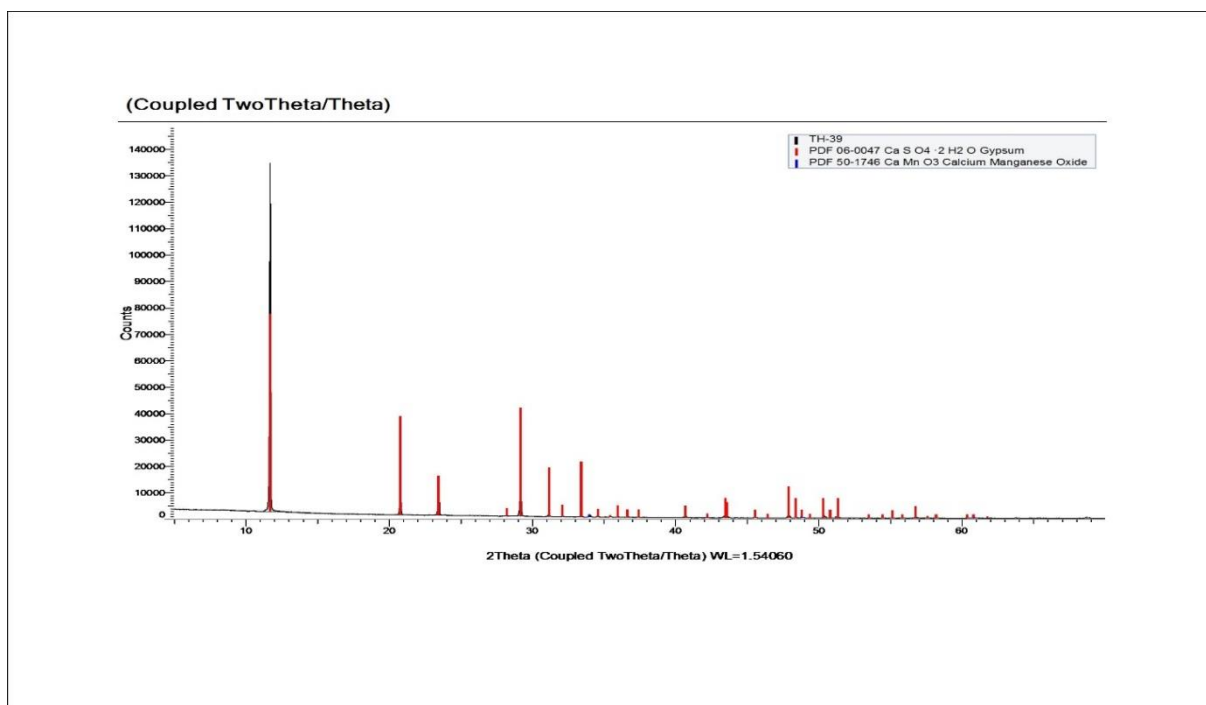
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Hlavní krystalickou fází je SrTiO<sub>3</sub>, ve vzorku je dále přítomen SrSO<sub>4</sub>.

## XRD analýza pigmentu $\text{CaMnO}_3$ + PANI



Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Hlavní krystalickou fází je  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ve vzorku je dále přítomen  $\text{CaMnO}_3$ .

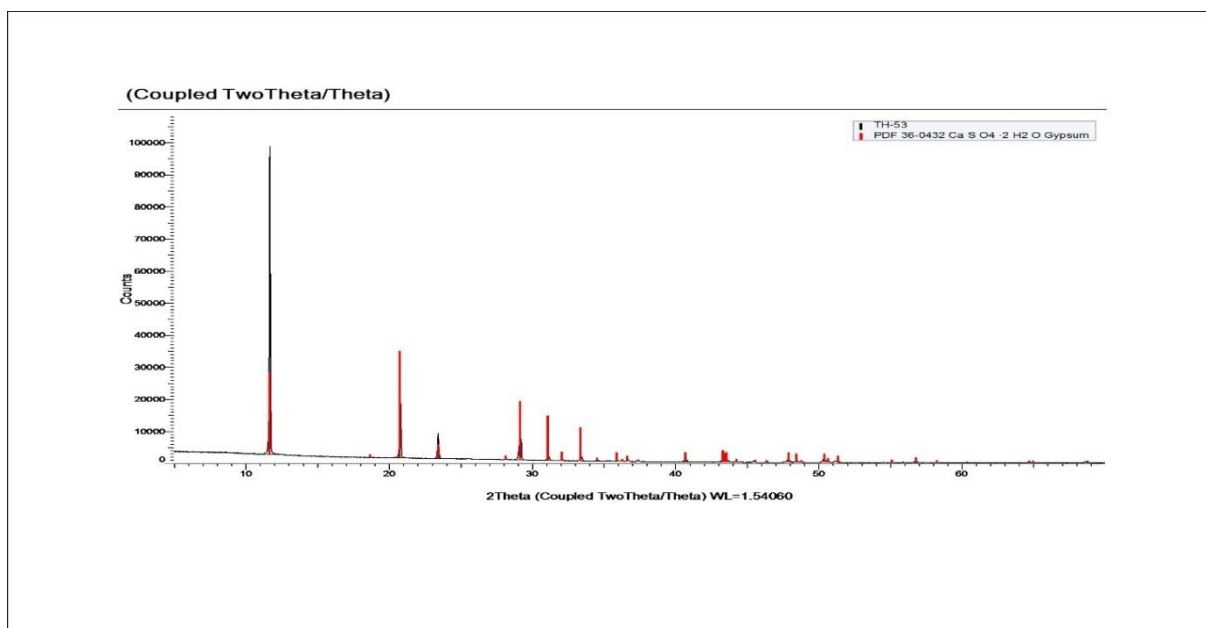
## XRD analýza pigmentu $\text{CaMnO}_3$ + PPy



Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Hlavní krystalickou fází je  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ve vzorku je dále přítomen  $\text{CaMnO}_3$ .

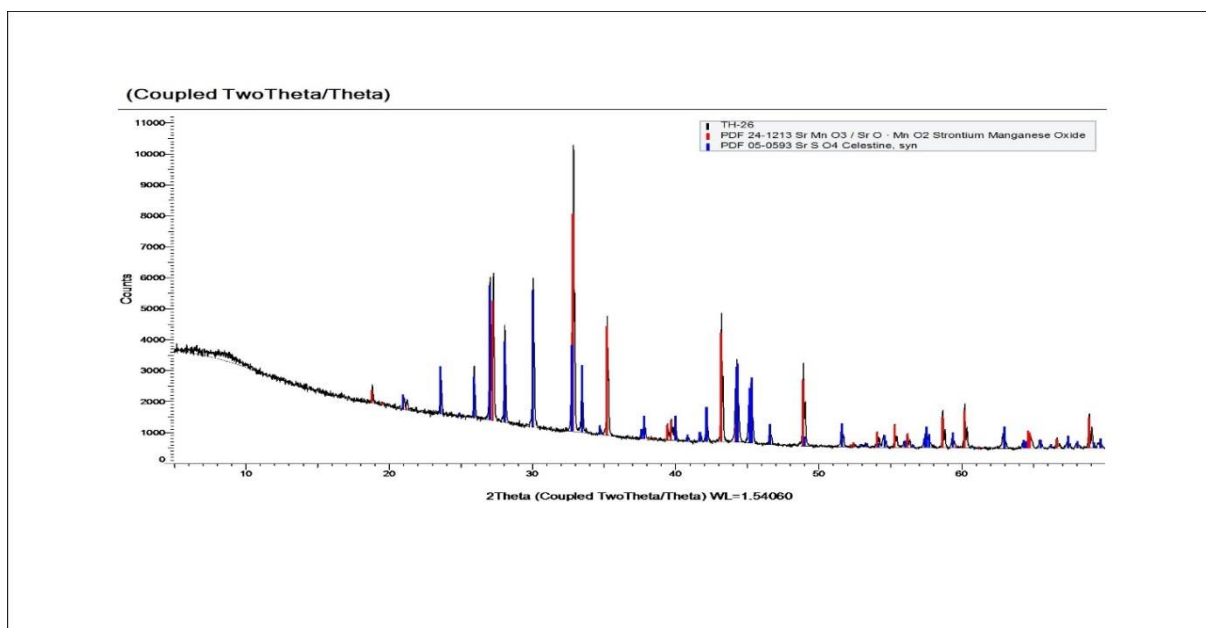


## XRD analýza pigmentu $\text{CaMnO}_3$ + PPDA



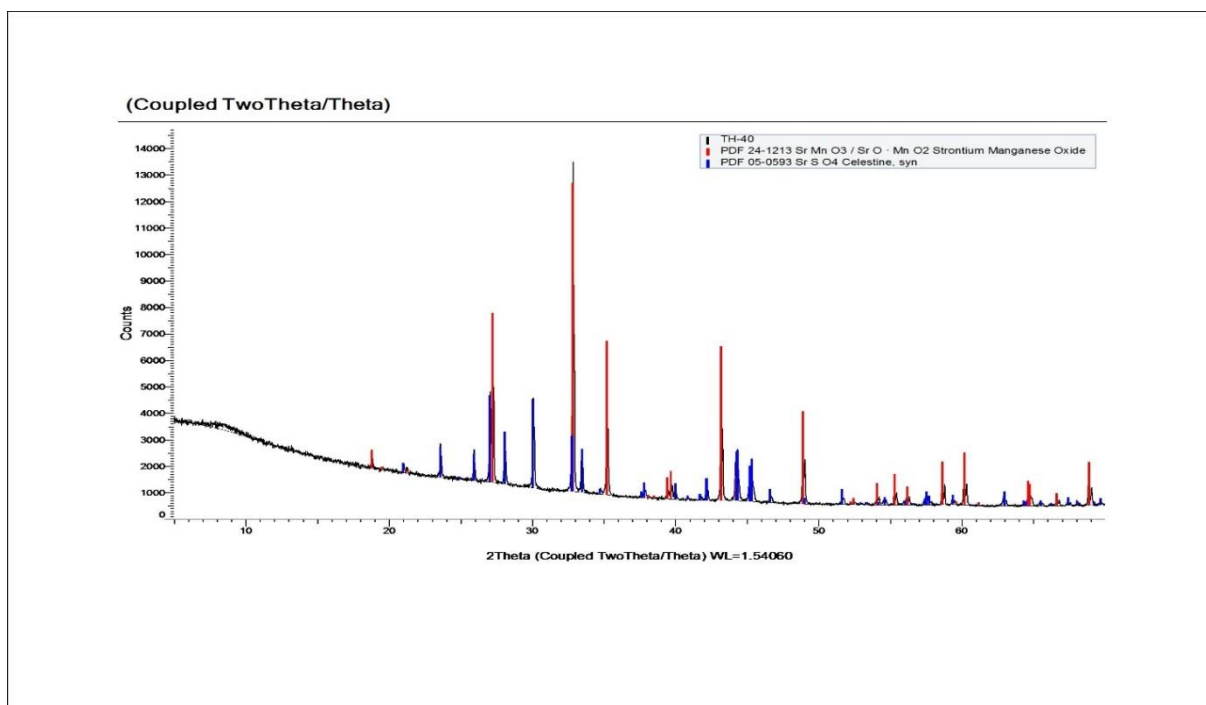
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Jedinou přítomnou krystalickou fází je  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## XRD analýza pigmentu $\text{SrMnO}_3$ + PANI



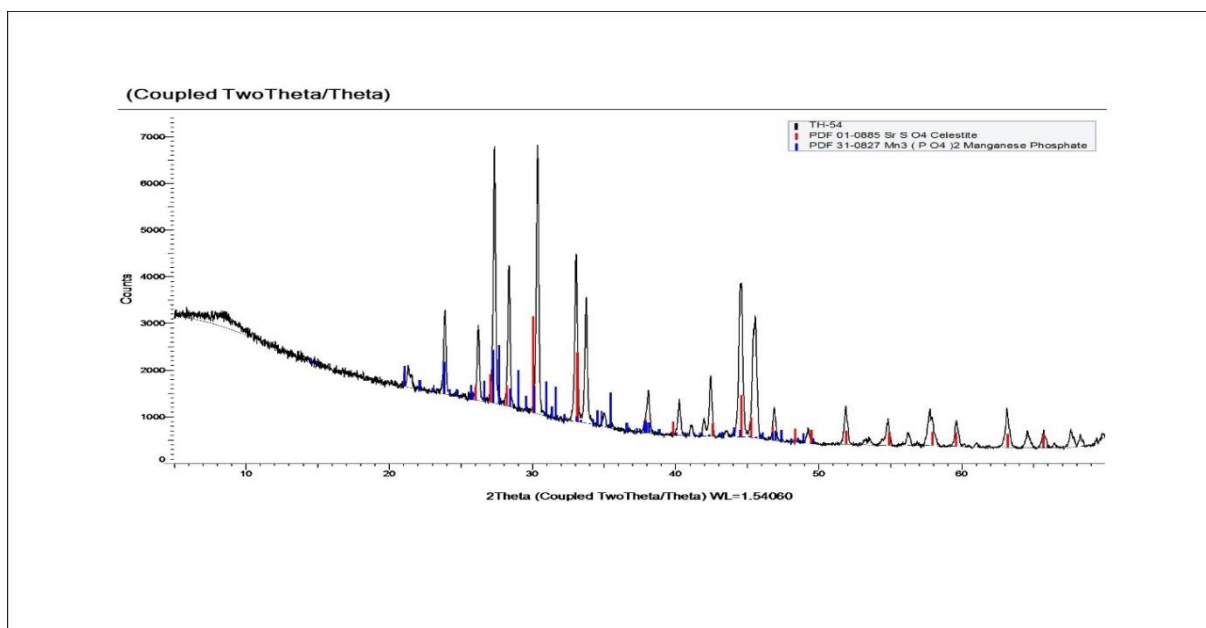
Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze:  $\text{SrMnO}_3$  a  $\text{SrSO}_4$ .

## XRD analýza pigmentu $\text{SrMnO}_3$ + PPy



Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze:  $\text{SrMnO}_3$  a  $\text{SrSO}_4$ .

## XRD analýza pigmentu $\text{SrMnO}_3$ + PPDA

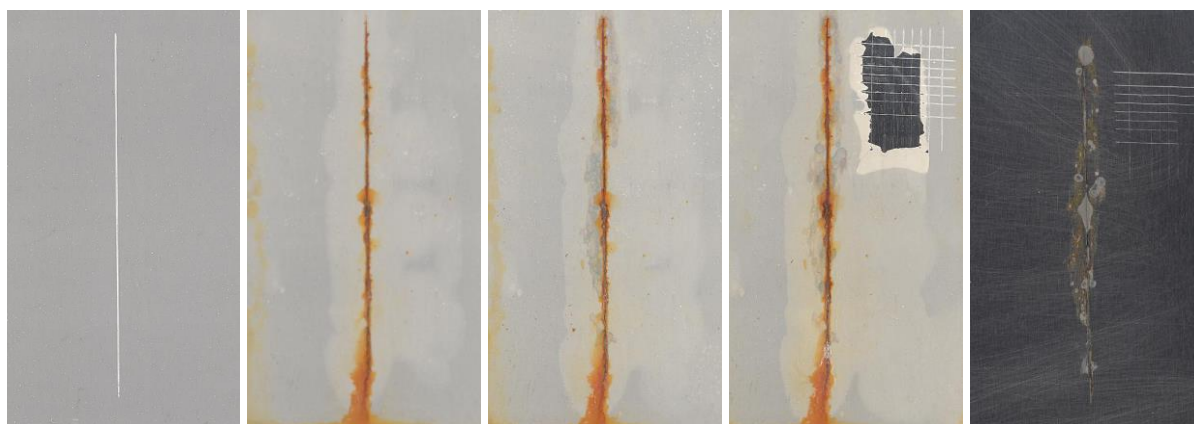


Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje poměrně málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze  $\text{SrSO}_4$  a  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ .

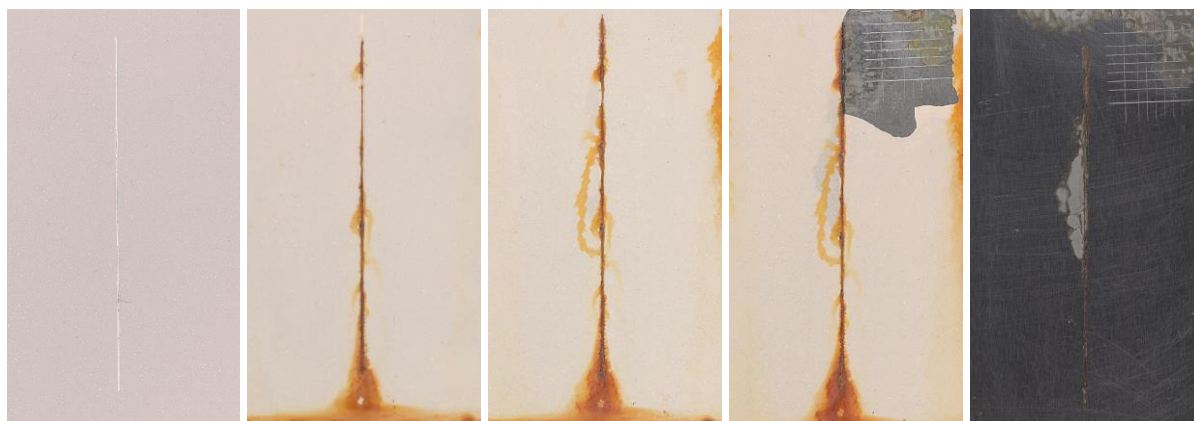
### 8.3 Nátěrové hmoty na ocelových panelech před a po provedení korozních zkoušek a po odstranění nátěrového filmu

8.3.1 Vzorky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, v průběhu a po expozici v kondenzační komoře se solnou mlhou. Záznam před vložením do komory, po 350, 700, 1000, 1200 hodinách a po odstranění nátěrového filmu.

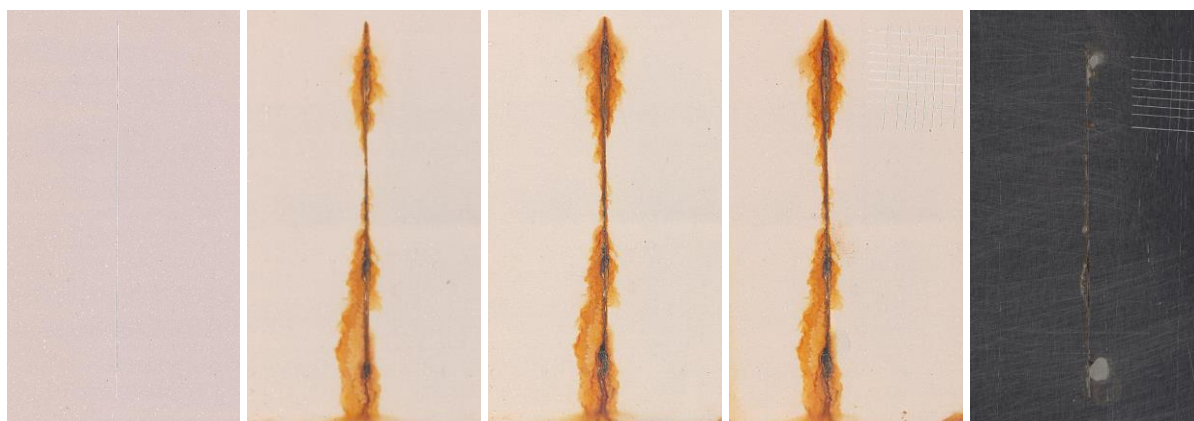
1 %  $\text{CaTiO}_3$



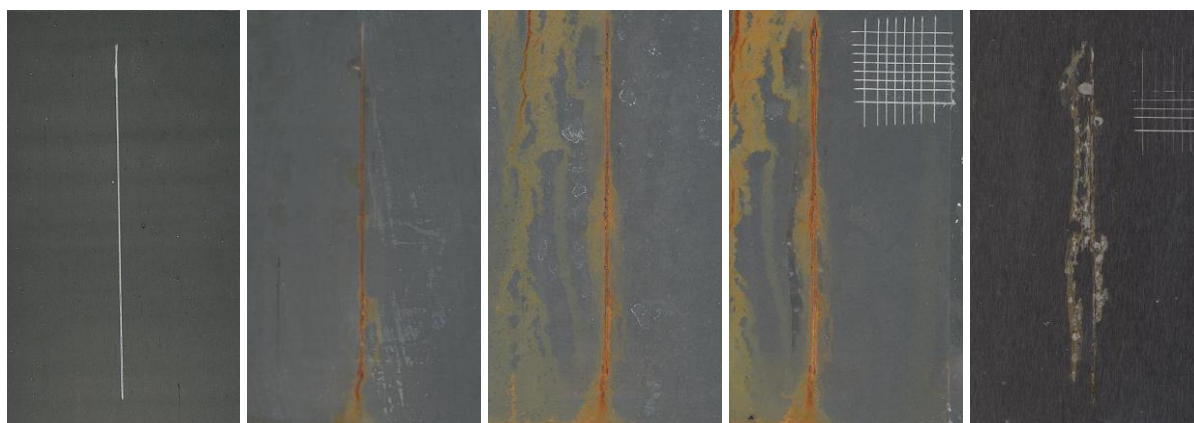
5 %  $\text{CaTiO}_3$



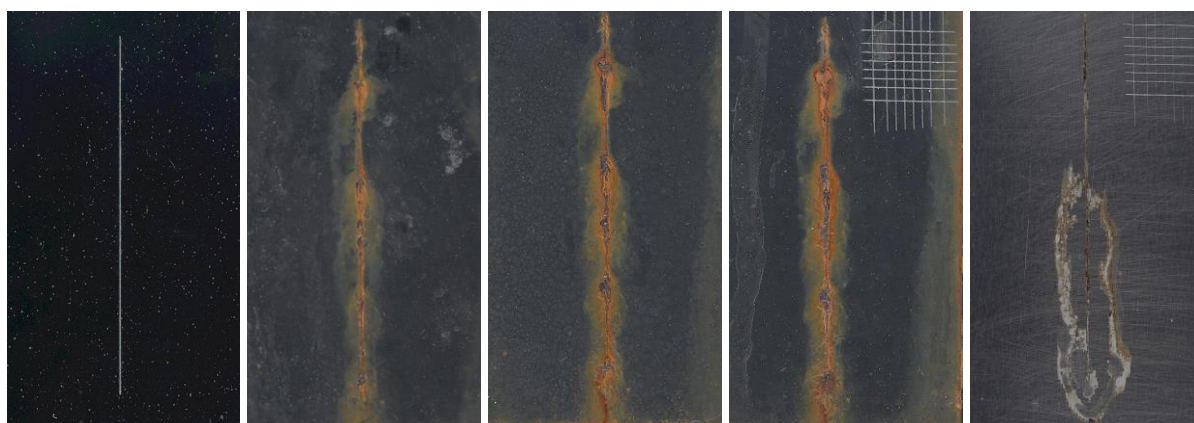
10 %  $\text{CaTiO}_3$



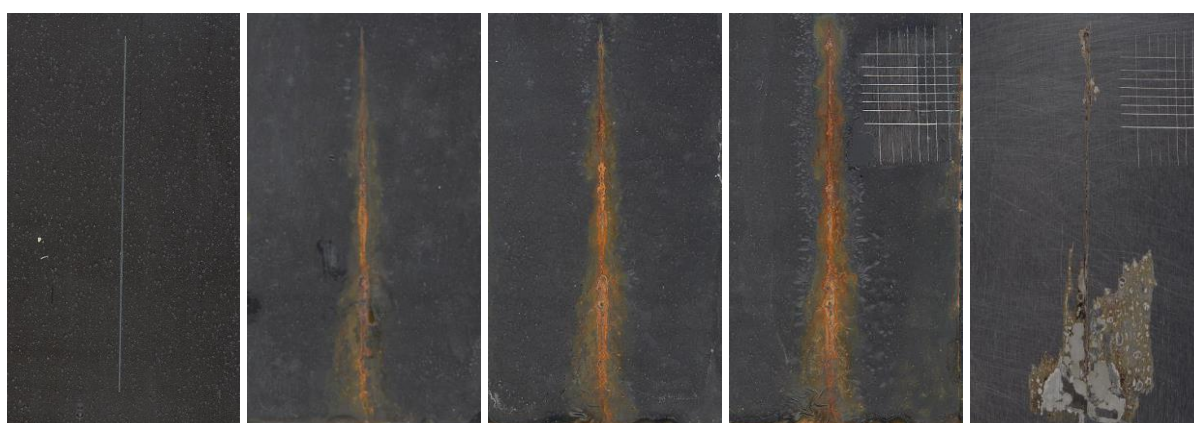
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



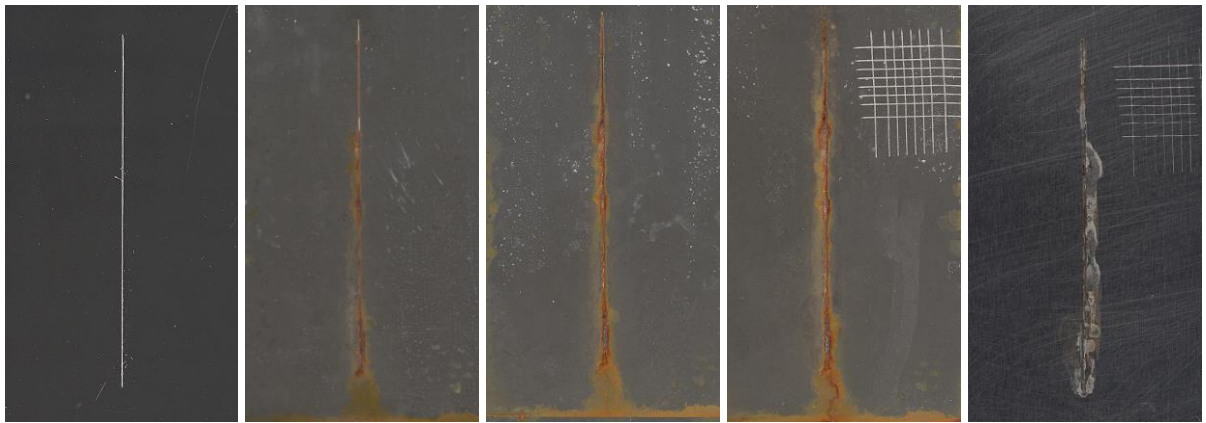
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



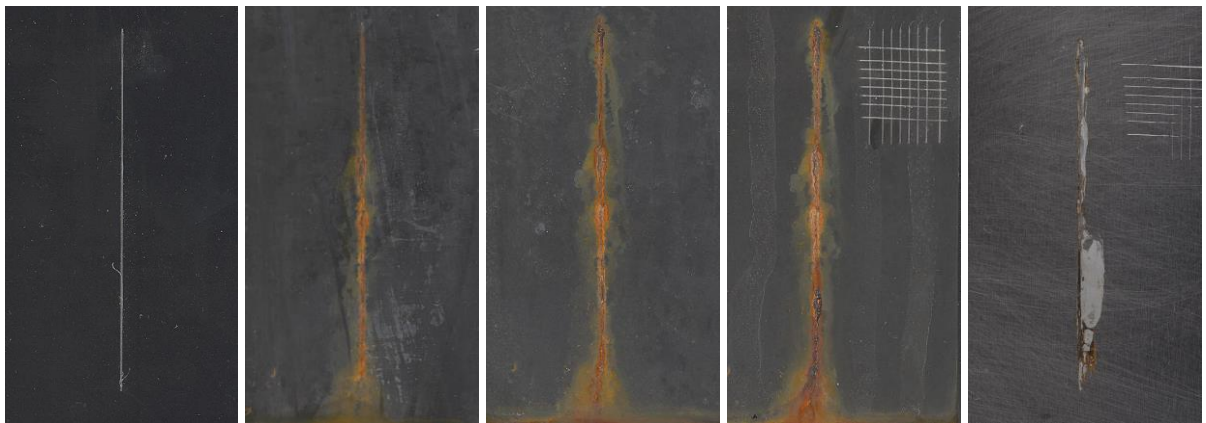
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



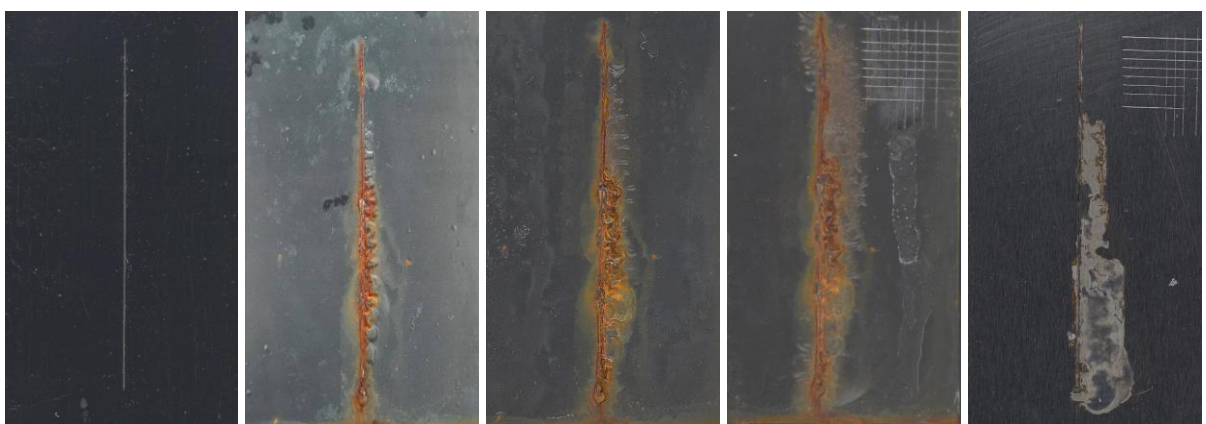
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



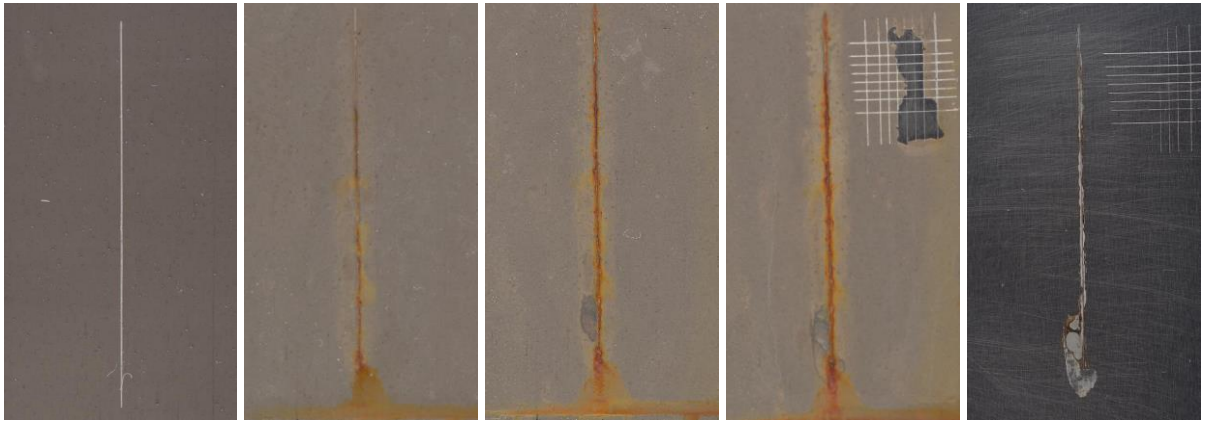
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



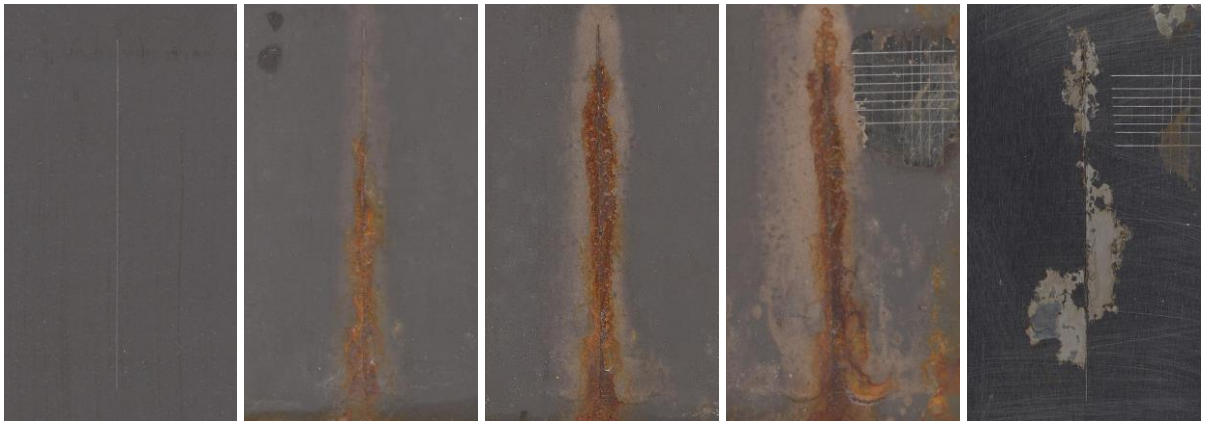
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



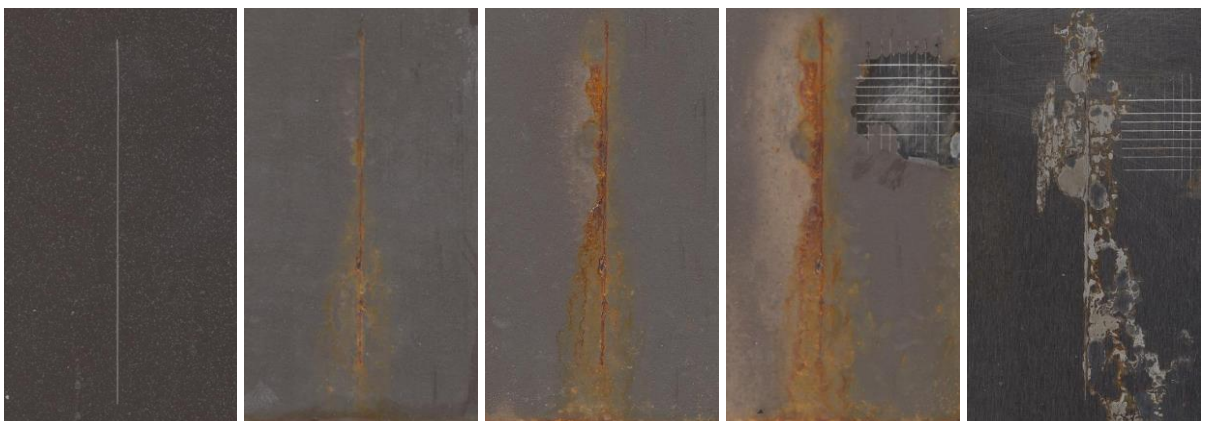
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**

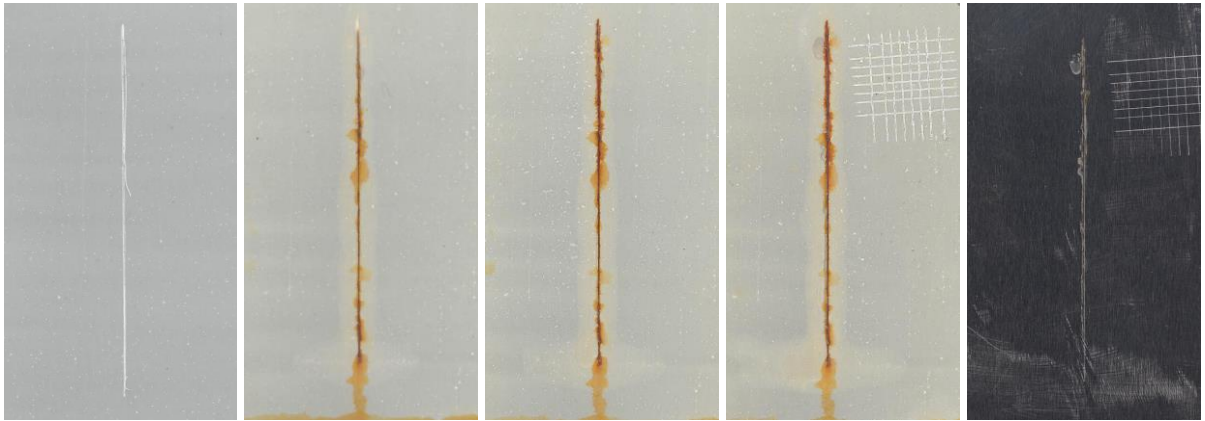


**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**

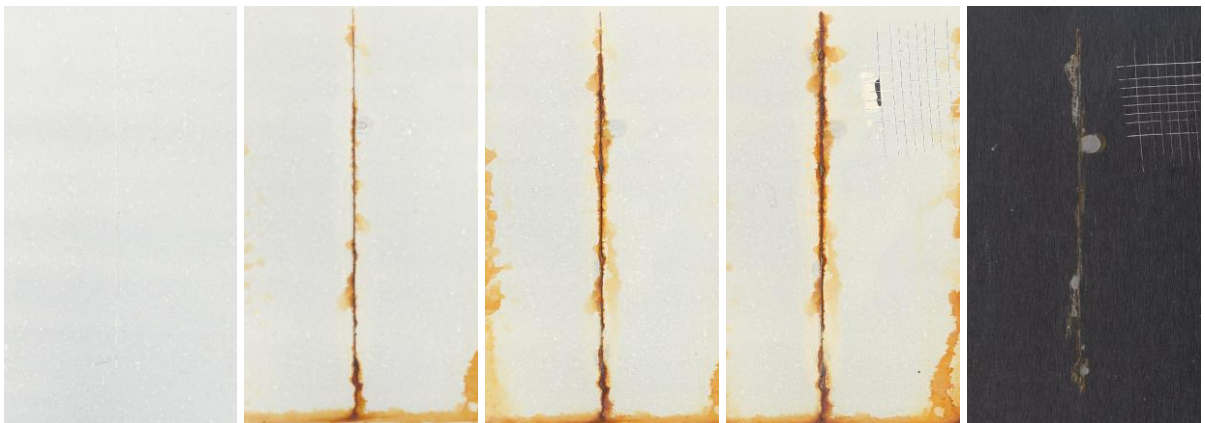




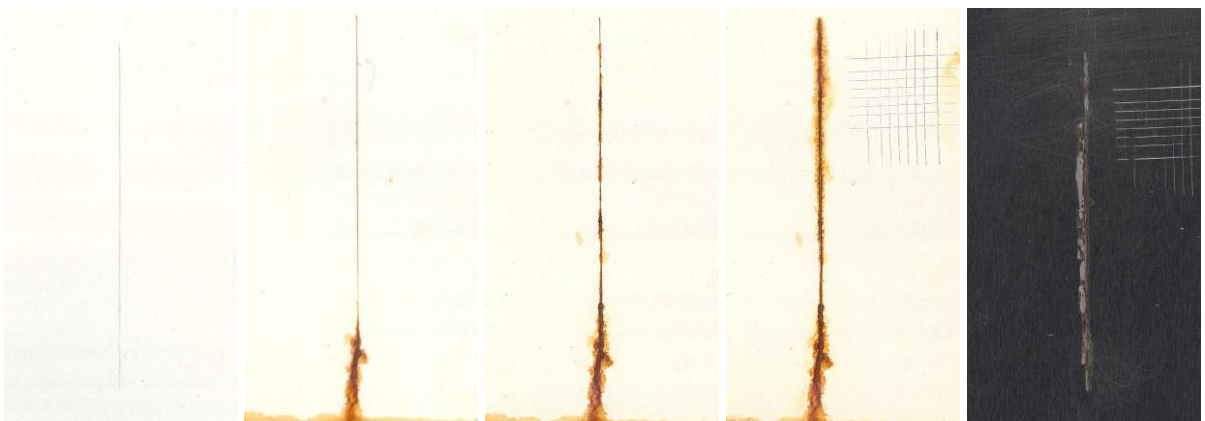
**1 % SrTiO<sub>3</sub>**



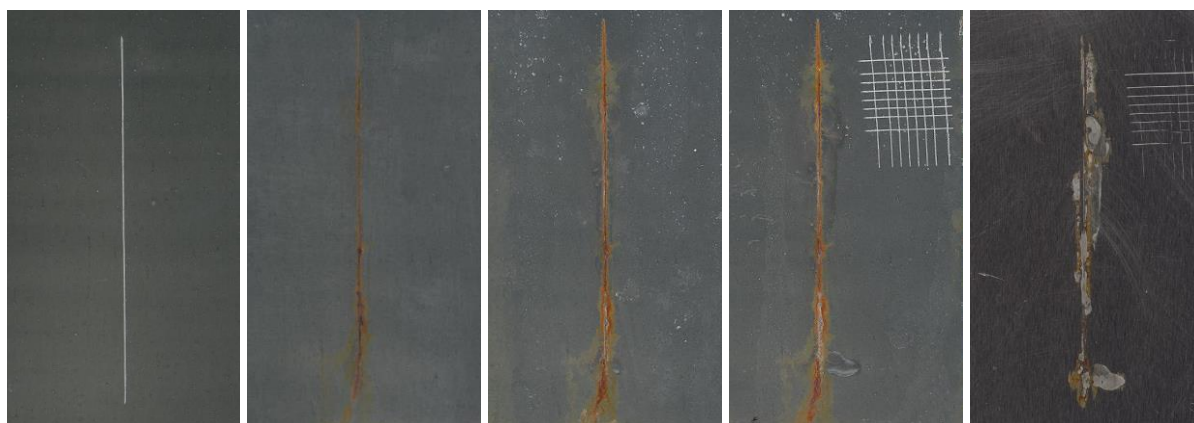
**5 % SrTiO<sub>3</sub>**



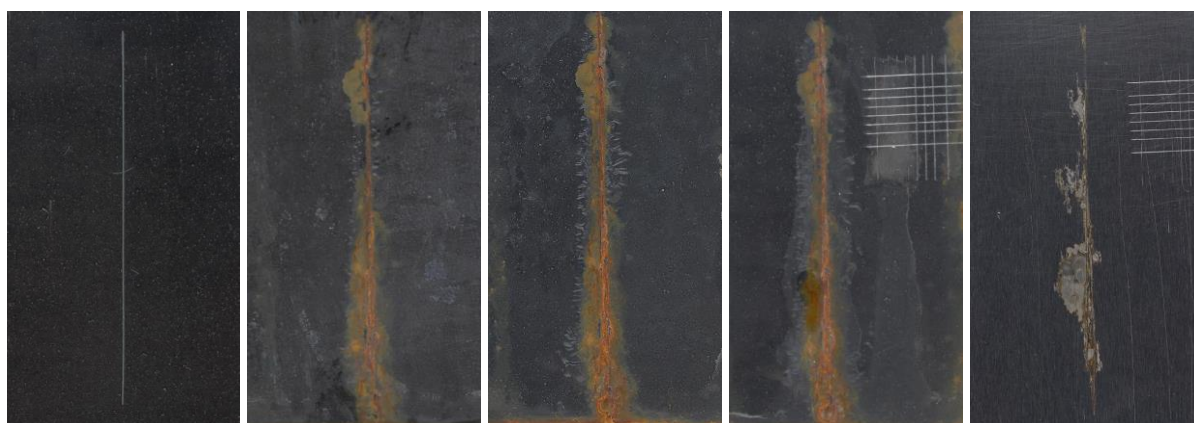
**10 % SrTiO<sub>3</sub>**



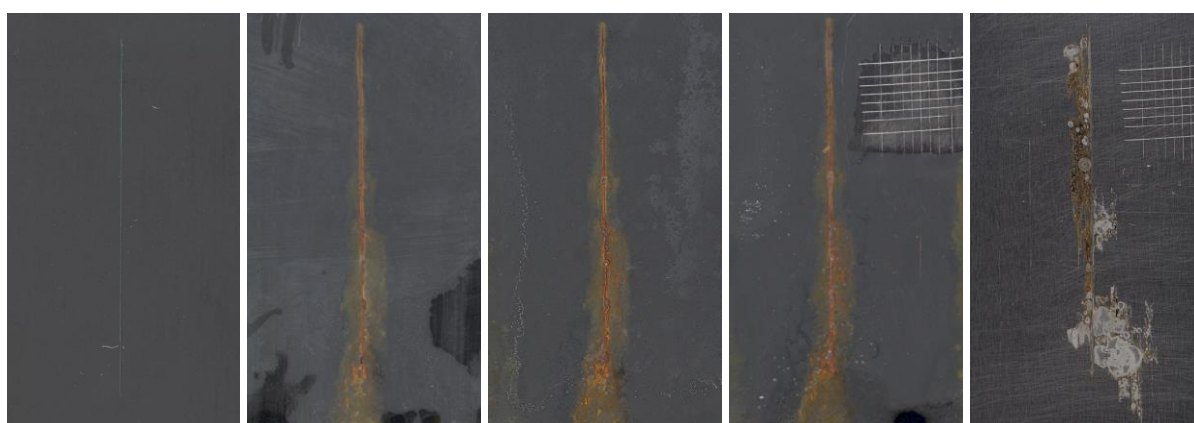
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



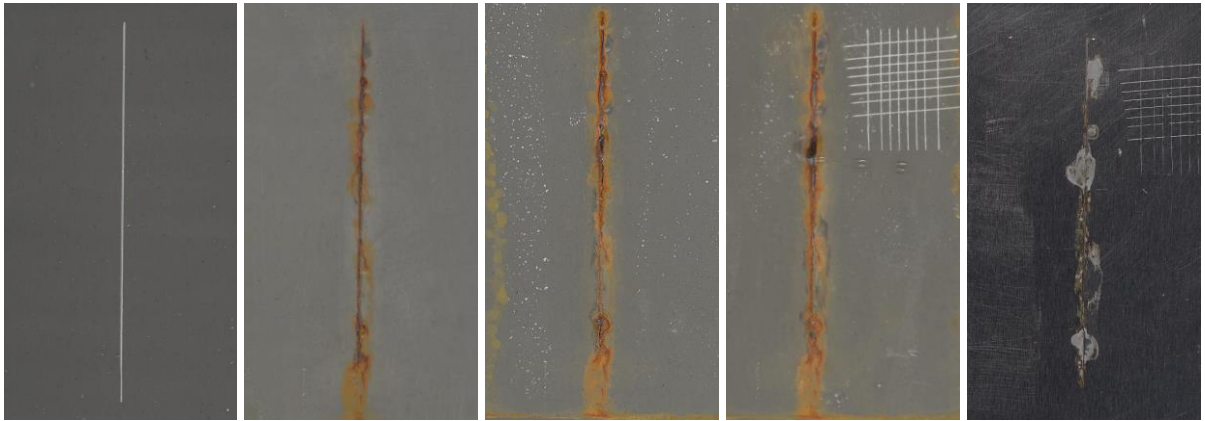
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



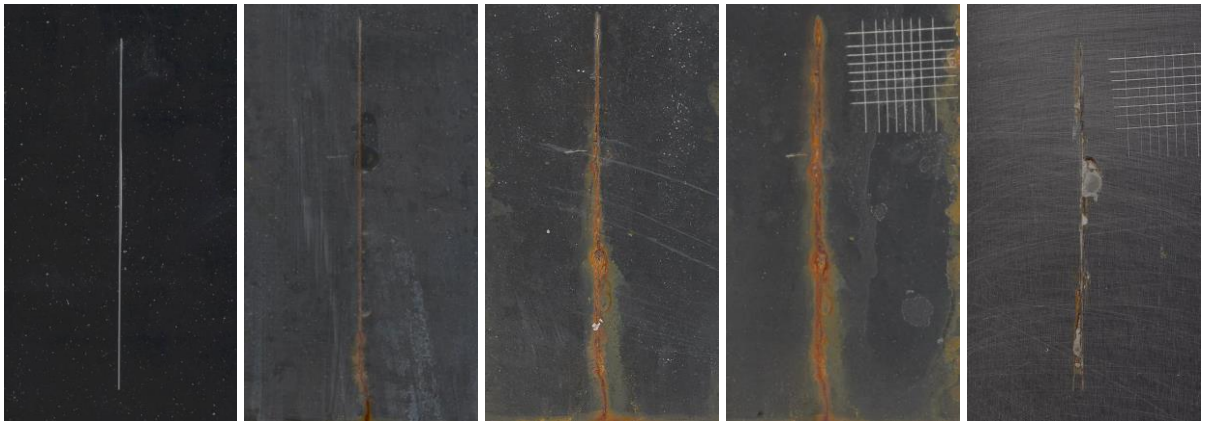
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



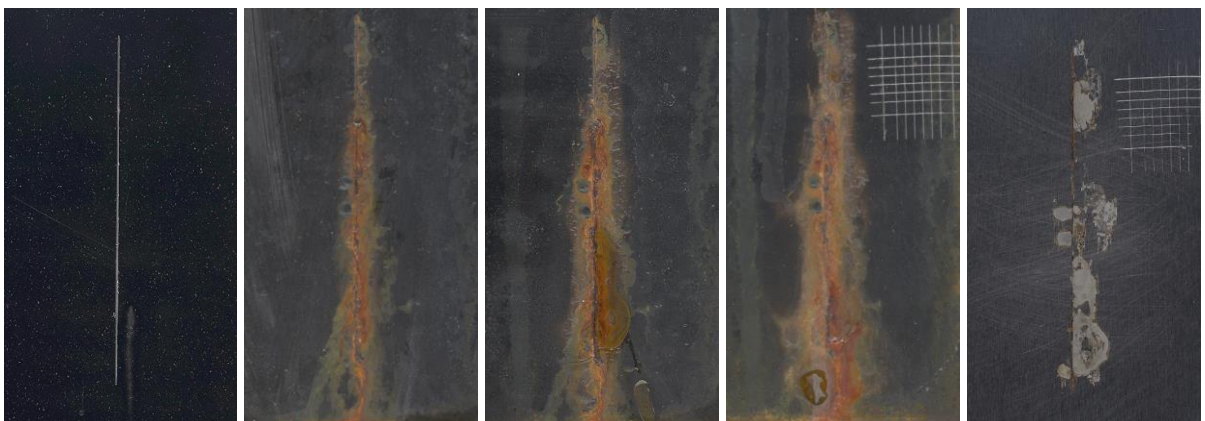
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



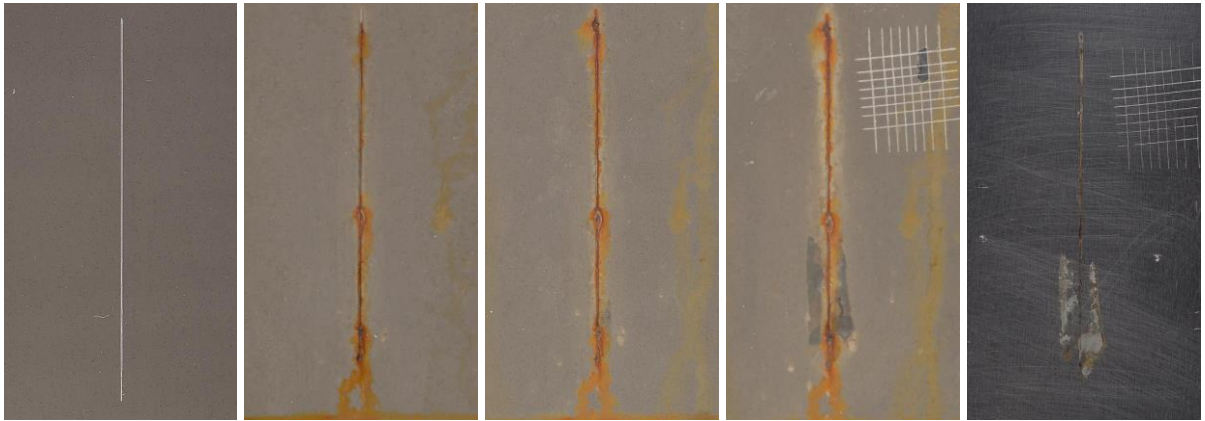
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



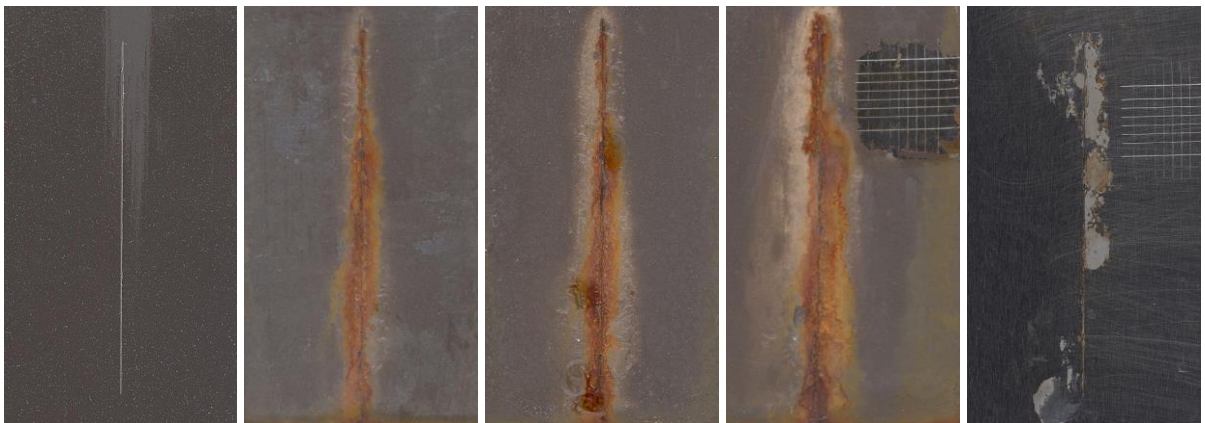
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



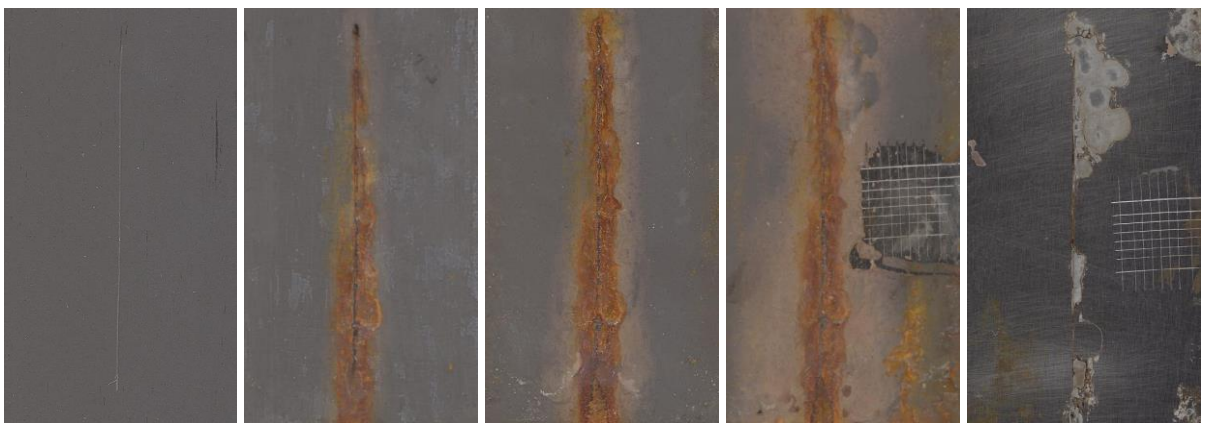
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



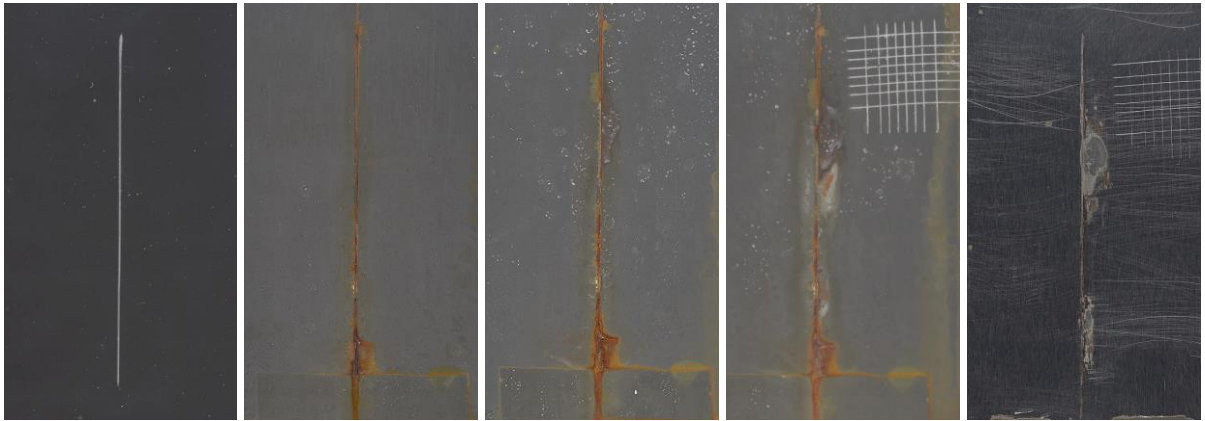
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



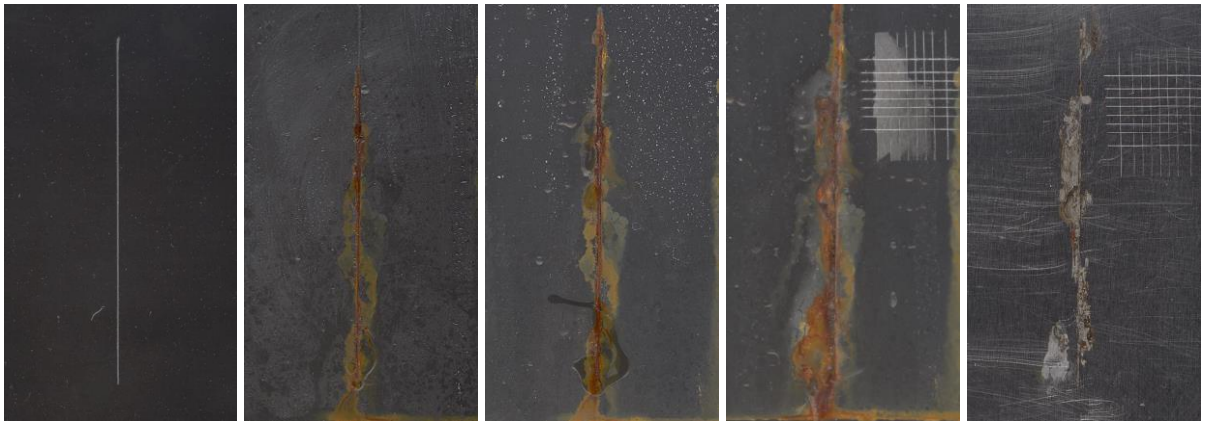
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



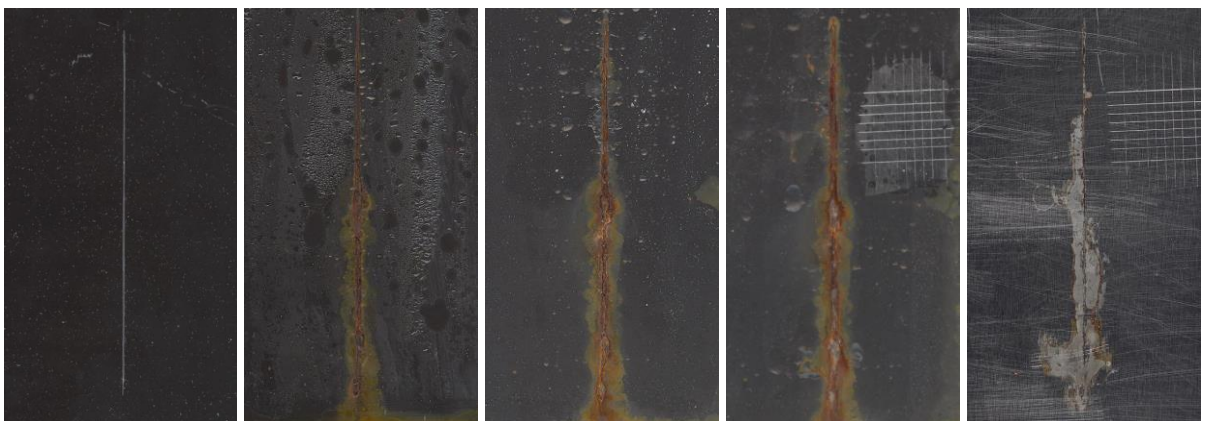
**1 %  $\text{CaMnO}_3$**



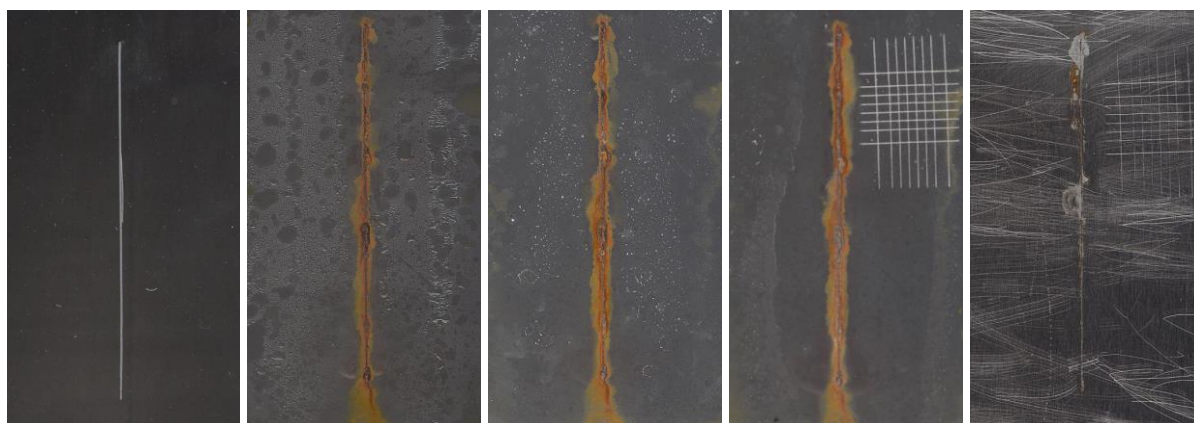
**5 %  $\text{CaMnO}_3$**



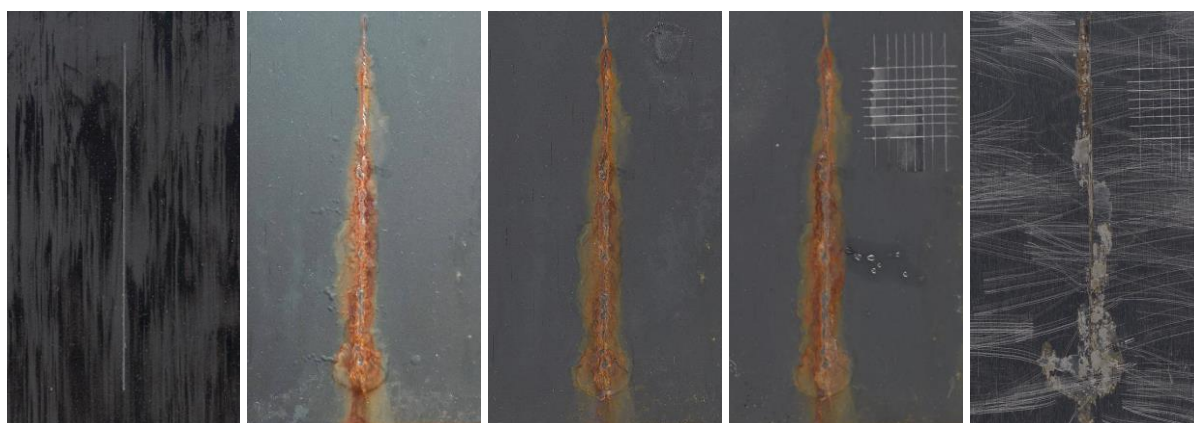
**10 %  $\text{CaMnO}_3$**



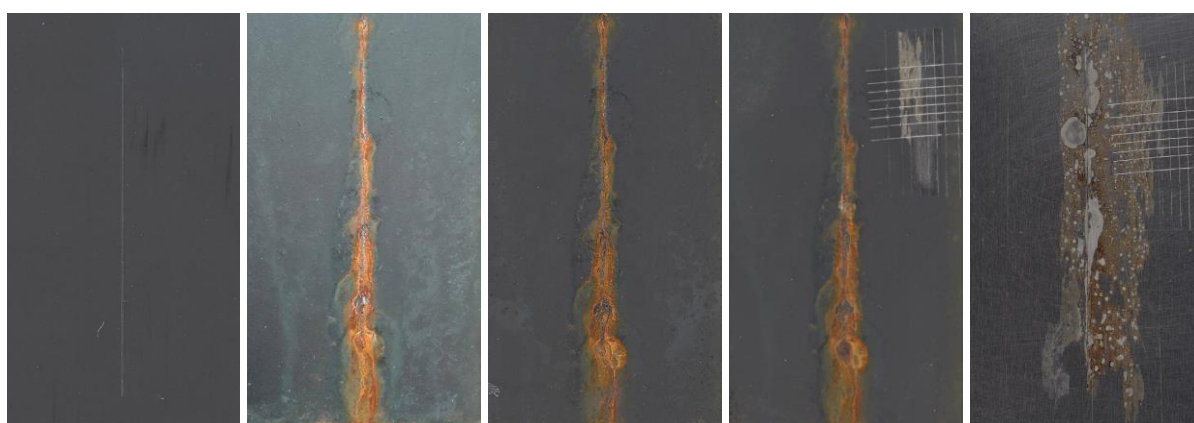
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



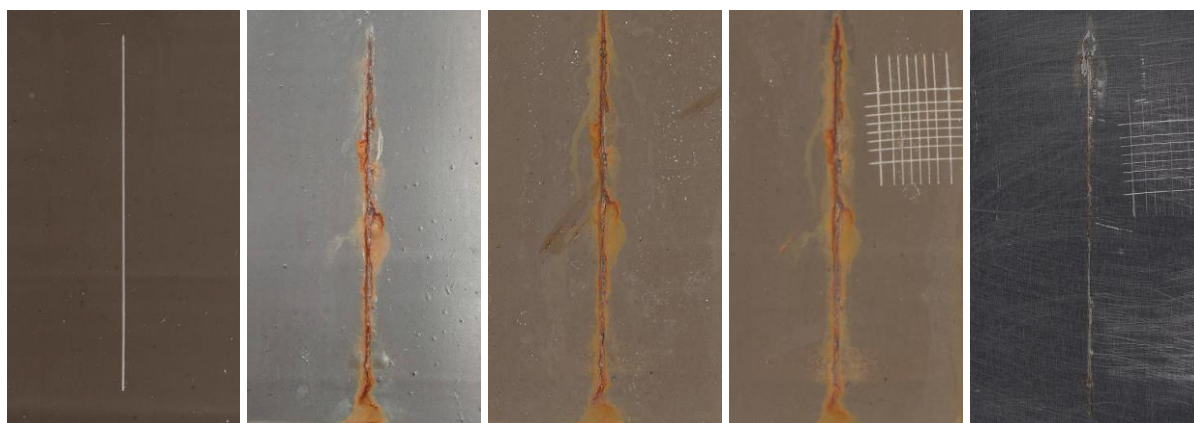
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



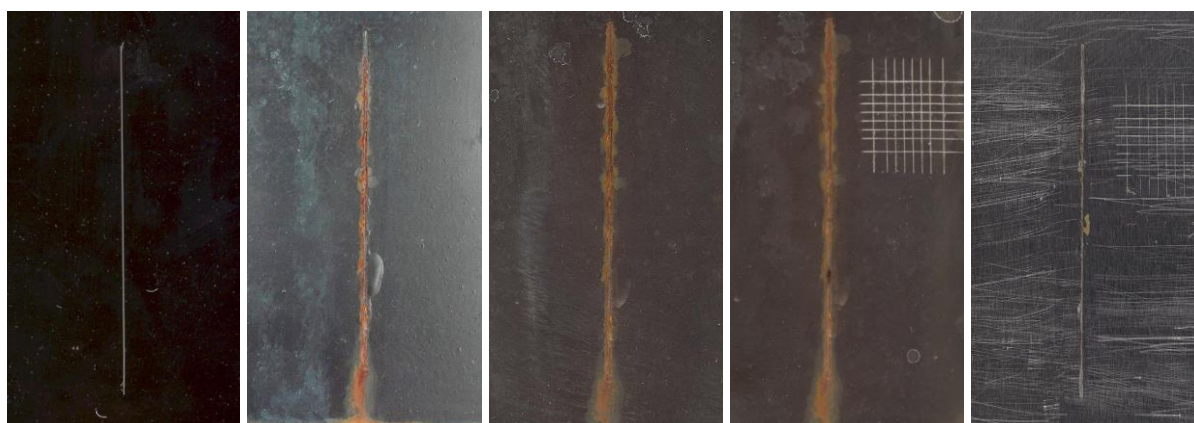
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



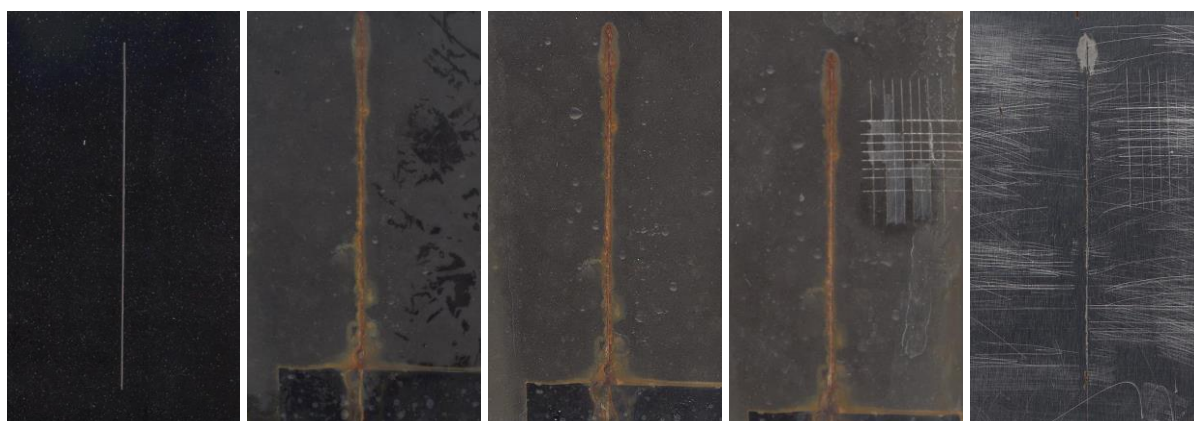
**1 %  $\text{CaMnO}_3$  + PPy**



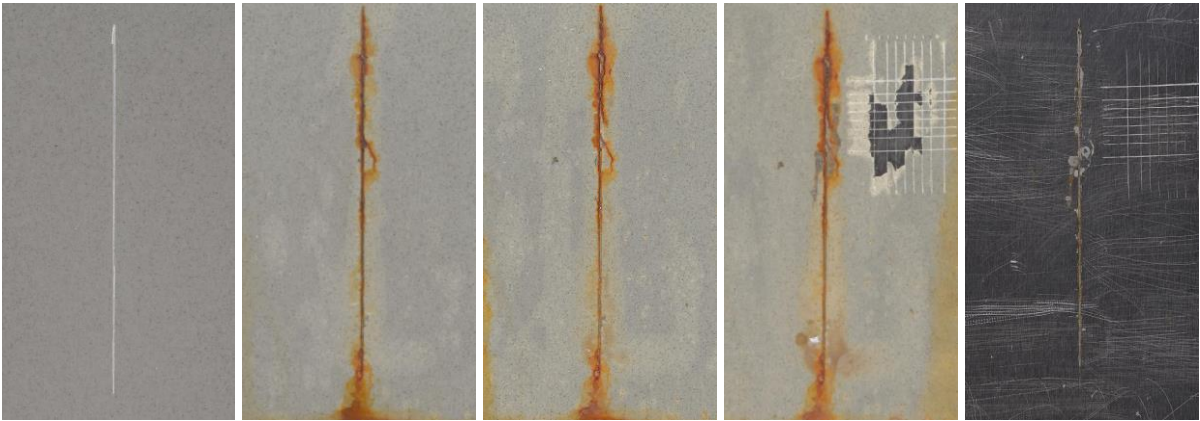
**5 %  $\text{CaMnO}_3$  + PPy**



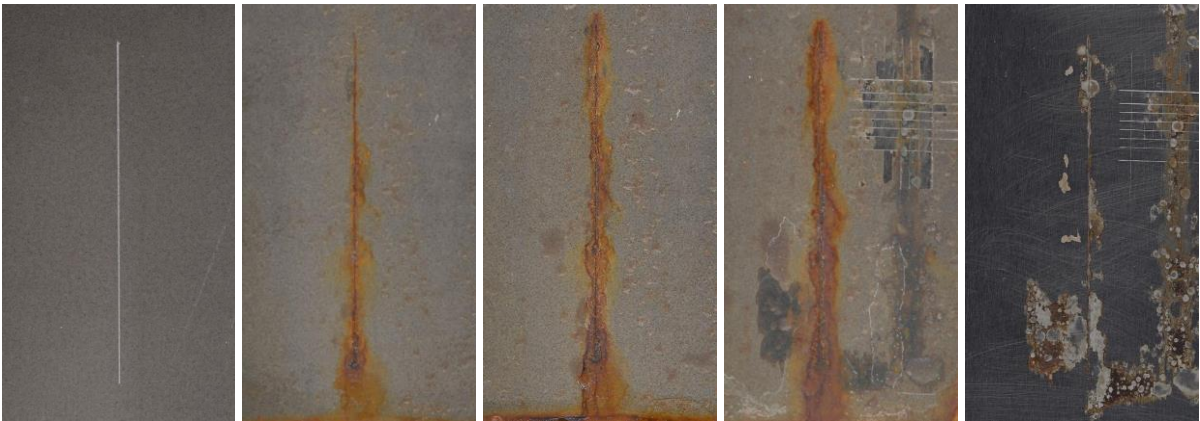
**10 %  $\text{CaMnO}_3$  + PPy**



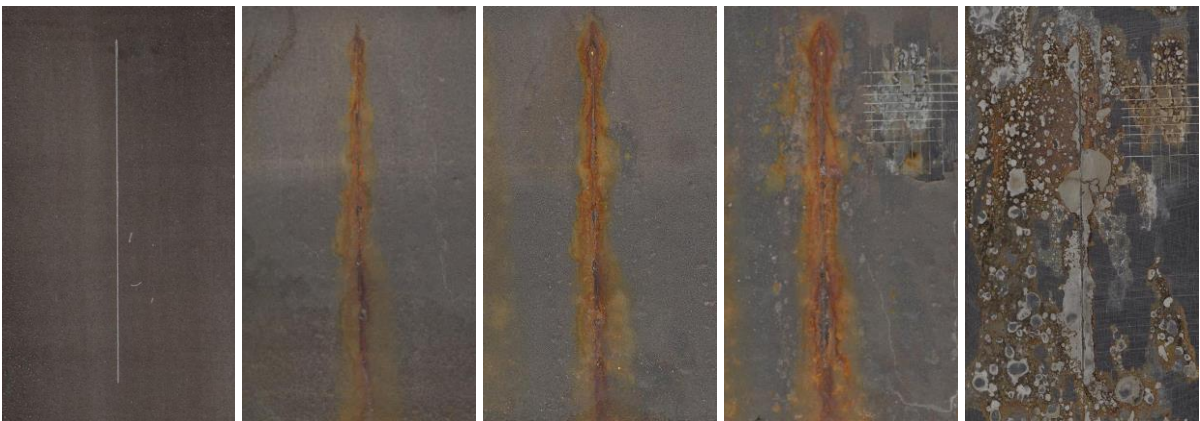
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**

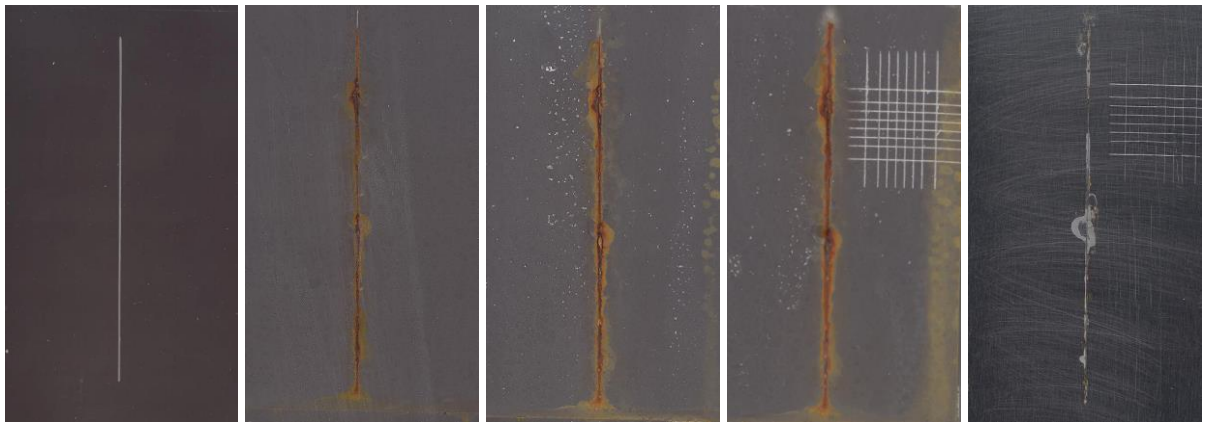


**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**

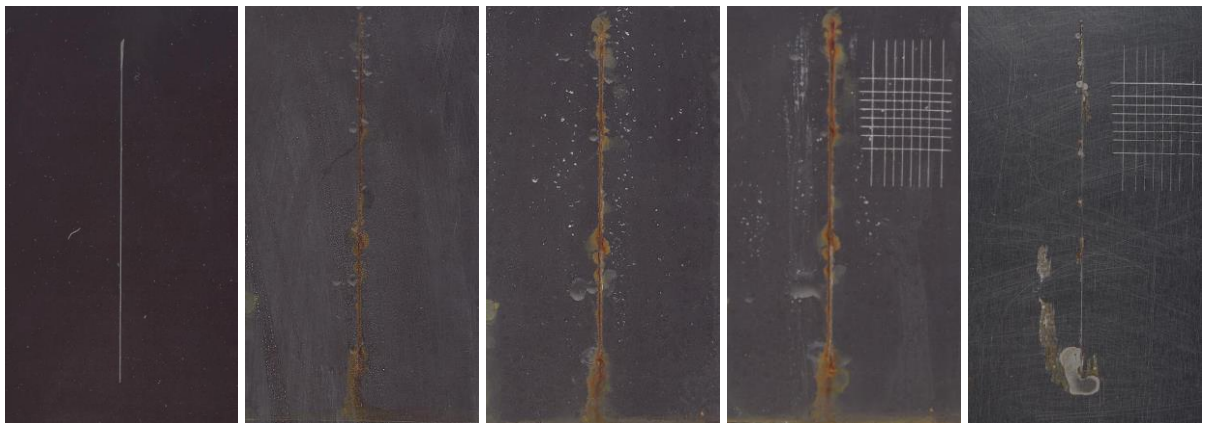




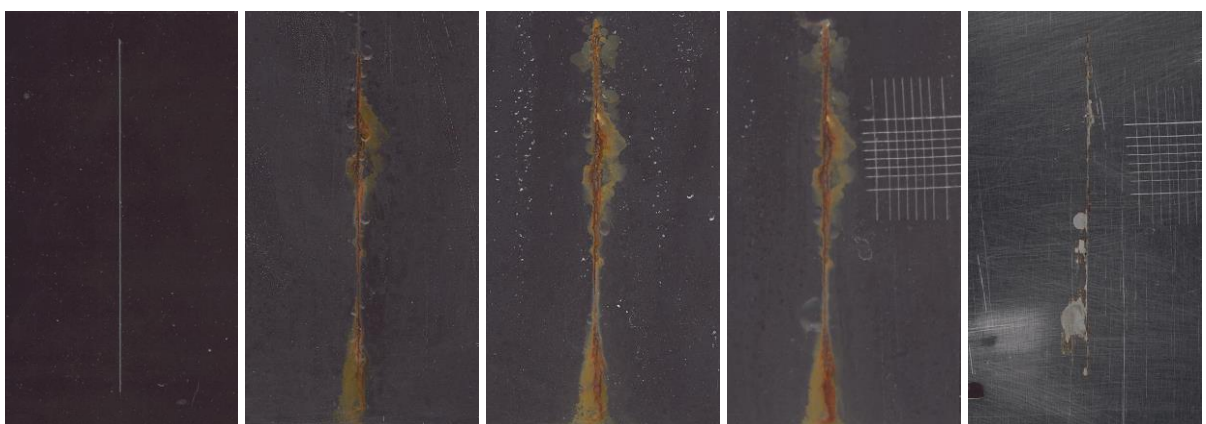
**1 % SrMnO<sub>3</sub>**



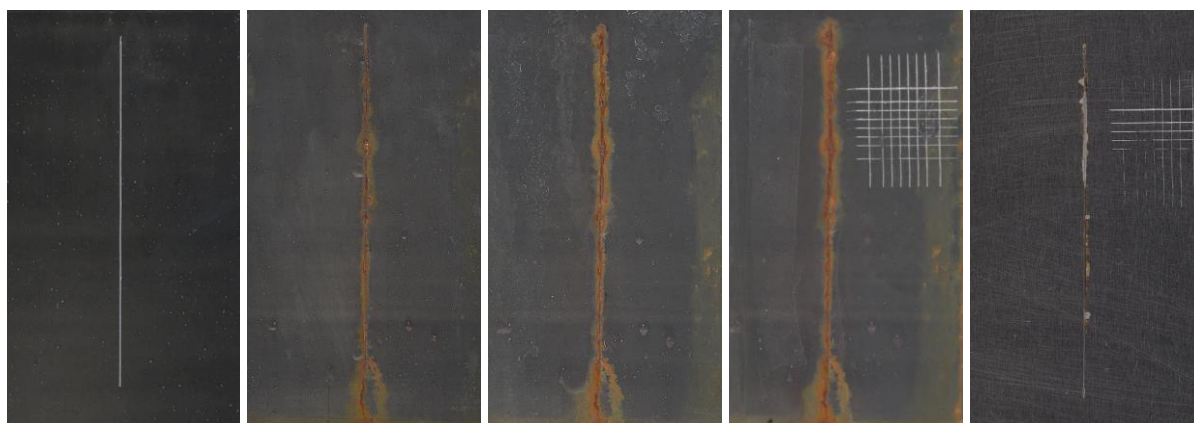
**5 % SrMnO<sub>3</sub>**



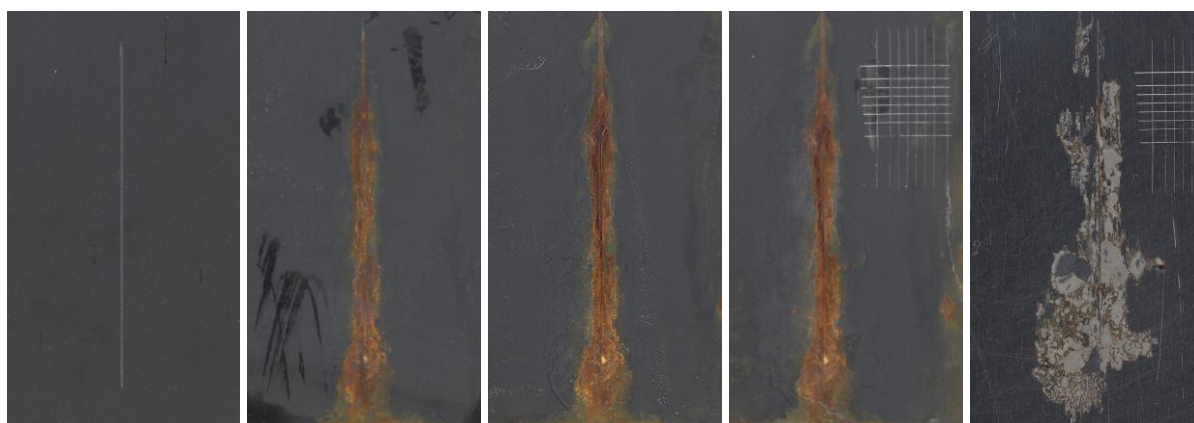
**10 % SrMnO<sub>3</sub>**



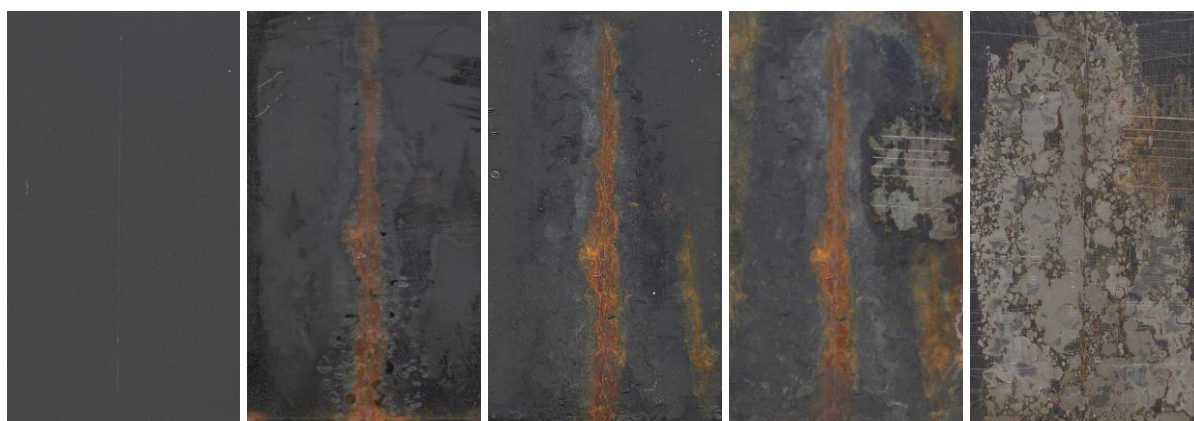
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



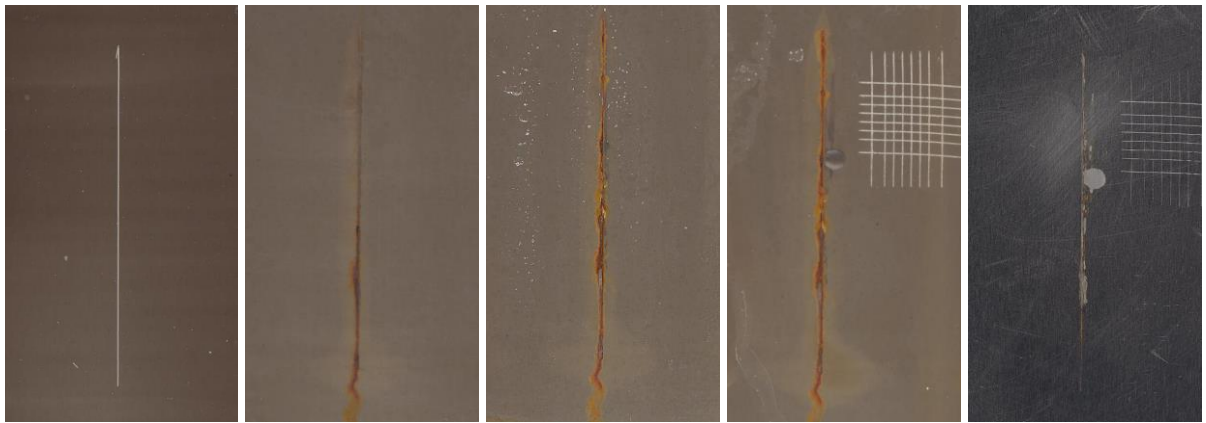
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



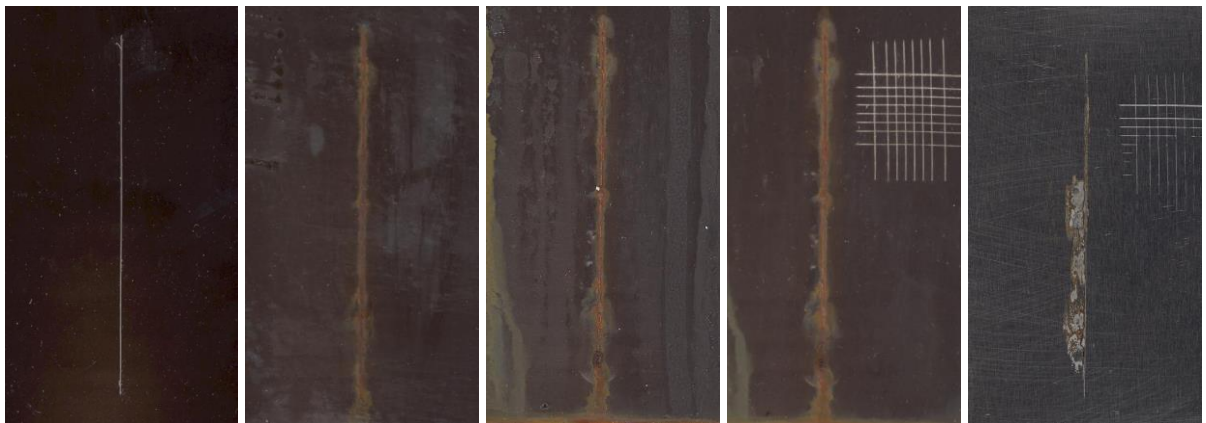
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



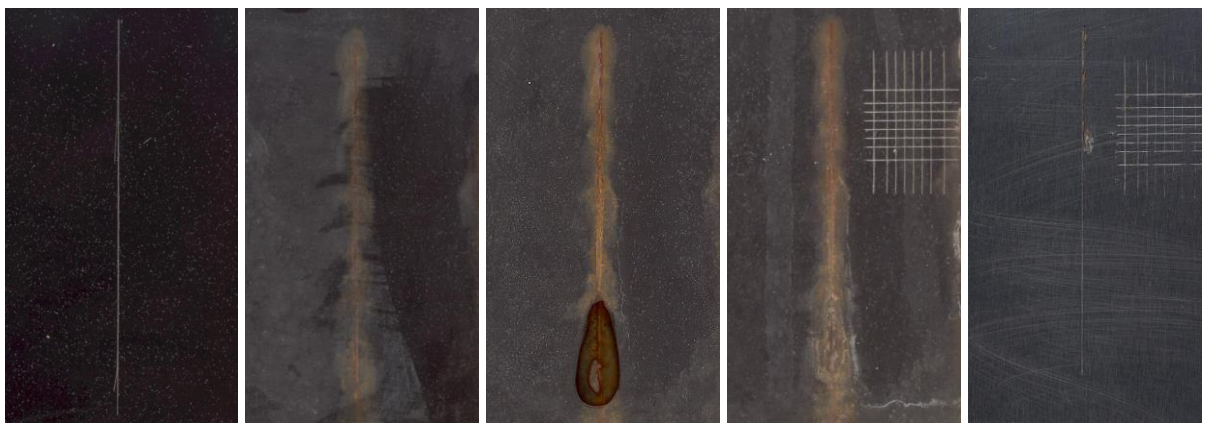
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



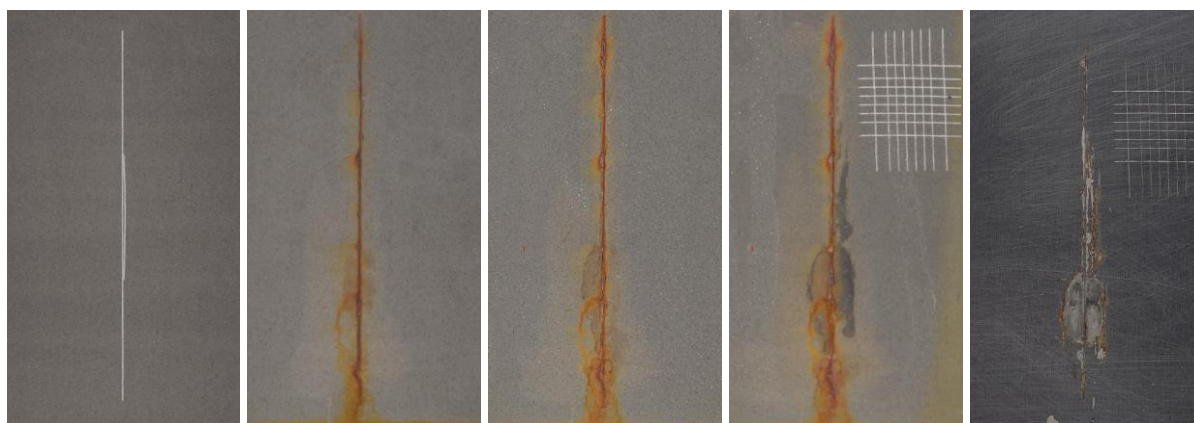
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



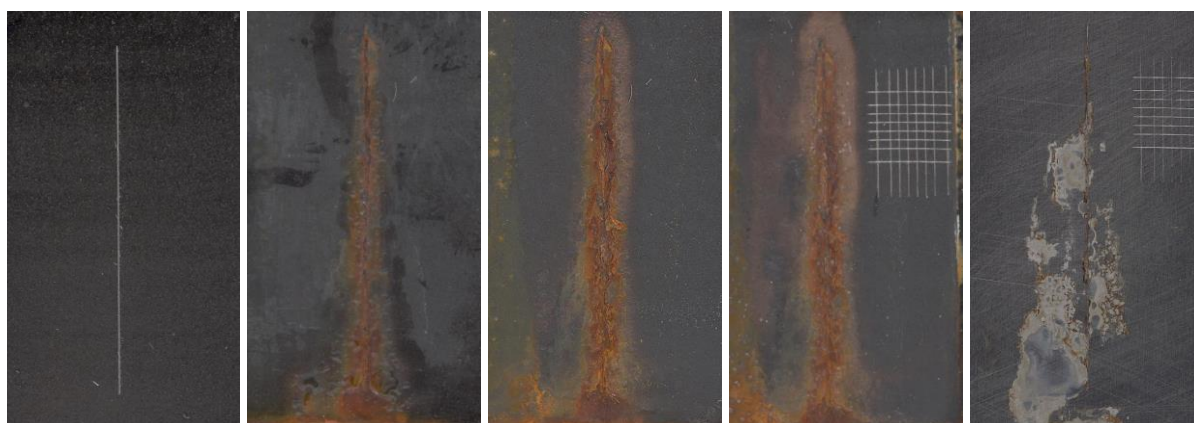
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



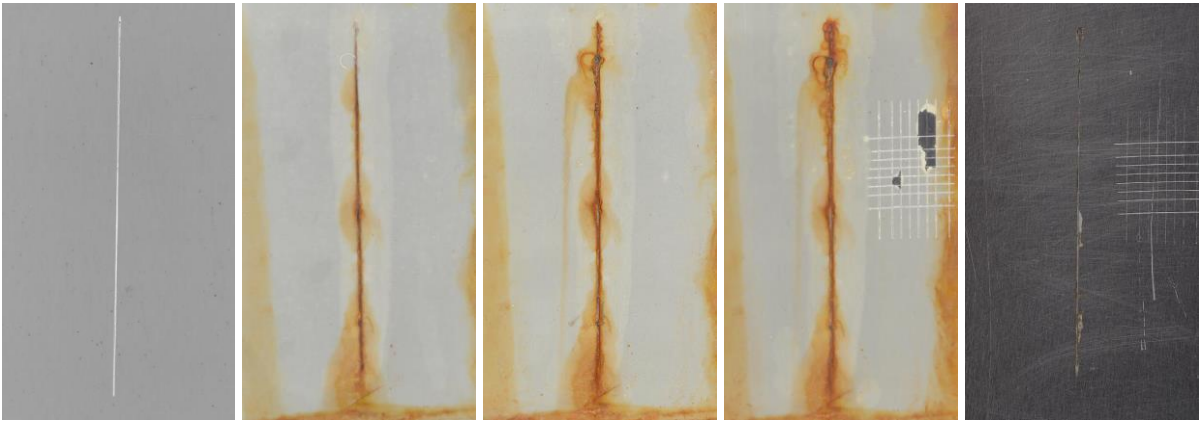
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**

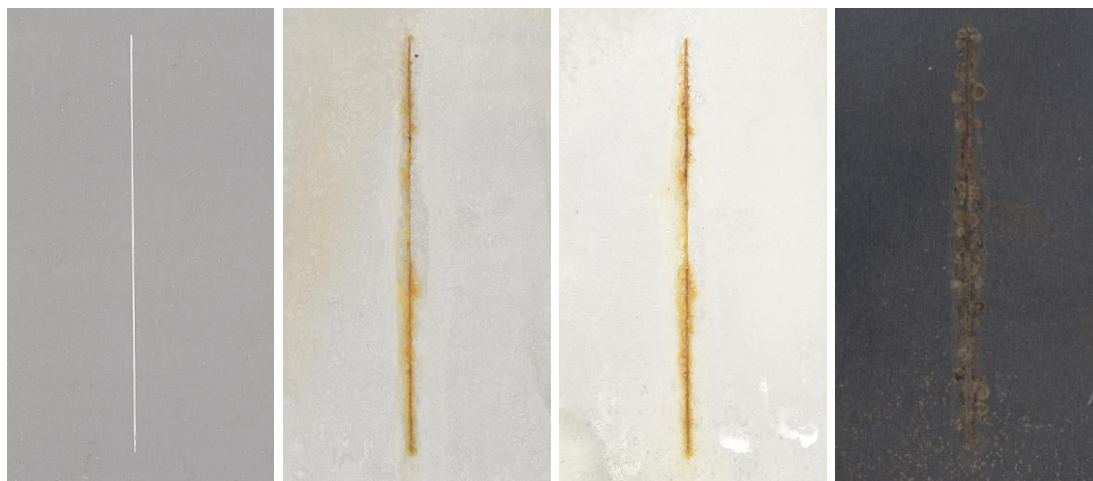


**10 % Standart Molywhite MZAP**

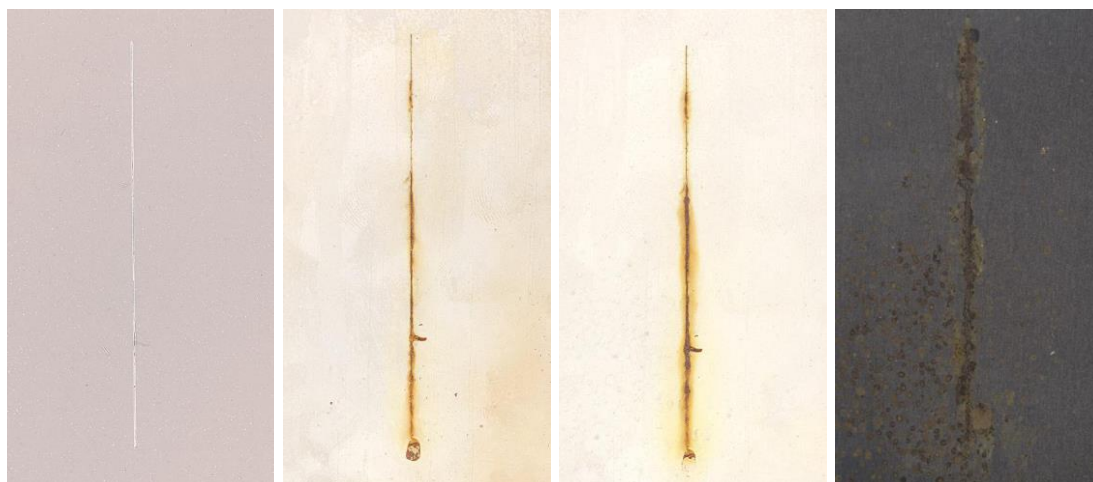


**8.3.2 Vzorčky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, v průběhu a po expozici v kondenzační komoře s SO<sub>2</sub>. Záznam před vložením do komory, po 700, 1500 hodinách a po odstranění nátěrového filmu.**

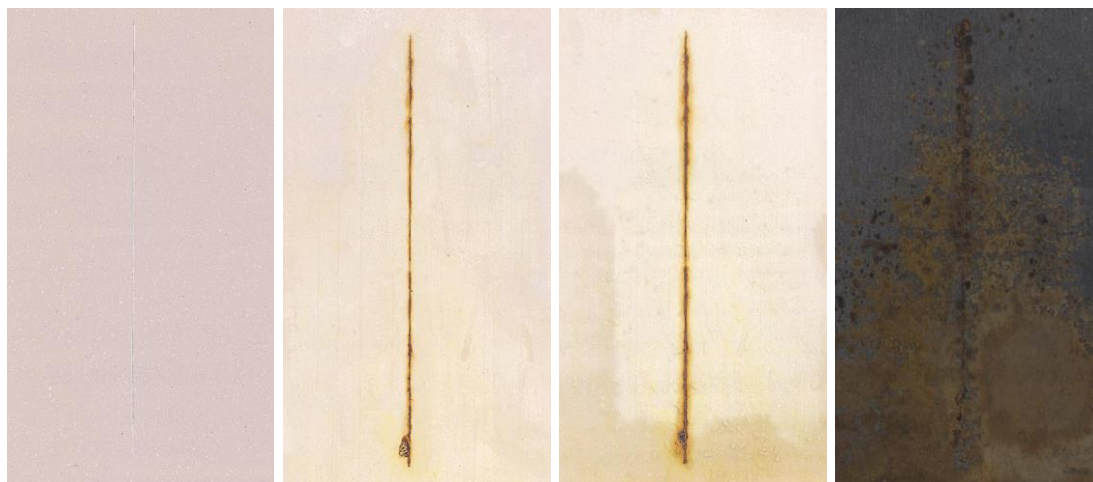
**1 % CaTiO<sub>3</sub>**



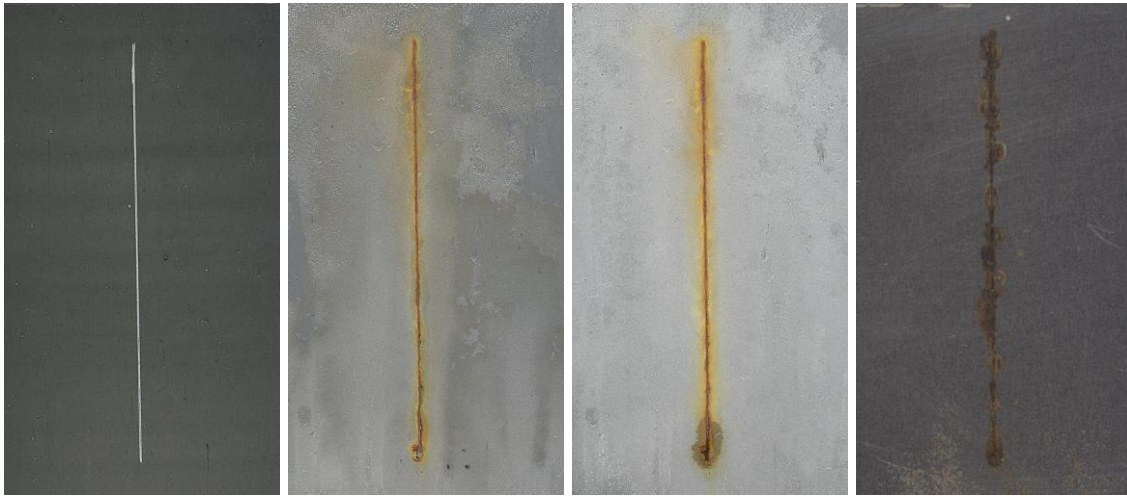
**5 % CaTiO<sub>3</sub>**



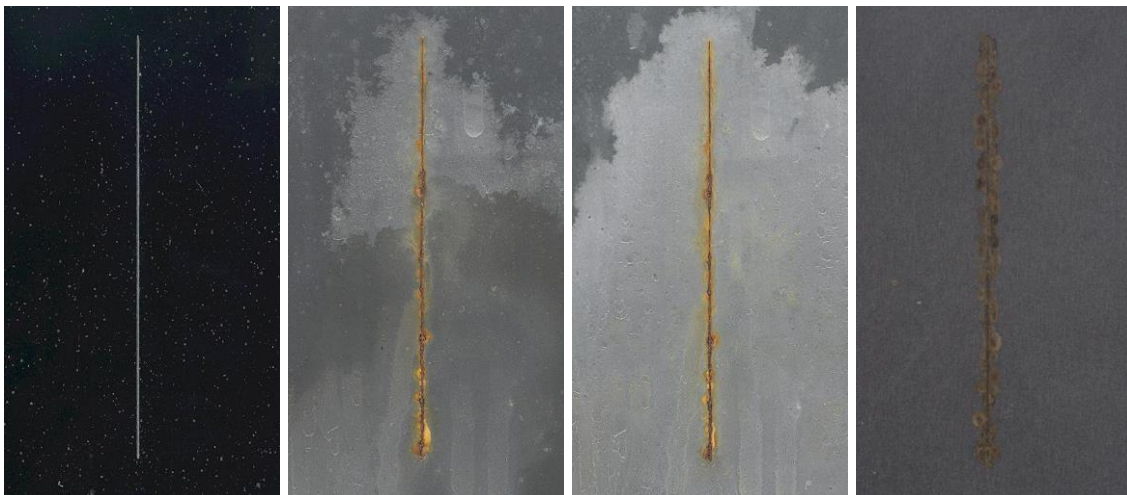
**10 % CaTiO<sub>3</sub>**



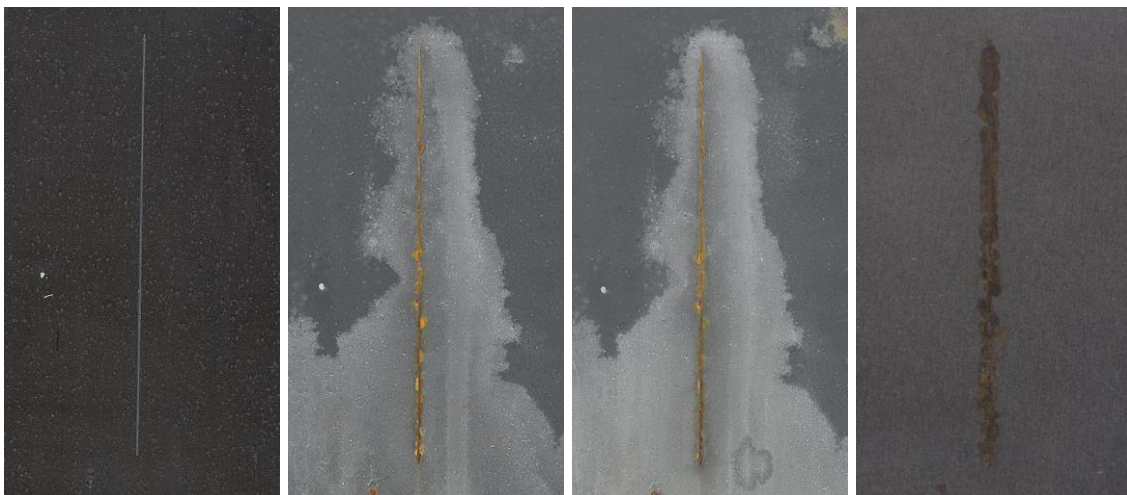
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



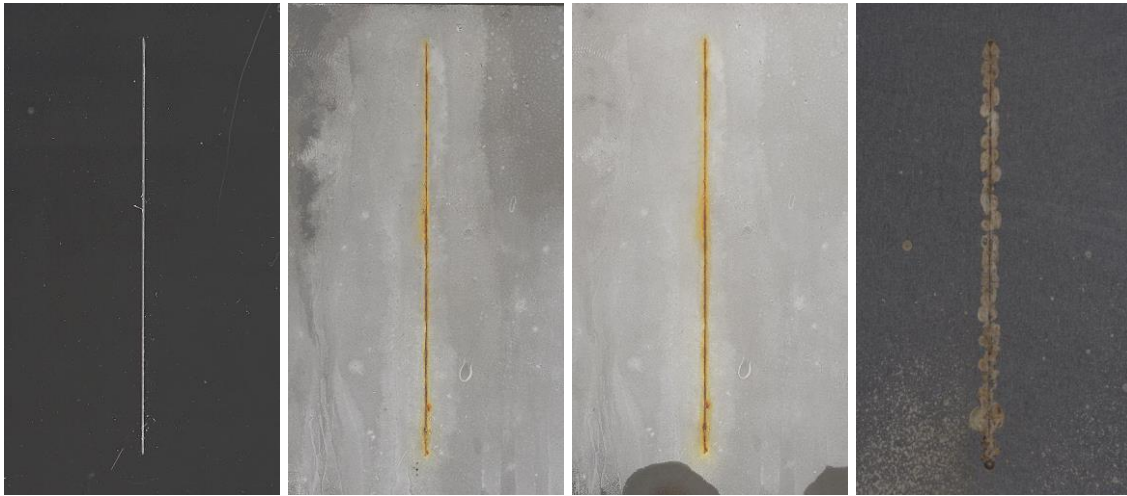
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



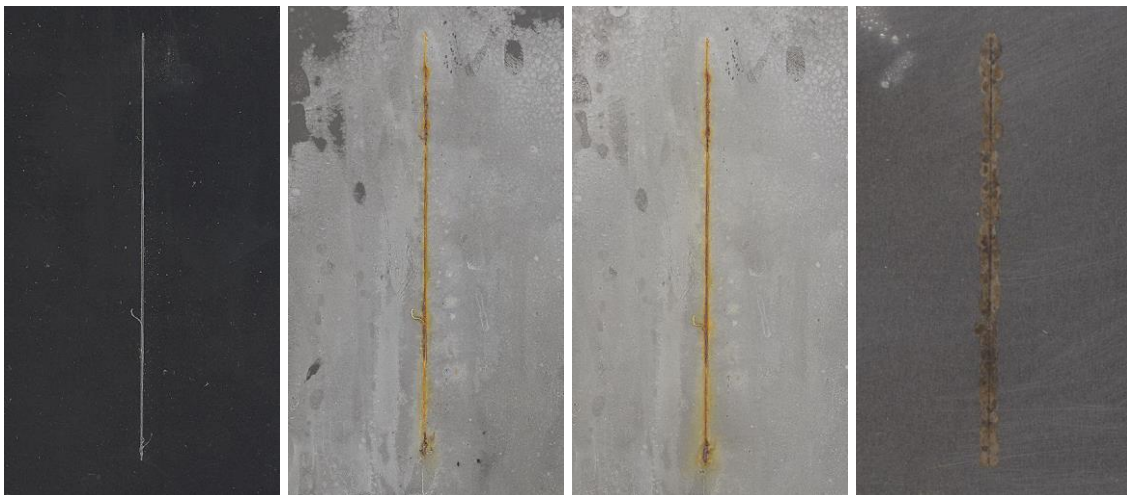
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



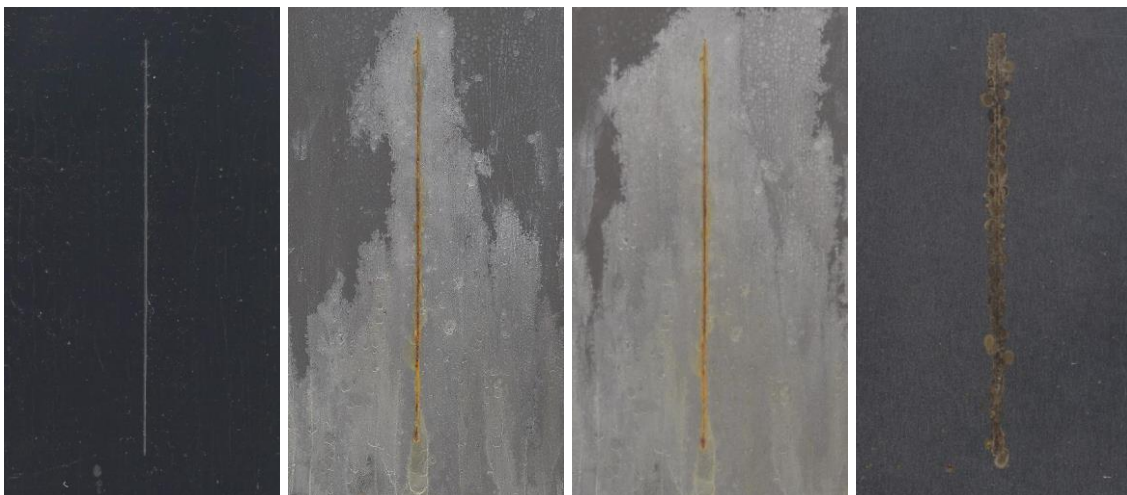
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**

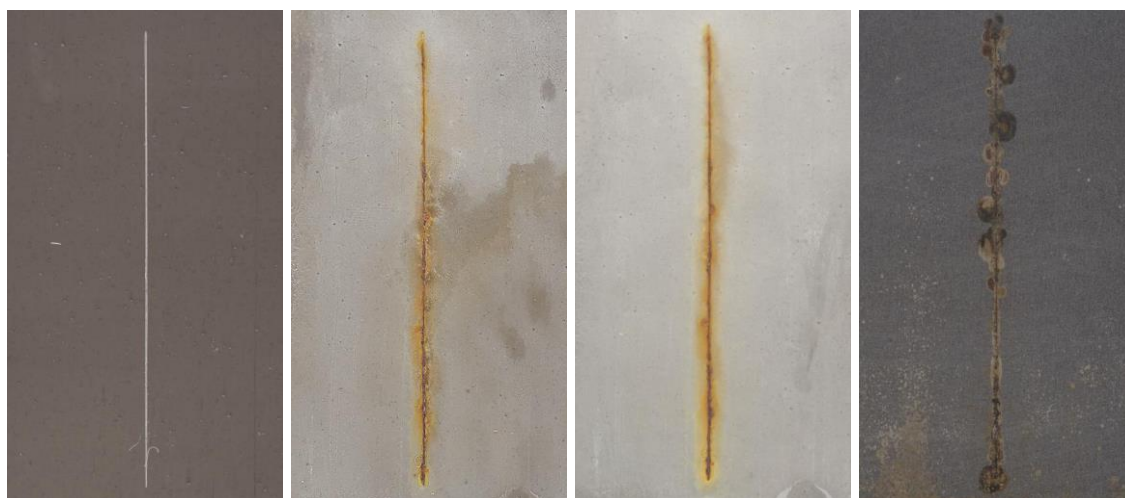


**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**

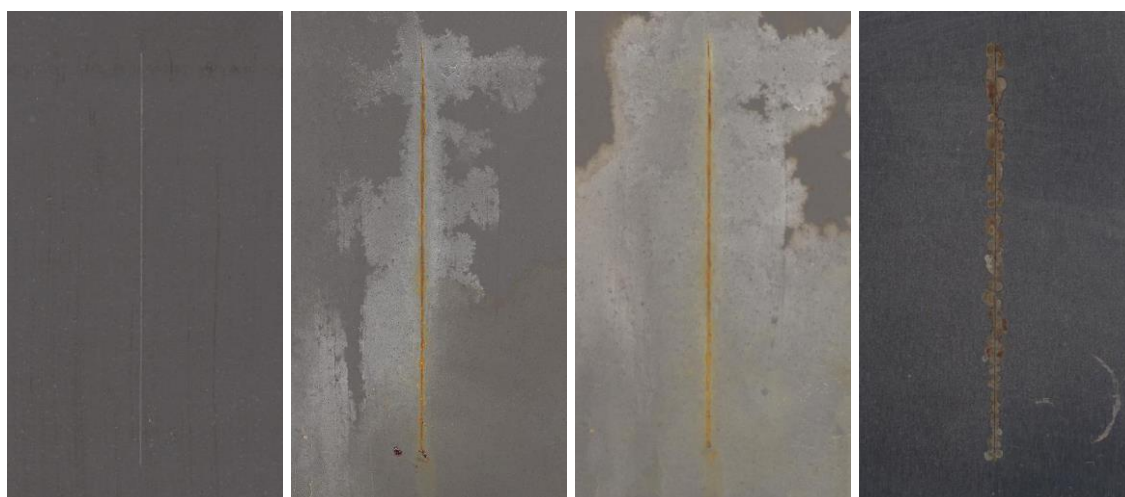




**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



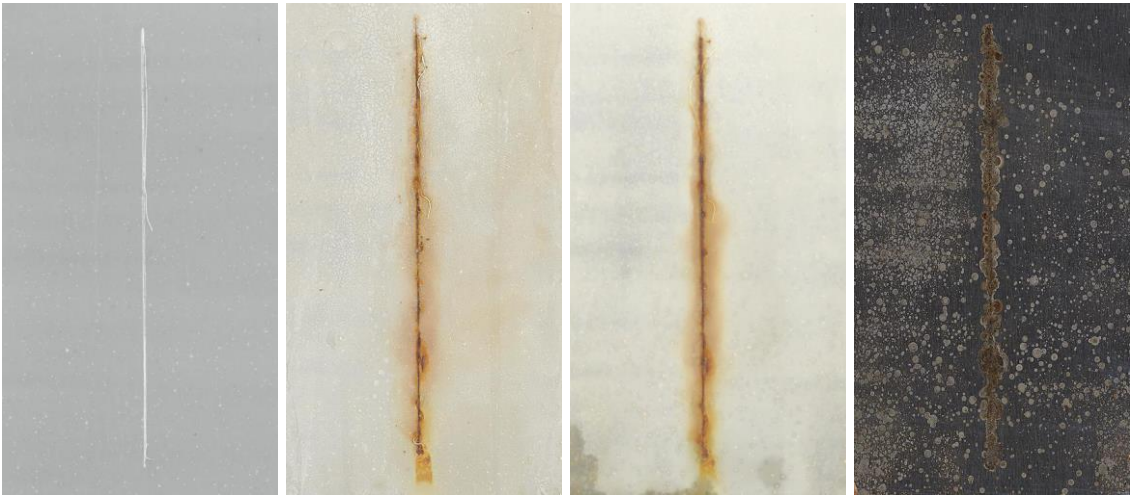
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



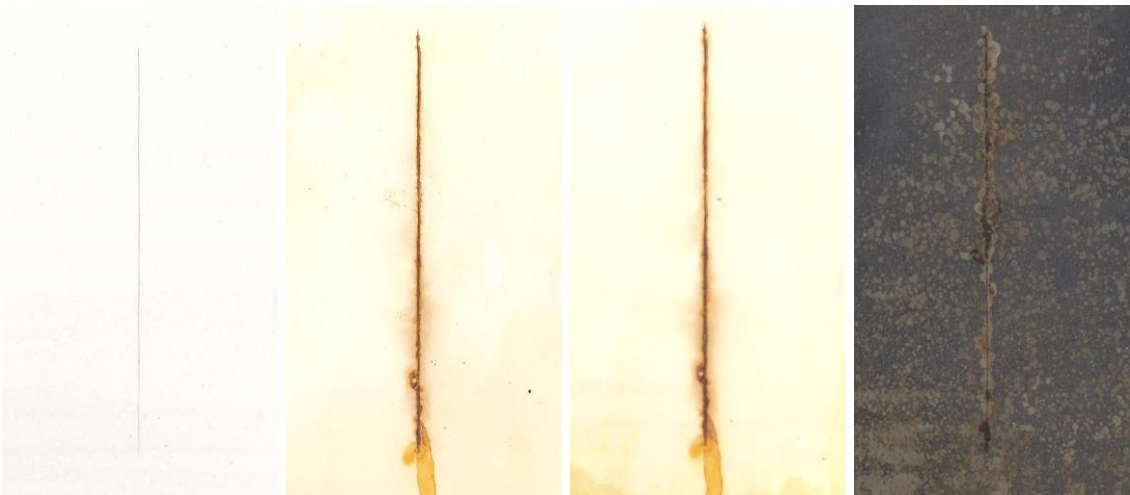
**1% SrTiO<sub>3</sub>**



**5 % SrTiO<sub>3</sub>**



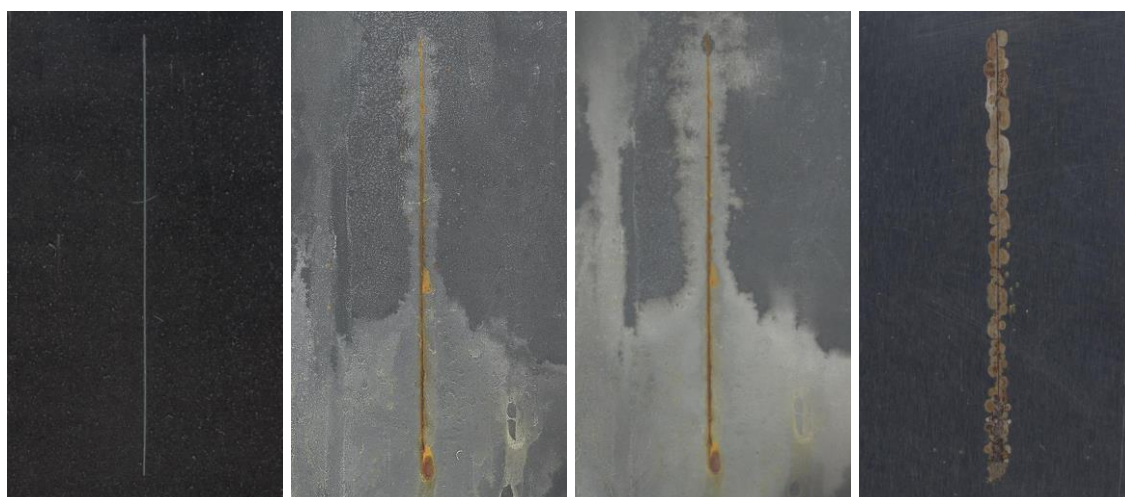
**10 % SrTiO<sub>3</sub>**



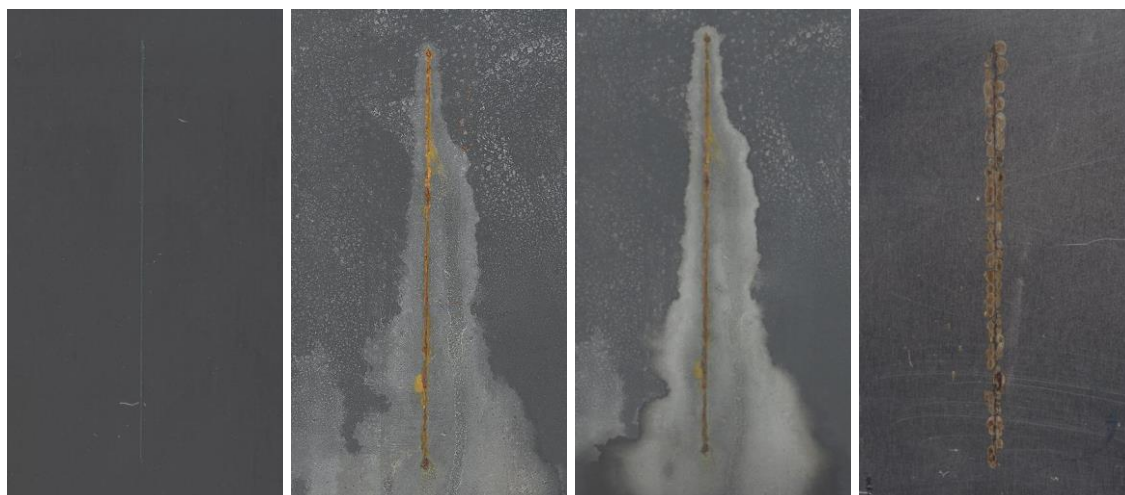
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



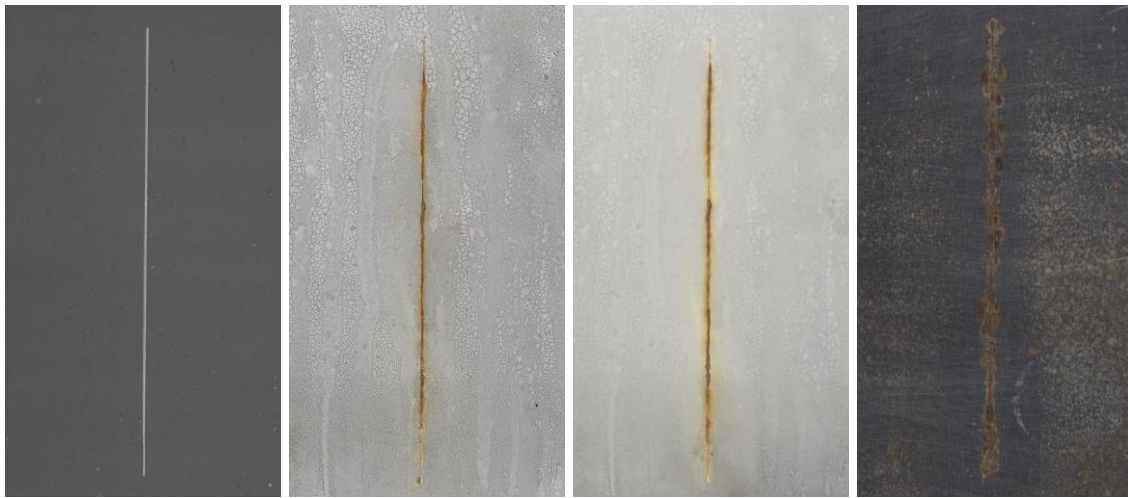
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



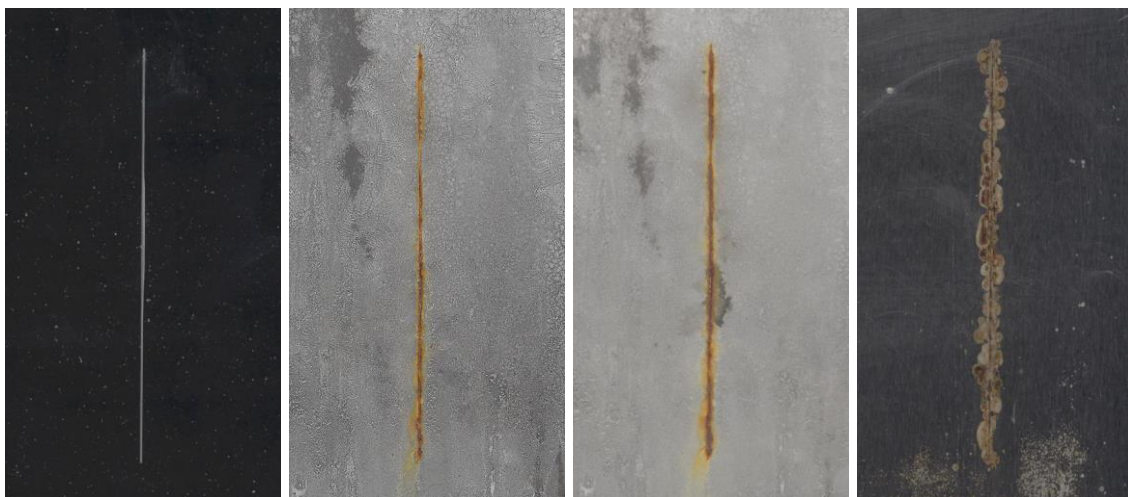
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



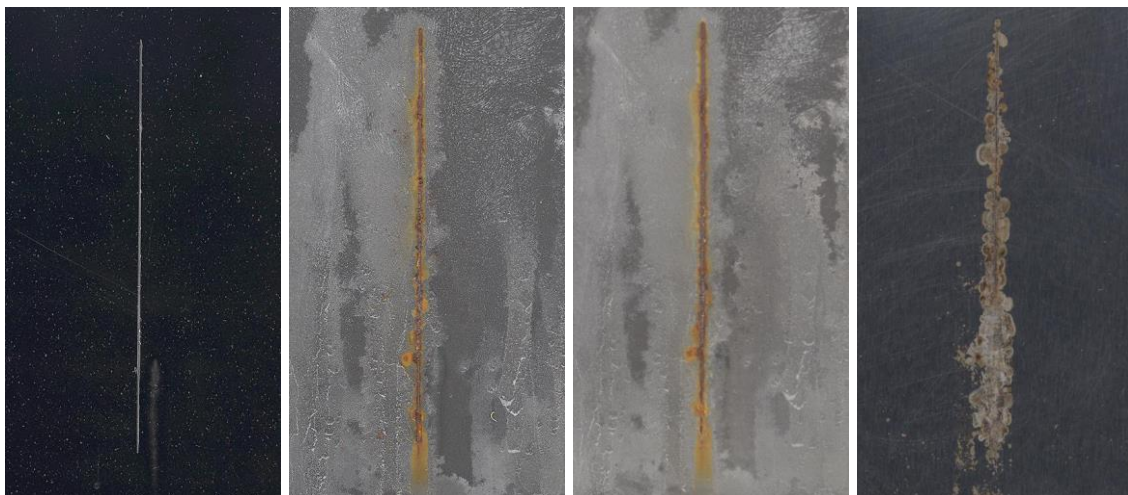
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



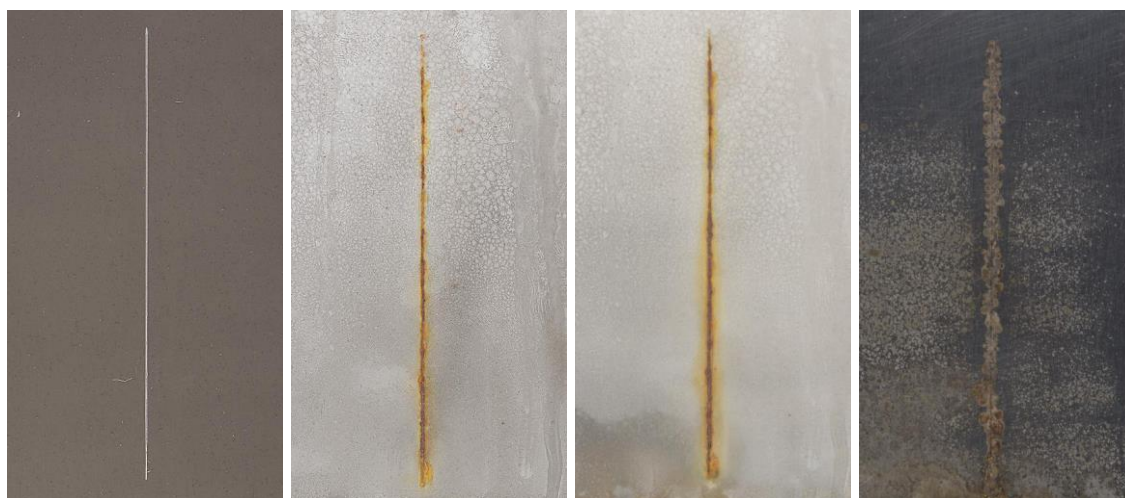
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



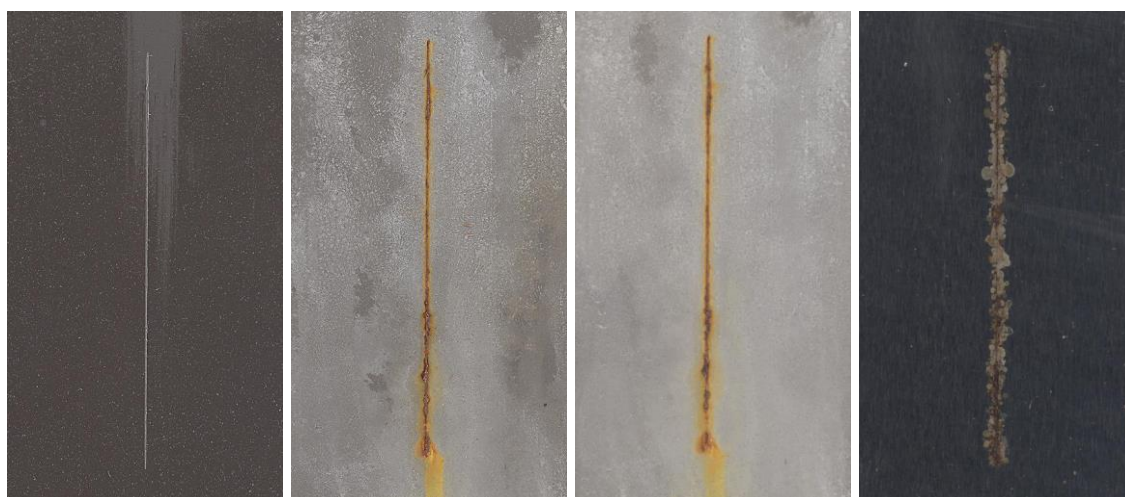
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



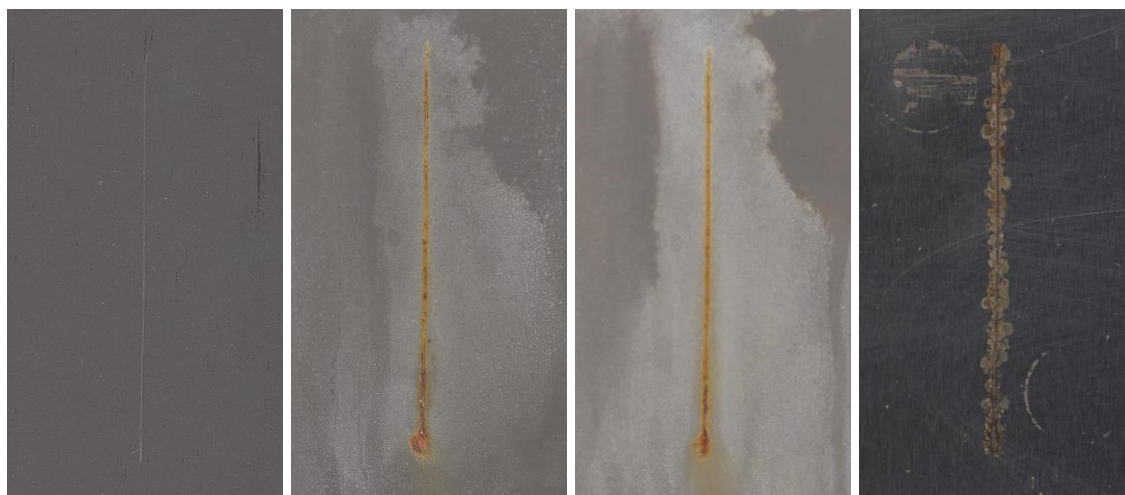
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



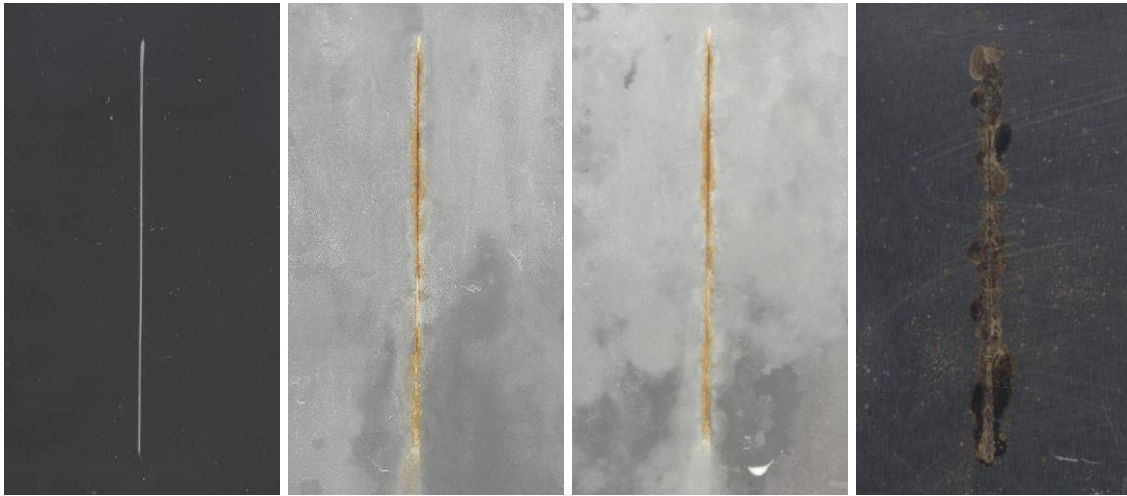
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



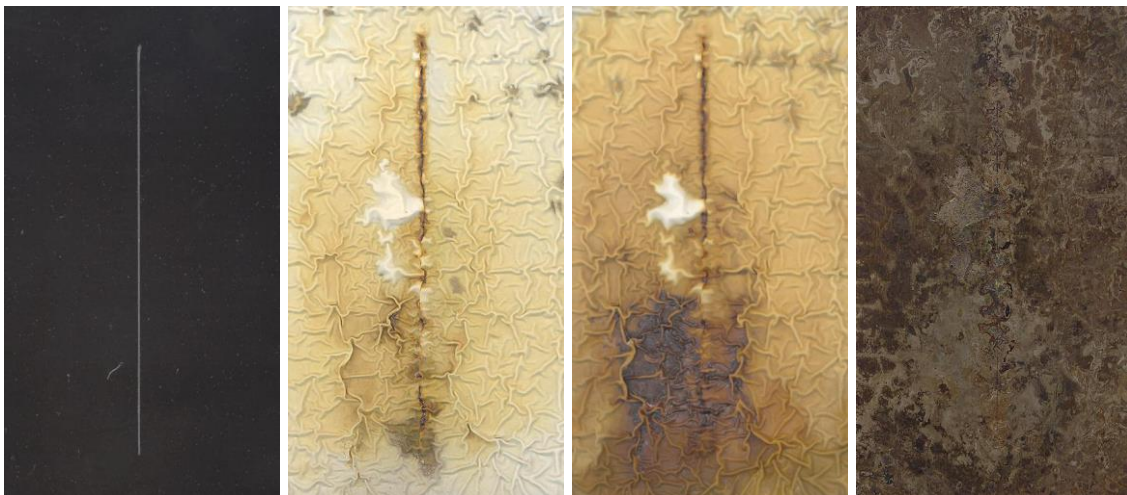
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



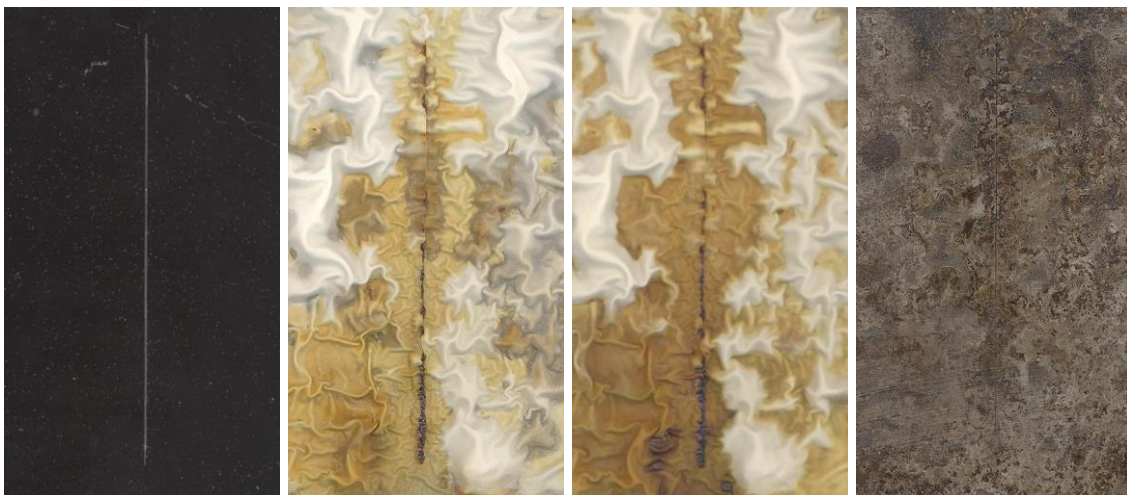
**1 % CaMnO<sub>3</sub>**



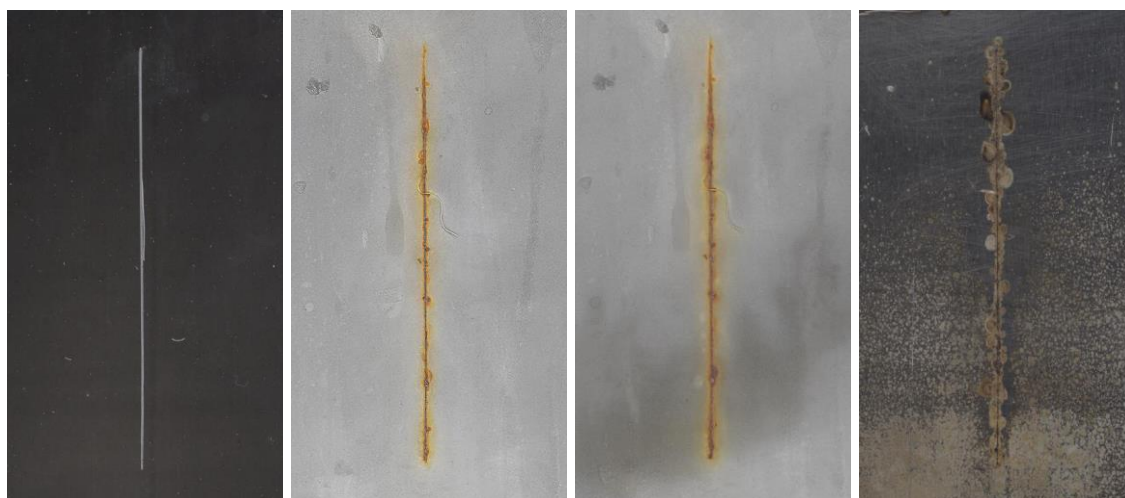
**5 % CaMnO<sub>3</sub>**



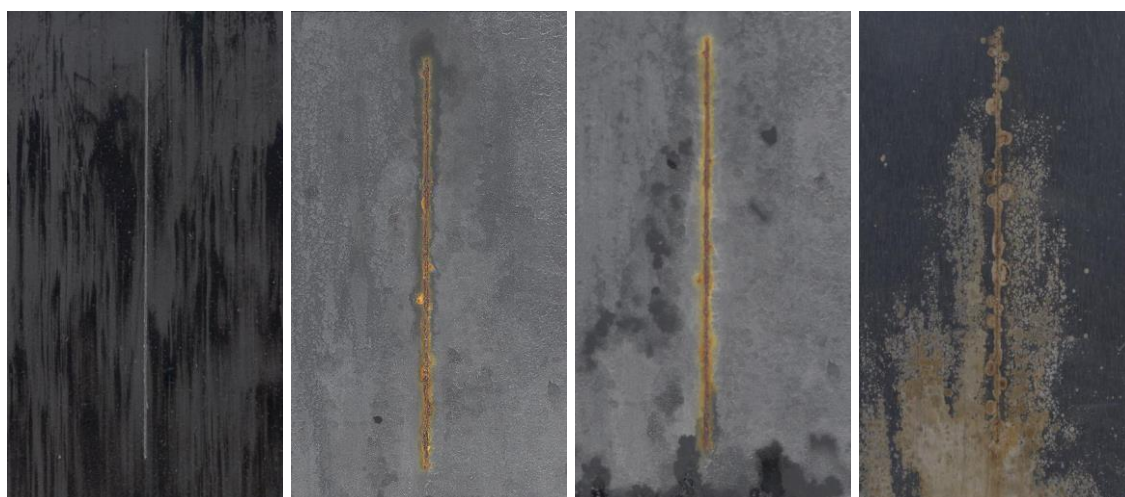
**10 % CaMnO<sub>3</sub>**



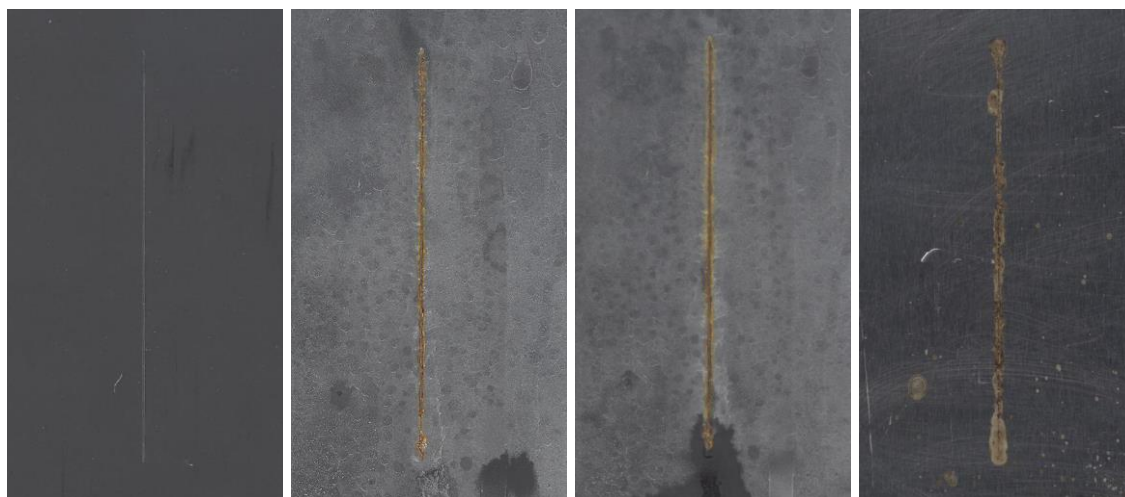
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



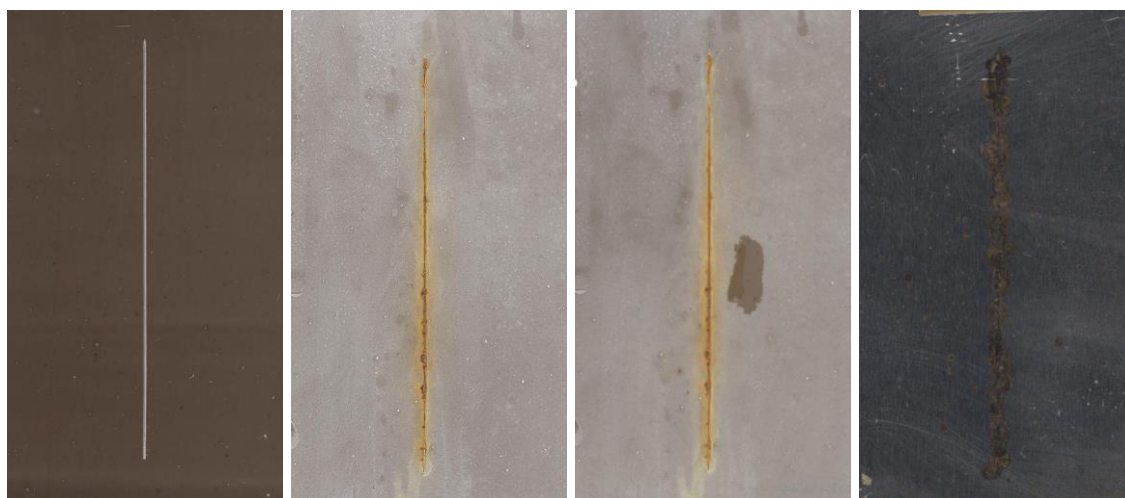
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



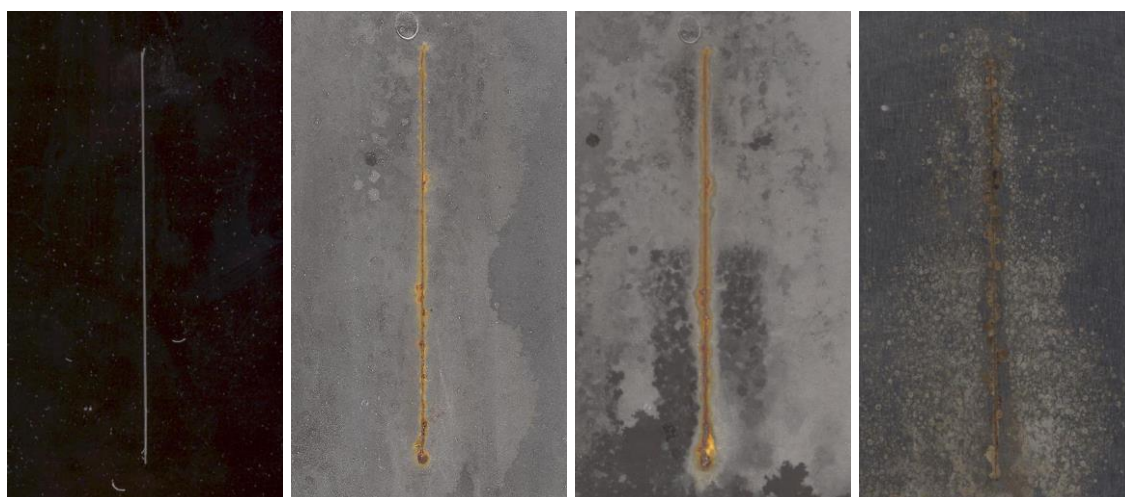
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**

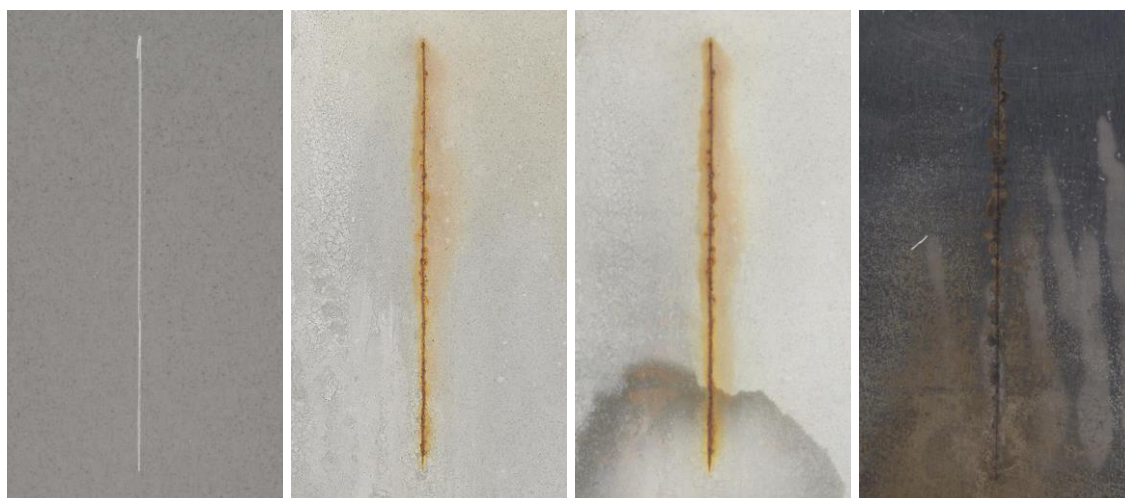


**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**

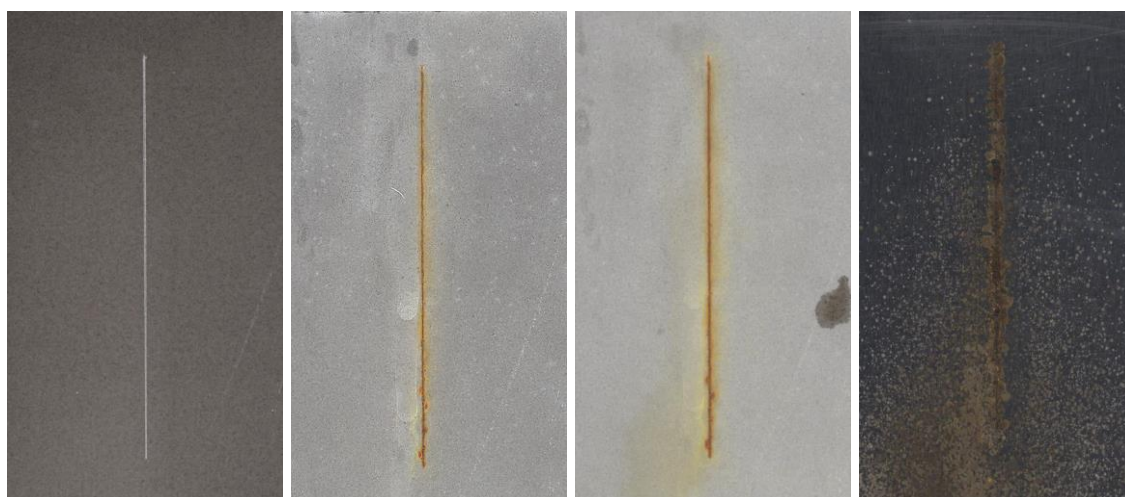




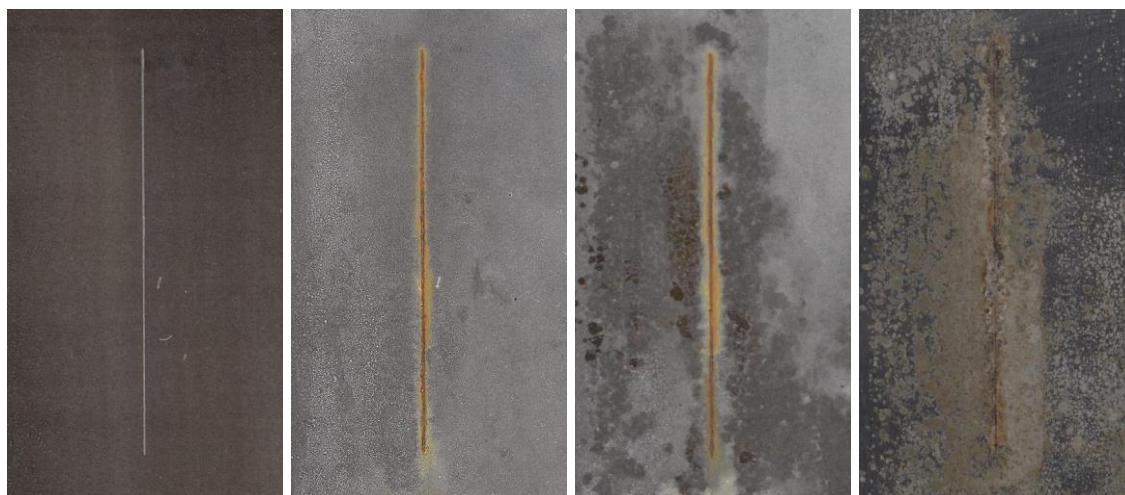
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



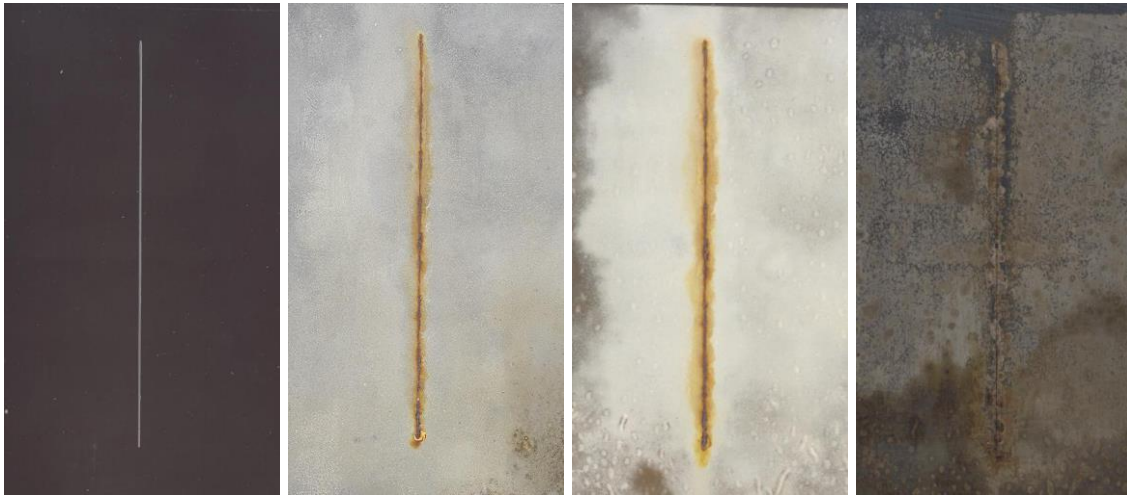
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



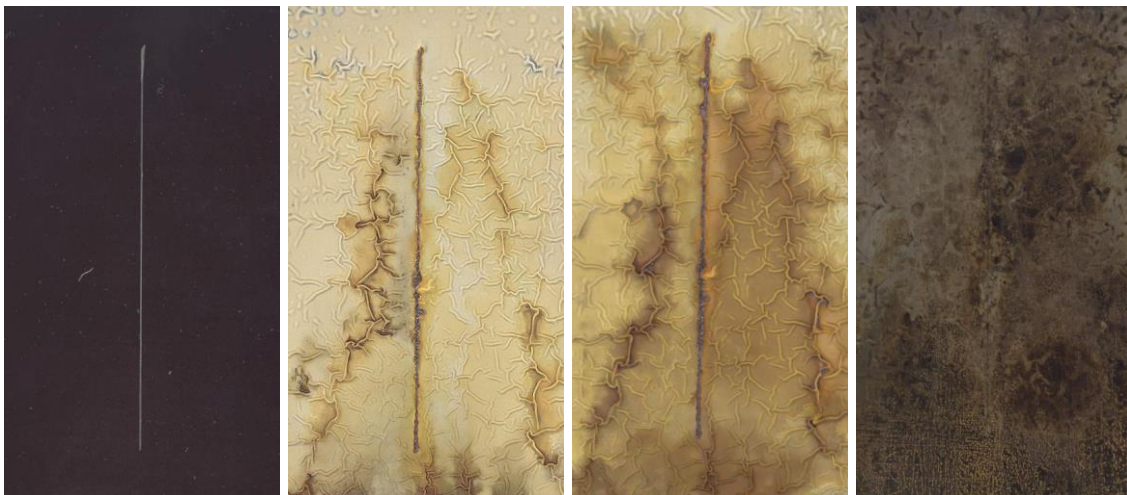
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



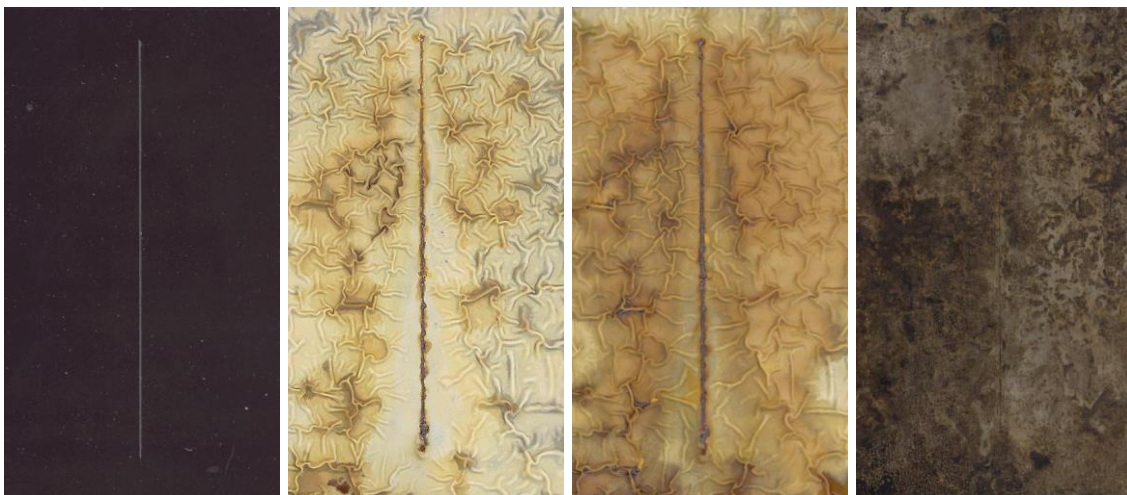
**1 % SrMnO<sub>3</sub>**



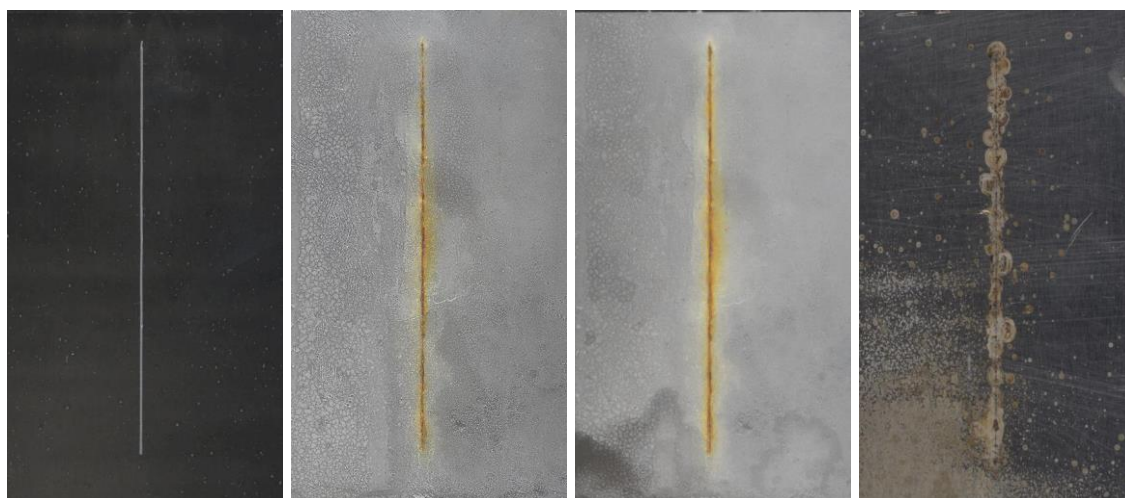
**5 % SrMnO<sub>3</sub>**



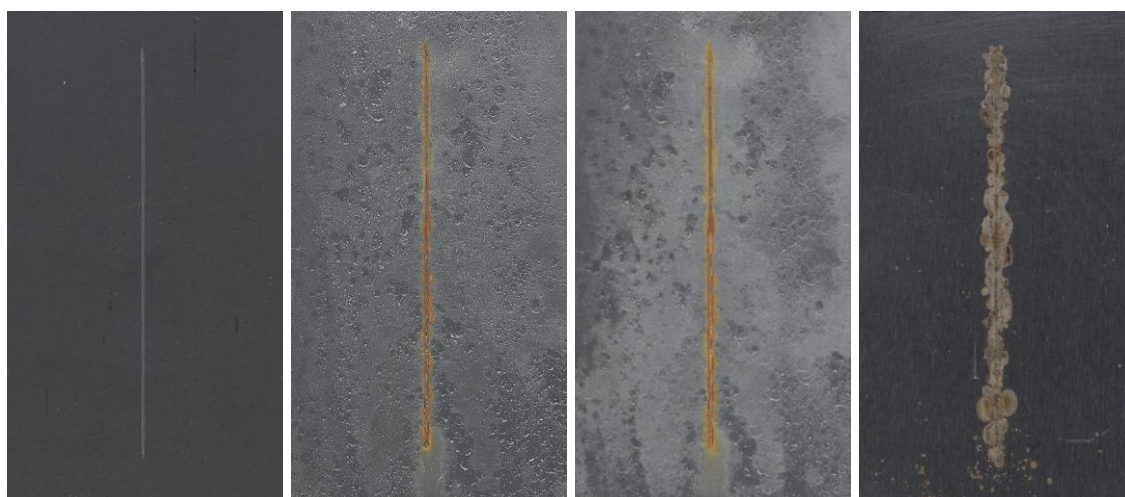
**10 % SrMnO<sub>3</sub>**



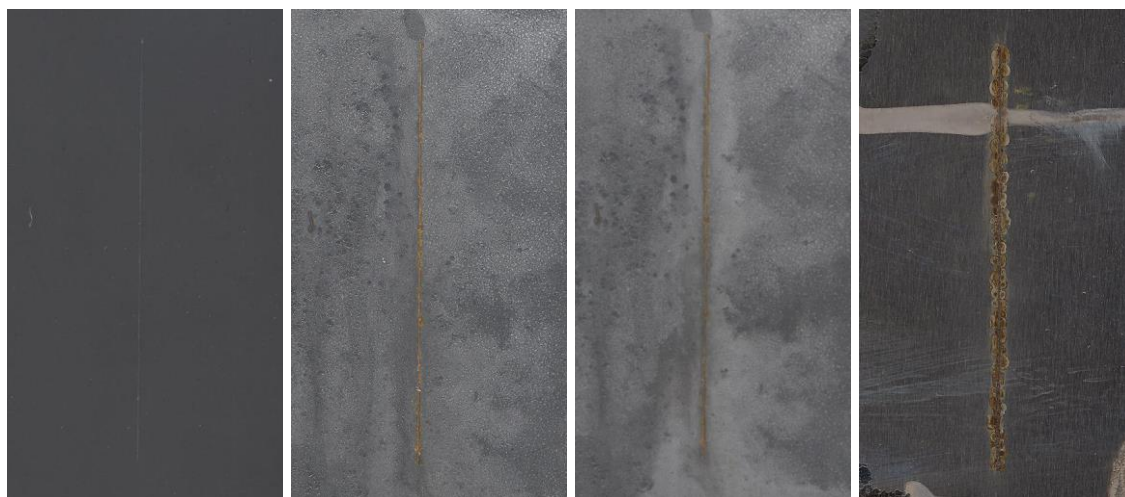
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



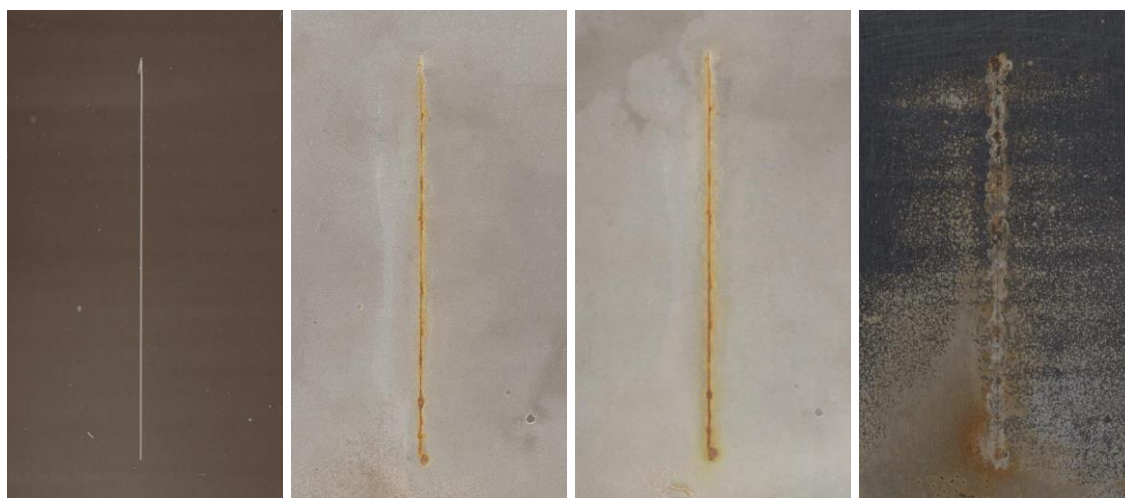
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



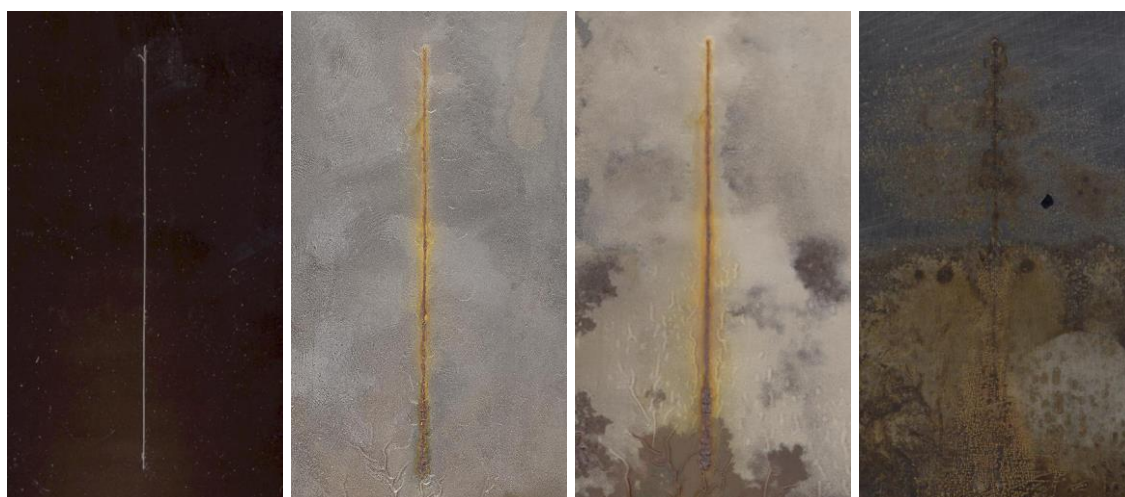
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



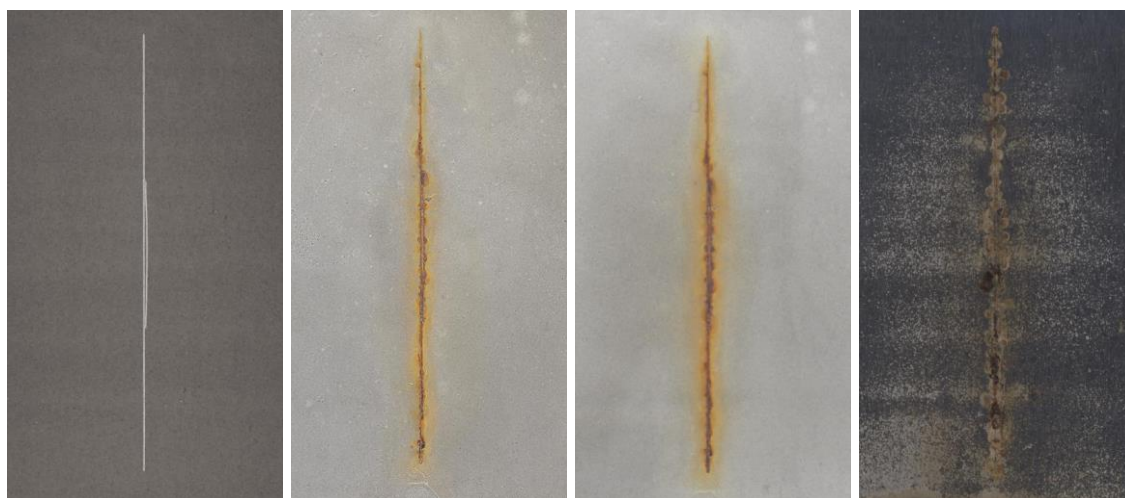
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



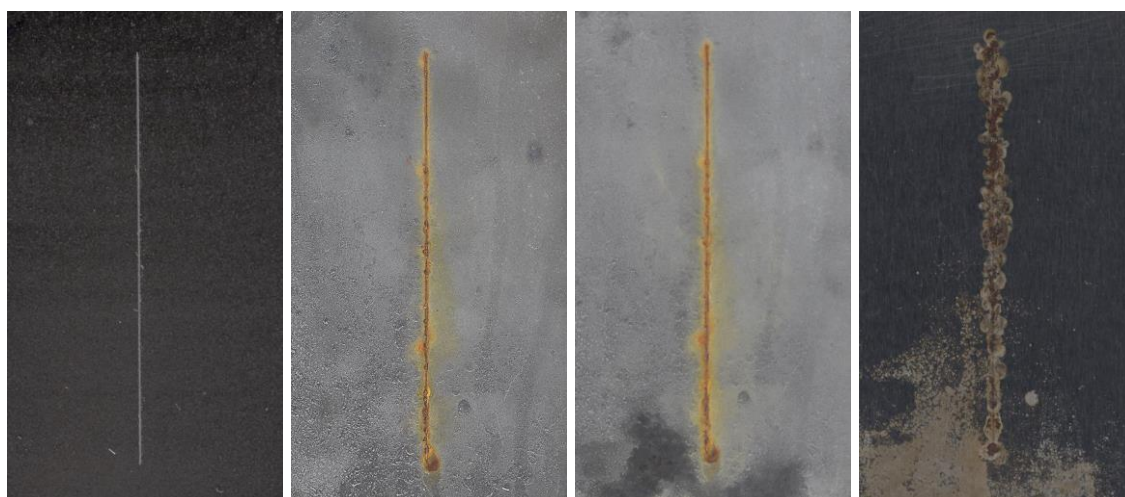
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



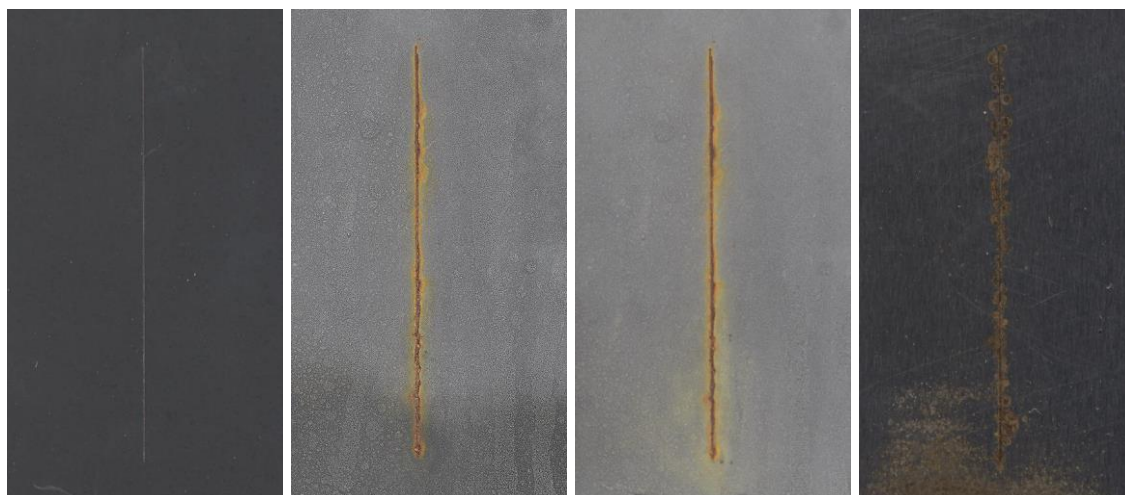
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



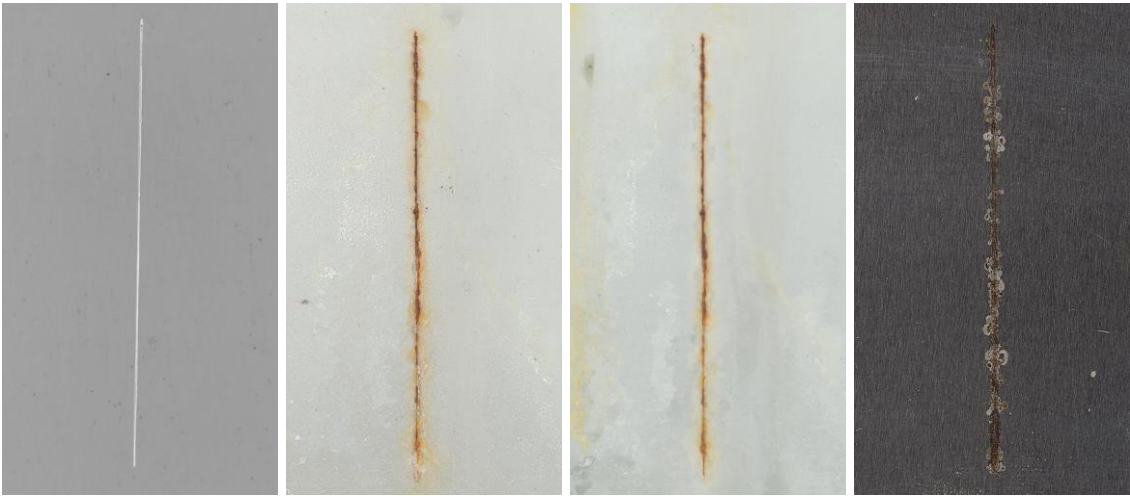
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**

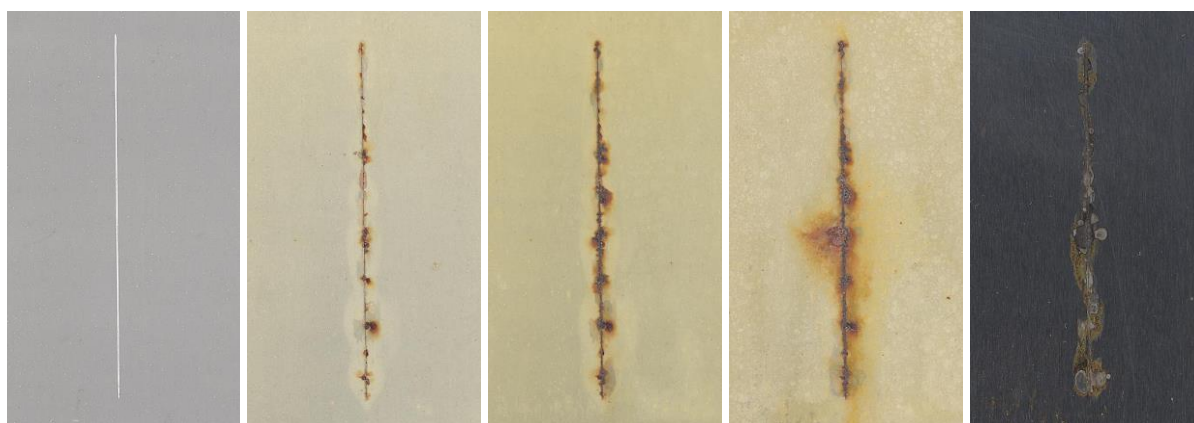


**10 % Standart Molywhite MZAP**

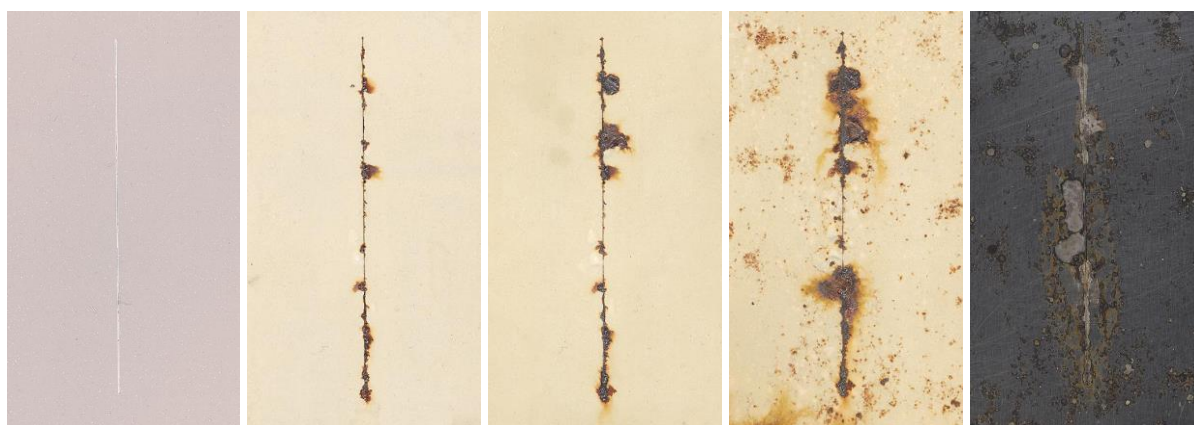


**8.3.3 Vzorčky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, v průběhu a po expozici v mlze solného elektrolytu - metoda Prohesion. Záznam před vložením do komory, po 850, 1630, 2700 hodinách a po odstranění nátěrového filmu.**

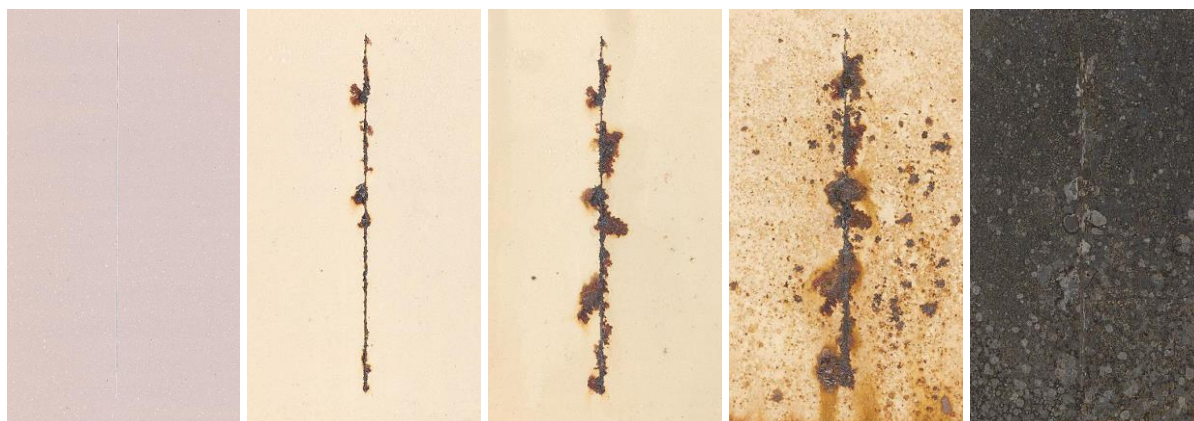
**1 % CaTiO<sub>3</sub>**



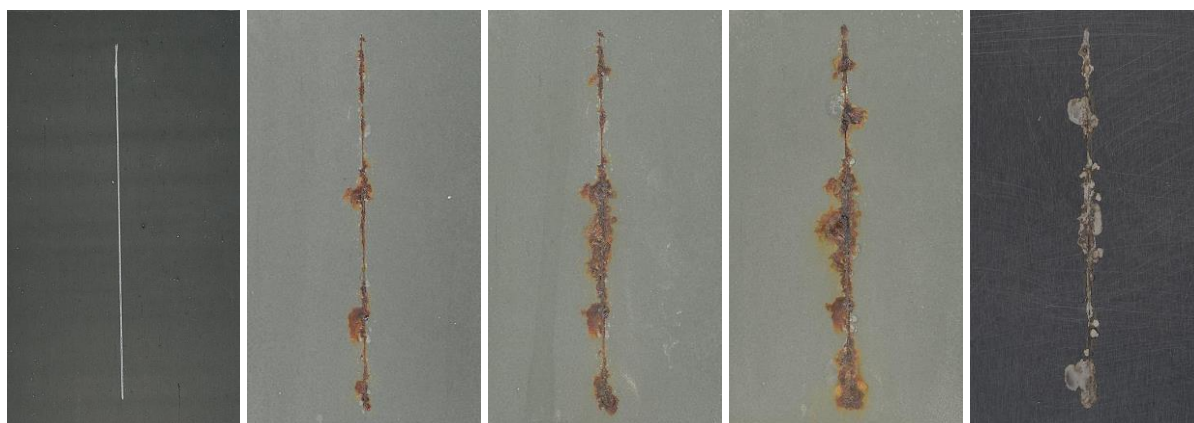
**5 % CaTiO<sub>3</sub>**



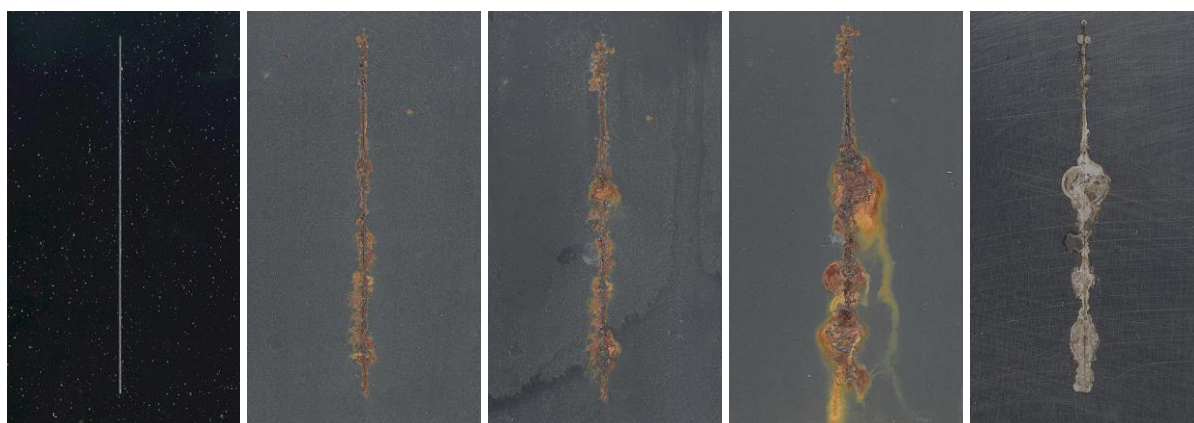
**10 % CaTiO<sub>3</sub>**



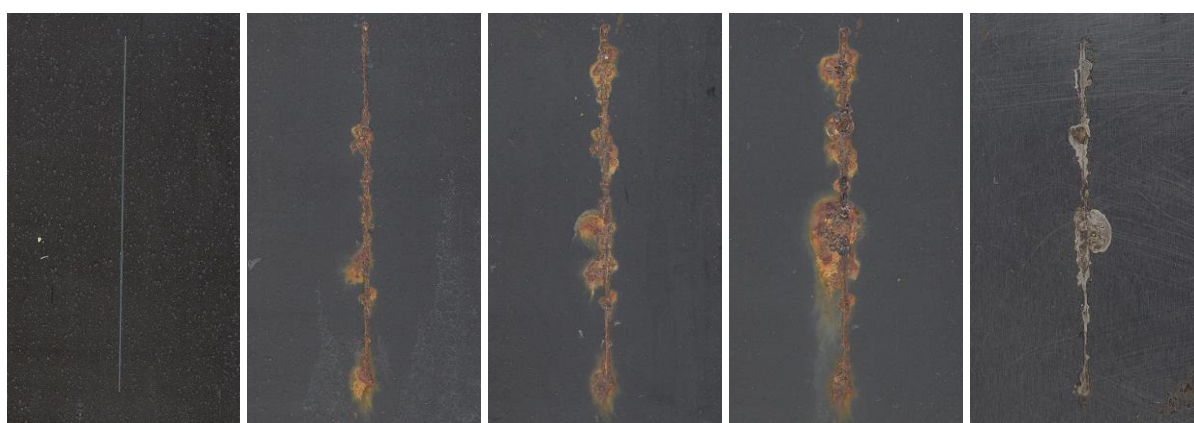
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**

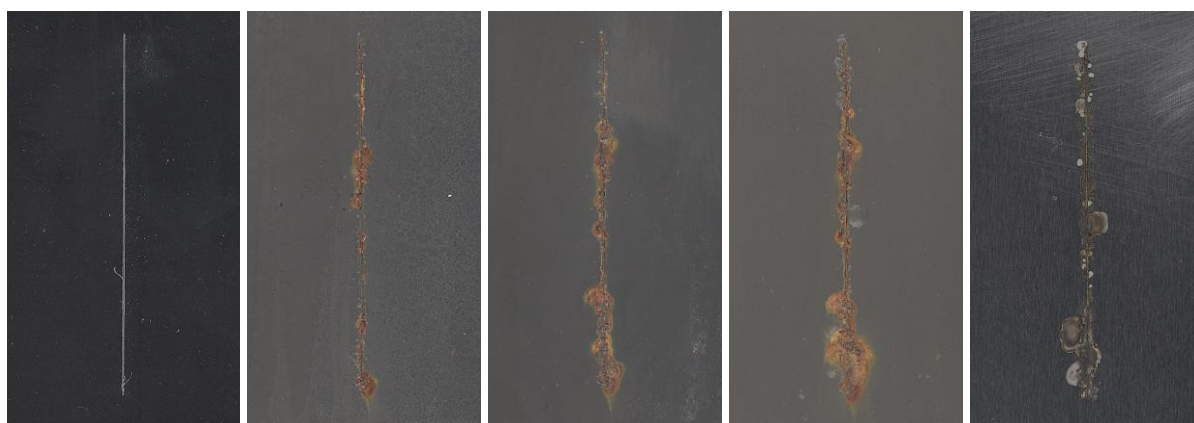




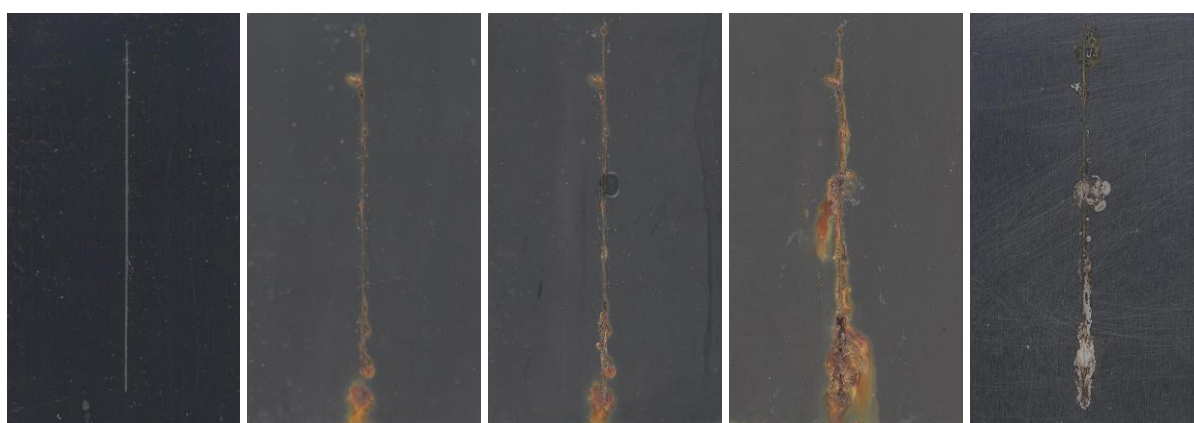
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



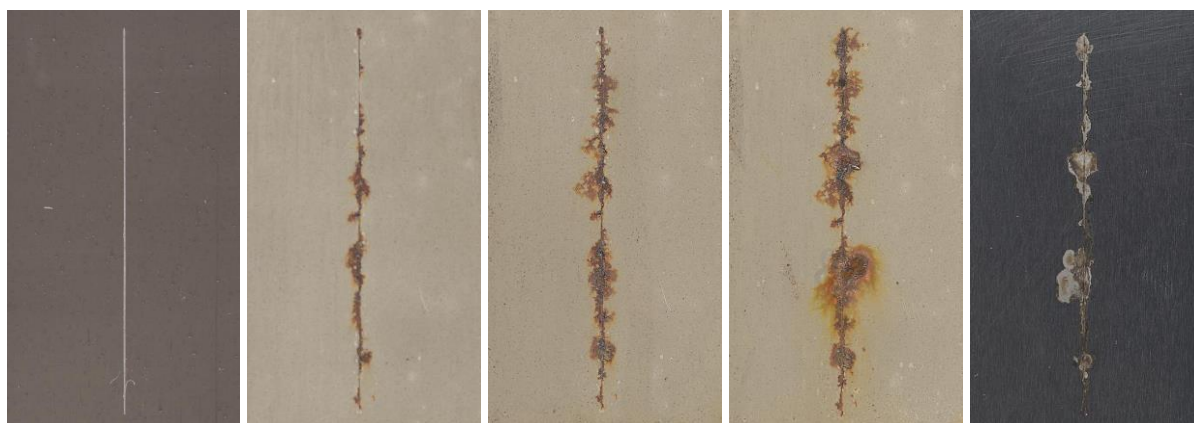
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



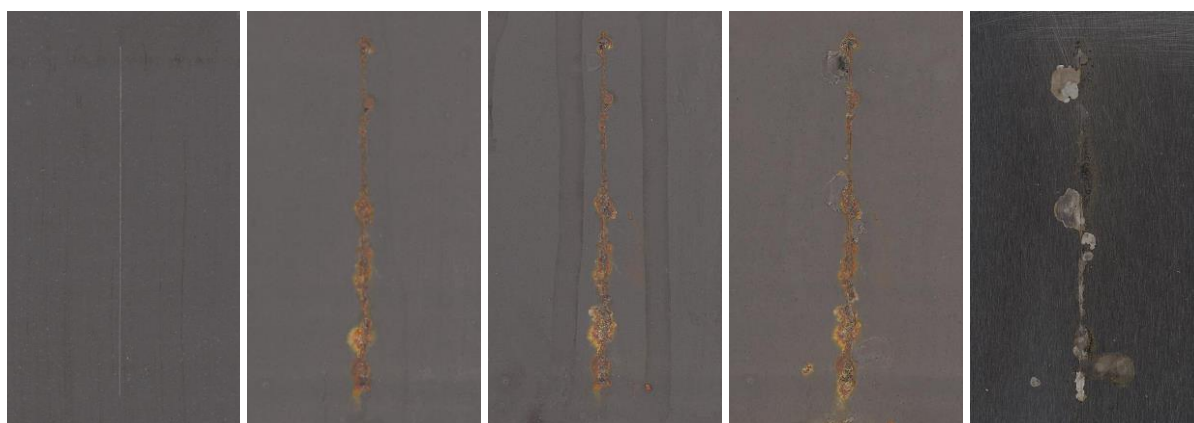
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



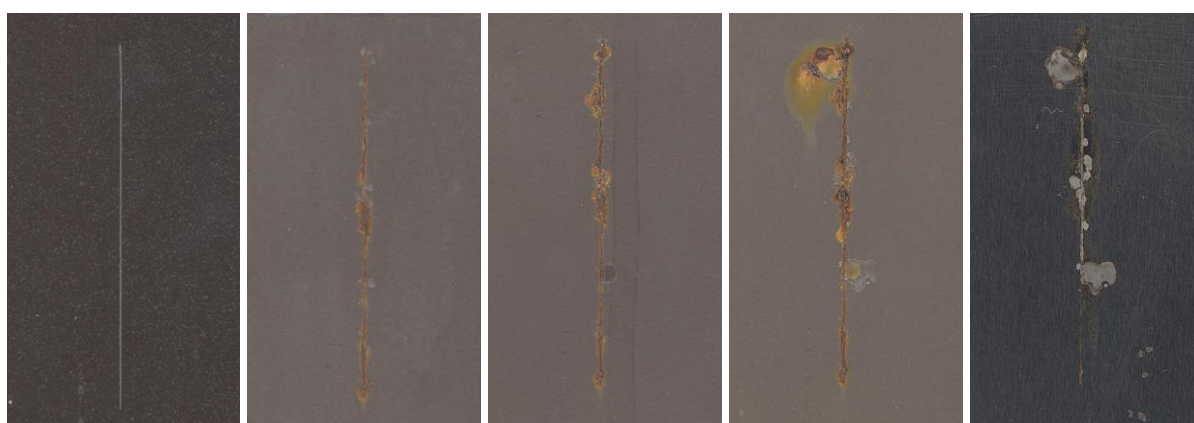
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



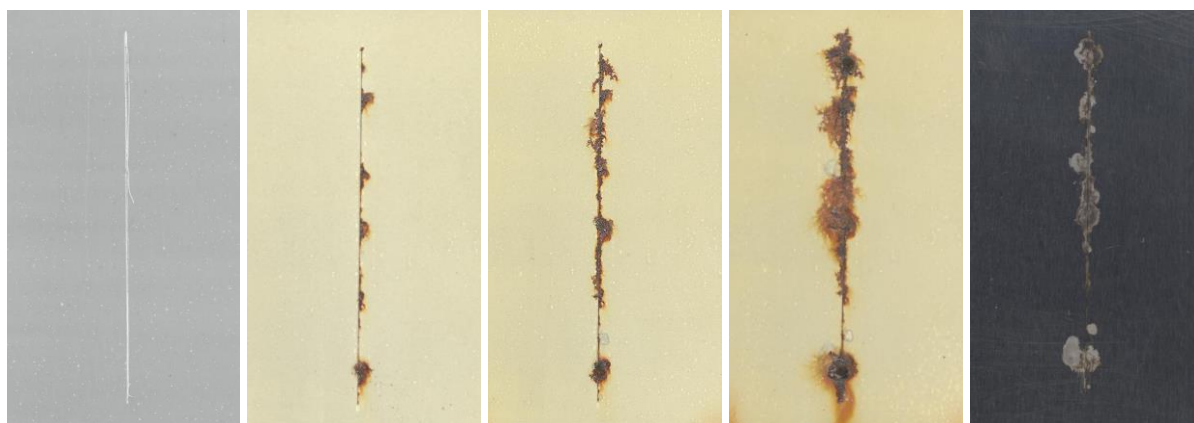
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



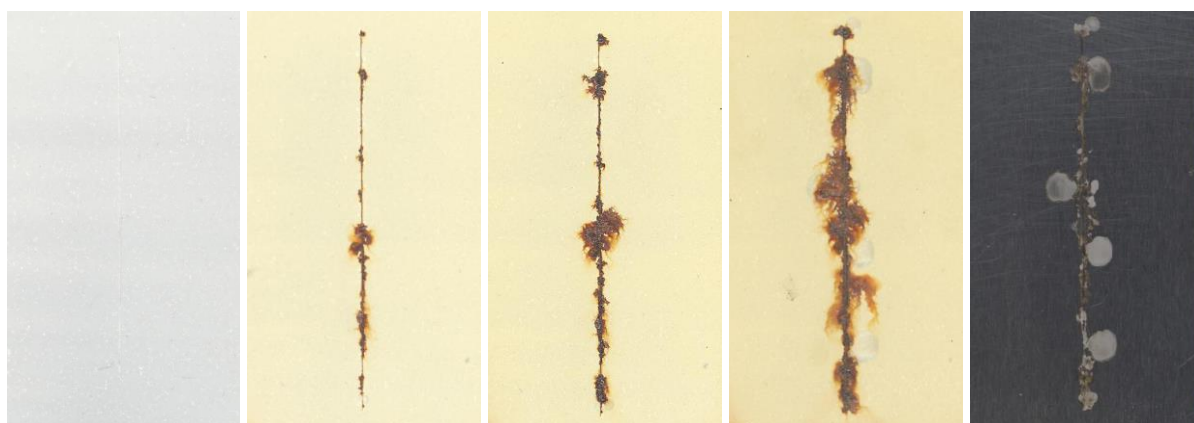
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



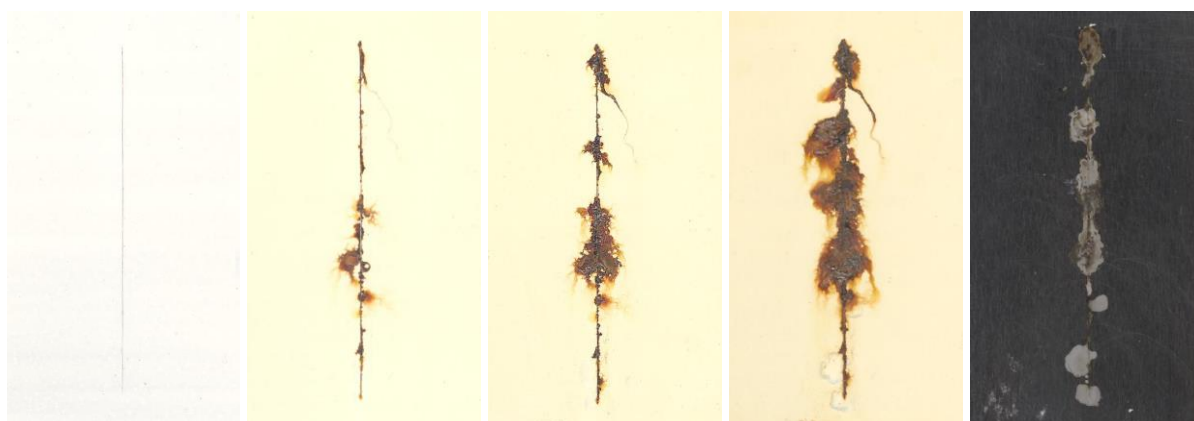
**1 % SrTiO<sub>3</sub>**



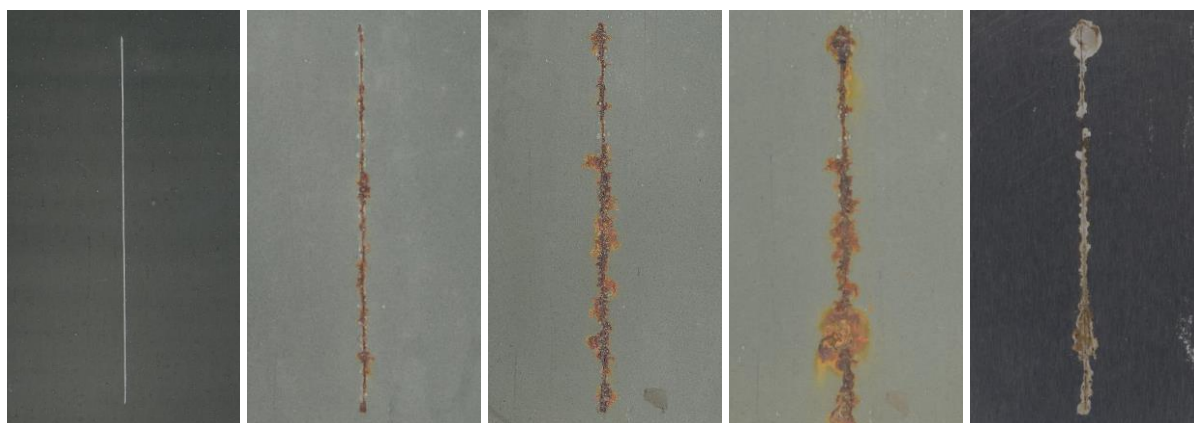
**5 % SrTiO<sub>3</sub>**



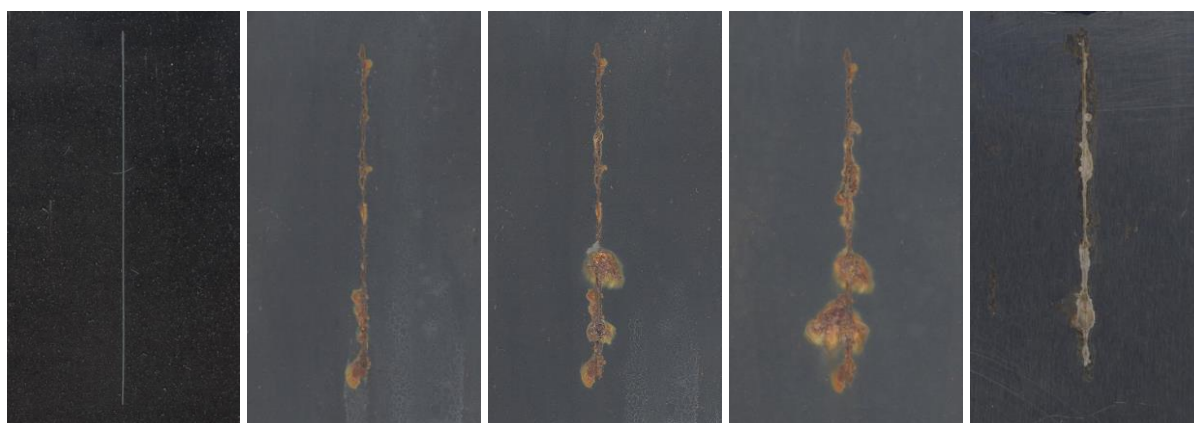
**10 % SrTiO<sub>3</sub>**



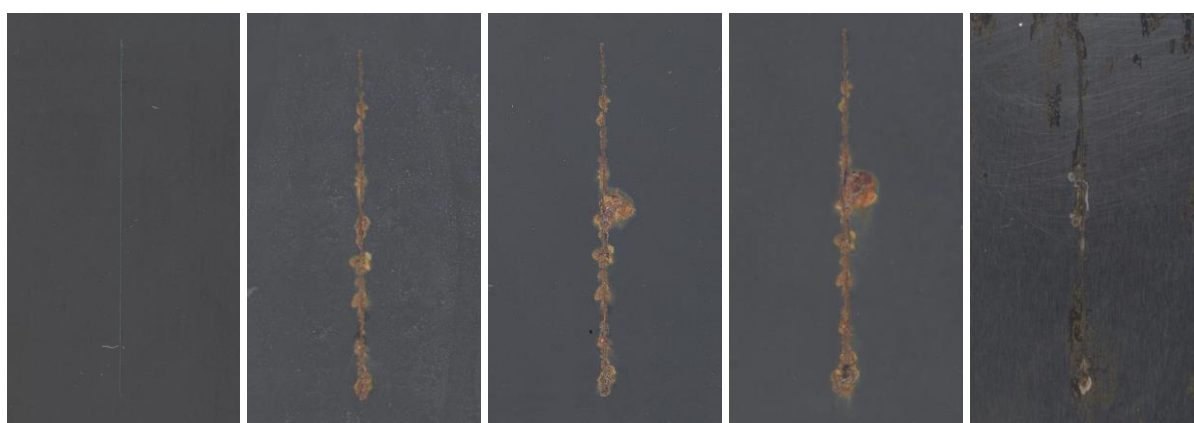
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



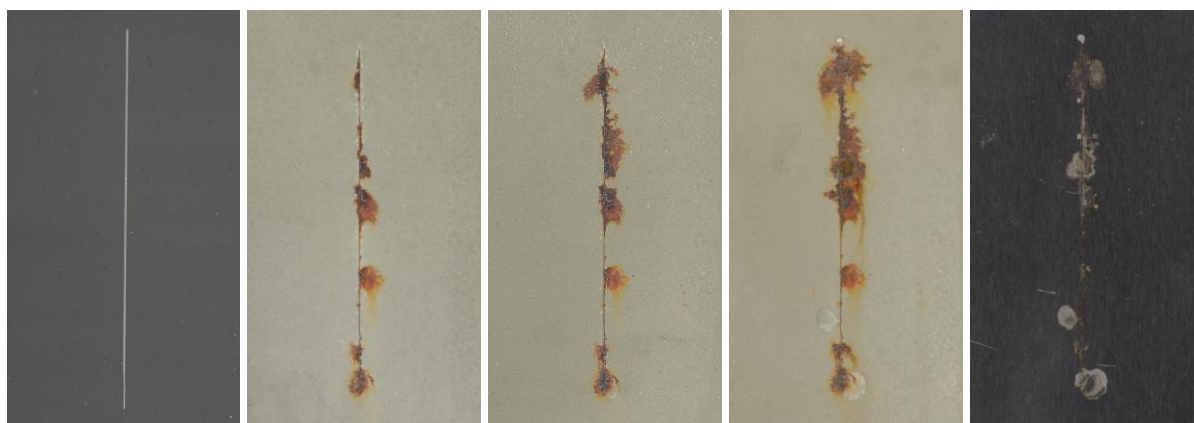
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



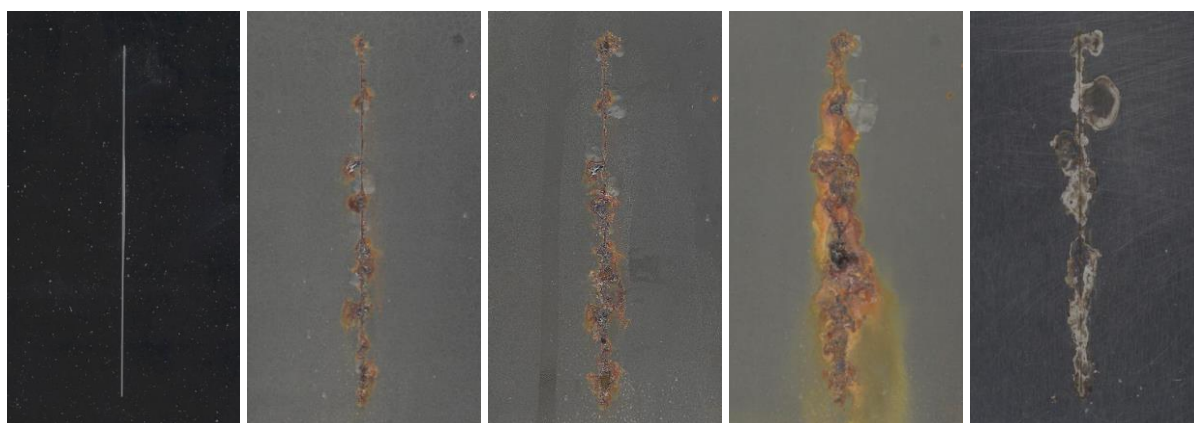
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



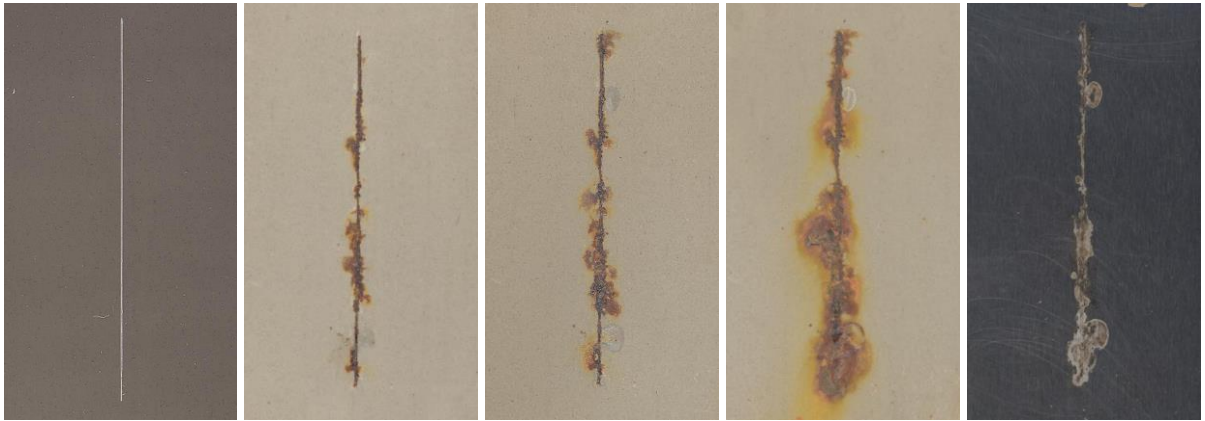
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



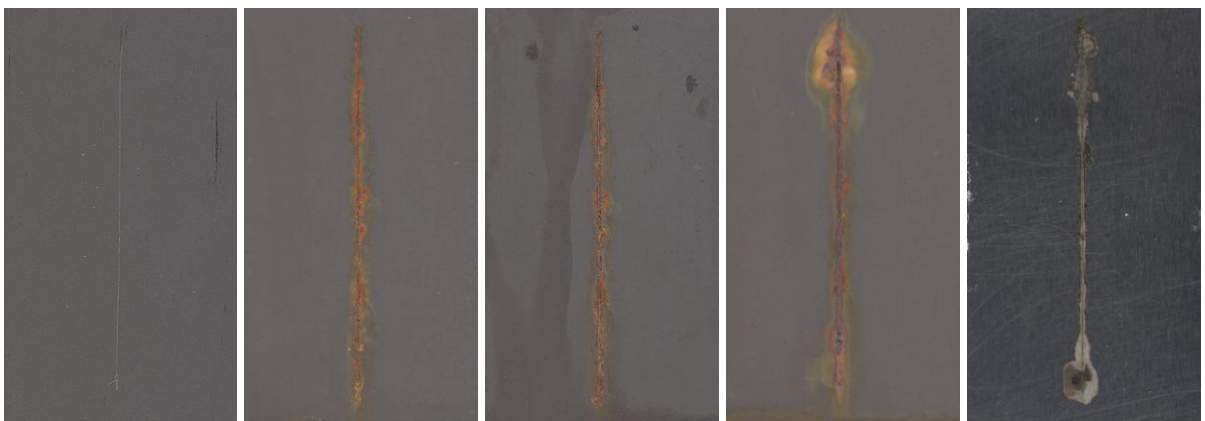
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



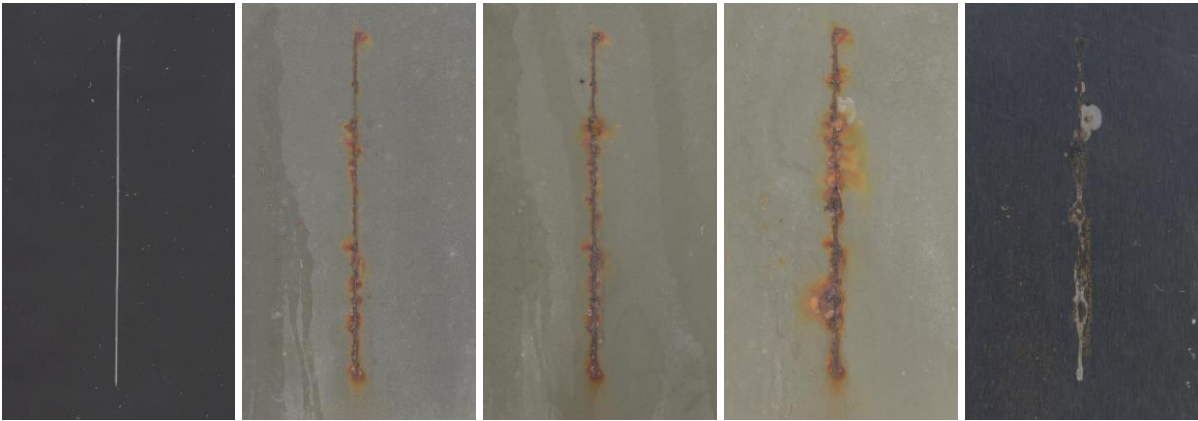
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



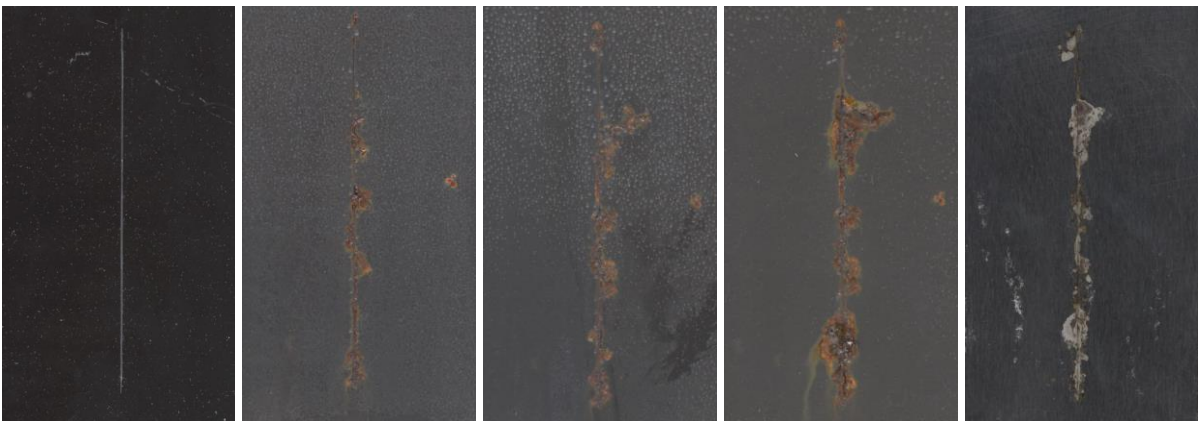
**1 % CaMnO<sub>3</sub>**



**5 % CaMnO<sub>3</sub>**



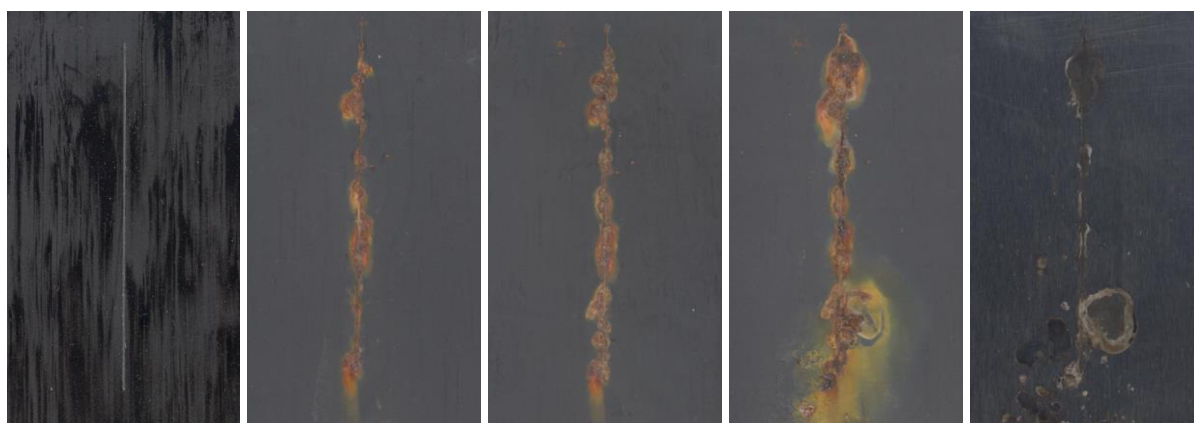
**10 % CaMnO<sub>3</sub>**



**1 %  $\text{CaMnO}_3$  + PANI**



**5 %  $\text{CaMnO}_3$  + PANI**

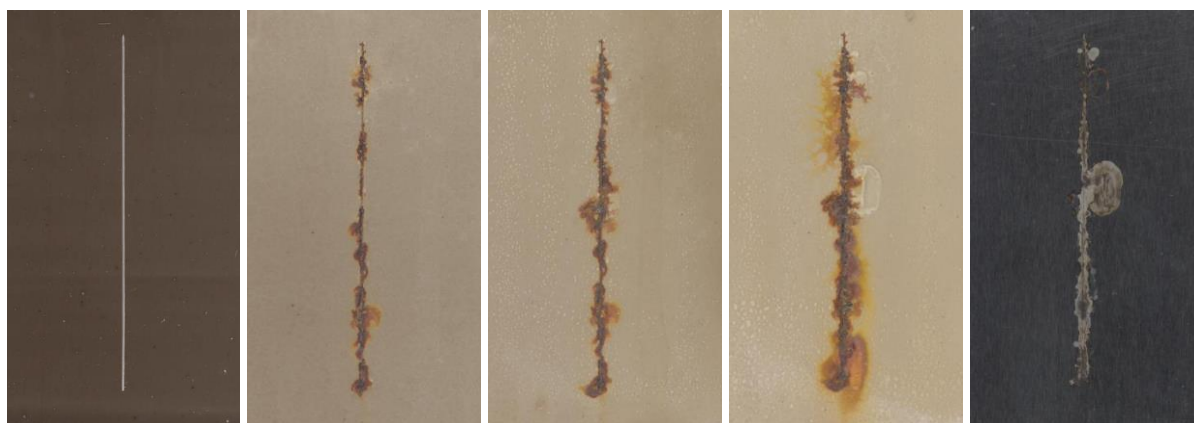


**10 %  $\text{CaMnO}_3$  + PANI**





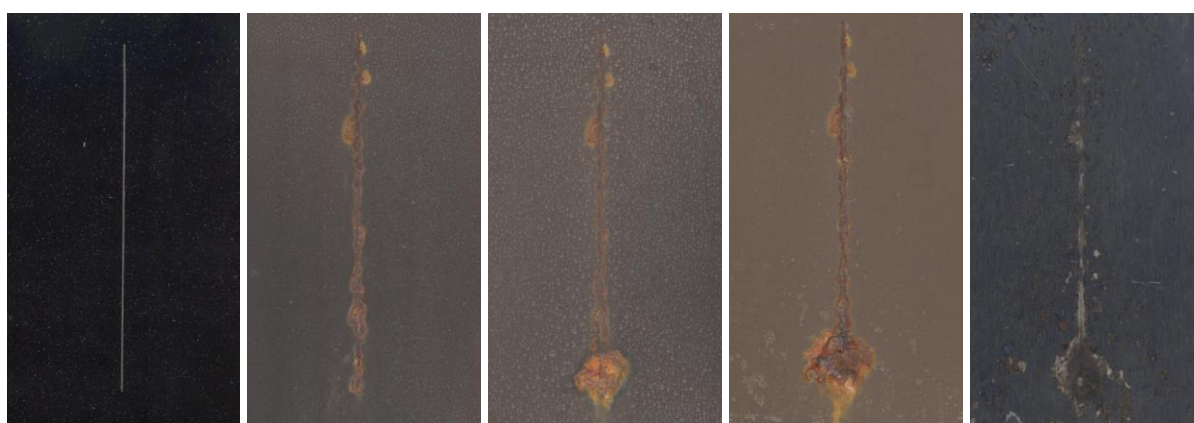
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



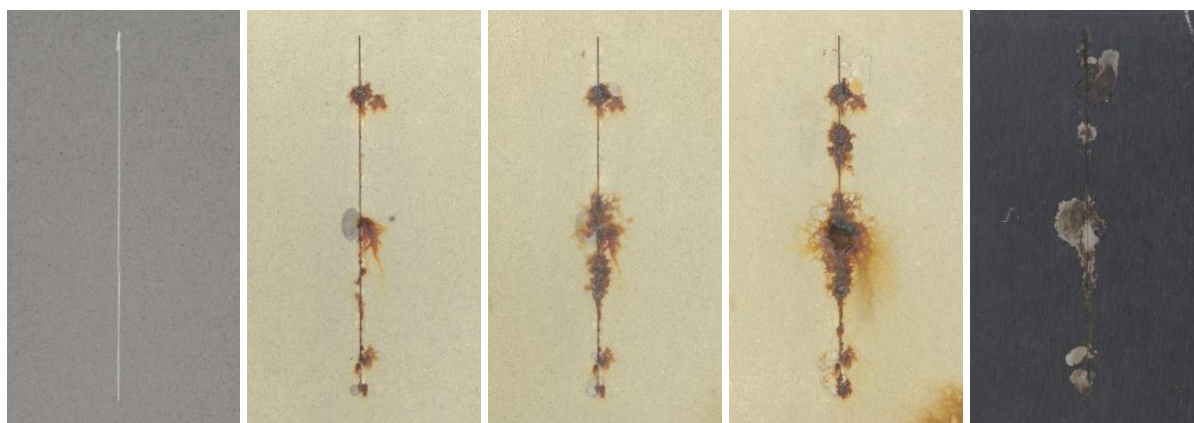
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



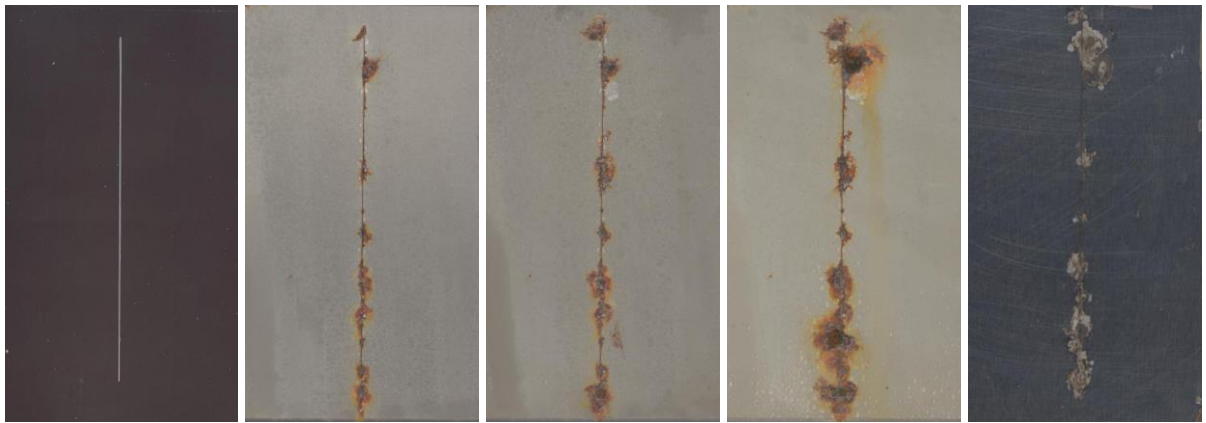
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



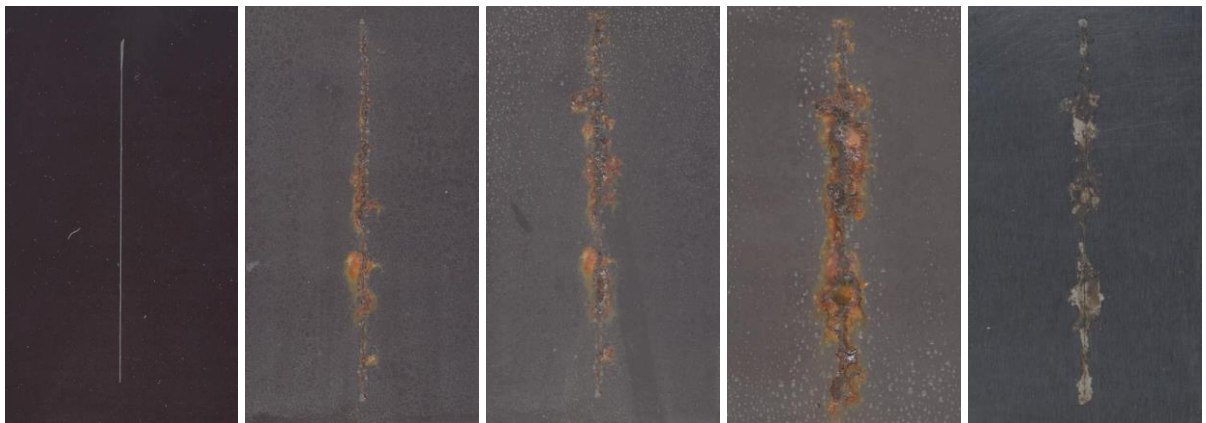
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



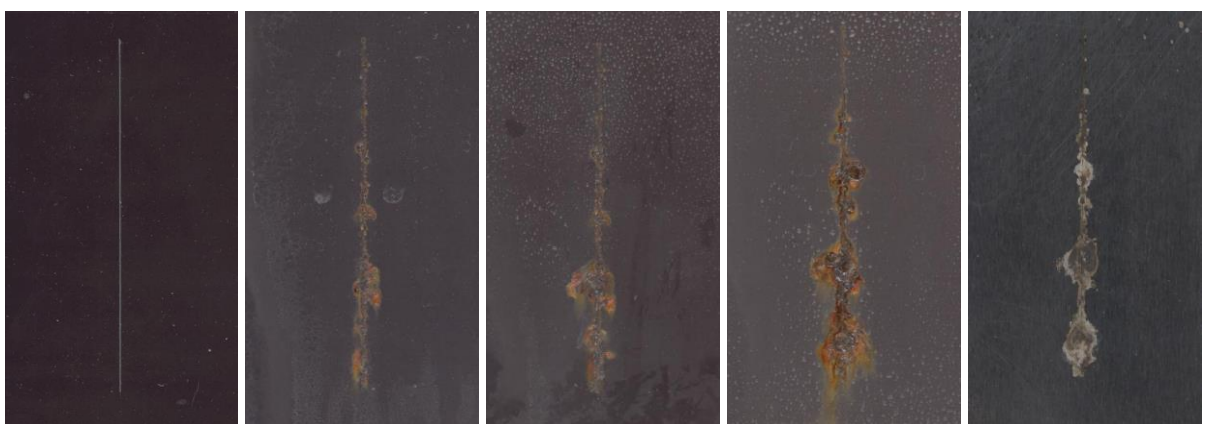
**1 % SrMnO<sub>3</sub>**



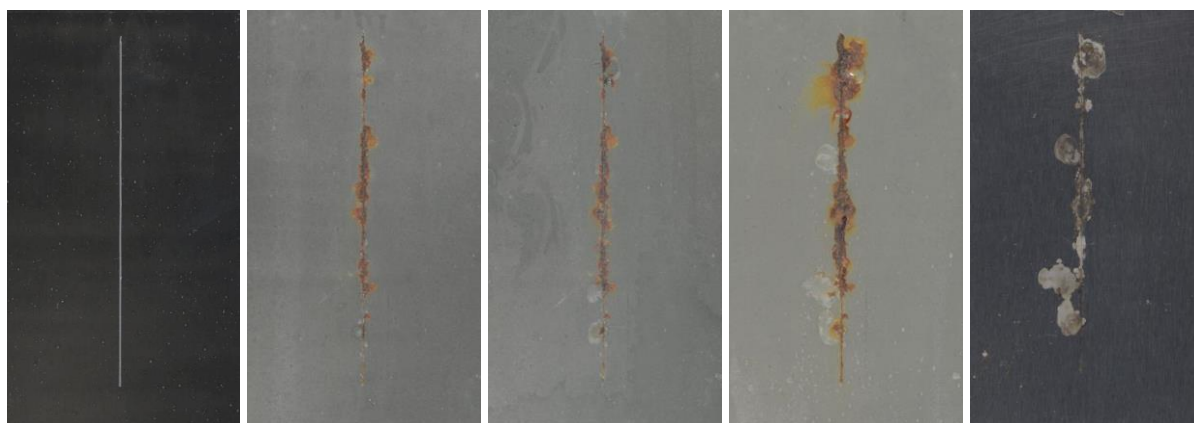
**5 % SrMnO<sub>3</sub>**



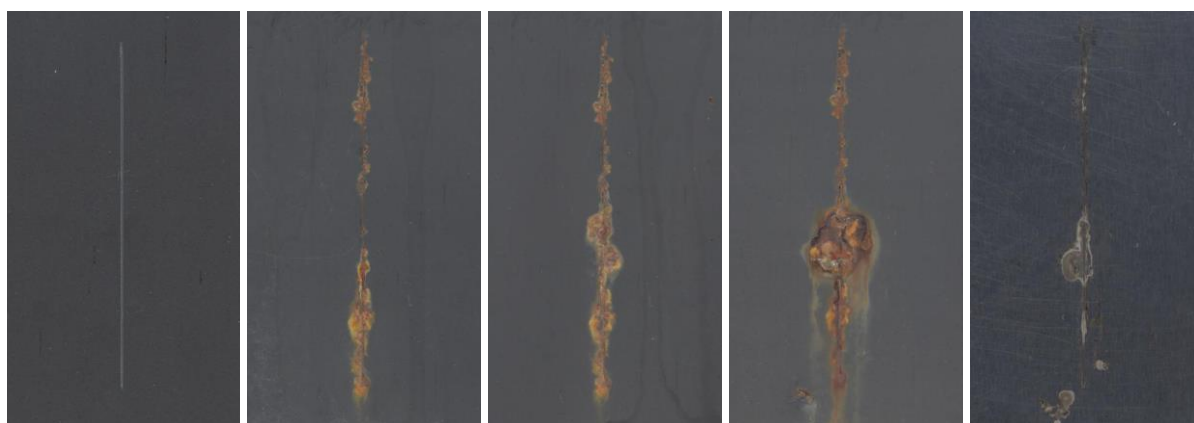
**10 % SrMnO<sub>3</sub>**



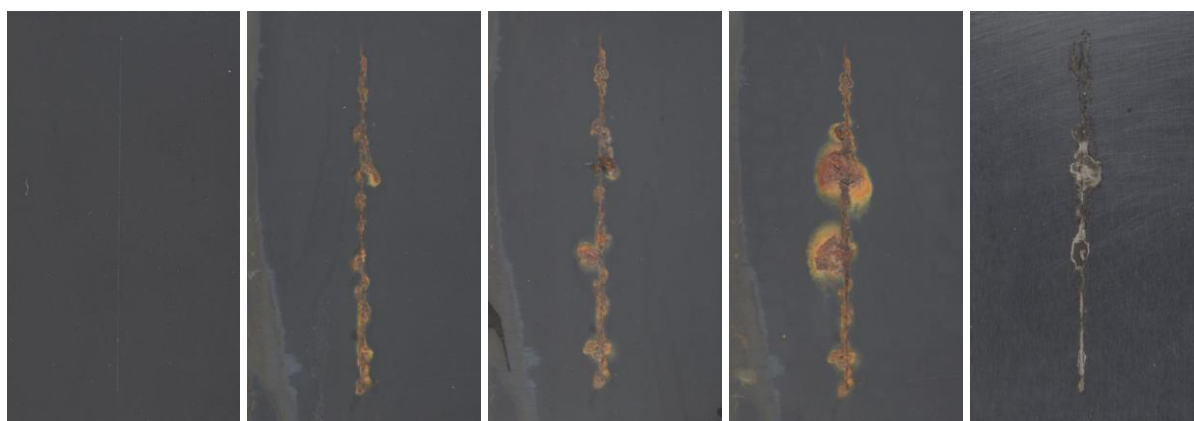
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



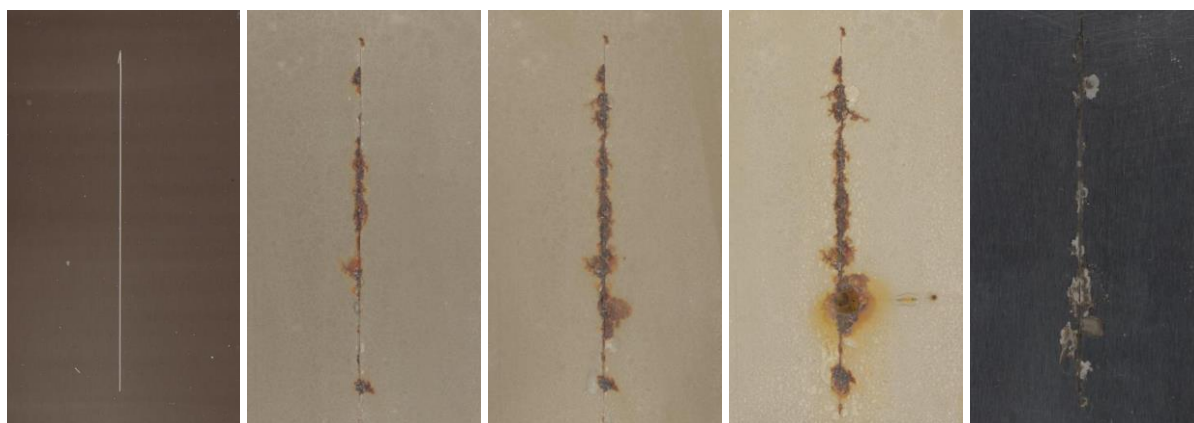
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



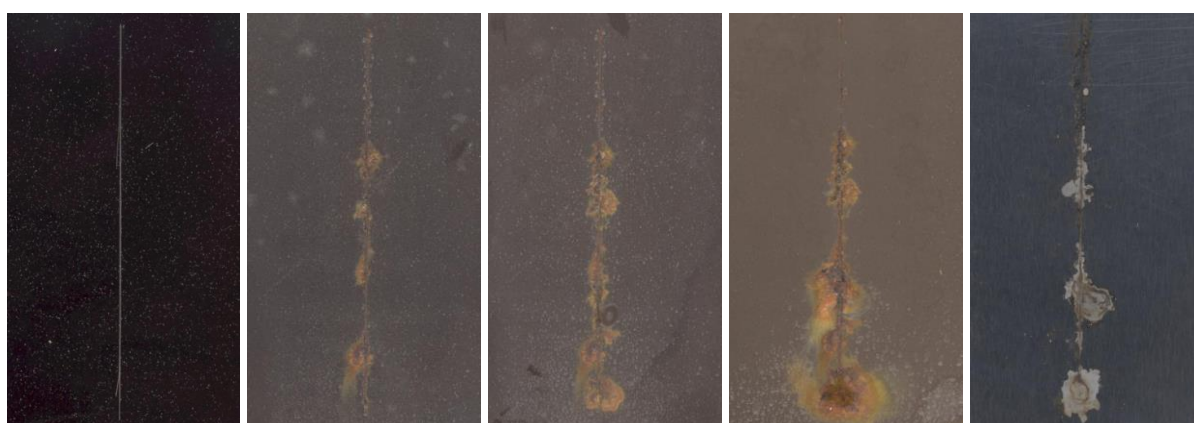
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



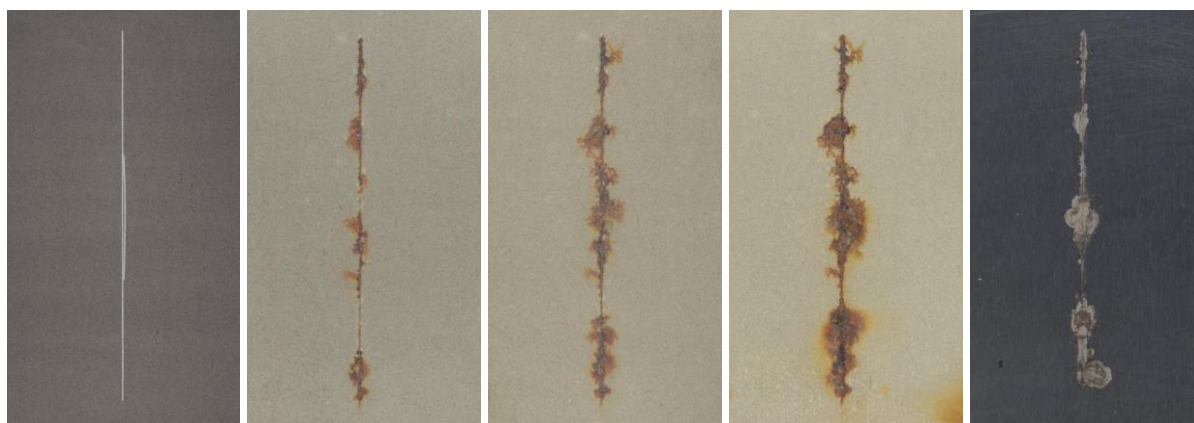
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



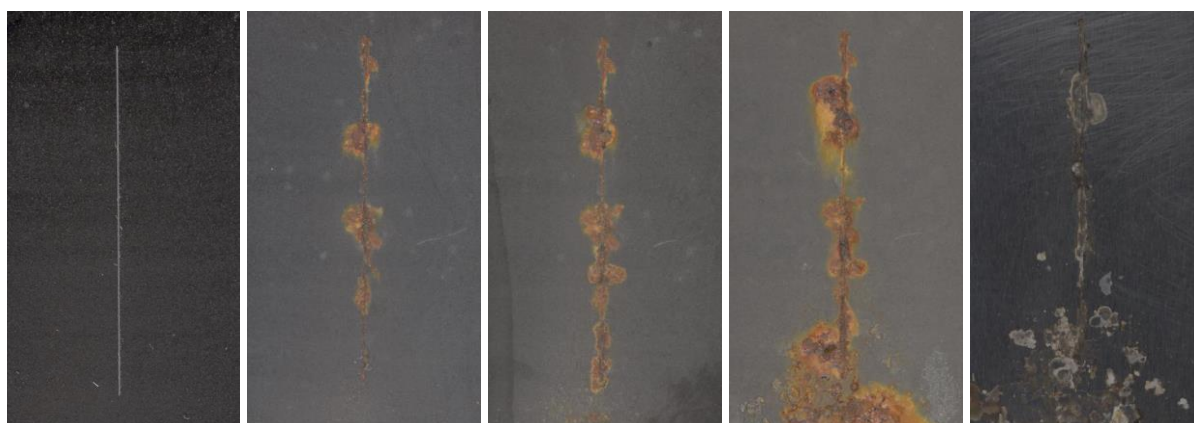
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



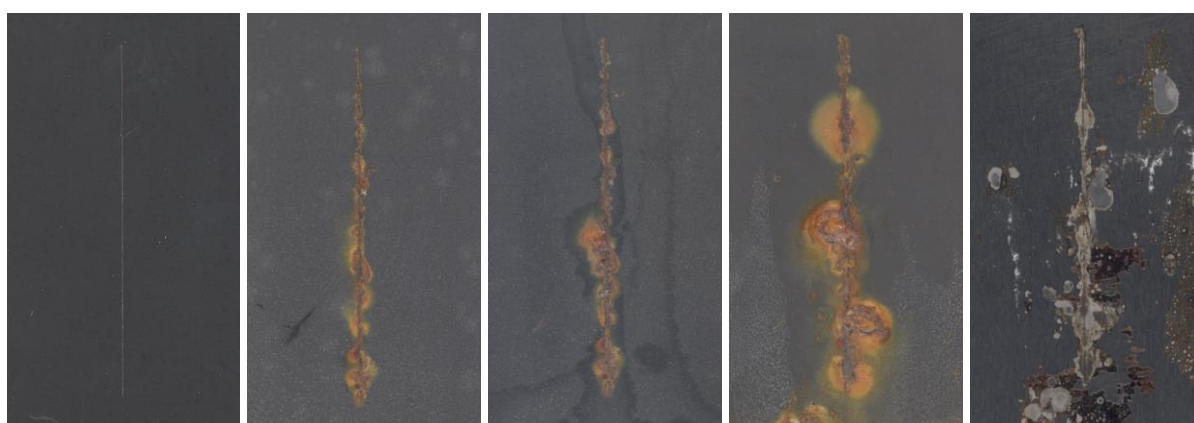
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



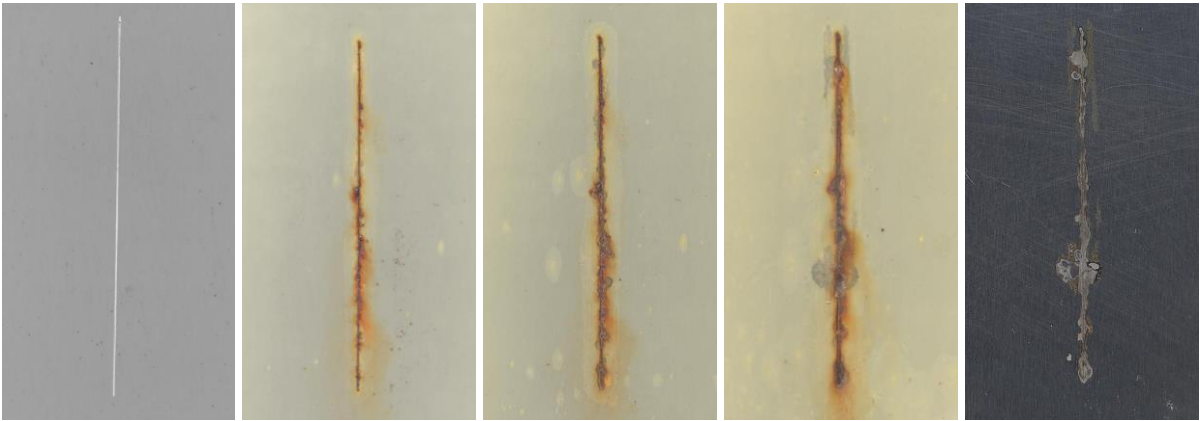
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**

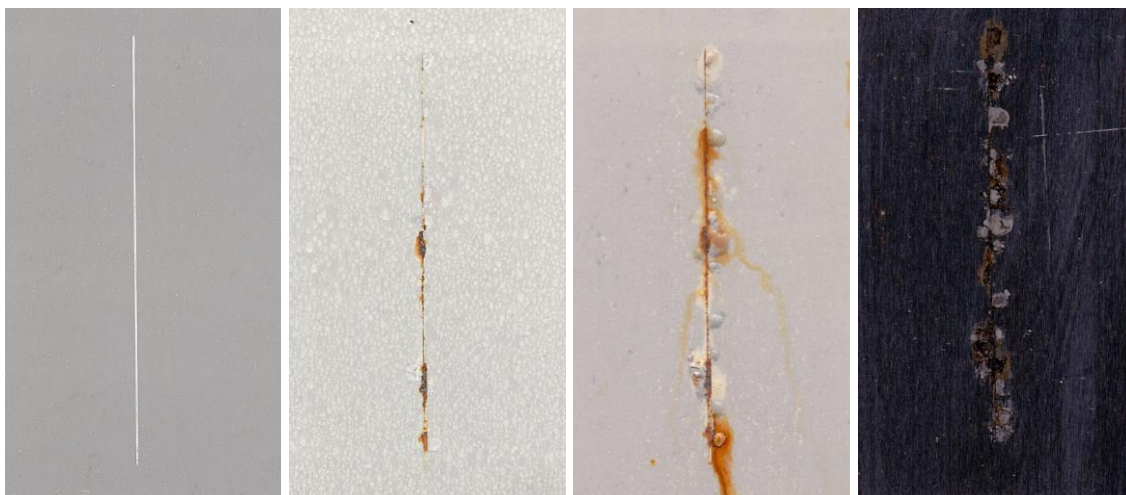


**10 % Standart Molywhite MZAP**

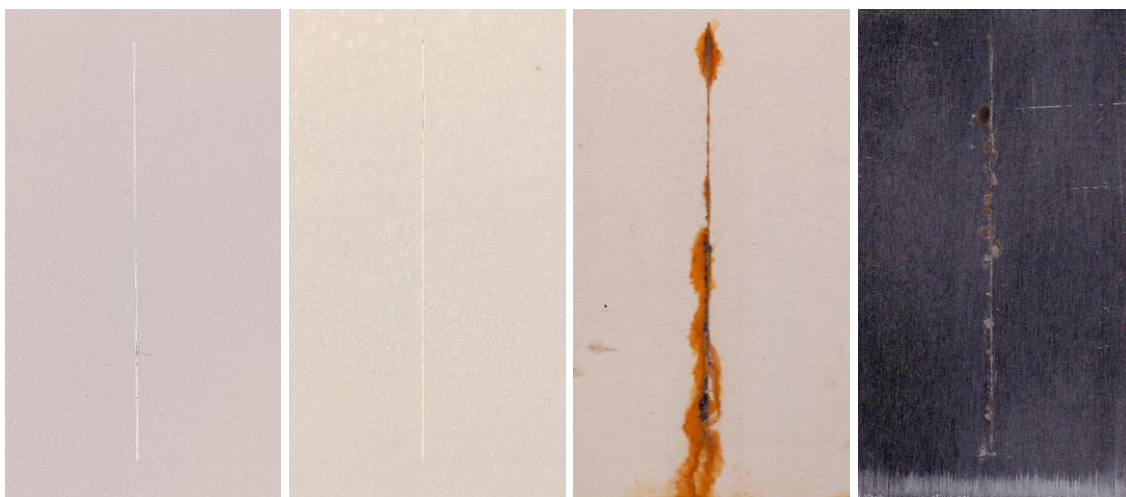


**8.3.4** Vzorky nátěrových filmů se svislým řezem před expozicí, po expozici v kondenzační komoře a po expozici v cyklické kombinované zkoušce s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot. Záznam před vložením do komory, po 10 000 hodinách, po 10 720 hodinách a po odstranění nátěrového filmu.

**1 % CaTiO<sub>3</sub>**

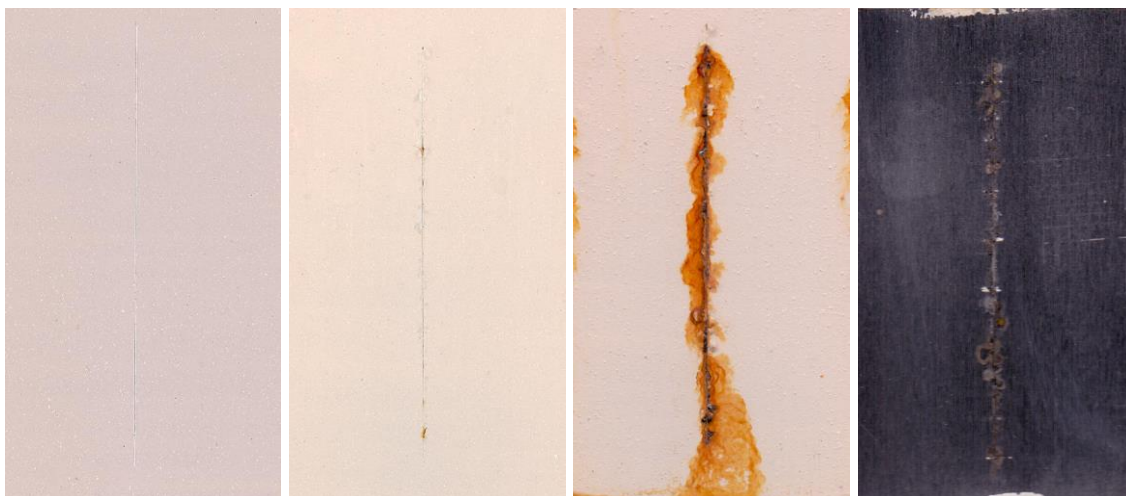


**5 % CaTiO<sub>3</sub>**

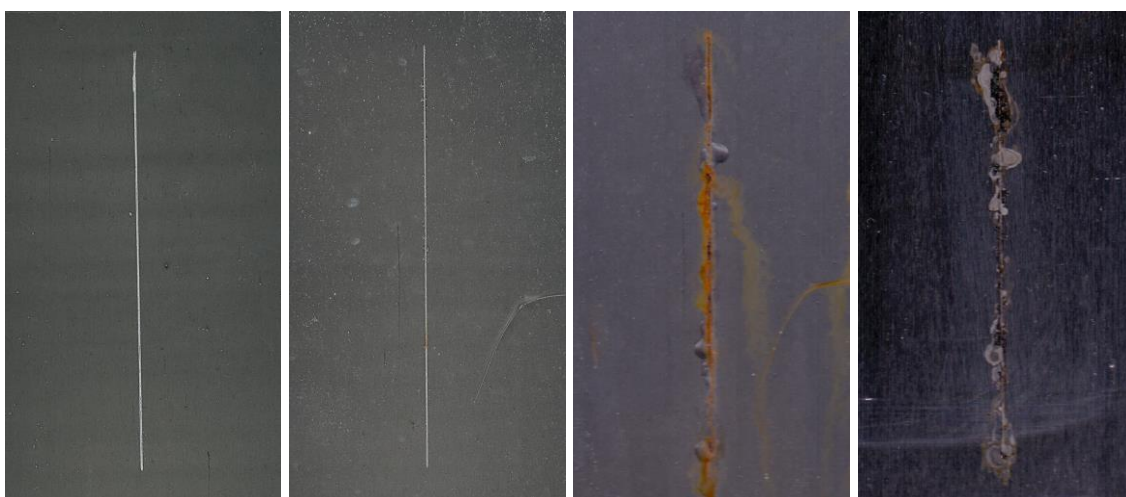




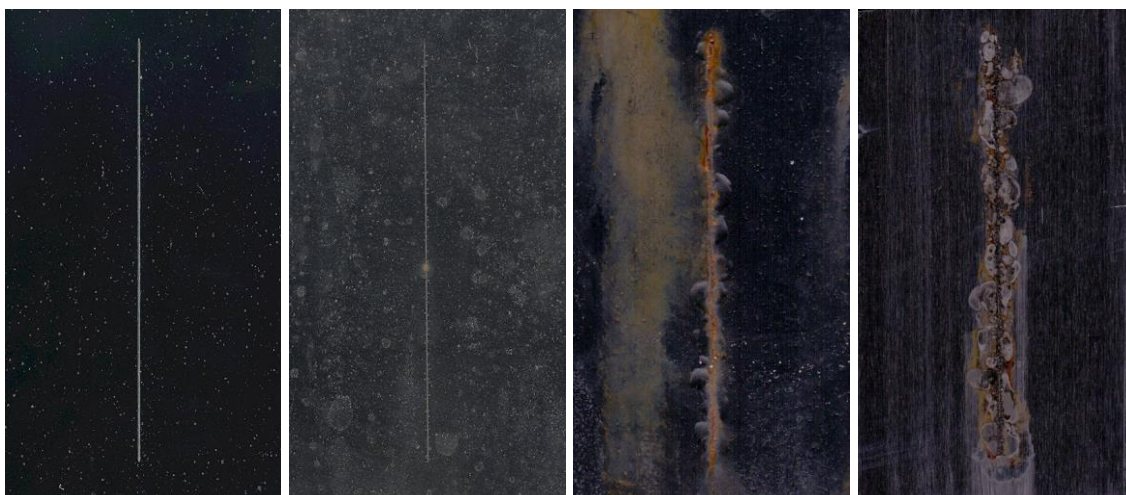
**10 % CaTiO<sub>3</sub>**



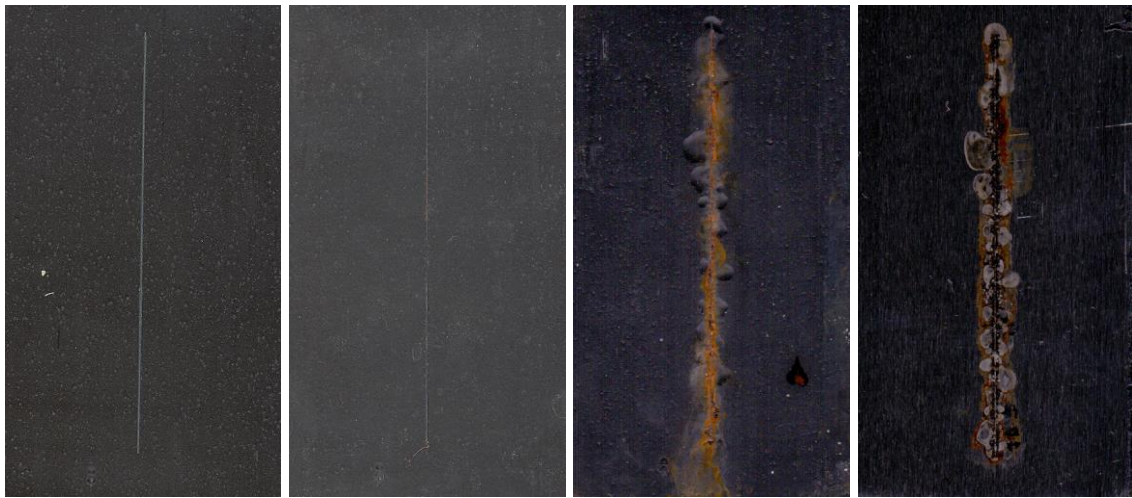
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



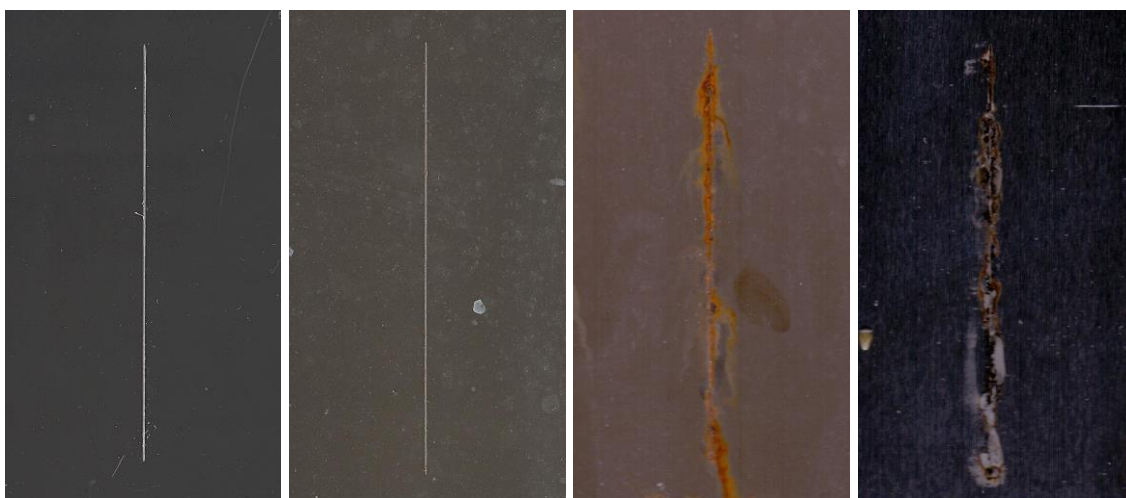
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



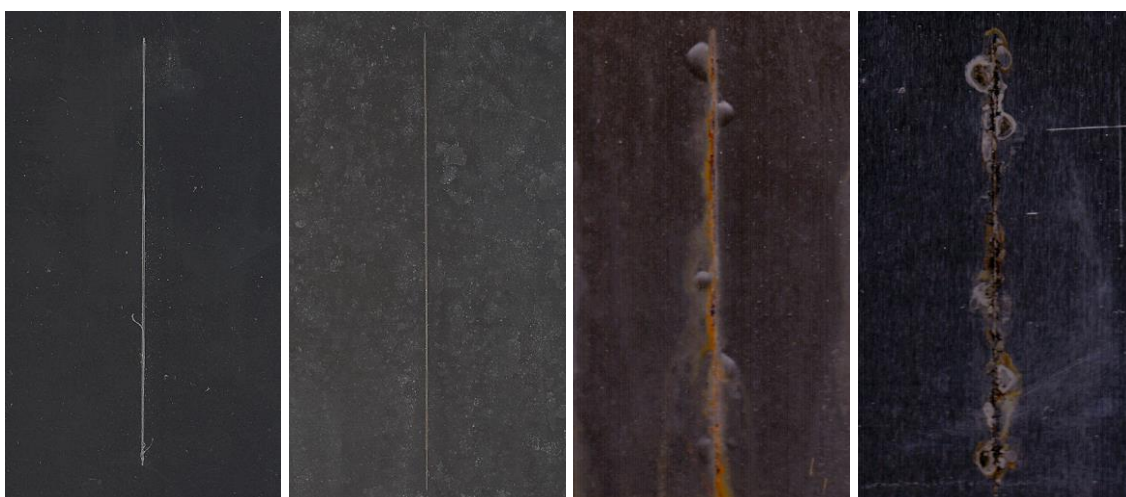
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PANI**



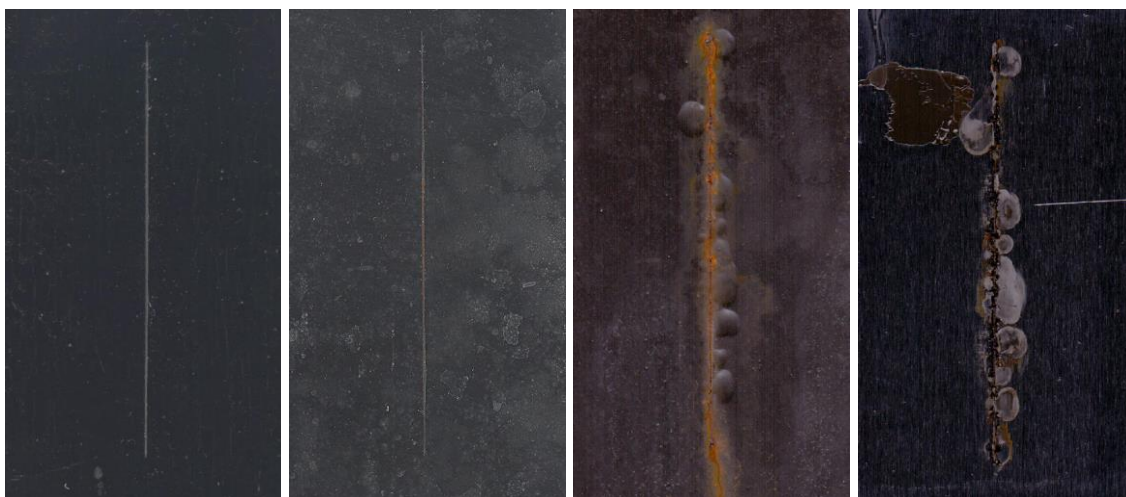
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



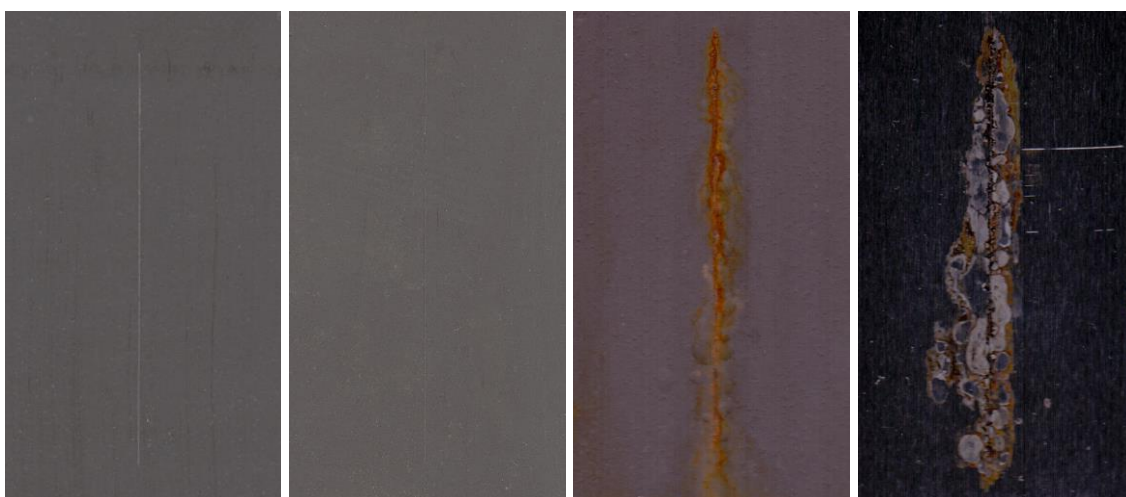
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPy**



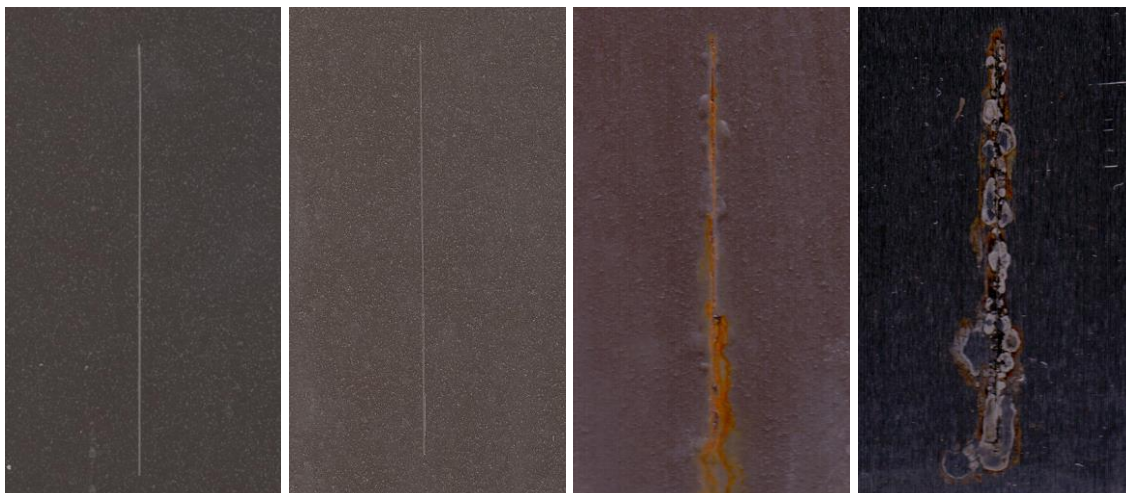
**1 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



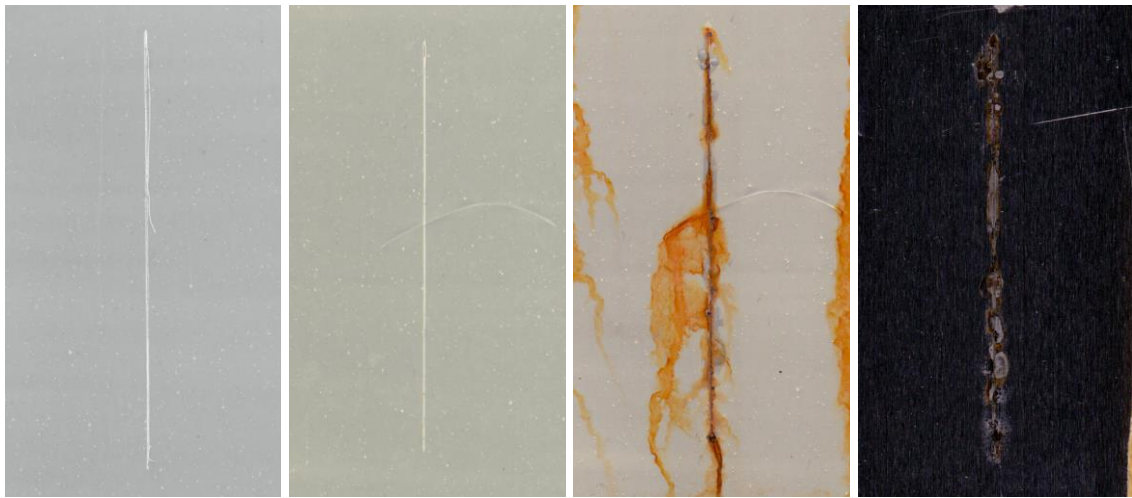
**5 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



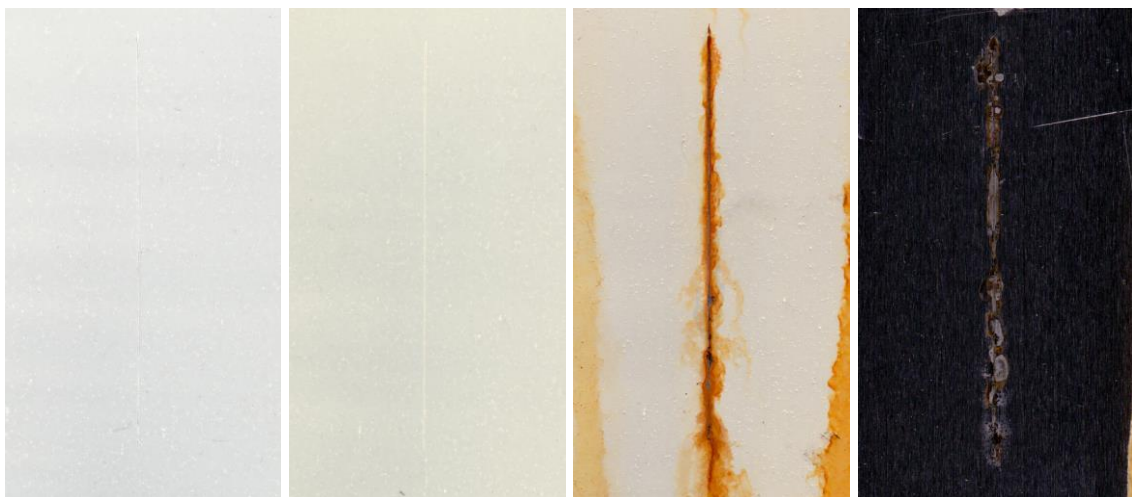
**10 % CaTiO<sub>3</sub> + PPDA**



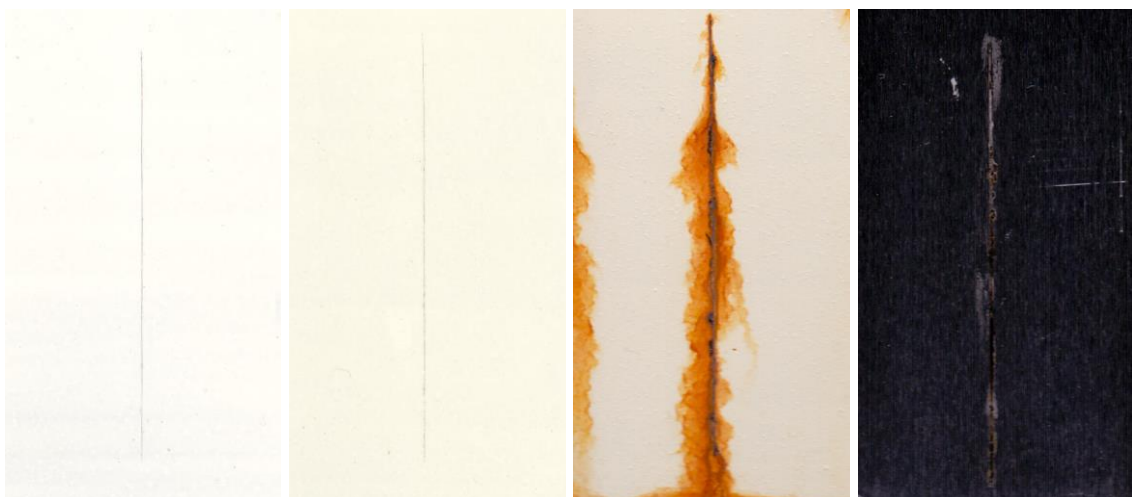
**1 % SrTiO<sub>3</sub>**



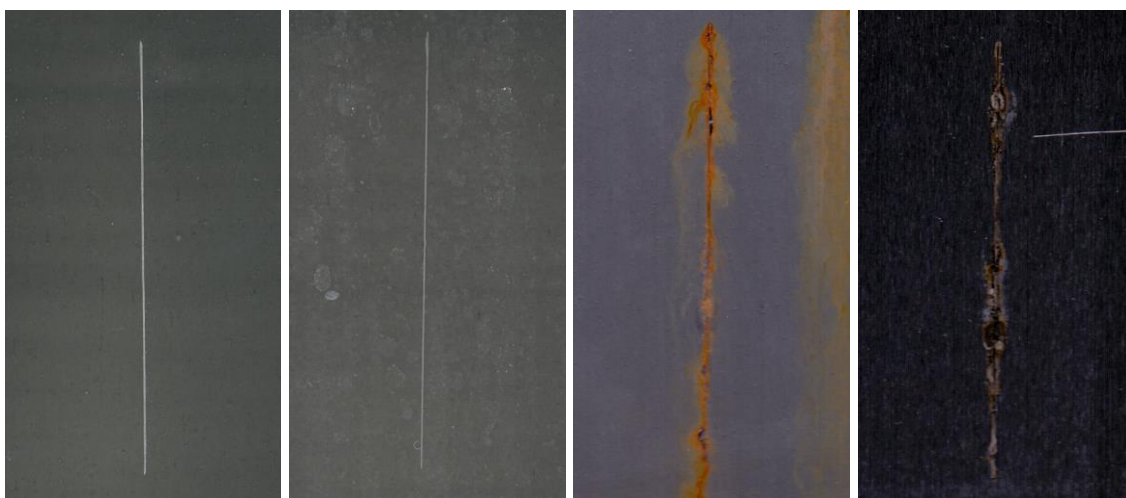
**5 % SrTiO<sub>3</sub>**



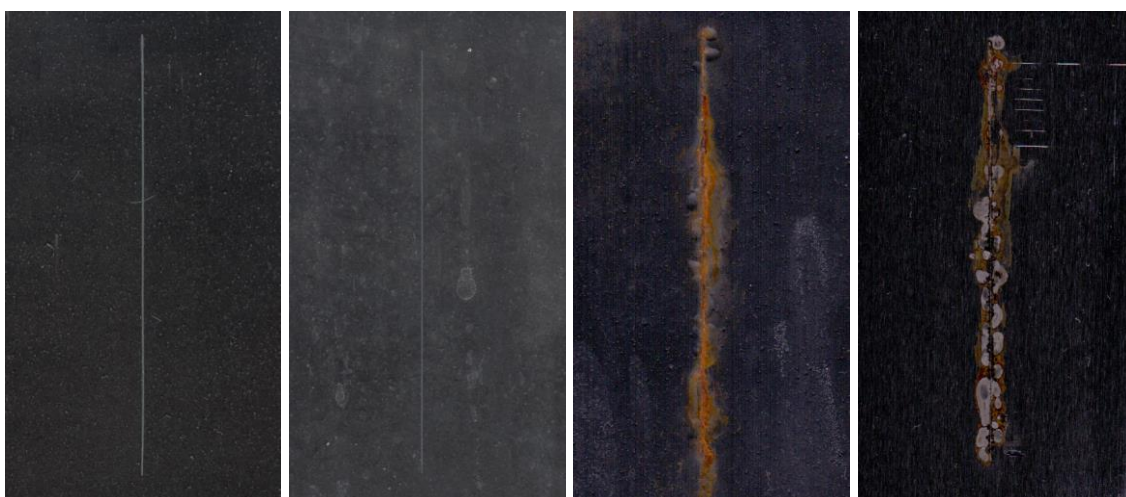
**10 % SrTiO<sub>3</sub>**



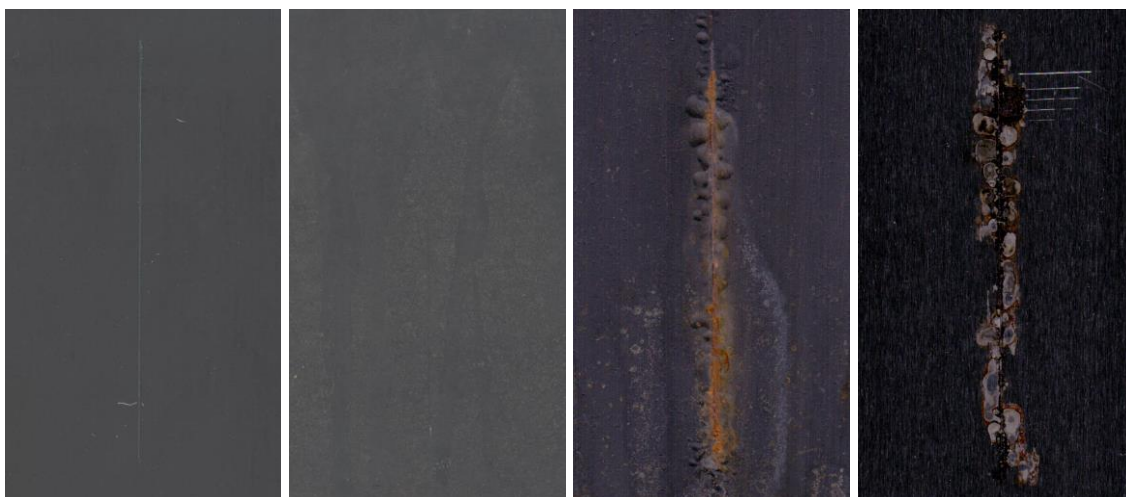
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



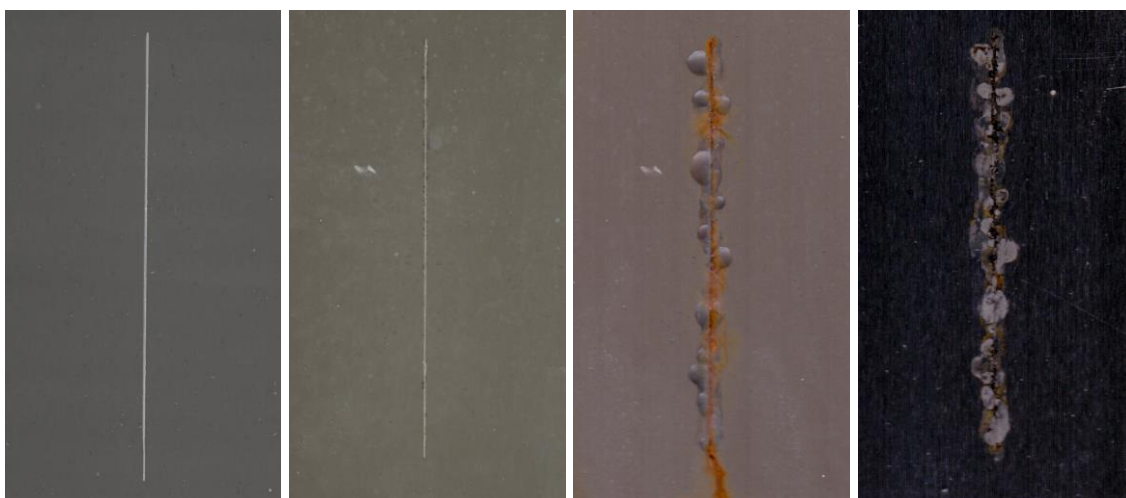
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



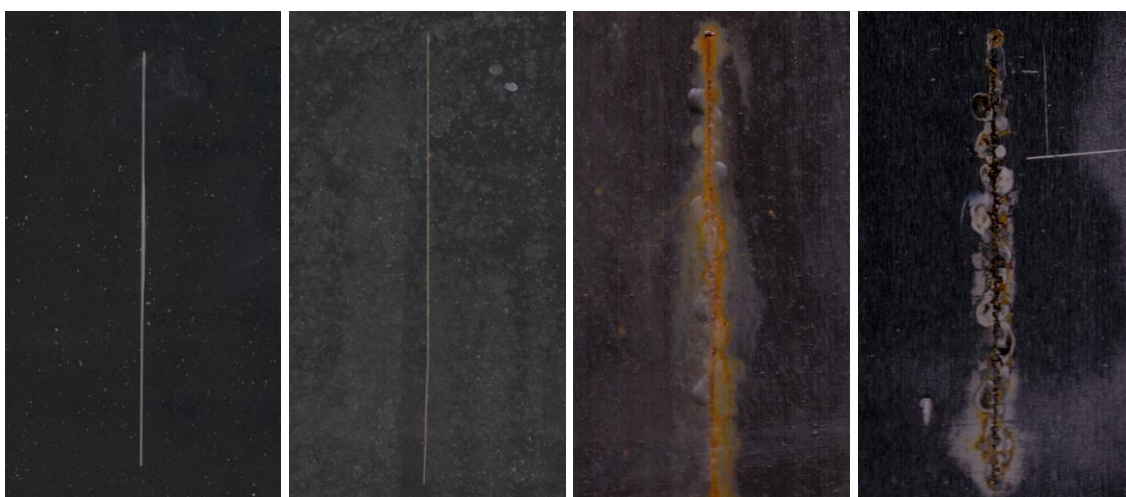
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PANI**



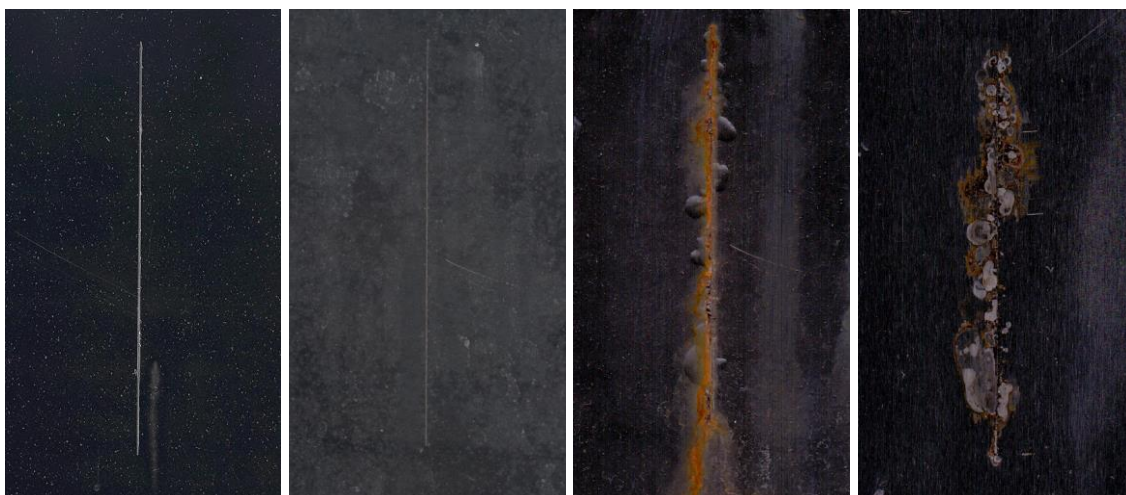
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



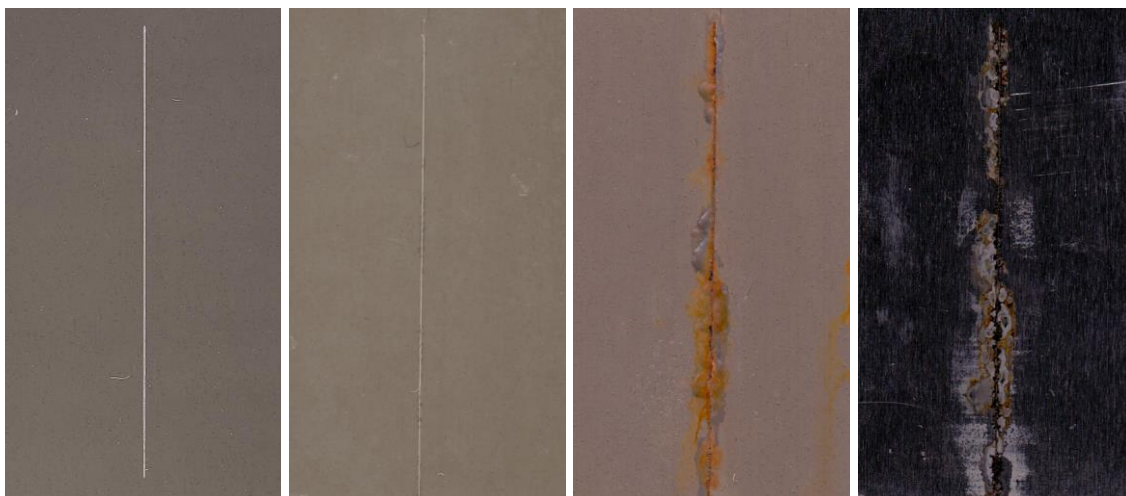
**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



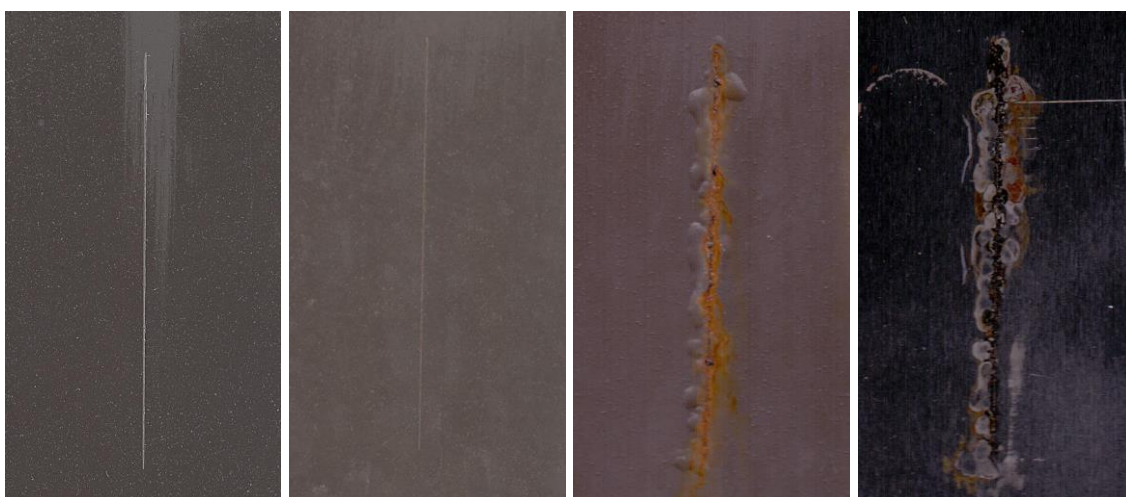
**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPy**



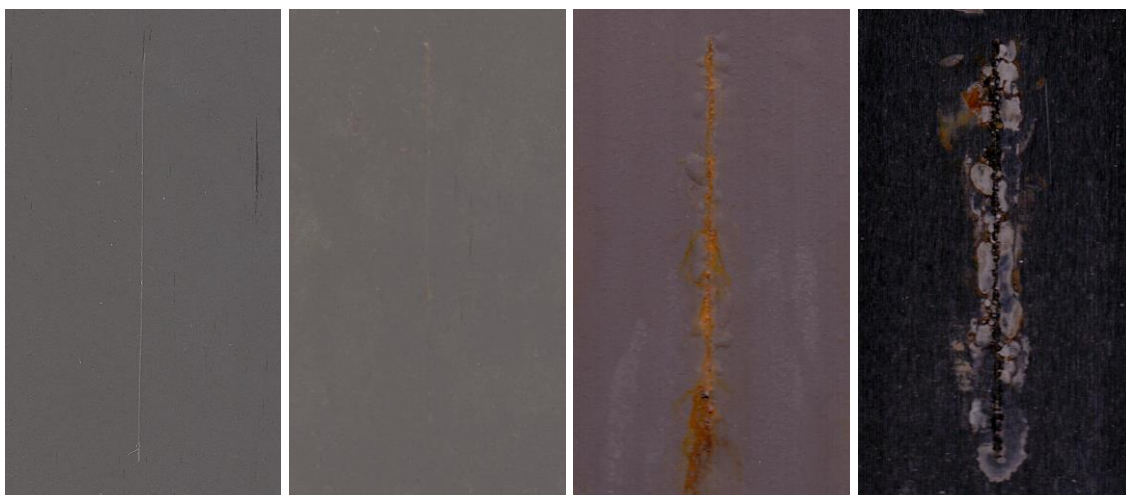
**1 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**



**5 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**

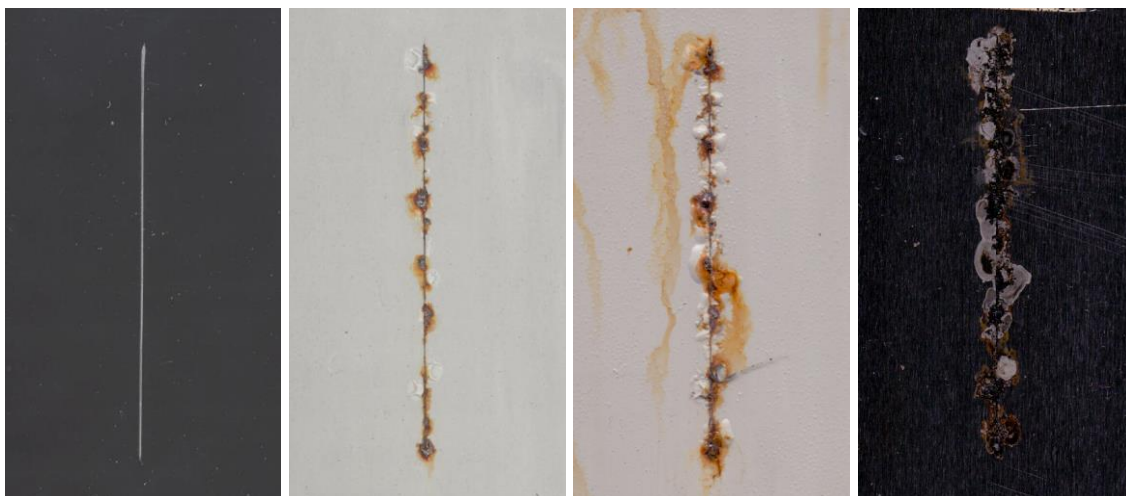


**10 % SrTiO<sub>3</sub> + PPDA**

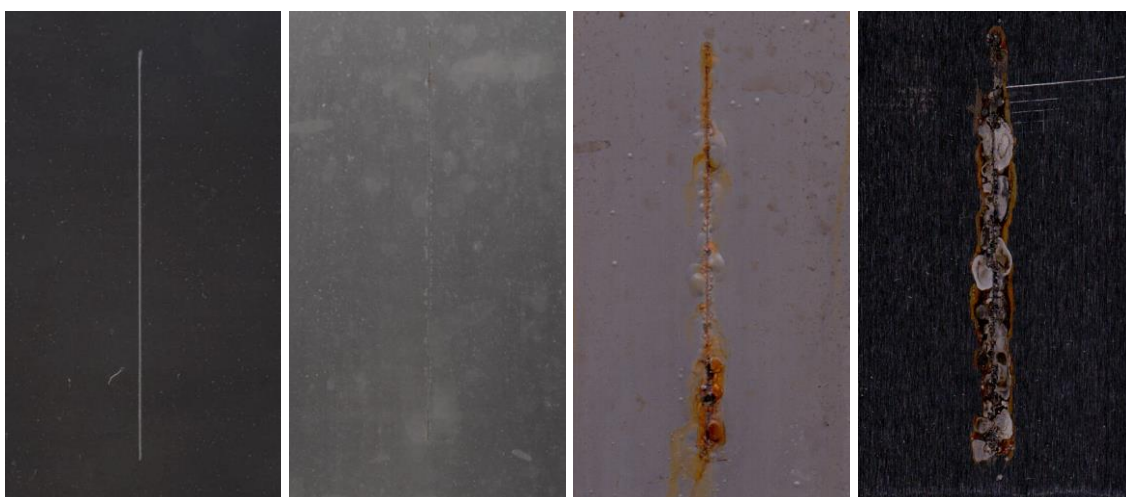




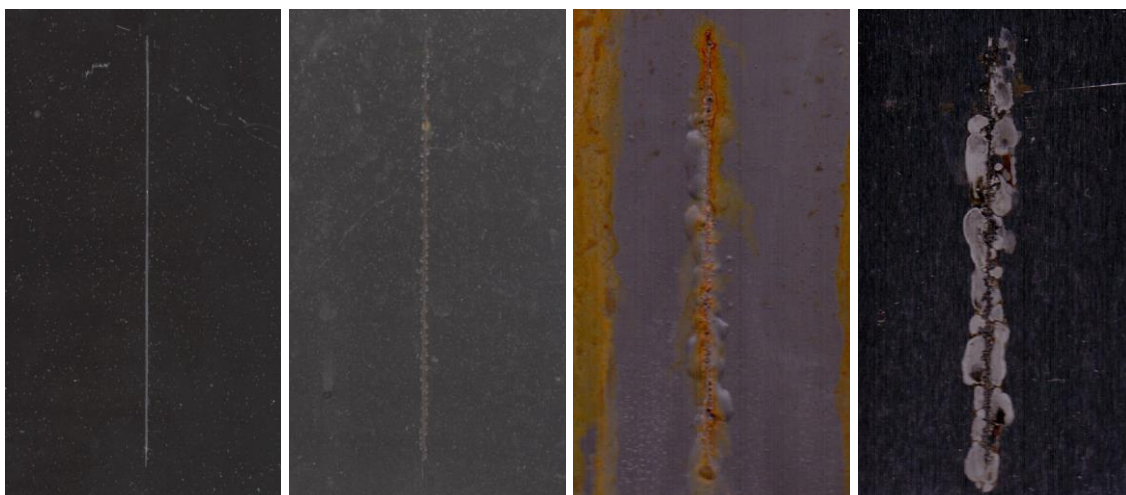
**1 % CaMnO<sub>3</sub>**



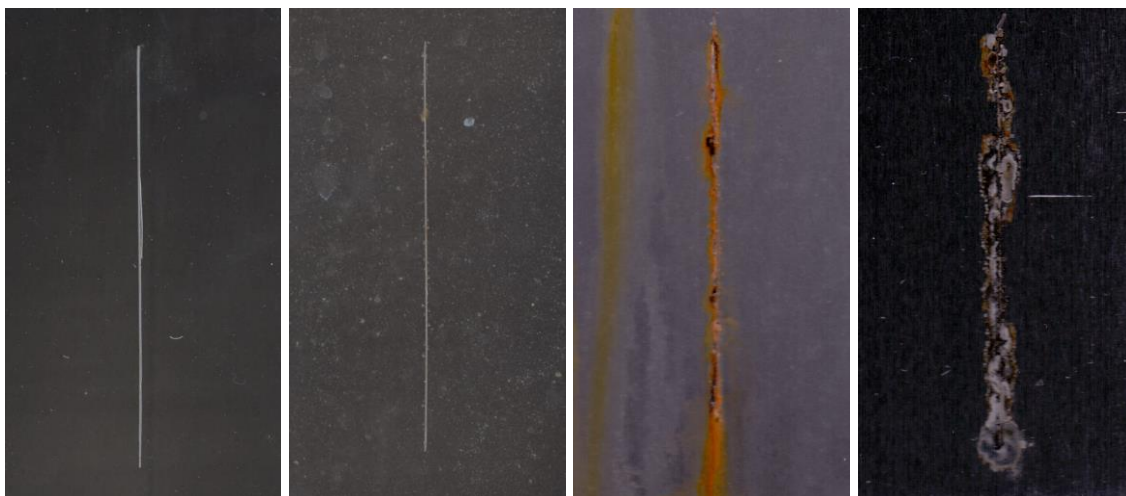
**5 % CaMnO<sub>3</sub>**



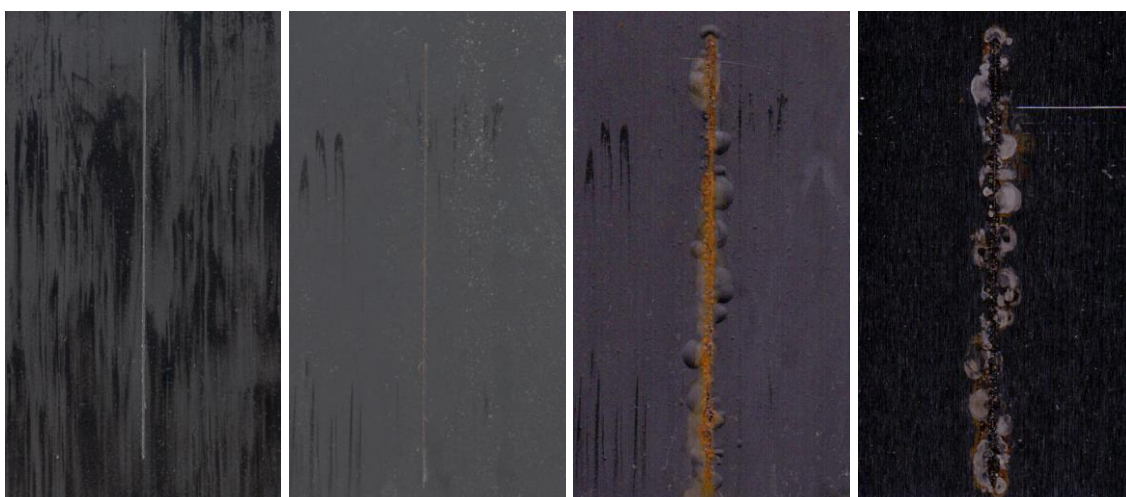
**10 % CaMnO<sub>3</sub>**



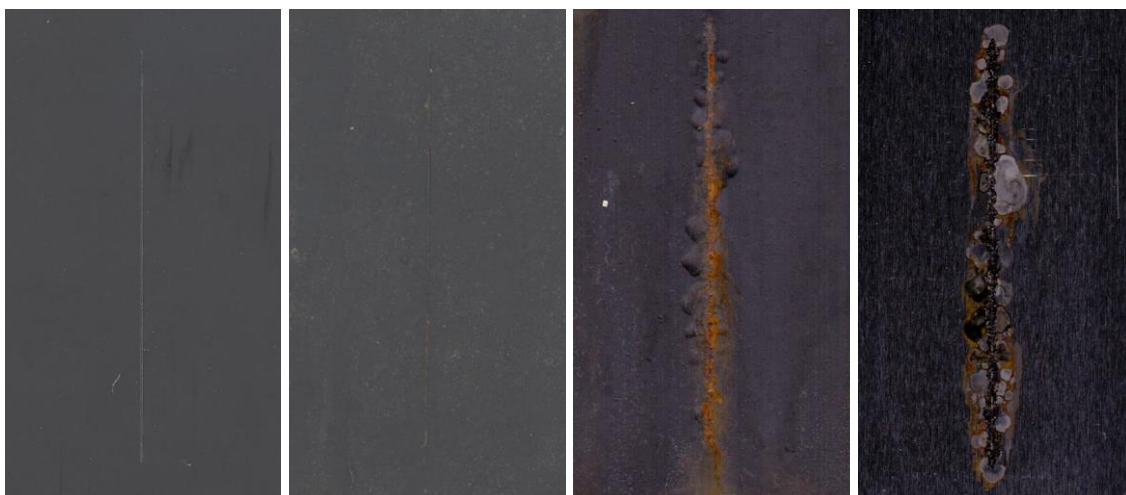
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



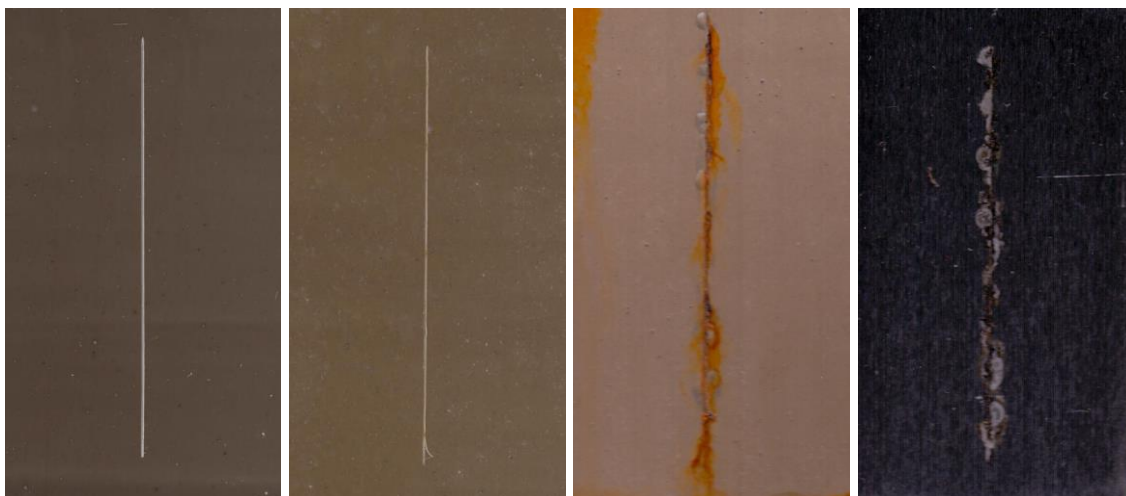
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



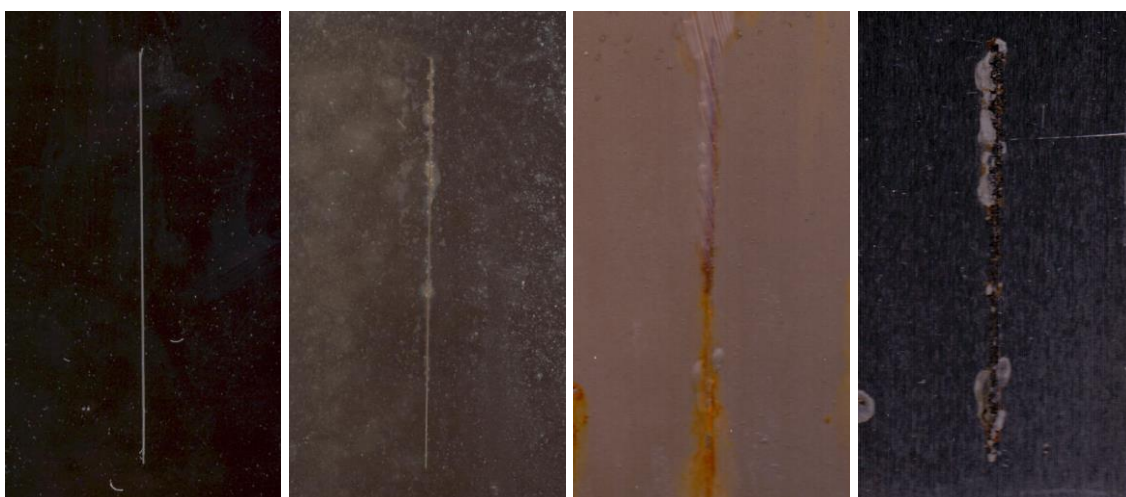
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PANI**



**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



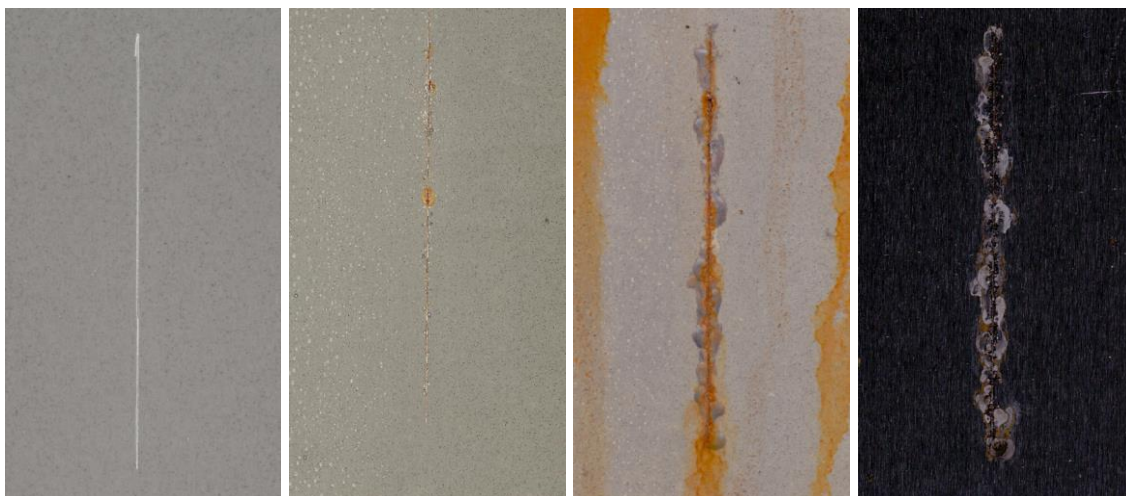
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



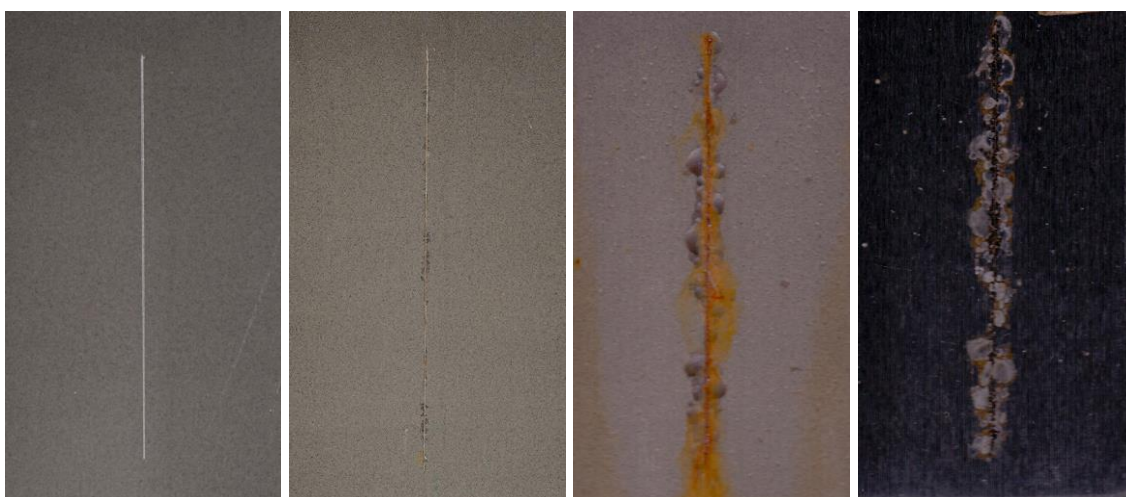
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPy**



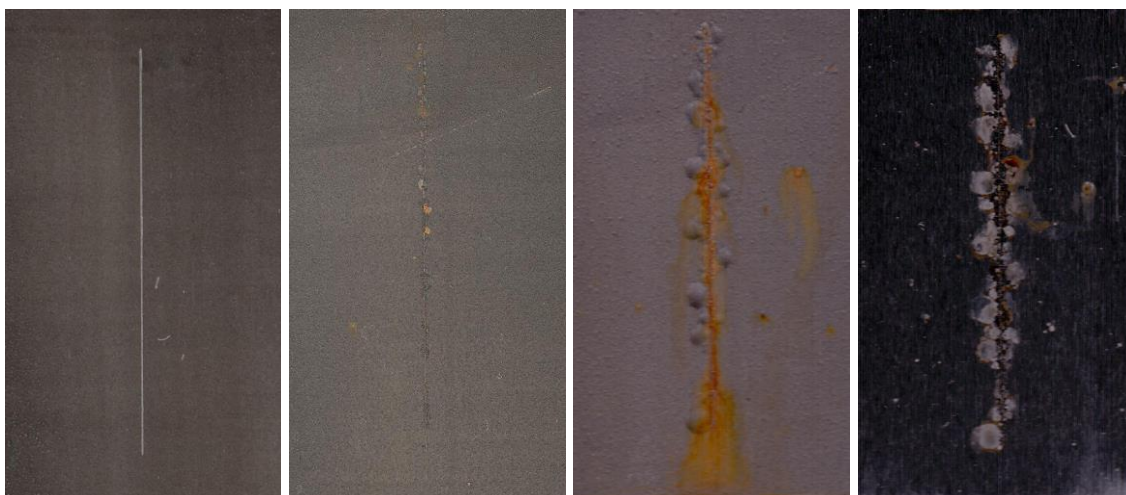
**1 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



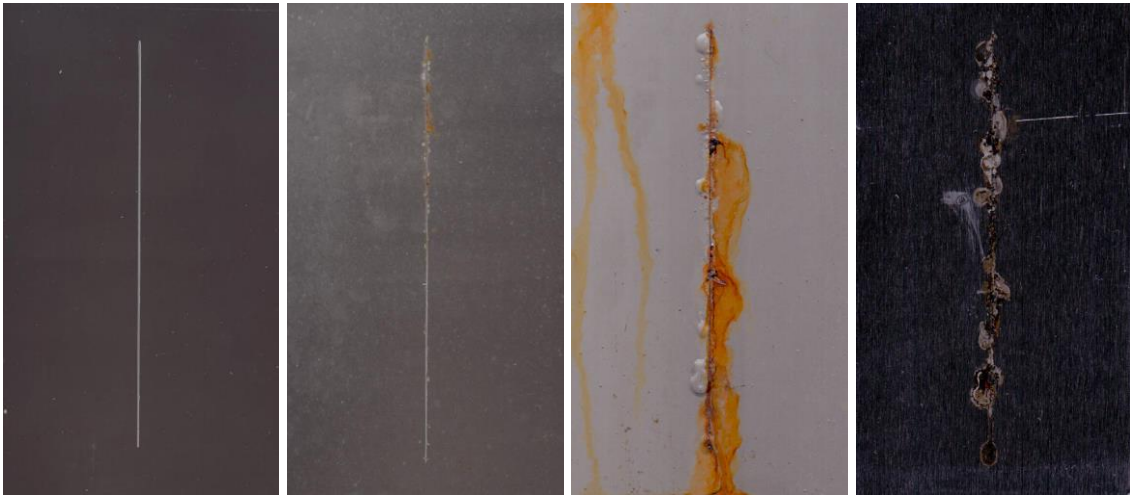
**5 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



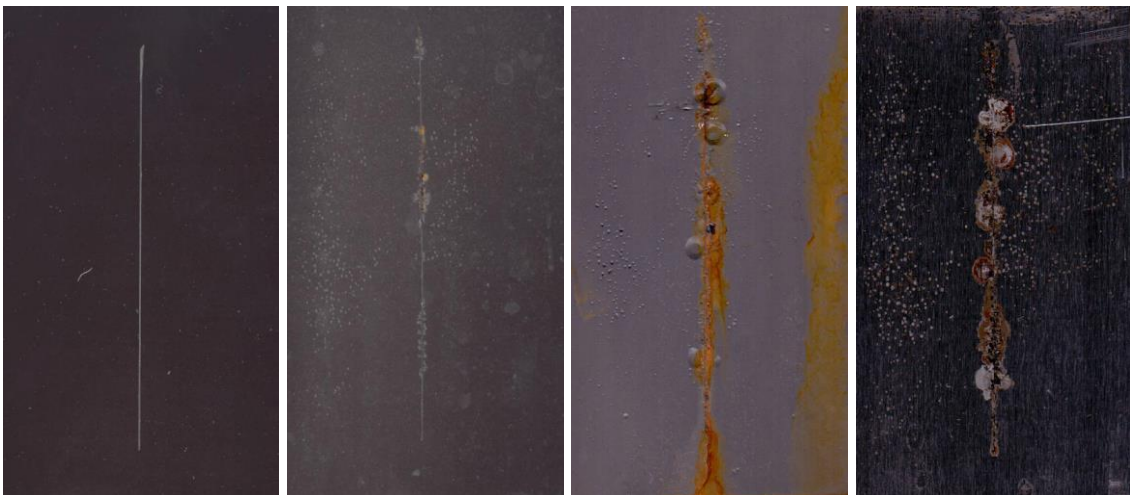
**10 % CaMnO<sub>3</sub> + PPDA**



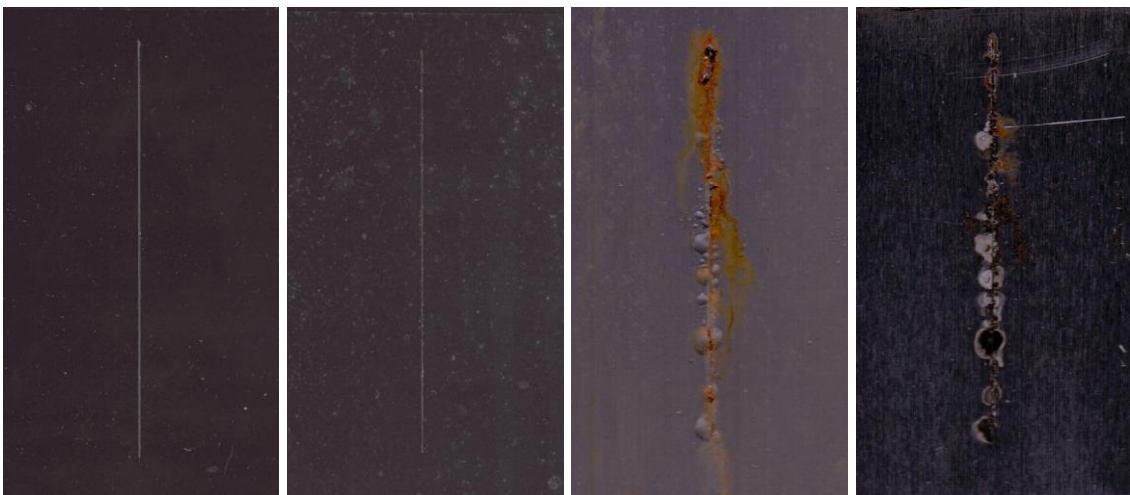
**1 % SrMnO<sub>3</sub>**



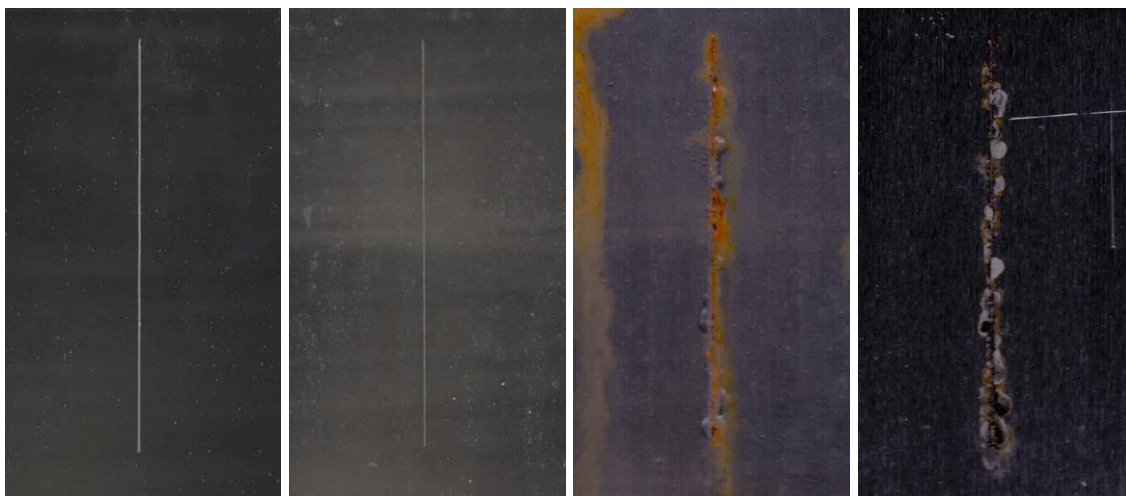
**5 % SrMnO<sub>3</sub>**



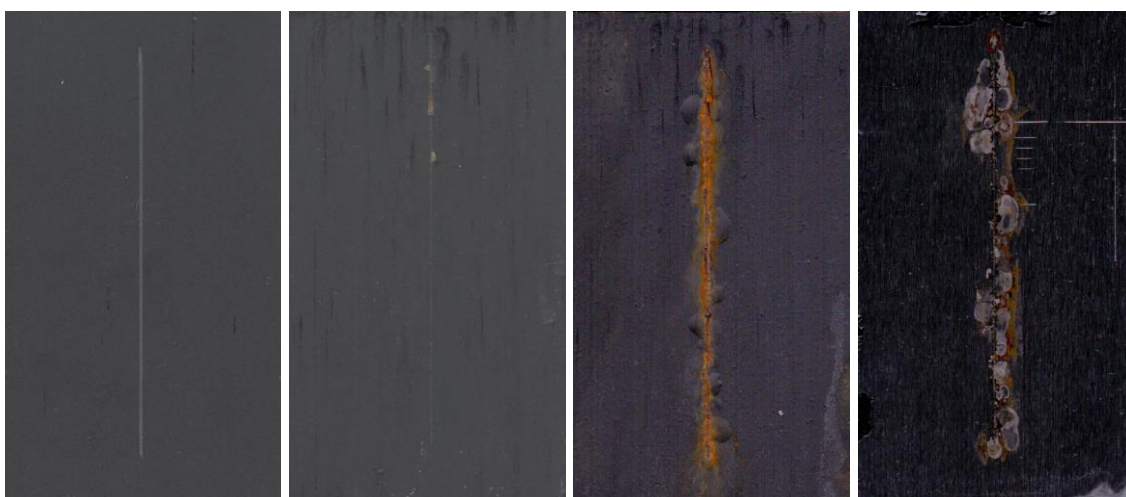
**10 % SrMnO<sub>3</sub>**



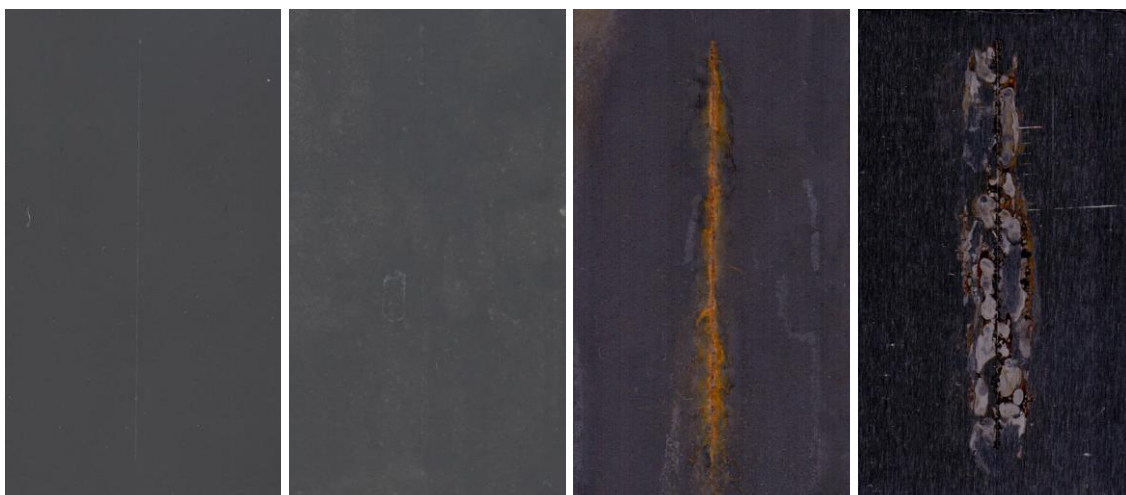
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



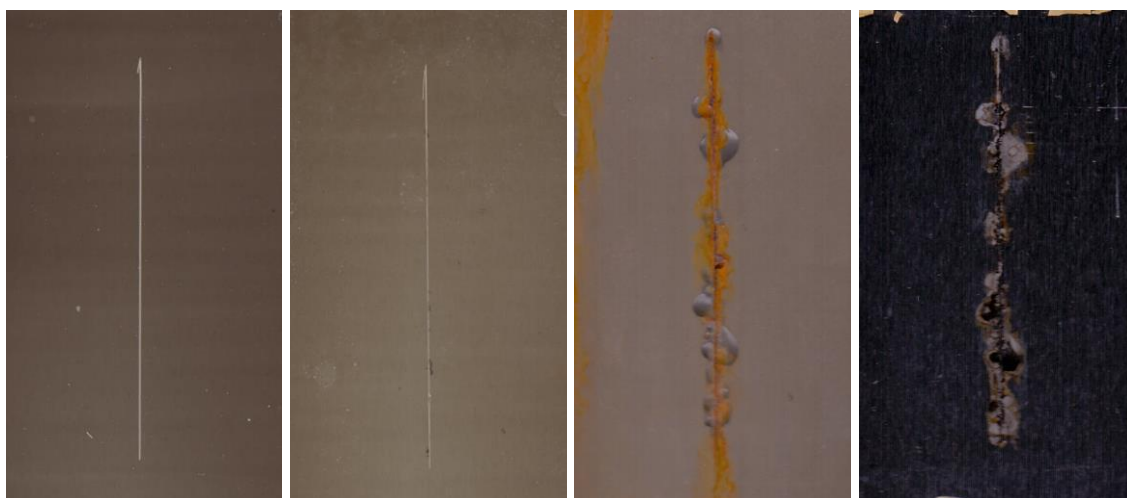
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



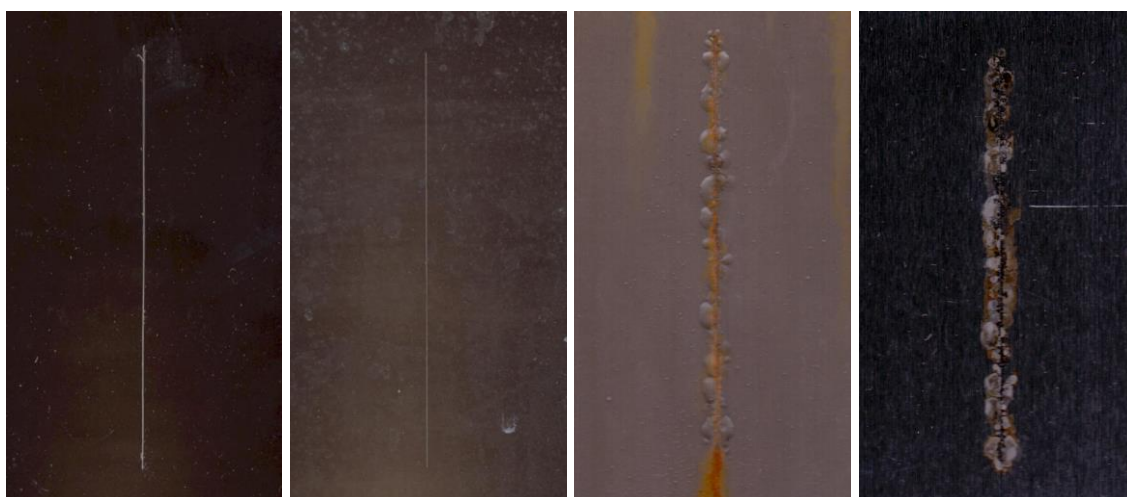
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PANI**



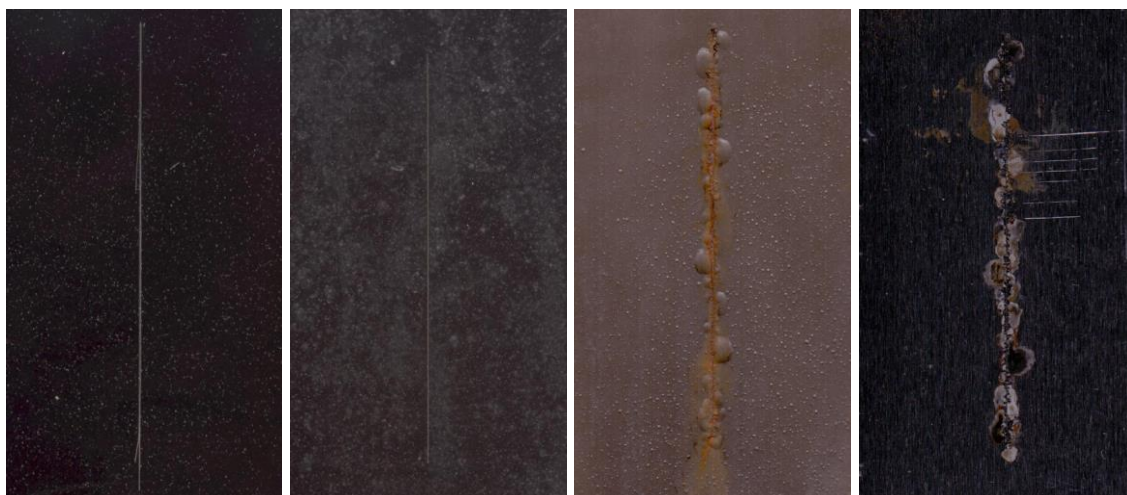
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



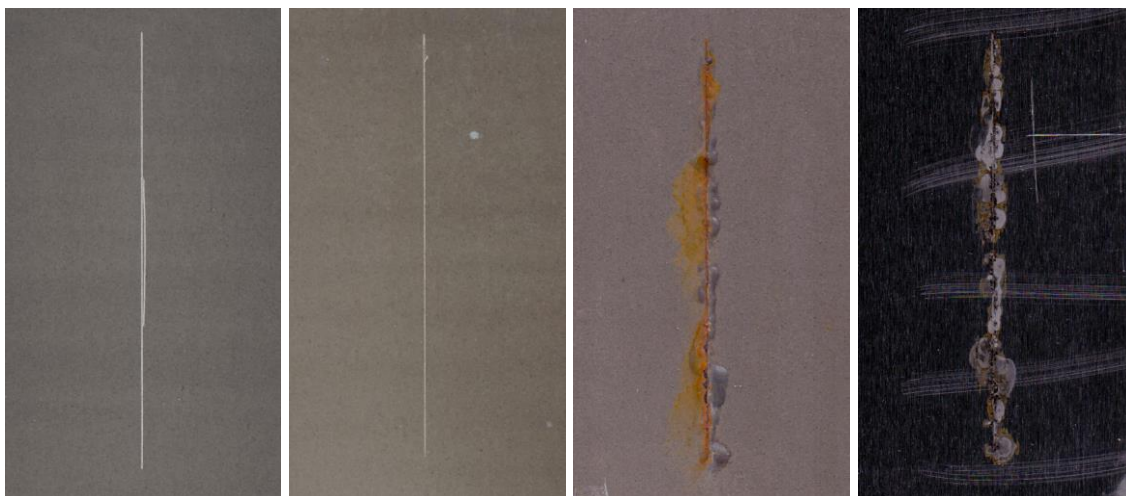
**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



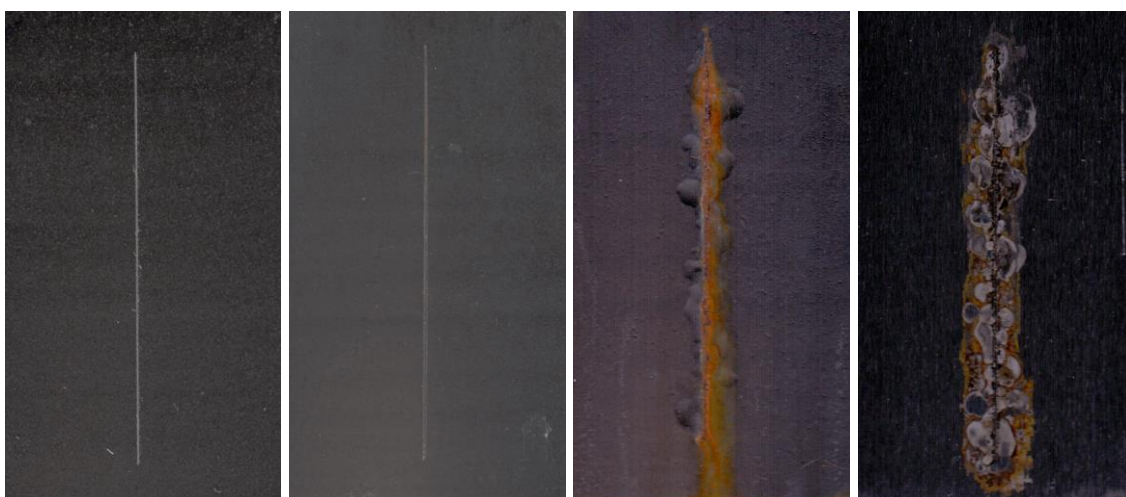
**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPy**



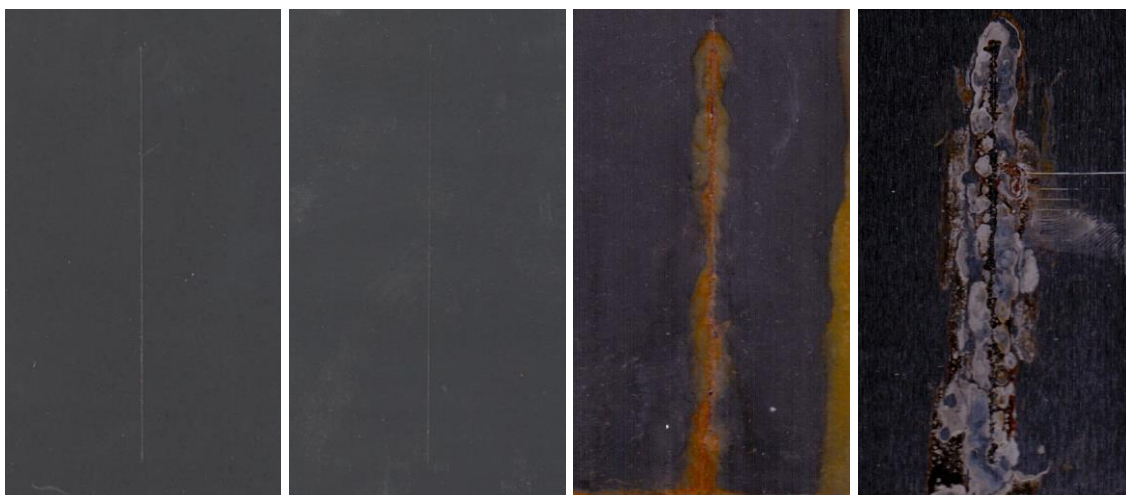
**1 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



**5 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**



**10 % SrMnO<sub>3</sub> + PPDA**

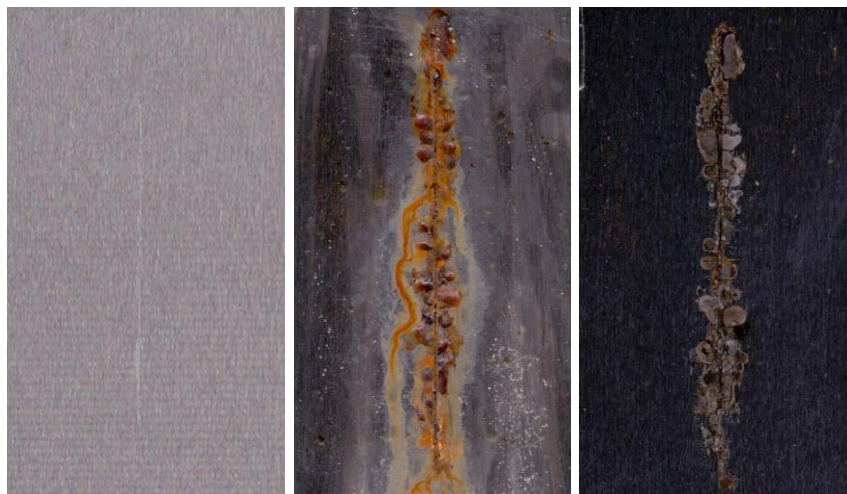




### 10 % Standart Molywhite



### Samotné epoxyesterové pojivo



## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce:	Antikoroziční vlastnosti pigmentů s povrchovou úpravou PANI, PPy a PPDA v organických povlacích na bázi epoxyesterové pryskyřice.
Autor práce:	Bc. David John
Obor:	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby:	2017
Vedoucí práce:	prof. Ing. Andréa Kalendová Dr.
Anotace:	<p>Tato práce se zabývá vlastnostmi syntetizovaného pigmentu na bázi perovskitu povrchově upravených vodivými polymery, kterými jsou polyanilinofosfát (pigment + PANI), polypyrrolfosfát (pigment + PPy), polyparafenylendiaminofosfát (pigment + PPDA) v ochranných povlacích. Byly formulovány nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu s obsahem perovskitů <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{SrTiO}_3</math>, <math>\text{CaMnO}_3</math> a <math>\text{SrMnO}_3</math>. Na nátěrech byla provedena zkouška ke zjištění vlivu testovaných pigmentových částic na mechanickou odolnost nátěrového filmu. Byla testována antikoroziční účinnost nátěrů s obsahem těchto částic v závislosti na typu povrchové úpravy vodivým polymerem, chemickém složení pigmentu a objemové koncentraci pigmentu (OKP) v simulované korozní atmosféře.</p> <p>Cílem práce bylo vyhodnotit vliv anorganických kompozitních pigmentů s povrchovou úpravou vodivými polymery na rychlost koroze pomocí zrychlených korozních zkoušek, dále stanovení mechanické odolnosti.</p>
Klíčová slova:	Vodivé polymery, netoxické antikoroziční pigmenty, polyanilin, polypyrrol, polyfenylendiamin, antikoroziční ochrana