

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

ODDĚLENÍ ORGANICKÝCH POVLAKŮ A NÁTĚROVÝCH
HMOT

**Vliv vodivých polymerů a dalších látek na korozně-inhibiční
vlastnosti epoxyesterových nátěrů plněných kovovým zinkem**

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR: Ing. Miroslav Kohl

ŠKOLITEL: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

ŠKOLITEL SPECIALISTA: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

2020

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF MACROMOLECULAR MATERIALS

DEPARTMENT OF PAINTS AND ORGANIC
COATINGS

**Effect of Conductive Polymers and Other Substances on Corrosion-
Inhibiting Properties of Zinc-Filled Epoxyester Coatings**

DISSERTATION THESIS

AUTHOR: Ing. Miroslav Kohl

SUPERVISOR: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

SUPERVISOR SPECIALIST: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

2020

Prohlášení autora

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

Miroslav Kohl

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval především paní prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. za ochotu, pomoc a odborné rady, které mi byly z její strany v průběhu mého studia poskytovány. Dále bych rád poděkoval paní doc. Ing. Evě Černoškové, CSc, panu doc. Ing. Milanu Erbenovi, Ph.D., dále i panu RNDr. Jaroslavu Stejskalovi, CSc., panu Dr. Ing. Petru Antošovi, Ph.D., panu Mgr. Petru Ryšánkovi a paní prof. Ing. Evě Schmidové, Ph.D., a dále také panu Ing. Petru Proškovi, Ph.D., a panu Ing. Václavu Šeflovi, Ph.D. za odborné rady či provedená měření.

Rovněž bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Souhrn

Zinkového prachu jako antikoroziního pigmentu se využívá k formulacím nátěrových hmot, ve kterých zinek působí elektrochemickým a bariérovým efektem. Vysokých antikorozičních vlastností těchto povlaků je dosahováno především při vysokých hodnotách objemové koncentrace pigmentu. Vysoká koncentrace zinku v povlaku zajišťuje vzájemný vodivý kontakt jednotlivých částic i kontakt těchto částic s chráněným kovovým podkladem. U těchto povlaků dochází při působení koroziního prostředí k tzv. katodické ochraně, při které dochází v pórech ochranného povlaku ke vzniku korozičních zplodin zinku, jež tyto póry postupně utěsňují a snižují tak vodivost ochranného povlaku. Z tohoto důvodu přechází elektrochemický mechanismus ochrany v mechanismus bariérový. Jedná se o aktivní ochranu, protože při mechanickém poškození filmů se opět aktivuje funkce elektrochemické katodické ochrany. Ačkoli je toxicita povlaků s obsahem zinku v porovnání s povlakem s chromanovými či olovnatými pigmenty výrazně nižší, byly zinkové sloučeniny uznány za toxické pro vodní organismy. Z tohoto důvodu jsou normy týkající se zinkových sloučenin a zinkem plněných povlaků stále přísnější, s cílem snížit obsah zinku v povlacích. Mechanické vlastnosti organických povlaků pigmentovaných kovovým zinkem při podmínce $OKP \geq KOKP$ nedosahují vysokých hodnot. Dále sedimentace pigmentu v pojivu, která je způsobena vysokou hustotou kovového zinku, přináší problém při skladování těchto pigmentovaných nátěrových hmot. Nejen z výše uvedených důvodů je v současné době řada prací zaměřena na snížení obsahu zinku v povlacích. Jednou z možností snížení obsahu zinku v povlacích je využití vodivých polymerů.

Vodivé polymery jsou látky, kterým je v posledních letech věnována vysoká pozornost. Jedná se o látky, které se odlišují od běžných polymerů svou elektrickou vodivostí. Vodivé polymery dosahují elektrické vodivosti o deset řádů vyšší, nežli běžné polymery, a proto mohou být řazeny mezi tzv. polovodiče. Velká výhoda těchto látek spočívá ve skutečnosti, že tyto látky mohou měnit své chemické i fyzikální vlastnosti, které jsou závislé na jejich redoxním stavu. Další výhodou spočívá v relativně snadné i levné přípravě většiny vodivých polymerů. Řada vědních oborů se o tyto látky zajímá pro jejich nízkou hustotu v porovnání s kovy či anorganickými materiály. Významným zástupcem vodivých polymerů je polyanilin, polyfenylendiamin či polypyrrol. Díky skutečnosti, že tyto vodivé polymery mohou být podrobeny oxidačně-redukční reakci, při které získávají

nebo ztrácí elektrony z okolního prostředí, tak jejich využití představuje potenciální možnost pro dosažení vyšší korozní ochrany. Polyanilin se připravuje oxidační polymerací anilinu. S anilinem úzce souvisí fenylendiamin, který může být také oxidačně polymerován na odpovídající oligomer či polymer. Fenylendiamin obsahuje dvě primární aminoskupiny, které při oxidační polymeraci slouží k propojení monomerů. Vodivost polyfenylendiaminu je v porovnání s vodivostí polyanilinu podstatně nižší, avšak díky podobnosti jejich struktury mají řadu podobných vlastností. Polypyrrol je připravován oxidační polymerací pyrrolu a jeho vodivost je v porovnání s polyfenylendiaminem vyšší.

V první části disertační práce byla provedena syntéza pěti typů polyanilinových solí, které byly posléze charakterizovány pomocí vybraných instrumentálních technik a dále byly charakterizovány z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot. Syntetizované polyanilinové soli byly využity pro formulace modelových nátěrových hmot, které byly následně připraveny procesem dispergace. Tyto nátěrové hmoty byly posléze využity pro přípravu organických povlaků. U připravených nátěrových filmů byly provedeny mechanické zkoušky, cyklické korozní zkoušky a aplikována metoda elektrochemické lineární polarizace. Na základě výsledků těchto testů byl vyhodnocen efekt polyanilinových solí na mechanické a korozní vlastnosti organických povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice. Na základě těchto výsledků byly stanoveny optimální objemové koncentrace testovaných polyanilinových solí a bylo provedeno hodnocení životnosti testovaných organických povlaků dle ISO 12944.

V druhé části disertační práce byly polyanilinové soli využity pro formulaci modelových nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku s cílem nalezení možnosti snížení obsahu zinku v těchto systémech při zachování či zvýšení mechanické i korozní odolnosti těchto povlaků. Formulované nátěrové hmoty byly připraveny procesem dispergace a byly využity pro přípravu organických povlaků, které byly podrobeny mechanickým, korozním i elektrochemickým testům. Po provedení těchto testů byl vyhodnocen vliv jednotlivých polyanilinových solí na mechanické a korozní vlastnosti testovaných organických povlaků s vysokým obsahem zinku a byly nalezeny optimální hodnoty objemových koncentrací polyanilinových solí v těchto systémech. Hodnocení životnosti testovaných organických povlaků bylo provedeno dle ISO 12944. Na základě analýzy dosažených výsledků byla nalezena možnost snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích

při využití některých typů polyanilinových solí při optimální hodnotě objemové koncentrace pigmentu, a to v množství až 2,5 hmotn. %.

Ve třetí části disertační práce byly na základě závěrů vyplývajících z předchozí části syntetizovány tři typy solí vodivých polymerů, které byly posléze charakterizovány pomocí instrumentálních technik i z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot. Tyto soli vodivých polymerů byly následně využity k formulaci a přípravě modelových zinkem pigmentovaných nátěrových hmot. Byly připraveny organické povlaky, které byly podrobeny mechanickým, korozním i elektrochemickým testům, kde cílem bylo vyhodnocení vlivu těchto solí vodivých polymerů na mechanické a korozní vlastnosti těchto organických povlaků se sníženým obsahem zinku. Na základě výše uvedených testů byly stanoveny optimální objemové koncentrace jednotlivých solí vodivých polymerů v organických povlacích se sníženým obsahem zinku a bylo provedeno hodnocení životnosti testovaných povlaků dle ISO 12944. Na základě těchto výsledků bylo zjištěno, že organický povlak s obsahem testované polyanilinové soli při optimální hodnotě objemové koncentrace pigmentu a se sníženým obsahem zinku dosáhl srovnatelné korozní odolnosti, které dosáhl i organický povlak s vysokým obsahem zinku, který sloužil jako srovnávací organický povlak. Nahrazení tohoto standardního organického povlaku výše uvedeným organickým povlakem vede k úspoře zinku v množství až 12 hmotn. %.

V další části disertační práce byl studován vliv dvou typů polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu na mechanické a korozní vlastnosti organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým tvarem částic a s lamelárním tvarem částic. Jednak byla studována polyanilinová sůl, která dosáhla nejlepších výsledků v předchozích dvou částech disertační práce a také karbonizovaný polyanilin, který byl připraven z této polyanilinové soli a dále i další typ polyanilinové soli. Oba typy polyanilinových solí včetně karbonizovaného polyanilinu byly po syntézách charakterizovány pomocí instrumentálních technik i z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot. Dále byly tyto testované pigmenty využity k formulacím modelových nátěrových hmot, které byly posléze připraveny procesem dispergace. Tyto nátěrové hmoty byly využity pro přípravu organických povlaků, které byly podrobeny mechanickým, korozním i elektrochemickým testům. Cílem bylo vyhodnocení vlivu testovaných pigmentů na mechanické a korozní vlastnosti těchto organických povlaků

a studium vlivu tvaru zinkových částic na korozní i mechanickou odolnost testovaných organických povlaků. Na základě výše uvedených testů byly stanoveny optimální objemové koncentrace testovaných pigmentů v organických povlacích pigmentovaných zinkem se sférickým či lamelárním tvarem částic. Dále bylo provedeno hodnocení životnosti testovaných povlaků dle ISO 12944. Z analýzy dosažených výsledků je patrné, že byla nalezena další možnost snížení obsahu sférického zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití polyanilin benzoátu při optimální objemové koncentraci. Využití této polyanilinové soli ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku se sférickým tvarem částic vede k úspoře tohoto typu zinku v množství až 2,5 hmotn. % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Dále byla nalezena možnost snížení obsahu lamelárního zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití polyanilin fosfátu i polyanilin benzoátu. Využití těchto dvou typů polyanilinových solí ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku s lamelárním tvarem částic vede k úspoře tohoto typu zinku v množství až 6 hmotn. % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Klíčová slova

Organický povlak

Koroze

Zinek

Vodivý polymer

Polyanilinová sůl

Antikorozní pigment

Summary

Zinc dust as an anticorrosion pigment is used in paints and coatings, in which it acts through its electrochemical and barrier effects. Very good anticorrosion properties of such coatings are attained particularly at high pigment volume concentrations (PVCs). A high zinc concentration in the coating provides a conductive contact between the particles themselves and between the particles and the substrate metal to be protected. Such coatings provide cathodic protection against corrosive media: zinc corrosion products are formed in the paint pores, thereby sealing the pores and reducing the paint's conductivity. At this point the electrochemical protection mechanism transforms into the barrier mechanism. This is an active protection process, the electrochemical cathode protection function being restored if the paint film is mechanically damaged.

Although the toxicity of zinc-containing paints is appreciably lower than that of paints that contain chromate or lead, zinc compounds are classed as toxic to aquatic organisms. As a consequence, standards applicable to zinc compounds and zinc-containing paints are ever stringer and stringer, aiming to reduce the zinc contents of the paints. The mechanical parameters of organic coatings pigmented with zinc metal at $PVC \geq CPVC$ (critical pigment volume concentration) are not very high. Furthermore, pigment sedimentation in the binder due to the high density of zinc metal poses a problem during storage. So – and actually not only for the above reasons – efforts are made to prepare reasonably good-quality paints while reducing the zinc content in them. Among the feasible options is the use of conductive polymers.

Conductive polymers have been attracting considerable interest during the recent years. They are different from conventional polymers due to their electrical conductivity. The conductivity of such polymers is up to 10 orders of magnitude higher than that of typical polymers and hence, they can be classed among semiconductors. It is a major advantage of such substances that they can alter their chemical as well as physical properties, which are dependent on their redox state. The relatively easy and inexpensive preparation of the majority of conductive polymers is another advantage. A number of branches of science and technology show interest in such compounds owing to their low density compared to metals or inorganic materials. Among important representatives of conductive polymers are polyaniline, polyphenylenediamine and polypyrrole. The fact that such conductive polymers can be subjected to an oxidation-reduction reaction during which they

acquire or lose electrons from the surrounding medium provides an opportunity to attain a high degree of corrosion protection. Polyanilines are prepared by oxidative polymerisation of aniline. Closely related to aniline is phenylenediamine, which can also be polymerised by that mechanism to the appropriate oligomer or polymer. A phenylenediamine molecule contains 2 primary amino groups, which serve to interconnect the monomers during oxidative polymerisation. Although the conductivity of polyphenylenediamine is considerably lower than that of polyaniline, many of their properties are similar owing to their similar structures. Polypyrrole is prepared by oxidative polymerisation of pyrrole. The conductivity of this compound is higher than that of polyphenylenediamine.

The work presented started by synthesising 5 polyaniline salt types and describing them by using selected instrumental methods. They were also characterised with respect to physico-chemical properties and parameters that are relevant in the paint industry. The polyaniline salts obtained were used to make up model paints, prepared by the dispersing process. The paints were then used for the preparation of organic coatings. The paint films were subjected to mechanical tests, cyclic corrosion tests and measurements by the electrochemical linear polarisation method. The results were used to assess the effects of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of epoxy-ester resin based organic coatings. The optimum concentrations of the polyaniline salts were determined and the lifetime of the organic coatings were assessed as per ISO 12944.

In the second part of the work the polyaniline salts were used to formulate model high-zinc paints with a view to identifying a feasible way to reduce the zinc content in the systems while preserving or enhancing the mechanical strength and corrosion resistance of the coatings. The paints were prepared by the dispersing procedure and used to prepare organic coatings, which were then subjected to mechanical tests, corrosion tests and electrochemical measurements. The results were used to assess the effect of each of the polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of the high-zinc organic coatings, and the optimum volume concentrations of the polyaniline salts in the systems were determined. The lifetimes of the organic coatings were assessed as per ISO 12944. Analysis of the results gave evidence of feasibility of reducing the zinc content in zinc-pigmented organic coatings by using certain polyaniline salt types at their optimum pigment volume concentration (up to 2,5 wt.%).

In the third part of the work, the conclusions from the previous part were made use of to synthesize 3 conductive polymer salt types, which were then characterised by means of instrumental methods and by measuring the physico-chemical properties and parameters used in the paint industry. Subsequently, the conductive polymer salts were used to formulate and prepare model zinc-pigmented paints. Organic coatings were prepared and subjected to mechanical tests, corrosion tests and electrochemical measurements with the aim to assess the effects of the conductive polymer salts on the mechanical and corrosion properties of organic coatings with reduced zinc contents. The results were used to determine the optimum volume concentrations of the conductive polymer salts in low-zinc organic coatings and the lifetime of the coatings was assessed as per ISO 12944. It was found that the lower-zinc organic coatings containing the polyaniline salts at the optimum pigment volume concentrations attain corrosion resistance levels comparable to that of the reference high-zinc organic coating. Replacement of the conventional organic coating with the above organic coating results in up to 12 wt.% zinc savings.

Furthermore, the effect of 2 types of polyaniline salts and carbonised polyaniline on the mechanical and corrosion properties of zinc-pigmented organic coatings was examined using zinc consisting of spherical or lamellar particles. The polymers used included: the polyaniline salt that had exhibited the best results; carbonised polyaniline prepared from that polyaniline salt; and another polyaniline salt type. Following synthesis, the two polyaniline salt types including the carbonised polyaniline were characterised by instrumental methods and by the physico-chemical methods used in the paint industry. Subsequently, the pigments were used to formulate model paints, prepared by the dispersing procedure. The paints were used to prepared organic coatings, which were subjected to mechanical tests, corrosion tests and electrochemical measurements with a view to assessing the effects of the pigments on the mechanical and corrosion properties of the organic coatings and examining the effect of the zinc particle shape on the corrosion resistance and mechanical resistance of the organic coatings. Based on the results, the optimum pigment volume concentrations in the organic coating were evaluated for the spherical zinc particles and for the lamellar zinc particles. The lifetimes of the coatings were assessed as per ISO 12944. The results suggest that the spherical zinc content in zinc-pigments organic coatings can be reduced by using polyaniline benzoate at the optimum volume concentration. The use of this polyaniline salt in the formulation

of the paint containing spherical-shape zinc results in up to 2.5 wt.% zinc savings compared to the matching conventional organic coating. The feasibility of reducing the lamellar zinc content in zinc- pigmented organic coating by using polyaniline phosphate or polyaniline benzoate was also confirmed. For this zinc particle shape the zinc savings can make as much as 6 wt.% compared to the conventional organic coating.

Keywords

Organic coating

Corrosion

Zinc

Conductive polymer

Polyaniline salt

Anticorrosive pigment

Obsah

1. Úvod.....	23
2. Teoretická část.....	24
2.1 Vodivé polymery	24
2.1.1 Využití vodivých polymerů.....	25
2.1.2 Polyanilin (PANI)	26
2.1.3 Poly(p-fenylendiamin) (PPDA).....	30
2.1.4 Polypyrrol (PPy).....	34
2.2 Zinek – výroba a použití v oboru nátěrových hmot.....	37
2.2.1 Ochranné povlaky s vysokým obsahem kovového zinku	38
2.2.2 Možnosti snížení obsahu zinku v nátěrových hmotách a organických povlacích..	38
2.2.3 Mechanismy působení vodivých polymerů v ochranných organických povlacích	
– zejména polyanilinu	39
2.2.4 Mechanismus působení ochranných povlaků s vysokým obsahem zinku	41
2.2.5 Zinek a vodivé polymery pro organické povlaky.....	42
3. Cíle disertační práce	44
4. Experimentální část	48
4.1 Charakteristika chemikálií použitých pro syntézu vodivých polymerů a látek	
použitých pro přípravu nátěrových hmot.....	48
4.2 Přístrojové vybavení a použitá zařízení.....	53
4.3 Syntéza solí vodivých polymerů jako pigmentů pro přípravu nátěrových hmot.....	55
4.3.1 Syntéza polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-	
PTSA, PANI-CAS a PANI-BENZ)	55
4.3.2 Syntéza polypyrrolové soli (PPy-H ₃ PO ₄).....	56
4.3.3 Syntéza poly(p-fenylendiaminové) soli (PPDA-H ₃ PO ₄).....	56
4.3.4. Syntéza karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR).....	57
4.4 Specifikace pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin	57

4.4.1	Stanovení velikosti a distribuce částic	58
4.4.2	Rentgenová difrakční analýza	58
4.4.3	Infračervená spektroskopie	58
4.4.4	Termogravimetrická analýza.....	59
4.4.5	Diferenciální skenovací kalorimetrie	59
4.4.6	Stanovení morfologie částic	59
4.4.7	Stanovení hustoty	59
4.4.8	Stanovení spotřeby lněného oleje a výpočet kritické objemové koncentrace	60
4.4.9	Stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za horka a za studena	60
4.4.10	Stanovení hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti	61
4.4.11	Stanovení hmotnostních úbytků	62
4.4.12	Rentgenová spektrální analýza.....	62
4.5	Stanovení molekulové hmotnosti metodou gelové permeační chromatografie.....	62
4.6	Stanovení elektrické vodivosti čtyřbodovou Van der Pauwovou metodou.....	63
4.7	Posouzení morfologických vlastností filmů polyanilinových solí AFM technikou..	63
4.8	Elektronová mikroanalýza prvkového složení	63
4.9	Příprava nátěrových hmot a nátěrových filmů s obsahem vodivých polymerů a zinku	64
4.9.1	Formulace a příprava modelových nátěrových hmot.....	64
4.9.2	Podklady pro přípravu nátěrových filmů	64
4.9.3	Příprava nátěrových filmů.....	65
4.10	Hodnocení vlastností organických povlaků	65
4.10.1	Stanovení suché tloušťky organického povlaku.....	65
4.10.2	Stanovení povrchové tvrdosti organického povlaku	66
4.10.3	Stanovení lesku organického povlaku.....	66
4.10.4	Stanovení odtrhové přilnavosti organického povlaku	67
4.10.5	Stanovení odolnosti organického povlaku ohybem	67

4.10.6	Stanovení odolnosti organického povlaku hloubením	68
4.10.7	Stanovení odolnosti organického povlaku padajícím závažím	68
4.10.8	Stanovení adheze organických povlaků mřížkovou metodou	69
4.11	Hodnocení vlastností organických povlaků korozními zkouškami	69
4.11.1	Zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy	70
4.11.2	Zkouška v atmosféře modifikované solné mlhy (tzv. VDA test).....	71
4.11.3	Zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého.....	71
4.11.4	Zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací.....	72
4.11.5	Zkouška v atmosféře solného elektrolytu.....	72
4.11.6	Stanovení odolnosti organického povlaku vůči působení methylethylketonu ...	72
4.11.7	Elektrochemická technika lineární polarizace.....	73
4.12	Metody hodnocení korozních projevů testovaných organických povlaků.....	74
4.12.1	Metoda pro hodnocení výskytu puchýřů	74
4.12.2	Metoda pro hodnocení koroze podkladu v těsném okolí zkušebního řezu	75
4.12.3	Metoda pro hodnocení prokorodování a výskytu koroze v ploše podkladu	76
4.13	Stanovení životnosti organických povlaků dle ISO 12944.....	77
5.	Výsledky a diskuse.....	78
5.1	Syntéza a charakterizace polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS). Studium mechanické a korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných polyanilinovými solemi.....	78
5.1.1	Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů v práškovém stavu a pojiva pro přípravu nátěrových hmot	79
5.1.2	Formulace a příprava nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	93
5.1.3	Fyzikální vlastnosti povrchu organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	94
5.1.4	Fyzikálně-mechanická odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	96

5.1.5	Korozní odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	99
5.1.6	Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných polyanilinovými solemi (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)	112
5.2	Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)	114
5.2.1	Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů v práškovém stavu pro přípravu nátěrových hmot	115
5.2.2	Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)	116
5.2.3	Fyzikální vlastnosti povrchu zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	118
5.2.4	Fyzikálně-mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	120
5.2.5	Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)	125
5.2.6	Funkce polyanilinových solí v zinkem pigmentovaných povlacích	141
5.2.7	Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	143
5.3	Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ a PPDA-H ₃ PO ₄)	146
5.3.1	Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti solí vodivých polymerů v práškovém stavu pro přípravu nátěrových hmot.....	147

5.3.2	Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ a PPDA-H ₃ PO ₄)	151
5.3.3	Fyzikální vlastnosti povrchu zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ a PPDA-H ₃ PO ₄)	152
5.3.4	Fyzikálně-mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ a PPDA-H ₃ PO ₄).	153
5.3.5	Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ a PPDA-H ₃ PO ₄)	156
5.3.6	Funkce solí vodivých polymerů v zinkem pigmentovaných ochranných povlacích	162
5.3.7	Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ a PPDA-H ₃ PO ₄)	164
5.4	Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ a PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu	167
5.4.1	Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů v práškovém stavu pro přípravu nátěrových hmot	168
5.4.2	Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)	172
5.4.3	Fyzikální vlastnosti povrchu zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)	174
5.4.4	Fyzikálně-mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)	177

5.4.5	Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)	183
5.4.6	Funkce polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu v zinkem pigmentovaných ochranných povlacích	205
5.4.7	Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR).....	207
6.	Přínosy disertační práce.	211
6.1	Vědecké přínosy disertační práce	211
6.1.1	Studium korozní a mechanické odolnosti organických povlaků pigmentovaných syntetizovanými polyanilinovými solemi (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)	211
6.1.2	Studium korozní a mechanické-odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	213
6.1.3	Studium korozní a mechanické odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ , PPDA-H ₃ PO ₄).....	216
6.1.4	Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)	218
6.2	Přínosy disertační práce pro odbornou praxi	221
6.2.1	Korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných syntetizovanými polyanilinovými solemi (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)	221
6.2.2	Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS).....	221

6.2.3	Korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H ₃ PO ₄ , PPy-H ₃ PO ₄ , PPDA-H ₃ PO ₄).....	222
6.2.4	Korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H ₃ PO ₄ , PANI-CAR) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR).....	222
7.	Závěr disertační práce	223
8.	Seznam publikovaných prací	226
8.1	Publikace v odborném časopise - Web of Science (J _{imp}).....	226
8.2	Publikace v odborném časopise - Scopus (J _{sc})	227
8.3	Příspěvky na konferencích - Web of Science (Proceedings Paper).....	227
8.4	Příspěvky na konferencích - Scopus (Conference Paper).....	228
8.5	Kapitola v knize.....	228
8.6	Publikace v ostatních časopisech (J _{rec})	228
8.7	Příspěvky na konferencích - sborník (Od).....	229
8.8	Přednášky prezentované autorem - vědecké konference	231
8.9	Postery prezentované autorem - vědecké konference.....	232
9.	Literatura	234
10.	Přílohy disertační práce	249
10.1	Seznam obrázků	249
10.2	Seznam tabulek	253
10.3	Fotografické záznamy	258

Seznam symbolů a zkratek

A	plocha proměřované oblasti [cm^2]
AFM	mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
B	konstanta pro partikulární systém
C_R	korozní rychlost [mm.rok^{-1}]
ČSN	česká technická norma
D	průměr zkušebního terče [mm]
DFT	Dry Film Thickness (suchá tloušťka filmu) [μm]
DIN EN ISO	Deutsches Institut für Normung
DSC	Diferenciální Skenovací Kalorimetrie
D(10)	10 % částic v distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu [μm]
D(50)	střední velikost částic [μm]
D(90)	90 % částic v distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu [μm]
E	odtrhová pevnost [MPa]
EDAX	elektronová mikroanalýza prvkového složení
EN	Evropská Norma
EW	ekvivalentní hmotnost [g.mol^{-1}]
F	odtrhová síla [N]
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
G_{wdP}	elektrická vodivost stanovená Van der Pauwovou metodou
hmotn. %	hmotnostní procenta
I_{cor}	proudová hustota [A]
ISO	International Organization for Standardization
K	konstanta definující jednotku korozní rychlosti [mm]
KOKP	Kritická Objemová Koncentrace Pigmentu
KOKP_{Zn}	Kritická Objemová Koncentrace zinku
M_w	molekulová hmotnost
M_w/M_n	index polydisperzity
MEK	methylethylketon
$m_{\text{vz.}}$	navážka vzorku pigmentu [g]
m_1	hmotnost vyžíhaného zbytku [g]
m_o	hmotnost navážky testovaného pigmentu [g]
OP	organický povlak

OKP	Objemová Koncentrace Pigmentu [%]
OKP _{PANI-sůl}	Objemová Koncentrace polyanilinové soli [%]
OKP _{PANI-car}	Objemová Koncentrace karbonizovaného polyanilinu [%]
OKP _{VP-sůl}	Objemová Koncentrace soli vodivého polymeru [%]
OKP _{Zn}	Objemová Koncentrace zinku [%]
o.č.	olejové číslo [g/100 g pigmentu]
m _{OP1}	hmotnost ocelového panelu [g]
m _{OP2}	hmotnost ocelového panelu po stanovení [g]
PANI	polyanilin
PANI-EB	polyanilinová báze
PANI-ES	polyanilinová sůl (protonovaný polyanilin)
PANI-LS	polyanilinová leukoemeraldinová sůl
PANI-H ₃ PO ₄	polyanilinová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny fosforečné (polyanilin fosfát)
PANI-H ₂ SO ₄	polyanilinová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny sírové
PANI-HCl	polyanilinová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny chlorovodíkové
PANI-PTSA	polyanilinová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny p-toluensulfonové
PANI-CAS	polyanilinová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny sulfosalicylové
PANI-BENZ	polyanilinová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny benzoové
PANI-CAR	karbonizovaný polyanilin
PPDA	poly(p-fenylendiamin)
PPDA-H ₃ PO ₄	polyparafenylendiaminová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny fosforečné (polyparafenylendiamin fosfát)
PPy	polypyrrol
PPy-H ₃ PO ₄	polypyrrolová sůl syntetizovaná v prostředí kyseliny fosforečné (polypyrrol fosfát)
R _p	polarizační odpor [Ω]
S	plocha ocelového panelu [cm ²]
SEM	Skenovací Elektronová Mikroskopie
SLChPL	Společná Laboratoř Chemie Pevných Látek
t	čas [s]

T	doba útlumu kyvadla na testovaném povlaku [s]
T_0	doba útlumu kyvadla na standardu [s]
TGA	termogravimetrická analýza
VP	vodivé polymery, vodivý polymer
$V_{l. \text{oleje}}$	spotřeba lněného oleje [ml]
W_{20}	obsah látek rozpustných ve vodě za studena [hmotn. %]
W_{100}	obsah látek rozpustných ve vodě za horka [hmotn. %]
XRD	rentgenová difrakční analýza (X-Ray Diffraction)
XRF	rentgenová spektrální analýza (X-Ray Fluorescence)
X_{KU}	hmotnostní úbytek [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]
$Zn_{\text{sfer.}}$	zinek se sférickým tvarem částic
$Zn_{\text{lam.}}$	zinek s lamelárním tvarem částic
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
ΔH	entalpie [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
Δm_{OP}	rozdíl hmotnosti ocelového panelu [g]
β_a	tafelova anodická směrnice [mV]
β_c	tafelova katodická směrnice [mV]
ρ	hustota panelu [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$\rho_{l. \text{oleje}}$	hustota lněného oleje [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$\rho_{\text{pig.}}$	hustota pigmentu [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

1. Úvod

Ochrana kovových materiálů a ocelových konstrukcí před degradačními vlivy atmosférické koroze patří mezi velmi diskutovaná témata i v současné době. Koroze je přirozeným jevem, při kterém dochází k přechodu kovu získaného metalurgickým procesem do energeticky výhodnějšího stavu, tedy do formy oxidů kovů. Právě z tohoto důvodu je ochrana kovových materiálů velmi důležitá [1, 2]. Rozšířeným způsobem ochrany kovových materiálů před korozním napadením je aplikace nátěrů, které vytváří bariéru a oddělují tak povrch kovu od okolního prostředí, jež způsobuje korozi. Neustále dochází k vývoji nových nátěrových hmot s antikorozním působením s cílem dosažení co možná nejvyšší korozní ochrany kovových materiálů [3]. Dříve byly do nátěrových hmot hojně využívány antikorozní pigmenty na bázi olova nebo šestimocného chromu, jelikož korozní ochrana nátěrových hmot s obsahem těchto pigmentů dosahovala vysoké účinnosti. U těchto látek však bylo prokázáno, že jsou nebezpečné pro životní prostředí i pro lidské zdraví a šestimocný chrom byl zařazen na seznam toxických látek karcinogenní povahy [4]. Mezi velmi účinné systémy patří i nátěrové hmoty s obsahem zinkového prachu. Ačkoli je toxicita zinkem pigmentovaných organických povlaků v porovnání s olovnatými či chromanovými povlaky výrazně nižší, byly některé zinkové sloučeniny uznány za toxické pro vodní organismy. Z tohoto důvodu jsou normy týkající se zinkových sloučenin a zinkem plněných organických povlaků stále přísnější, s cílem snížení obsahu zinku v nátěrových hmotách. Nejen z tohoto důvodu je v současné době řada prací zaměřena na snížení obsahu zinku v nátěrových hmotách [5, 6]. Významnou možností snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách je využití anorganických sloučenin s vlastnostmi posilujícími bariérový a elektrochemický mechanismus. Další možností je využití pigmentů na bázi uhlíku či grafitu [7, 8]. V neposlední řadě je v současné době zaměřena celá řada prací na využití vodivých polymerů k formulacím zinkem pigmentovaných organických povlaků a snížení obsahu kovového zinku v nátěrových hmotách při dosažení stejné či dokonce vyšší korozní odolnosti. Při správné formulaci mohou vodivé polymery díky své vodivosti částečně nahradit zinkové částice přítomné v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách [9, 10].

2. Teoretická část.

2.1 Vodivé polymery

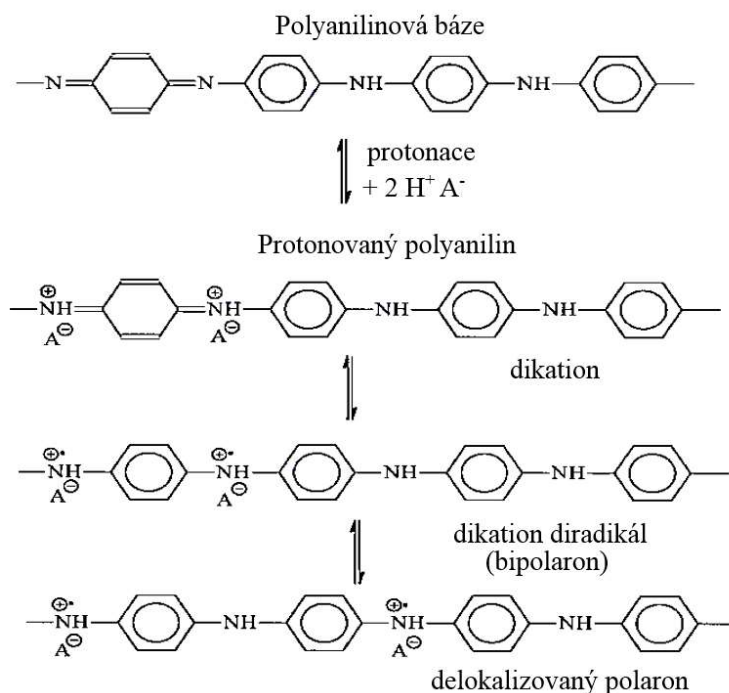
Vodivé polymery jsou látky, kterým je v posledních letech věnována vysoká pozornost. Jedná se o látky, které se odlišují od běžných polymerů svou elektrickou vodivostí [11-14]. Běžné polymery, jako je například polystyren či polyvinylchlorid jsou vzhledem ke své nízké elektrické vodivosti řazeny do skupiny tzv. izolantů. Izolanty jsou látky, které mají elektrickou vodivost v intervalu od 1×10^{-18} - 1×10^{-7} S.cm⁻¹. Vodivé polymery však mohou svou elektrickou vodivostí dosáhnout elektrické vodivosti o 10 řádů vyšší a proto mohou být řazeny mezi tzv. polovodiče [15].

Veliká výhoda těchto látek spočívá ve skutečnosti, že tyto látky mohou měnit své chemické i fyzikální vlastnosti, které jsou závislé na jejich redoxním stavu. Tento redoxní stav je významně závislý na okolním prostředí [16]. Další výhoda spočívá v relativně snadné a levné přípravě většiny vodivých polymerů. Řada vědních oborů se o tyto látky zajímá pro jejich nízkou hustotu v porovnání s kovy či anorganickými materiály [17, 18].

Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb, kdy se v jejich struktuře pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, kteří zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Nositelé náboje vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Je však podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů. U anorganických polovodičů již stopové koncentrace dopující látky výrazně ovlivňují elektrické vlastnosti, kdežto u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších [19]. Dopováním těchto typů polymerů se zvyšuje jejich vodivost až k hodnotám 1×10^4 S.cm⁻¹, zatímco vodivost polymeru před dopováním může dosahovat pouze hodnoty vodivosti 1×10^{-10} S.cm⁻¹ [15].

Dopování vodivých polymerů může probíhat nejrůznějšími způsoby. Jeden ze způsobů dopování (protonace) znázorňuje obrázek 1. Při dopování lze využít i metod, které nevyžadují přítomnost dopujících iontů v řetězci. Může jít o fotodopování, kdy je polymer vystaven záření, jehož energie je větší než energie nutná pro vytvoření volného nosiče náboje [16]. Další možnou metodou je dopování pomocí injekce náboje. Různé způsoby dopování mají různá využití a jsou použitelné pro různé materiály. Společné mají zvýšení vodivosti konjugovaných systémů a delokalizaci náboje na polymerním řetězci. Stupněm dopování lze také řídit úroveň vodivosti

materiálu. Dopování nám tedy umožňuje vytvářet materiály s proměnnou vodivostí v rozsahu přes deset řádů, v závislosti na použitém materiálu a způsobu dopování [16, 20].



Obrázek 1. Dopování polyanilinové báze [15].

2.1.1 Využití vodivých polymerů

Syntetické polymery byly poprvé vyrobeny koncem 19. století, avšak jejich průmyslové využití nastalo až po roce 1940. Jedním z důvodů počátku využívání těchto syntetických polymerů byly jejich dobré vlastnosti, mezi které patří zejména: pevnost, plastičnost a poměr hmotnosti a stability. Další z důvodů byla jejich poměrně nízká cena a snadná výroba. Tyto syntetické polymery měly také velmi vysokou elektrickou odolnost. Z těchto důvodů byly syntetické polymery využívány jako izolační materiály.

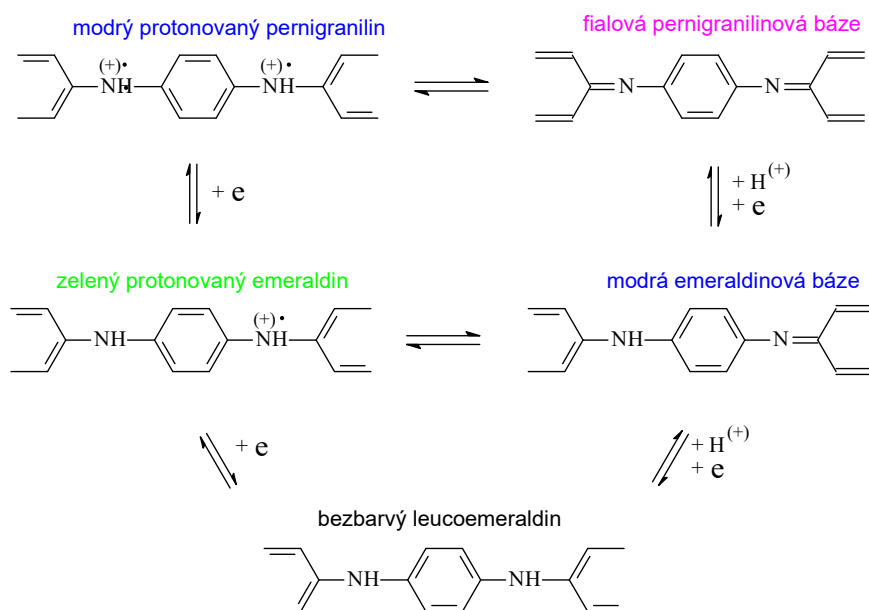
Využití vodivých polymerů rozdělujeme do dvou skupin podle toho, zdali je jejich prioritní vlastností elektrická vodivost, nebo elektroaktivita. Pokud je prioritní vlastností elektrická vodivost, využívají se vodivé polymery především pro výrobu: elektrostatických materiálů, vodivých materiálů, antistatických oděvů, tranzistorových diod případně leteckých konstrukcí. V případě, že je prioritní vlastností elektroaktivita, využívají se vodivé polymery především pro výrobu: elektrických displejů, dobíjecích baterií, optických počítačů, elektromechanických ovladačů, spínačů, pevných elektrolytů případně senzorů (termických, biochemických či chemických). Velký rozvoj v souvislosti s vodivými polymery zažívají organické displeje. Mezi hlavní výhody těchto displejů oproti displejům z tekutých krystalů

patří: nižší spotřeba elektrické energie, poskytují intenzivněji zbarvený obraz a jsou lehčí [21-25]. Vodivé polymery mohou být také využívány ve vojenském průmyslu. V tomto případě je jedním z hlavních důvodů schopnost některých vodivých polymerů absorbovat viditelné, infračervené i mikrovlnné záření. Z tohoto důvodu mohou být některé vodivé polymery využívány při výrobě maskovacích prostředků. V poslední době je také věnována velká pozornost vodivým polymerům z důvodu jejich využití pro antikorozi účely [26, 27].

2.1.2 Polyanilin (PANI)

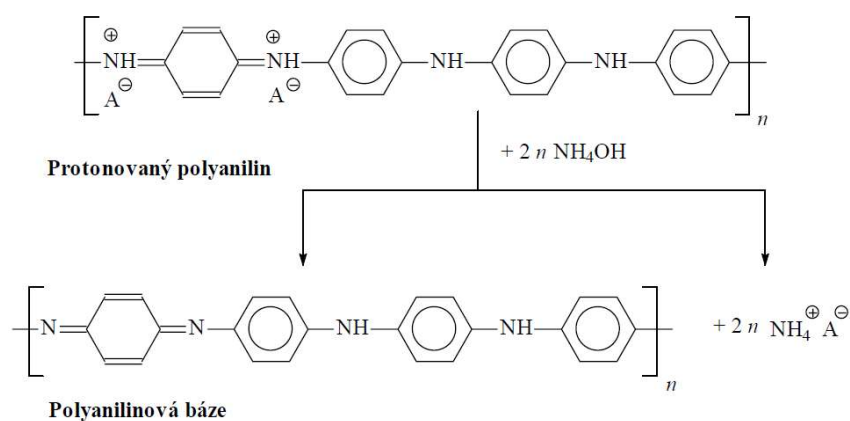
Polyanilin patří mezi významné zástupce vodivých polymerů. Anilin byl získán jako produkt v roce 1826 při pyrolytické destilaci indiga. Roku 1840 připravil J. Fritsche oxidací zelený polyanilin s tehdejšími cílem získat nové syntetické barvivo. V roce 1862 H. Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla po alkalizaci k modrému zbarvení, které je typické pro polyanilinovou bázi. Polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla prokázána až o několik desítek let později. Bylo zjištěno, že vzniklé řetězce jsou tvořeny stovkami až tisíci anilinových konstrukčních jednotek. Syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly v Československu popsány v roce 1968. Rostoucí zájem o vodivé polymery se projevil až na konci šedesátých let dvacátého století [19].

Polyanilin se může vyskytovat v pěti základních formách. Jednotlivé formy se od sebe liší stupněm oxidace, stupněm protonace, chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením i elektrickými vlastnostmi. Jednotlivé formy polyanilinu a jejich vzájemné přechody zobrazuje obrázek 2 [28, 29].



Obrázek 2. Formy polyanilinu [30].

Jedna z forem polyanilinu je protonovaný emeraldin (polyanilinová sůl), který je zeleně zbarvený a elektricky vodivý. Svou elektrickou vodivostí výrazně převyšuje vodivost běžných polymerů a blíží se elektrické vodivosti polovodičů [28, 29]. Ve struktuře vodivé formy polyanilinu je přítomný anion, který vyvažuje pozitivní náboj řetězce. Anion je odvozen od kyseliny použité k protonaci. Typ kyseliny a její koncentrace ovlivňuje vodivost polyanilinové soli. K protonaci je možné použít minerální kyseliny např. kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu fosforečnou nebo kyselinu sírovou. S výjimkou koncentrované kyseliny sírové je emeraldinová forma polyanilinu nerozpustná v běžných rozpouštědlech. K protonaci polyanilinu je možné použít i organické kyseliny, např. kyselinu dodecylbenzensulfonovou kyselinu p-toluensulfonovou, či kyselinu 5-sulfosalicylovou [31, 32]. Zelený protonovaný emeraldin lze v alkalickém roztoku převést na modrou emeraldinovou bázi (obrázek 3), která je nevodivá a rozpustná v některých organických rozpouštědlech. Tato báze se vyznačuje stejným počtem aminových a iminových jednotek. Přejít na tuto formu nastává v rozmezí hodnot pH = 6-7. Emeraldinovu sůl lze také pomocí hydrazinu redukovat na bezbarvý a nevodivý leukoemeraldin. Případně lze tuto sůl i pomocí vhodného oxidačního činidla převést na pernigranilin. Jako oxidovadla se nejčastěji využívá peroxidu vodíku nebo peroxodisíranu amonného. Protonovaný pernigranilin je modře zbarvený a pernigranilinová báze je fialová. Obě formy pernigranilinu jsou nestabilní a rozpadají se na nízkomolekulární látky [31, 32].



Obrázek 3. Převedení protonovaného emeraldinu na emeraldinovu bázi [31].

Pro jednotlivé formy polyanilinu jsou v současné době zkoumány možnosti jejich chemické syntézy [33]. Při použití kyseliny fosforečné, nebo kyseliny chlorovodíkové je nejvyšší vodivosti vzniklé polyanilinové soli dosahováno při koncentraci kyseliny cca $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Při koncentraci vyšší než $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se již získá nevodivá forma polyanilinu

[32, 33]. Dále byla publikována celá řada prací zaměřených na chemickou stabilitu [34-36] i elektrickou vodivost polyanilinu [37-40].

2.1.2.1 Syntéza polyanilinu

Polyanilin lze připravit stejně jako ostatní vodivé polymery oxidační polymerací anilinu ve vodném prostředí. Jako oxidační činidlo se velmi často používá peroxidisíran amonný. Reakce probíhá na vzduchu za laboratorní teploty s téměř stoprocentním výtěžkem. Tato reakce je exotermní. Pokud je daná reakce prováděna ve vodném prostředí ($\text{pH} = 7$), dochází k vzniku polyanilinové báze (emeraldinova báze), avšak pokud je tato syntéza provedena v kyselém prostředí, dochází k vzniku příslušné polyanilinové soli (protonovaného emeraldinu) [27]. V případě, že do reakční směsi při oxidaci anilinu ponoříme předmět (např. sklo, textilní tkaninu), dojde k vyloučení tenkého filmu polyanilinové báze či polyanilinové soli (záleží na hodnotě pH) právě na povrchu tohoto předmětu. Tloušťka vzniklé vrstvy závisí na době, po kterou byl daný předmět ponořen v reakční směsi. Tloušťka vzniklého filmu je často zkoumána pomocí mikroskopie atomárních sil. Elektrická vodivost vzniklého filmu i elektrická vodivost sypkého PANI dosahují stejných hodnot. Tohoto postupu lze využít pro modifikaci celé řady materiálů. Zásadní podmínkou je stálost modifikovaného předmětu v kyselém prostředí [41].

Další možností přípravy polyanilinu je využití metody emulzní polymerace. Tato reakce probíhá za laboratorní teploty. K roztoku zředěné kyseliny se přidá dodecylbenzensulfonát sodný a následně je za intenzivního míchání postupně přikapáván anilin. Po 2 hodinách se do této směsi přikapává roztok peroxidisíranu amonného. Následně se upraví pH na hodnotu 1-2 a reakční směs se nechá míchat 12 hodin [42].

Polyanilin je možné připravit i tzv. elektrochemickou syntézou. Jedná se o reakci, která probíhá za laboratorní teploty. V baňce je připraven vodný roztok anilinu a zředěné kyseliny. Do baňky se umístí elektrody, saturovaná kalomelová elektroda (SCE) a grafitová elektroda, na kterou se vloží konstantní potenciál a PANI se postupně vylučuje na grafitové elektrodě [43].

Druh zvolené syntézy, oxidační činidlo, použitá rozpouštědla i reakční podmínky mají významný vliv na vlastnosti vzniklého produktu, především poté na jeho elektrickou vodivost či rozpustnost [42].

2.1.2.2 Možnosti využití polyanilinu

Příprava polyanilinu je snadná a jeho jednotlivé formy nabízí poměrně rozmanité vlastnosti [44]. Polyanilin je díky svým výborným separačním vlastnostem využíván

pro přípravu membrán pro plynovou separaci nebo elektrodialýzu [45]. Velký zájem vyvolaly i kompozity na bázi grafen-polyanilinu, jako vhodné materiály elektrod v kondenzátorech [46]. Uhlíkové nanotrubičky polyanilinu se jeví jako slibné nanokompozity pro nové aplikace v chemii, fyzice a zejména při vývoji nových zařízení, např. zařízení na skladování vodíku, superkondenzátorů, biosenzorů, elektromechanických pohonů, nanosond s vysokým rozlišením a mnoho dalších [47]. Tento vodivý polymer našel dále využití v elektronických zařízeních, displejích, dobíjecích bateriích, polymerem modifikovaných elektrodách a biosenzorech [48].

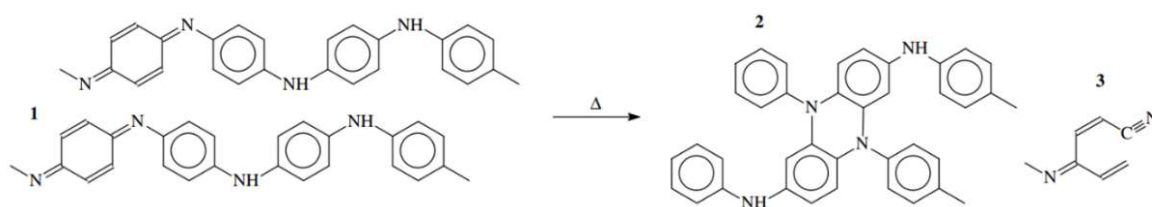
Díky vlastnostem polyanilinu může být prováděna oxidačně-redukční reakce, při které polyanilin získává nebo ztrácí elektrony z okolního prostředí, což představuje potenciální možnost jeho využití pro dosažení vyšší ochrany kovů vůči korozi [49-51]. V současné době řada studií zkoumá účinky polyanilinu pro ochranu nerezové oceli [52], železa [53, 54], oceli [55, 56], mědi [52] a hliníku [57]. Některé studie se zaměřují na práškový polyanilin a jeho využití ve formulaci organických povlaků, případně jeho kombinaci s dalšími pigmenty [58]. Jiné studie jsou zaměřeny na vyloučené polyanilinové filmy přímo na chráněném substrátu, které jsou vytvářeny ponořením daného substrátu do reakční směsi v průběhu polymerace [59]. Další studie se věnují studiu anorganických pigmentů, které jsou záměrně pokrývány polyanilinovou vrstvou s cílem dosažení vyšší antikorozi účinnosti organických povlaků, jež obsahují tyto povrchově upravené pigmenty [60]. Řada studií se věnuje i povrchové úpravě anorganických nanočástic a přípravě tzv. nanokompozitů [61, 62]. Také se objevují studie, ve kterých jsou připravovány kompozitní povlaky PANI/PPy [63]. V oblasti výzkumu antikorozi účinků polyanilinu se vedou diskuze, zda lepší antikorozi ochranu poskytuje polyanilin ve formě vodivé či nevodivé. Většina studií se soustřeďuje na jeho vodivou formu, ovšem i nevodivá forma polyanilinu se jeví jako účinná při ochraně proti korozi [64, 65].

2.1.2.3 Karbonizovaný polyanilin (PANI-CAR)

Karbonizace polyanilinu je prováděna s cílem zvýšení vodivosti vzniklého produktu tzv. karbonizovaného polyanilinu. Proces karbonizace je spojen se ztrátou hmotnosti. Tento proces karbonizace je prováděn v atmosféře inertního plynu, kdy je nejčastěji používán argon či dusík. Pokud karbonizace neprobíhá v inertní atmosféře, dosahuje výtěžek pouze 10 hmotn. %. V inertní atmosféře bývá výtěžek okolo 40-50 hmotn. % a obsah dusíku ve struktuře se pohybuje okolo 10-15 hmotn. %. Bylo zjištěno, že optimální teplota karbonizace je 650 °C, protože dojde k optimální konverzi polyanilinu na uhlík. V první fázi karbonizace dochází k výraznému snížení vodivosti v důsledku uvolnění dopantu a přechodu polyanilinové soli na polyanilinovou bázi. Dalším zvyšováním teploty při karbonizaci však dochází ke zvýšení

hodnoty vodivosti až na hodnoty převyšující hodnotu původní vodivosti dané polyanilinové soli. Toto navýšení hodnoty vodivosti je způsobeno tvorbou síťovaných cyklických uhlovodíků [66, 67].

Při karbonizaci polyanilinu dochází k aktivaci uhlíku, kdy se získává velký specifický povrch částic s malými póry a s vysokým obsahem dusíku. Tímto krokem dochází ke zvýšení elektrické kapacity polyanilinu a výsledná struktura si zachovává svoji objemovou morfologii. Takto vytvořené nanostrukturní materiály se využívají například jako katalyzátorové nosiče, elektro-katalyzátory, případně jako anodové materiály pro sekundární baterie [67, 68]. Na obrázku 4 je znázorněn vznik zesíťovaných fenazinů a nitrolové jednotky při karbonizaci polyanilinu, která probíhá v inertní atmosféře.

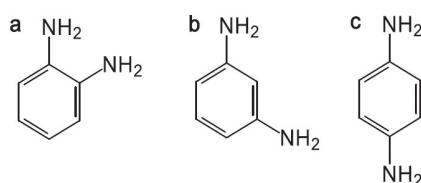


Obrázek 4. Karbonizace polyanilinu (1. polyanilinový řetězec, 2. deriváty fenazinů, deriváty nitrilů) [69].

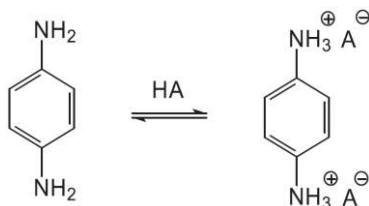
Pokud je použita protonovaná sůl polyanilinu, tak dochází k zesíťení snadněji než v případě, kdy je použita polyanilinová báze, a to z důvodu, že molekula polyanilinové soli může reagovat jak se sousedními molekulami, tak i s molekulami oxidovadla, se kterými jsou ve vodivém kontaktu, a pravděpodobnost reakce je tak vyšší [69, 70].

2.1.3 Poly(p-fenylendiamin) (PPDA)

Objev a výzkum polyfenylendiaminu je spojen s objevem polyanilinu, protože fenylendiamin může být obdobně jako anilin oxidován pomocí oxidačního činidla na odpovídající oligomer či polymer [71, 72]. Existují tři fenylendiaminové izomery (obrázek 5), které je možné použít pro oxidační polymeraci v podobě bází, nebo ve formě solí (obrázek 6). Obě tyto formy solí jsou závislé na pH a oxidace jednotlivých forem se odlišuje [73].

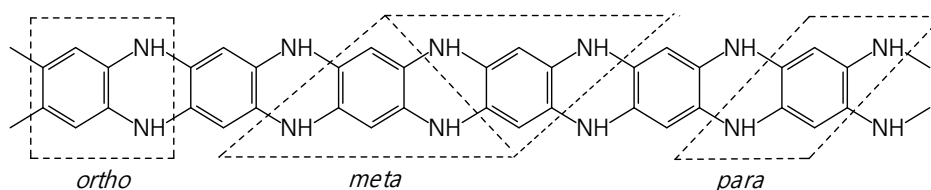


Obrázek 5. Fenylendiaminová báze: a. ortho isomer, b. meta isomer c. para isomer [73].



Obrázek 6. Fenylendiaminová báze tvoří soli reakcí s kyselinami (HA) [73].

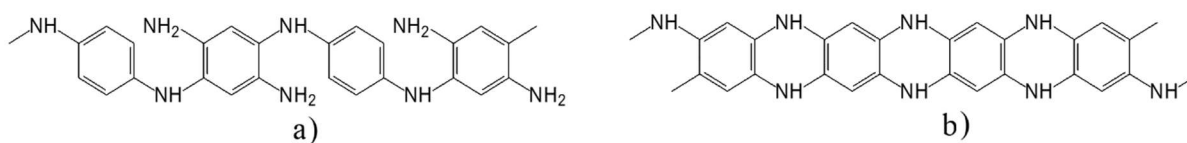
Jako oxidační činidlo pro polymeraci fenylendiaminu se využívá peroxodisíran amonný. V případě vyšší koncentrace oxidačního činidla mohou být obě aminoskupiny zapojeny do žebříčkové struktury, kterou zobrazuje obrázek 7. Žebříčková struktura je popisována v řadě prací a může být vytvořena v zásadě z libovolného fenylendiaminového izomeru [74, 75].



Obrázek 7. Žebříčková struktura polyfenylendiaminu, která může být v zásadě vyrobena z libovolného monomeru fenylendiaminu [73].

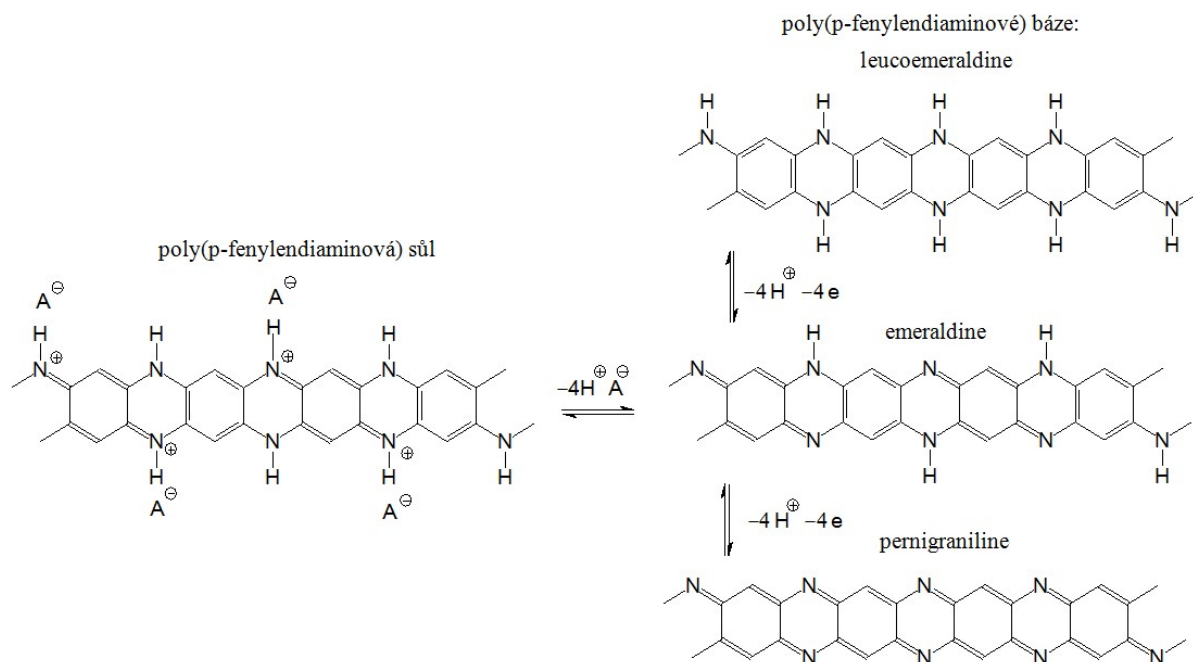
Celkem existují tři typy polyfenylendiaminu, které se od sebe navzájem odlišují vlastnostmi i využitím. Jedná se o poly(o-fenylendiamin), poly(m-fenylendiamin) a poly(p-fenylendiamin) [76].

Monomer p-fenylendiaminu obsahuje dvě primární aminoskupiny. Jedna, případně i obě aminové skupiny v p-fenylendiaminu, mohou při oxidační polymeraci sloužit k propojení monomerů. Idealizované struktury vzniklé touto polymerací znázorňuje obrázek 8.



Obrázek 8. Idealizovaná struktura poly(p-fenylendiaminu) připravená oxidací a) jedné b) obou aminových skupin p-fenylendiaminu [73].

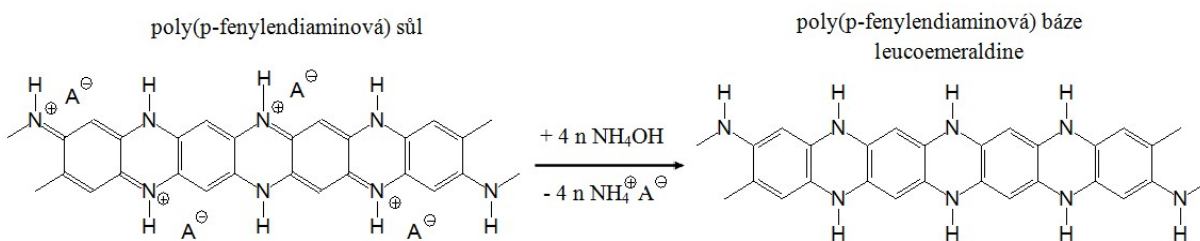
Poly(p-fenylendiamin) se může vyskytovat ve čtyřech základních formách, kdy jednotlivé formy jsou zobrazeny na obrázku 9. Jednotlivé formy se od sebe liší chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením i elektrickými vlastnostmi [73].



Obrázek 9. Formy poly(p-fenylendiaminu) [73].

Jedna z forem poly(p-fenylendiaminu) je poly(p-fenylendiaminová) sůl, která je hnědo-černě zbarvená a elektricky vodivá. Svou elektrickou vodivostí převyšuje vodivost poly(p-fenylendiaminových) bází. Mezi tyto báze patří leucoemeraldin, který je bezbarvý a dále emeraldin a pernigranilin, které mají hnědo-oranžové zbarvení. [73, 77, 78].

Ve struktuře vodivé formy poly(p-fenylendiaminu) je přítomný anion, který vyvažuje pozitivní náboj řetězce. Anion je odvozen od kyseliny použité k protonaci. K protonaci je možné použít minerální kyseliny např. kyselinu chlorovodíkovou nebo kyselinu fosforečnou. Hnědo-černou poly(p-fenylendiaminovou) sůl lze v alkalickém roztoku převést na jednu z forem poly(p-fenylendiaminové) báze (obrázek 10), která má v porovnání s poly(p-fenylendiaminovou) solí nižší elektrickou vodivost [73, 79].

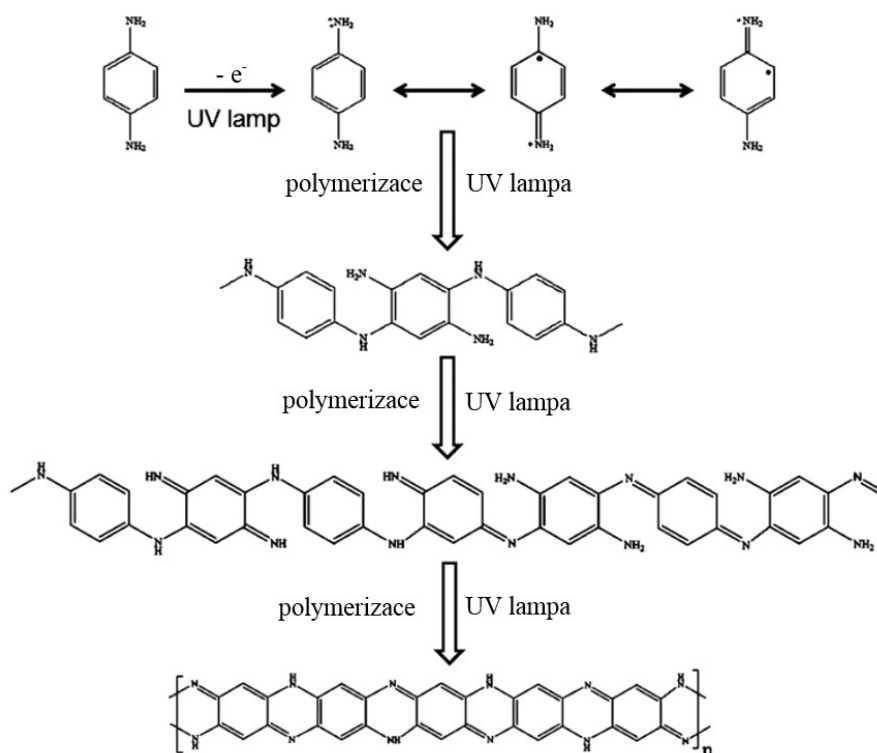


Obrázek 10. Převedení poly(p-fenylendiaminové) soli na poly(p-fenylendiaminovou) bázi [73].

2.1.3.1 Syntéza poly(p-fenylendiaminu)

Poly(p-fenylendiamin) se běžně připravuje oxidační polymerací p-fenylendiaminu v kyselém prostředí. Jako oxidovadlo je běžně používán peroxodisíran amonný. Reakce se provádí za laboratorní teploty a na vzduchu. Popisovaná reakce je exotermní [80]. V současné době řada prací řeší využití jiného oxidovadla, než je peroxodisíran amonný. Jako oxidovadlo může být použit dusičnan stříbrný [81], chlorid nikelnatý [82], chlorid měďnatý [83] a případně i oxid vanadičný [84]. V neposlední řadě byla popsána výroba tohoto polymeru bez přidaného oxidačního činidla s využitím UV-záření, které podporuje reakci [85]. Mechanismus této syntézy zachycuje obrázek 11.

Další možností syntézy poly(p-fenylendiaminu) je pomocí elektrochemické anodické oxidace p-fenylendiaminu. Reakce je zahájena vložení napětí 20 mV na elektrody, kdy oxidační proud je po celou dobu syntézy konstantní. V průběhu syntézy dochází k postupnému vylučování vodivého filmu poly(p-fenylendiaminu) na povrchu elektrody [86]. Tento způsob přípravy je v porovnání s oxidační polymerací využíván pouze zřídka [73].



Obrázek 11. Oxidace p-fenylendiaminu pomocí UV záření [85].

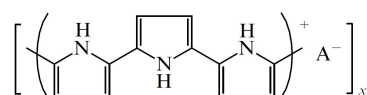
2.1.3.2 Možnosti využití poly(p-fenylendiaminu)

Poly(p-fenylendiamin) má vysoký potenciál pro pokročilé aplikace, protože je snadno připravitelný a jeho jednotlivé formy nabízí poměrně rozmanité vlastnosti. Již byly popsány

syntézy, které vedou k přípravě nanovláken s průměrem 300-600 nm o délce 50-80 μm . Skutečnost, že se jedná o nanovlákná, nikoli o nanotrubky, byla ověřena transmisí elektronovou mikroskopií. Tato nanovlákná je možné využít např. na sondy pro zvýšení fluorescenční detekce [87-89]. V současné době se provádí zkoumání absorpčních schopností poly(p-fenylendiaminu), kdy některé práce poukazují na schopnost separace olovnatých iontů z vody [85]. Tento polymer nachází uplatnění při výrobě displejů či senzorů vlhkosti. Řada prací se zabývá syntézou kopolymerů poly(anilin-co-p-fenylendiaminu) a přípravou jejich filmů pro využití v elektrotechnice, např. pro výrobu nanosoučástek [90]. Filmy tohoto kopolymeru je možné využít i pro extrakci některých derivátů benzenu (chlorbenzenu, 1,3-dimethylbenzenu, 1,2-dimethylbenzenu, 2-chlortoluenu, 1,3,5-trimethylbenzenu i 1,2,4-trimethylbenzenu) [91]. Další možností využití poly(p-fenylendiaminu) spočívá v jeho využití v oboru nátěrových hmot, kde právě tato forma nachází uplatnění [76]. Řada prací se v současné době soustředí na nalezení mechanismu působení poly(p-fenylendiaminu) při ochraně oceli před korozi. Doposud však nebyl tento mechanismus zcela pochopen a popsán [73].

2.1.4 Polypyrrol (PPy)

Chemická oxidace polypyrrolu (PPy) byla poprvé popsána roku 1887, kdy byly tímto způsobem připraveny oligomerní produkty pyrrolu. V následujících letech se oxidační polymeraci pyrrolu věnovala celá řada prací a roku 1916 byla publikována práce o polymeraci pyrrolu v kyselém prostředí v přítomnosti peroxidu vodíku. Tímto způsobem byla připravena nerozpustná polypyrrolová čern s pravděpodobným složením $\text{C}_{4,0-4,5}\text{H}_{3,0-4,5}\text{N}_{1,0}\text{O}_{1,0-1,5}$. Idealizovaná struktura syntetizovaného polypyrrolu je uvedena na obrázku 12.

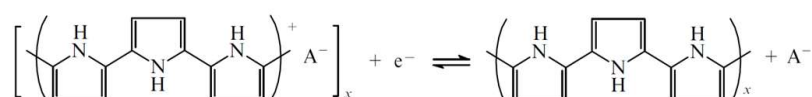


Obrázek 12. Idealizovaná struktura polypyrrolu [92].

Další významný pokrok nastal v osmdesátých letech minulého století, kdy byly popsány syntézy vodivých polymerů elektrochemickými způsoby a konkrétně roku 1979 byl publikován postup přípravy polypyrrolu výše uvedeným způsobem. Samotná syntéza polypyrrolu probíhala za přítomnosti dopantu v roztoku, který byl tvořen monomerem, acetonitrilem a vodou. Syntetizovaný polypyrrol byl v podobě tenké vrstvy postupně vylučován na platinové elektrodě. Vodivost polypyrrolu syntetizovaného tímto způsobem dosahovala hodnot až $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Strukturální studie ukázaly, že se jedná o polymerní látku, která je tvořena pyrrolovými jádry, která jsou spojena v α a α' pozicích do polymerního řetězce [15].

Vzhledem k jednoduchosti přípravy polypyrrolu v podobě prášku, tenkého filmu či kompozitního materiálu je tomuto zástupci vodivých polymerů věnována značná pozornost. Mezi významné vlastnosti polypyrrolu patří jeho nerozpustnost ve vodě a běžných organických rozpouštědlech a dále vysoká stabilita jeho vodivé formy. Mechanické vlastnosti tohoto vodivého polymeru se zlepšují přípravou organicko - anorganických kompozitních materiálů, které obsahují anorganické nanočástice plniva [92].

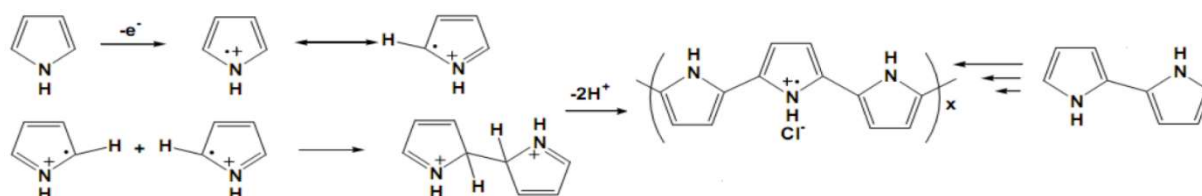
Stejně jako v případě dalších vodivých polymerů i polypyrrol se může vyskytovat ve více formách. Významnou formou je tzv. protonovaný polypyrrol, který v alkalickém prostředí přechází na svou druhou možnou formu tzv. polypyrrolovou bázi. Tento přechod z protonované na neprotonovanou formu polypyrrolu (obrázek 13) je doprovázen snížením hodnoty vodivosti. Protonovaný polypyrrol může navíc existovat v několika resonančních strukturách, kdy přechod mezi těmito resonančními strukturami způsobuje vznik nepárových elektronů, které jsou lokalizované na dusíkových atomech. Tyto resonanční struktury polypyrrolu jsou vždy přítomny a liší se pouze jejich poměr [92].



Obrázek 13. Oxidovaná a redukována forma polypyrrolu [92].

2.1.4.1 Syntéza polypyrrolu

Polypyrrol je možné syntetizovat chemickým či elektrochemickým způsobem z příslušného monomeru případně jeho soli. Oběma těmito metodami je syntetizován polymer ve formě polykationtu s delokalizovanými náboji, které jsou příčinou vodivosti daného polymeru. Tento delokalizovaný náboj na řetězci daného polymeru je kompenzován přítomnými anionty z důvodu zachování elektroneutality polymeru. Typ a množství těchto aniontů je závislé na podmínkách syntézy (obrázek 14).



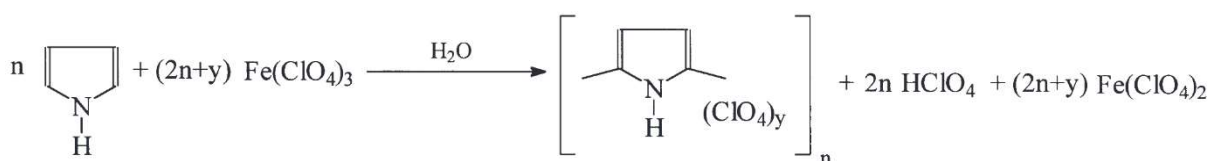
Obrázek 14. Chemická oxidativní polymerace a proces dopování polypyrrolu [92].

Pokud je při syntéze použita kyselina fosforečná, vodivost výsledného produktu je závislá na její koncentraci. S rostoucí koncentrací kyseliny fosforečné přítomné v reakční

směsi se hodnota vodivosti výsledného produktu postupně snižuje. Pokud je použita tato kyselina o koncentraci rovné či vyšší než $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, vodivost výsledných produktů je velmi nízká. Právě tato skutečnost vede řadu pracovníků k syntéze polypyrrolu ve vodném prostředí, ve kterém je dosahováno nejvyšších hodnot vodivosti syntetizovaných polymerů [31, 21].

Syntetizovaný polypyrrol je možné převést do koloidní formy. Koloidní formu vodivého polymeru lze syntetizovat za přítomnosti jiného rozpuštěného polymeru v reakční směsi (např. polyvinylalkoholu či polyvinylpyrrolidonu). Tímto způsobem je tedy možné syntetizovat koloidní disperze vodivých polymerů, jež lze považovat za analogie polymerních latexů. Vlastnosti těchto syntetizovaných koloidních disperzí jsou závislé na typu použitých výchozích látek. Dané vlastnosti tyto disperze předurčují pro využití v celé řadě vědních oborů [15, 19].

Způsob syntézy polypyrrolu lze volit i v závislosti na požadovaném množství syntetizovaného vodivého polymeru. V případě, že je požadováno velké množství polypyrrolu, je výhodnější zvolit chemickou (oxidační) polymeraci pyrrolu. K tomuto způsobu syntézy polypyrrolu je zapotřebí oxidačního činidla, které je v průběhu syntézy využito k oxidaci základního monomeru a dále k poskytnutí aniontů pro zajištění elektroneutality syntetizovaného vodivého polymeru. K oxidaci pyrrolového monomeru je možné použít peroxid vodíku či peroxodisíran amonný, případně i soli obsahující ionty přechodných kovů, například chloristan železitý či chloristan měďnatý. V případě potřeby dosažení vysoké hodnoty vodivosti syntetizovaného polymeru oxidační polymerací je nejvhodnější použít právě chloristan železitý (obrázek 15).



Obrázek 15. Oxidace pyrrolu chloristanem železitým [15].

V případě potřeby dosažení vysoké hodnoty vodivosti syntetizovaného polypyrrolu je vhodné využít elektrochemického způsobu syntézy, jelikož obecně platí, že polypyrrol syntetizovaný elektrochemickým způsobem dosahuje vyšších hodnot vodivosti v porovnání s hodnotami vodivosti polypyrrolu syntetizovaného oxidační polymerací. Tato skutečnost je odůvodněna nedostatečnou kontrolou potenciálu uvnitř reakční směsi právě při oxidační polymeraci.

Existují i způsoby přípravy souvislého povlaku polypyrrolu, například při využití tenzidů v průběhu oxidační polymerace pyrrolu dochází ke vzniku emulze, která po následném vysušení vytvoří souvislý povlak [15, 31].

2.1.4.2 Možnosti využití polypyrrolu

Vzhledem ke svým vlastnostem patří polypyrrol mezi materiály, které nachází široké uplatnění v technické praxi. Jedná se o vodivý polymer, který je snadno připravitelný, chemicky stabilní a dosahuje relativně vysoké hodnoty elektrické vodivosti [93]. Polypyrrol je využíván například k výrobě baterií, iontových senzorů, molekulárních elektronických zařízení, vodivých povlaků či nanomateriálů. Elektrochemicky připravený polypyrrol vyloučený na kovovém podkladu má potenciální využití v automobilovém průmyslu jako ochranný systém pod kataforetické lakování [94-96].

2.2 Zinek – výroba a použití v oboru nátěrových hmot

Zinek se podařilo vyrobit již ve 13. století v Číně. A právě Čína se stala světovou velmocí v produkci i spotřebě zinku a v produkci i spotřebě zinku vykazuje neustále rostoucí trend. V roce 2014 bylo v Číně vyrobeno 5,61 milionů tun zinku, kdy tato hodnota více než dvojnásobně překračuje hodnotu 2,78 milionů tun zinku, který byl v Číně vyroben v roce 2005. Světová produkce zinku v roce 2014 dosáhla hodnoty 13,46 milionů tun. Největší část vyrobeného zinku se využívá ke galvanickému pokovování, dále je zinek využíván na výrobu suchých článků, jako zdroj energie či pro výrobu plechovek a na výrobu mosazných slitin [97].

V současné době existují dvě metody výroby zinkového prachu. Při přímé metodě dochází po redukci zinkové rudy k odpařování a atomizaci roztaveného zinku vodní parou a následuje rychlé ochlazení zinkových par v prostředí inertního plynu. Účelem moderních zařízení na výrobu zinkového prachu je řídit co nejdokonaleji charakteristiky regenerovaného práškového zinku. Z důvodu eliminování znečištění zinkového prachu nečistotami (olovo, kadmium, arsen, chlorid atd.) byla přímá metoda výroby zinkového prachu nahrazena druhou metodou. Tato výroba spočívá v zahřátí regenerovaného kovu (zinku) na teploty vyšší než 900 °C, při kterých se regenerovaný kov odpaří. Při následném ochlazení pak páry zinku kondenzují do povrchově oxidovaných kapiček, které dalším ochlazením vytvoří kulovité částice zinku. Takto připravený zinkový prach je vhodný pro aplikace do nátěrových hmot, po případném odstranění větších částic [98].

Využití částic kovového zinku v oboru nátěrových hmot je datováno od roku 1840, kdy byly tyto částice využity pro pigmentaci povlaku. Důvodem bylo využití jeho vysoké krycí schopnosti, zatímco jeho vysoké antikoroziční účinky nebyly ještě známy. V současné době je antikorozičních vlastností zinkem pigmentovaných povlaků využíváno k ochraně oceli před korozi. Z důvodu postavení zinku v elektrochemické řadě kovů, resp. díky rozdílu potenciálů mezi zinkem a chráněnou ocelí (Tabulka 1) dochází ke katodické ochraně, při které kovový zinek tvoří tzv. obětovanou elektrodu [99, 100].

Tabulka 1. Redukční potenciály Zn^{2+} , Fe^{2+} a Fe^{3+} .

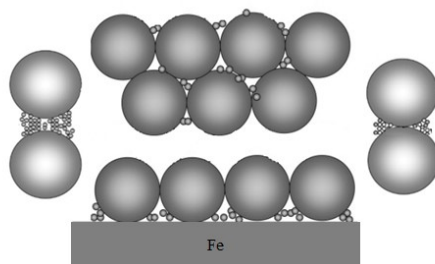
reakce	E^0 [V]
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	- 0,762
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	- 0,447
$Fe^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Fe$	- 0,037

2.2.1 Ochranné povlaky s vysokým obsahem kovového zinku

O povlacích s vysokým obsahem kovového zinku je známa skutečnost, že jejich mechanické vlastnosti nedosahují vysokých hodnot, a to v důsledku jejich vysoké pigmentace [100, 101]. Zinkem pigmentované ochranné povlaky jsou v praxi velmi využívány pro ochranu ocelových konstrukcí. Výhoda těchto povlaků spočívá v tzv. aktivní ochraně. Pokud dojde například k poškození tohoto povlaku, který zajišťoval bariérovou ochranu, dochází k elektrochemickému mechanismu ochrany, při kterém je poškozené místo utěšňováno koroziními zplodinami zinku. Po tomto utěšnění elektrochemický mechanismus ochrany přechází opět na bariérovou ochranu [98, 102].

2.2.2 Možnosti snížení obsahu zinku v nátěrových hmotách a organických povlacích

Snížení obsahu zinku v nátěrových hmotách a organických povlacích je možné dosáhnout i kombinací různých tvarů a velikostí zinkových částic, kdy tato kombinace přispívá ke zvýšení elektrického kontaktu povrchů částic zinku mezi sebou. Tento efekt byl pozorován při použití pouze lamelárních částic zinku i při kombinaci sférických a lamelárních částic zinku. Nicméně lamelární částice zinku prozatím nebyly běžně využívány z důvodu složitějšího výrobního procesu, nežli je tomu u sférického zinku. Další z možností je využití nanočástic zinku, které mají za úkol elektricky propojit zinkové mikročástice. Schématický diagram této varianty zobrazuje obrázek 16 [103]. V současné době řada prací řeší snížení obsahu kovového zinku v povlacích využitím kombinace zinku a vodivých polymerů [104].



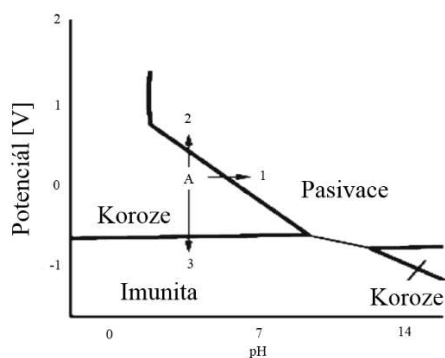
Obrázek 16. Schématické znázornění kontaktu mikročástic a nanočástic zinku.

2.2.3 Mechanismy působení vodivých polymerů v ochranných organických povlacích – zejména polyanilinu

Mechanismus působení vodivých polymerů proti korozi nebyl doposud zcela pochopen, ale existují čtyři hypotézy, které možnou ochranu popisují. Tyto hypotézy jsou popsány v následujících kapitolách. Obecně však lze říci, že při ochraně kovových materiálů nikdy nepřevažuje pouze jeden z mechanismů, ale vždy dochází ke kombinaci více těchto mechanismů. Níže uvedené teorie je možno považovat za stěžejní. Vrstvy vodivého polymeru jsou aktivně zapojeny do antikorozi ochrany. Následující uvedené mechanismy pouze souběžně přispívají k této ochraně. Ve většině diskuzí týkajících se mechanismů působení vodivých polymerů v antikorozi nátěrech se autoři přiklání k mechanismu anodické ochrany [105-111].

Anodická ochrana

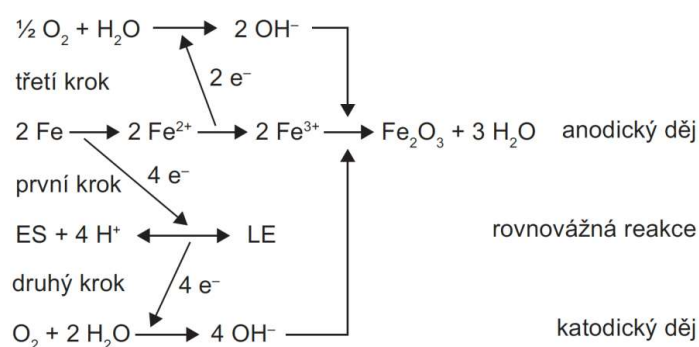
Tento mechanismus naznačuje, že povlaky s obsahem vodivých polymerů mohou vést ke vzniku ochranných vrstev oxidů kovů na povrchu chráněných kovů, čímž je korozi zabraňováno. Podle Pourbaixova diagramu (obrázek 17) je pasivace oceli možná, pokud jsou povrchový potenciál a pH vodného média dostatečně vysoké [112].



Obrázek 17. Schéma Pourbaixova diagramu pro železo a ocel [112].

Polyanilinové povlaky vzhledem ke své redoxní povaze mohou na rozhraní nátěr-ocel tvořit pasivační stav. Potenciál povlaku posouvá potenciál povrchu oceli směrem k potenciálu ušlechtilých kovů. Ionty hydroxidu, které prostupují přes nátěr z vodného média, nebo se uvolňují výměnou aniontů, mohou zvýšit pH na rozhraní [112].

Mechanismus působení PANI na rozhraní kov/organický povlak zobrazuje obrázek 18. Železo je přímo oxidováno na železité ionty, kdy železité pasivační vrstvy jsou méně rozpustné než pasivační vrstvy železnaté, a tvoří proto odolnější pasivační vrstvy. Tato přímá oxidace je urychlována redoxním katalytickým účinkem PANI (ES = protonovaný emeraldin a LE = leukoemeraldin) [113, 114].



Obrázek 18. Mechanismus ochrany na rozhraní kov/povlak [113].

Mechanismus řízeného uvolňování inhibitorů

Působením korozních vlivů dochází k oxidaci dopovaného vodivého polymeru a následně k redukci kovu, při které se uvolní aniont. Pokud je dopant vodivého polymeru kyselý a rozpustný ve vodě, bude aniont generován i eliminací tohoto dopantu. Při poškození povlaku dochází ke galvanickému spojení na rozhraní kov/povlak. Dopanty poté řídí reakci mezi elektrolytickým prostředím a povrchem kovu. Kov je oxidován (anodická reakce) a polymer redukován za současného uvolnění aniontového dopantu (katodická reakce). Dále také probíhá redukce kyslíku současně na polymerním nátěru i kovovém povrchu, což vede k reoxidaci polymeru, respektive k produkci OH^- [112].

Samoregenerační proces je iniciován v závislosti na charakteru kovu a dopujících aniontů. Přechod na oxidovanou formu může být zahájen mechanismem anodické ochrany nebo inhibujícím působením dopujících aniontů. Obsahuje-li elektrolyt chloridy a dopující anionty jsou malé, může při redukci vodivého nátěru dojít k výměně aniontů. Tímto procesem se mohou chloridy dostat ke kovovému povrchu a způsobit důlkovou korozi. Přenos chloridů může být zpomalen užitím objemných dopujících aniontů. Bylo zjištěno, že oxidačně-redukční

přechody (vlození a uvolnění dopantu) záleží na velikosti, pohyblivosti a mocenství iontu a dále na tloušťce, pórovitosti, oddělování vrstev dopantu a hydrofóbnosti polymerní vrstvy [112].

Vytváření elektrického pole

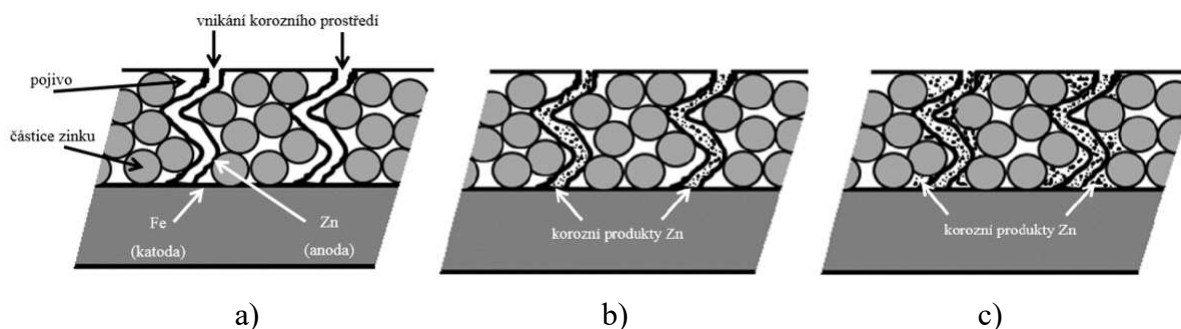
Předpokládá se, že pokud se kov dostane do kontaktu s vodivým polymerem tak je generováno elektrické pole, které omezí tok elektronů z neutrálního kovu do oxidovaného stavu, tím se sníží rychlost koroze nebo se jí úplně zabrání [112].

Mechanismus pasivace

Povlaky z vodivého polymeru tvoří husté, adhezní filmy s nízkou pórovitostí a udržují základní prostředí na kovovém povrchu, čímž omezují přístup pro oxidační činidla a zabraňují oxidaci kovového povrchu. Čím jsou antikorozi ochranné vrstvy méně pórovité, tím lepší je bariérový efekt a nižší míra transportu O_2 a H_2O do polymeru. Zvýšením kompaktnosti a přilnavosti k podkladu se reakční rozhraní, na kterém probíhá redukce O_2 , posune z rozhraní kov/povrch vodivého polymeru na rozhraní povlak/roztok (elektrolyt). Posun reakce na stranu redukovaného kyslíku na povrchu polymeru vede k poklesu průchodu redukčních produktů přes ne vazebné rozhraní kov/polymer a předchází oddělování vrstev povlaku [112].

2.2.4 Mechanismus působení ochranných povlaků s vysokým obsahem zinku

Nátěry obsahující práškový zinek v množství těsně okolo hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP) zabezpečují svou ochrannou funkci elektrochemickou reakcí v katodické oblasti. Při KOKP je koncentrace přítomného zinku dostačující pro zajištění elektrické vodivosti jak mezi sousedními částicemi, tak i mezi částicemi zinku a kovovým podkladem. V případě nanesení nátěrové hmoty s takto vysokým množstvím zinkového prachu vzniká velmi porézní film, který má vysokou schopnost pohlcovat pronikající roztoky (obrázek 19a). Kovový zinek v nátěru reaguje s vodou, kyslíkem i oxidem uhličitým za vzniku korozních produktů (obrázek 19b). Nerozpustnými korozními produkty jsou oxid zinečnatý, hydroxid zinečnatý a uhličitán zinečnatý. Tyto látky postupně ucpávají póry přítomné v nátěru a vytváří tak velmi odolnou kompaktní bariéru mezi korozním prostředím a kovovým povrchem (obrázek 19c). Elektrochemický mechanismus ochrany tak přechází v bariérovou ochranu. Jedná se o aktivní ochranu, protože při jakémkoli mechanickém poškození filmu se obnovuje funkce elektrochemické katodické ochrany. Doba potřebná k utěsnění pórů je závislá na typu pojiva, velikosti a množství částic zinkového prachu, tloušťce nátěru i smáčivosti nátěru elektrolytem [98, 115].



Obrázek 19. Procesy probíhající na oceli pokryté nátěrem obsahujícím zinek: a) elektrolyt proniká do pórů, b) korozní produkty zinku postupně zaplňují póry, c) koroze částic zinku vlivem kontaktu s elektrolytem [115].

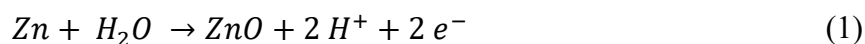
2.2.5 Zinek a vodivé polymery pro organické povlaky

V současné době se řada prací zabývá studiem zinkových povlaků, ke kterým byly jako pomocné antikoroziční přísady přidány právě vodivé polymery.

Jedním z důvodů této kombinace je zvýšení počtu elektrických kontaktů mezi atomy zinku pro zvýšení rychlosti elektrochemické ochranné reakce zinku, při které dochází ke vzniku kompaktní bariéry mezi korozním prostředím a kovovým povrchem. Další důvod této kombinace spočívá ve schopnosti polyanilinové báze zachytit pronikající chloridové anionty, které by případně způsobovaly rozklad ochranné pasivační vrstvy a při kontaktu s ocelovým podkladem i důlkovou korozi. Přesný mechanismus ochrany je popsán v následující kapitole [5, 116].

2.2.5.1 Mechanismus působení zinku a vodivých polymerů (zejména polyanilinu) v organických povlacích pro ochranu proti korozi

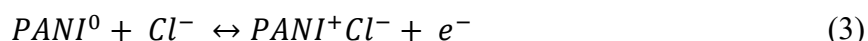
Po vystavení povlaku s obsahem zinkových a polyanilinových částic koroznímu prostředí dochází k následujícím dějům. Neutrální atomy zinku (Zn^0) jsou v povlaku převedeny na oxidickou formu Zn^{2+} , která je následně převedena difundujícím kyslíkem na pasivační vrstvu ZnO. Tento proces zachycuje rovnice 1 [5, 116].



Vzniklá oxidická vrstva zabraňuje rozpuštěnému kyslíku, aby dosáhl kovového povrchu a přijímal z něj elektrony. V důsledku oxidace zinku na dvojmocnou formu dojde k uvolnění dvou elektronů procházejících nátěrovým filmem. Polyanilinová sůl (PANI-ES) tyto elektrony zachycuje a přechází na neutrální formu tzv. polyanilinovou bázi (PANI-EB) [5, 116].



Velice významný je vliv chloridových iontů při důlkové korozi. Tento typ korozního napadení se vyznačuje snadným proniknutím Cl^- přes krystalické struktury ochranného oxidu v důsledku jejich malé velikosti. Chloridový iont vytváří místní galvanické články s vysokým nepoměrem mezi katodickými a anodickými oblastmi. V neutrálním či slabě kyselém pH (pH 6-7) způsobuje přítomnost Cl^- transformaci nedopované formy PANI na dopovanou formu. Dopovaná forma PANI zachycuje elektrony z oxidační reakce, v důsledku čehož přechází dopovaná forma PANI do neutrální formy. Tento proces zachycuje následující rovnice [5, 116].



Uvedený autokatalytický cyklus stabilizuje potenciál železa v pasivní oblasti ve formě Fe^{2+} a zinek v oblasti aktivní. PANI v tomto případě vystupuje jako katalyzátor, proto jsou jeho nízké koncentrace dostačující pro potřebnou ochranu kovového podkladu. Uvedený autokatalytický cyklus je založen na vratné transformaci mezi polyanilinovou solí a polyanilinovou bází [5, 116].

3. Cíle disertační práce

Vodivé polymery jsou využívány, kromě jiného, jako látky s korozně-inhibičním působením na kovový ocelový substrát. Využívají se v různých, nízkých či vyšších koncentracích, a často se kombinují s dalšími látkami, například pigmenty, inhibitory koroze, či jinými polymery za účelem zvýšení ochranné funkce ochranné vrstvy, polymerního nátěru, organického a kompozitního povlaku při kontaktu s atmosférickým korozním prostředím. Mohou vytvářet v povlaku spolu s ostatními složkami nebo pigmenty synergický efekt ve výsledném společném působení. Právě vodivé polymery nabízejí zajímavou možností antikorozi ochrany kovových materiálů. V oblasti ochrany kovů proti korozi je věnována značná pozornost například polyanilinu jako historicky nejstaršímu vodivému polymeru a mnoha jeho solím, často i v karbonizované-podobě [117].

Také zinkem plněným nátěrovým hmotám je v současné době věnována vysoká pozornost, především z důvodů jejich vysoké účinnosti pro korozní prostředí s vysokým stupněm agresivity. Z tohoto důvodu jsou studovány vlastnosti nátěrových hmot na bázi mnoha typů pojiv a s různou morfologií pigmentových částic zinku, rovněž i s různou koncentrací zinku v pojivu. Protože se vysoká účinnost zinku projevuje některými jinými nedostatky těchto materiálů, bylo jeho snížení či náhrada určité části zinku jinými pigmenty o výhodné elektrochemické ušlechtilosti účelné. Pro tento účel je využíván i zinkový prach s různou morfologií částic zinku. Dále je řada studií zaměřena na využití jiného pigmentu s vhodnou elektrochemickou ušlechtilostí (úplná náhrada zinku nebo pouze náhrada jeho části), přídavek speciálního plniva nebo vodivého pigmentu ve formulaci zinkem pigmentovaných nátěrových hmot, kde je snahou zvýšit vodivost systému anebo zvýšit bariérovou účinnost nátěrů. Využívá se například spekularit s bariérovými vlastnostmi, jiným možným příkladem je vodivý pigment kovového nebo nekovového charakteru, kam lze zařadit hořčík nebo grafit. V řadě prací je řešeno také využití vodivých polymerů pro kombinaci se zinkem ve formě vybraných anorganických pigmentů - feritů, perovskitů nebo sulfidů povrchově upravených vodivým polymerem [100].

Cílem předložené disertační práce je studium vlastností syntetizovaných solí vodivých polymerů pro oblast ochranných organických povlaků, ovlivnění korozní a fyzikální odolnosti organických povlaků s obsahem vodivých polymerů, které nahrazují dříve hojně používané toxické pigmenty. Cesta syntetizovaných solí vodivých polymerů jako pigmentů vede k získání nových netoxických materiálů s antikoroziními vlastnostmi. Cílem práce je stanovit rovněž

optimální koncentraci soli vodivého polymeru jako speciálního pigmentu pro zajištění vysoké antikoroziční účinnosti nátěrů.

Výzkumné práce z oblasti organických povlaků a nátěrových hmot se také věnují studiu využití lamelárních částic zinku pro ochranné povlaky. Dalším cílem práce je porovnat antikoroziční působení kovového zinku lamelárního tvaru částic s izometrickým tvarem zinkových částic v nátěrových hmotách a snížení obsahu kovového zinku v organických povlacích při zachování vysoké účinnosti nátěrů pomocí solí vodivých polymerů. Optimalizace a snížení obsahu kovového zinku by mělo být dosaženo aplikací kovového zinku s lamelárním tvarem částic a využitím vodivých polymerů. Vodivé polymery by měly pomoci přispět k prodloužení elektrochemického efektu kovového zinku v nátěrových hmotách. Optimalizované množství kovového zinku s lamelárním tvarem částic tak přispěje k jeho většímu rozšíření v antikorozičních nátěrových hmotách.

Cíle dizertační práce lze názorně shrnout do těchto bodů:

- 1. Studium vlastností organických povlaků (nátěrových filmů) v závislosti na typu a koncentraci polyanilinové soli** (typu dopující kyseliny H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , PTSA a CAS) (viz kapitola 5.1).
 - Syntéza pěti typů polyanilinových solí (PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI- HCl , PANI-PTSA a PANI-CAS).
 - Studium struktury a fyzikálně-chemických vlastností polyanilinových solí v práškovém stavu.
 - Formulace a příprava modelových nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí.
 - Studium vlivu polyanilinových solí na fyzikálně-mechanickou odolnost nátěrových filmů pomocí normovaných mechanických zkoušek.
 - Studium vlivu polyanilinových solí na korozní odolnost nátěrových filmů pomocí korozních testů a elektrochemické techniky.
- 2. Studium vlastností zinkem pigmentovaných nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované polyanilinové soli** (PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI- HCl , PANI-PTSA a PANI-CAS) – to znamená vlivu těchto polyanilinových solí na možné snížení obsahu zinku (viz kapitola 5.2).

- Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí při zachování či zvýšení antikoroziční účinnosti původní zinkem pigmentované nátěrové hmoty.
 - Studium vlivu polyanilinových solí na fyzikálně-mechanickou odolnost nátěrových filmů pomocí normovaných mechanických zkoušek.
 - Studium vlivu polyanilinových solí na korozní odolnost zinkem pigmentovaných nátěrových filmů pomocí korozních testů a elektrochemické techniky - vliv polyanilinové soli na možné snížení obsahu zinku.
 - Studium mechanismu působení polyanilinových solí v zinkem pigmentovaném nátěrovém filmu.
- 3. Studium vlastností zinkem pigmentovaných nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované soli vodivého polymeru (PANI-H₃PO₄, PPY-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄) (viz kapitola 5.3).**
- Syntéza tří typů solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPY-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄).
 - Studium struktury a fyzikálně-chemických vlastností solí vodivých polymerů v práškovém stavu.
 - Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem solí vodivých polymerů. Očekávané snížení obsahu zinku v původní nátěrové hmotě pomocí náhrady části zinku pomocí PANI-H₃PO₄, PPY-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄.
 - Studium vlivu solí vodivých polymerů na korozní odolnost zinkem pigmentovaných nátěrových filmů pomocí korozních testů a elektrochemické techniky.
 - Studium vlivu solí vodivých polymerů na fyzikálně-mechanickou odolnost nátěrových filmů pomocí normovaných mechanických zkoušek.
- 4. Studium vlastností nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci polyanilinové soli (PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ) a/nebo koncentraci karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR). Studium vlastností nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci polyanilinové soli (PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ) a morfologii částic kovového zinku (viz kapitola 5.4).**
- Syntéza dvou typů polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu PANI-CAR.
 - Studium struktury a fyzikálně-chemických vlastností polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu v práškovém stavu.

- Formulace a příprava nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí či karbonizovaného polyanilinu pigmentovaných sférickým a lamelárním zinkem. Očekávané snížení obsahu sférického či lamelárního zinku v původní zinkem pigmentované nátěrové hmotě.
- Studium vlivu polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu na korozní odolnost zinkem pigmentovaných nátěrových filmů pomocí korozních testů a elektrochemické techniky.
- Studium vlivu polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu na mechanické vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových filmů pomocí mechanických zkoušek.
- Studium zinkem pigmentovaných organických povlaků v závislosti na morfologii použitých zinkových částic a typu soli polyanilinové soli.

4. Experimentální část

V experimentální části disertační práce v kapitole 4.1 je uveden seznam látek použitých pro syntézu vodivých polymerů a látek použitých pro přípravu nátěrových hmot. Dále je v kapitole 4.2 uveden seznam přístrojů a dalšího laboratorního vybavení, které bylo využito k práci v laboratoři při syntéze a charakterizaci pigmentů, k přípravě nátěrových hmot a jejich aplikaci na ocelové a skleněné panely a v neposlední řadě i přístroje použité k testování a hodnocení připravených nátěrových filmů. Dále jsou v kapitole 4.3 popsány syntézy připravovaných pigmentů a následně v kapitolách 4.4-4.8 jsou popsány metody, které byly použity pro charakterizaci pigmentů. Po popisu postupu formulací a přípravy nátěrových hmot v kapitole 4.9 jsou dále v této kapitole uvedeny způsoby aplikace připravených nátěrových hmot na skleněné a ocelové panely. Následně jsou v kapitolách 4.10 a 4.11 popsány zkoušky, které byly provedeny k hodnocení mechanické a korozní odolnosti testovaných nátěrových filmů. Většina testů byla provedena dle českých státních norem (ČSN), evropských norem (EN), případně mezinárodních norem (ISO). Pro vyhodnocení korozních změn byly využity ASTM normy, které jsou popsány v kapitole 4.12. Dále bylo provedeno stanovení životnosti testovaných organických povlaků dle postupu uvedeného v kapitole 4.13.

4.1 Charakteristika chemikálií použitých pro syntézu vodivých polymerů a látek použitých pro přípravu nátěrových hmot

V následujícím textu jsou shrnuty látky použité k syntéze solí vodivých polymerů, průmyslově vyráběné pigmenty, které byly použity pro přípravu nátěrových hmot, průmyslově vyráběné pojivo, jež bylo použito pro přípravu nátěrových hmot a dále i v této práci použitá rozpouštědla a další látky.

Anilin

Funkce:	výchozí monomer oxopolymerační reakce
Sumární vzorec:	C_6H_7N
Skupenství:	kapalné
Složení:	aminobenzen p. a.
Molekulová hmotnost:	$93,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Bod varu:	$183 - 185 \text{ }^\circ\text{C}$
Rozpustnost ve vodě ($20 \text{ }^\circ\text{C}$):	$36 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
Výrobce / dodavatel:	Reachin, Německo

Pyrrol

Funkce:	výchozí monomer oxopolymerační reakce
Sumární vzorec:	C_4H_5N
Skupenství:	kapalné
Složení:	pyrrol p. a.
Molekulová hmotnost:	$67,09 \text{ g.mol}^{-1}$
Bod varu:	$130 - 131 \text{ }^\circ\text{C}$
Hustota:	$0,97 \text{ g.cm}^{-3}$
Rozpustnost ve vodě ($20 \text{ }^\circ\text{C}$):	60 g.l^{-1}
Výrobce / dodavatel:	Fluka Chemie GmbH, Švýcarsko

p-fenylendiamin

Funkce:	výchozí monomer oxopolymerační reakce
Sumární vzorec:	$C_6H_8N_2$
Skupenství:	pevné
Složení:	p-fenylendiamin p. a.
Molekulová hmotnost:	$108,14 \text{ g.mol}^{-1}$
Bod varu:	$267 \text{ }^\circ\text{C}$
Hustota:	$1,14 \text{ g.cm}^{-3}$
Rozpustnost ve vodě ($25 \text{ }^\circ\text{C}$):	47 g.l^{-1}
Výrobce / dodavatel:	DuPont, Delaware – Spojené státy americké

Peroxodisíran amonný

Funkce	oxidační činidlo při oxopolymerační reakci
Sumární vzorec:	$(NH_4)_2S_2O_8$
Skupenství:	pevné
Složení:	peroxodisíran amonný p. a.
Molekulová hmotnost:	$228,18 \text{ g.mol}^{-1}$
Hustota:	$1,98 \text{ g.cm}^{-3}$
Rozpustnost ve vodě ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)	650 g.l^{-1}
Výrobce / dodavatel:	Lachema s. r. o., Brno

Kyselina fosforečná

Funkce:	dopant polyanilinové, polypyrrolové a polyparafenyldiaminové soli
Sumární vzorec:	H_3PO_4
Skupenství:	kapalné
Složení:	kyselina trihydrogenfosforečná 85 % p. a.
Molekulová hmotnost:	$98,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$1,83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Lachema s. r. o., Brno

Kyselina chlorovodíková

Funkce:	dopant polyanilinové soli
Sumární vzorec:	HCl
Skupenství:	kapalné
Složení:	kyselina chlorovodíková 37 % p. a.
Molekulová hmotnost:	$36,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

Kyselina sírová

Funkce:	dopant polyanilinové soli
Sumární vzorec:	H_2SO_4
Skupenství:	kapalné
Složení:	kyselina sírová 98 % p. a.
Molekulová hmotnost:	$98,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$1,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

Kyselina p-toluensulfonová

Funkce:	dopant polyanilinové soli
Sumární vzorec:	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Skupenství:	pevné
Složení:	kyselina p-toluensulfonová monohydrát
Molekulová hmotnost:	$190,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Sigma Aldrich

Kyselina 5-sulfosalicylová

Funkce:	dopant polyanilinové soli
Sumární vzorec:	$C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$
Skupenství:	pevné
Složení:	kyselina 5-sulfosalicylová dihydrát
Molekulová hmotnost:	$254,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Sigma Aldrich

Kyselina benzoová

Funkce:	dopant polyanilinové soli
Sumární vzorec:	$C_7H_6O_2$
Skupenství:	pevné
Složení:	kyselina benzoová
Molekulová hmotnost:	$122,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$1,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

Hydroxid amonný

Funkce:	deprotonizační činidlo
Sumární vzorec:	$NH_3 \cdot H_2O$
Skupenství:	kapalné
Složení:	hydroxid amonný
Molekulová hmotnost:	$35,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota:	$0,88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Lach-Ner, Česká republika

WorléeDur D 46

Funkce:	pojivo pro přípravu nátěrových hmot
Složení:	epoxyesterová pryskyřice (60 g epoxid, 40 % konjugované mastné kyseliny tungového oleje)
Hustota:	$1,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Sušina:	60 %
Rozpouštědlo:	xylen
Výrobce / dodavatel:	Worlée-Chemie GmbH, Německo

Sférický zinkový prach

Funkce:	antikorozi pigment
Složení:	sférický práškový zinek
Obsah zinku:	99,5 %
Obsah Pb, Cd, Fe (ISO 3549):	$\leq 0,003$ % (Pb), $\leq 0,0005$ % (Cd), $\leq 0,002$ % (Fe)
Hustota:	$7,14 \text{ g.cm}^{-3}$
Obsah zinku:	99 %
Výrobce / dodavatel:	Hans Heubach GmbH, Německo

Lamelární zinkový prach

Funkce:	antikorozi pigment
Složení:	lamelární práškový zinek
Hustota:	$6,44 \text{ g.cm}^{-3}$
Obsah zinku:	99,99 %
Výrobce / dodavatel:	Eckart GmbH, Německo

Uhličitan vápenatý

Funkce:	inertní plnivo
Složení:	mikromletý vápenec - CaCO_3
Hustota:	$2,73 \text{ g.cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Omya CZ, a. s., Česká republika

Nuodex Combi APB

Funkce:	sikativum oxopolymeračním mechanismem zasychajících pojiv
Složení:	směsné sikativační činidlo s obsahem kovu: Co, Ca, Zr (obsah kovu 8,8 hmotn. %)
Skupenství:	kapalné
Výrobce / dodavatel:	Huntsman Pigments & Additives, Francie

Aceton

Funkce:	promývací kapalina solí vodivých polymerů
Sumární vzorec:	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Skupenství:	kapalné
Molekulová hmotnost:	$58,08 \text{ g.mol}^{-1}$
Hustota:	$0,79 \text{ g.cm}^{-3}$
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

Xylen

Funkce:	rozpouštědlo
Sumární vzorec:	o-, m-, p- C ₆ H ₁₀
Skupenství:	kapalné
Molekulová hmotnost:	106,17 g.mol ⁻¹
Hustota:	0,88 g.cm ⁻³
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

Chloroform

Funkce:	odmašťovací látka
Sumární vzorec:	CHCl ₃
Skupenství:	kapalné
Molekulová hmotnost:	119,38 g.mol ⁻¹
Hustota:	1,48 g.cm ⁻³
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

Methylethylketon

Funkce:	látka pro stanovení chemické odolnosti povlaku
Sumární vzorec:	C ₄ H ₈ O
Skupenství:	kapalné
Molekulová hmotnost:	72,11 g.mol ⁻¹
Hustota:	0,81 g.cm ⁻³
Výrobce / dodavatel:	Penta, Česká republika

4.2 Přístrojové vybavení a použitá zařízení***Pro syntézu pigmentů a charakterizaci pigmentů v práškovém stavu***

Pro syntézu vodivých polymerů ve funkci pigmentů byla využita zařízení: laboratorní váhy Kern&Sohn GmbH (Německo), Mettler AM50 (Česká republika), OHAUS Explorer Pro (Švýcarsko), hřídelové míchadlo Heidolph RZR 2020 (Německo), membránová vývěva Merc (Česká republika), laboratorní sušárna typ Binder, Biotech OP60 (Francie), Stericell BTM (Česká republika), planetový kulový mlýn Pulverisette 6 Fritsch GmbH (Německo), běžné laboratorní sklo a laboratorní vybavení.

Pro charakterizaci pigmentů byla využita zařízení: hustoměr Autopyknometr AccuPyc II 1340 Micromeritics (Německo), analytické váhy OHAUS (Švýcarsko), prášková rentgenová difrakční analýza Diffractometer D8 Advance-Bruker AX (USA), stanovení

velikosti částic Mastersizer 2000 Marvern (Velká Británie), pH metr WTW 320 (Německo), konduktometr LF1 Schott (Německo), rastrovací elektronový mikroskop JEOL-JSM 5600 LV (Japonsko), Calc 100 (Česká republika) s kolonou PLgel mixed-C (Velká Británie), vysokonapěťová měřicí jednotka Keithley 237 (USA), multimetr Keithley 2010 (USA) vybavený zařízením 2000-SCAN (USA), kalorimetr Mettler DSC 12E, analytické váhy (Sartorius R 160 P).

Pro přípravu nátěrových hmot a zhotovení nátěrových filmů

Pro přípravu nátěrových hmot a zhotovení nátěrových filmů byla využita zařízení: disolver Dispermat Donventa AG s tříúrovňovým vertikálním míchadlem s hladkými disky o průměru 35 mm s otvory o průměru cca 8 mm, skleněná balotina o průměru 3,0 mm (Česká republika), polyamidová tkanina Uhelon 45S s velikostí ok 162 μm a průměru vlákna 60 μm (Česká republika), krabicová nanášecí pravitka se štěrbínou 150-300 μm (Česká republika), ocelové panely Q LAB Corporation (Velká Británie), skleněné panely (Česká republika).

Pro stanovení fyzikálních vlastností a mechanické odolnosti nátěrových filmů

K těmto stanovením byla využita zařízení: magnetický tloušťkoměr Byko-test 4500 Fe/NFe BYK (Německo), kyvadlový přístroj Elcometer Perzos NFT30-016 (Belgie), leskoměr Pausch Messtechnik GmbH (Německo), test hloubením - Elcometer 1620 typ: Cupping Tester 162004007 (Velká Británie), rázová zkouška - Elcometer 1615 typ: Variable Impact Tester (Velká Británie), cylindrický ohyb - Elcometer 1506 Cylindrical Mandrels 150604022 (Velká Británie), řezací nůž Elcometer SPRL K1538 (Velká Británie), odtrhoměr COMTEST® OP3P (Česká republika), mikroskop atomárních sil AFM-SOLVER NEXT, NT-MDT (Rusko), optický mikroskop NIKON (Česká republika), elektronový rastrovací mikroskop Tescan Vega 5130SB (Česká republika), nástavec Energy Dispersive Spectroscop EDX Bruker Quantanax 200 (Spojené státy americké).

Pro stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů

K těmto stanovením byla využita zařízení: korozní komora Kovofiniš (Česká republika), korozní komora Liebisch (Německo), korozní komora V400 Liebisch (Německo), Petenciostat VSP-300 Biologic (Francie).

Fotografické záznamy

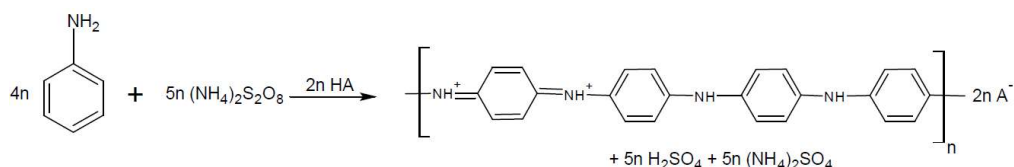
Skener Epson Perfection V550 Photo (Japonsko), fotoaparát Sony-DSC-H60V se stativem VCT-VP1 (Japonsko).

4.3 Syntéza solí vodivých polymerů jako pigmentů pro přípravu nátěrových hmot

V této kapitole disertační práce jsou uvedeny postupy syntéz jednotlivých pigmentů, které byly následně charakterizovány a využity k přípravě nátěrových hmot. Konkrétně se jedná o přípravu šesti typů polyanilinových solí, jednoho typu polypyrrolové soli, jednoho typu poly(p-fenylendiaminové) soli a karbonizovaného polyanilinu.

4.3.1 Syntéza polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA, PANI-CAS a PANI-BENZ)

Syntéza polyanilinových solí byla provedena podle níže uvedené rovnice (obrázek 20). Pro syntézu polyanilinových solí bylo připraveno 250 ml roztoku 0,2M anilinu v 0,8M kyselině. Jako kyseliny byly použity kyselina fosforečná (H₃PO₄), kyselina sírová (H₂SO₄), kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina p-toluensulfonová (PTSA) a kyselina 5-sulfosalicylová (CAS). Dále bylo připraveno 250 ml roztoku 0,25M peroxidisíranu amonného. Připravené roztoky byly smíchány a vzniklý roztok byl po dobu 60 minut míchán míchadlem. Průběh polymerace byl doprovázen barevnými změnami. Původně čirá barva reakční směsi v průběhu deseti minut postupně změnila barvu na modrou, která se v dalším průběhu syntézy postupně změnila v sytě zelenou barvu. Navíc byly i pomocí teploměru vloženého do reakční směsi zaznamenávány teplotní změny, ke kterým v průběhu oxidační polymerace docházelo. Po 24 hodinách byl vzniklý produkt oddělen volnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkt byl promyt zředěnou kyselinou, která byla použita k syntéze a následně i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 hodin na vzduchu a poté byl dosušen v sušárně při teplotě 105 °C. Dále následovala úprava velikosti částic připraveného pigmentu mletím za sucha v planetovém kulovém mlýnu.



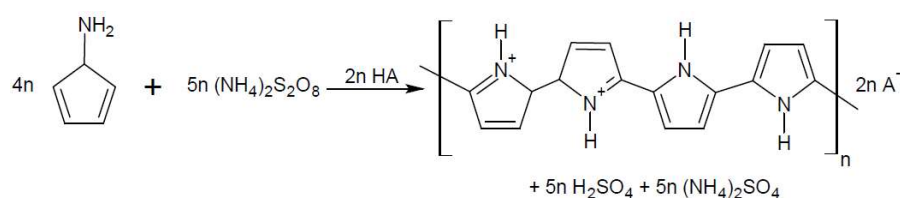
Obrázek 20. Oxidační polymerace anilinu (syntéza polyanilinových solí) [118, 119].

Syntéza polyanilin benzoátu byla provedena ze syntetizovaného polyanilin fosfátu. Syntetizovaný polyanilin fosfát byl podroben deprotonizaci v 1M NH₄OH [120]. Při deprotonizaci byl systém míchán po dobu 24 hodin a následně byla připravená polyanilinová báze oddělena volnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkt byl promyt 1M NH₄OH a následně i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 hodin na vzduchu a poté byl

dosušen v sušárně při teplotě 105 °C. Následně byla polyanilinová báze využita k přípravě polyanilin benzoátu. Polyanilinová báze byla smísená s nasyceným roztokem kyseliny benzoové a směs byla následně míchána po dobu 60 minut. Polyanilinová báze byla po vystavení tomuto kyselému prostředí převedena na polyanilinovou sůl, konkrétně polyanilin benzoát (PANI-BENZ). Připravený polyanilin benzoát byl následně oddělen volnou filtrací na Büchnerově nálevce a byl promyt zředěným roztokem kyseliny benzoové a poté i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 hodin na vzduchu a poté byl dosušen v sušárně při teplotě 105 °C. Dále následovala úprava velikosti částic připraveného pigmentu mletím za sucha v planetovém kulovém mlýnu.

4.3.2 Syntéza polypyrrolové soli (PPy-H₃PO₄)

Syntéza polypyrrol fosfátu (PPy-H₃PO₄) byla provedena podle níže uvedené rovnice (obrázek 21). Pro přípravu polypyrrol fosfátu bylo připraveno 250 ml roztoku 0,2M pyrrolu v 0,2M kyselině fosforečné a 250 ml roztoku 0,25M peroxidisíranu amonného. Připravené roztoky byly smíchány a vzniklý roztok byl po dobu 60 minut míchán míchadlem. Po 24 hodinách byl vzniklý produkt oddělen volnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkt byl promyt zředěnou kyselinou, která byla použita k syntéze a následně i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 hodin na vzduchu a poté byl dosušen v sušárně při teplotě 105 °C. Dále následovala úprava velikosti částic připraveného pigmentu mletím za sucha v planetovém kulovém mlýnu.

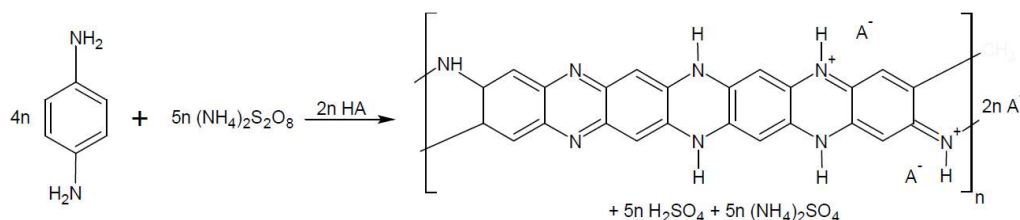


Obrázek 21. Oxidační polymerace pyrrolu (syntéza polypyrrol fosfátu) [121, 122].

4.3.3 Syntéza poly(p-fenylendiaminové) soli (PPDA-H₃PO₄)

Syntéza poly(p-fenylendiamin) fosfátu (PPDA-H₃PO₄) byla provedena podle níže uvedené rovnice (obrázek 22). Pro přípravu poly(p-fenylendiamin) fosfátu bylo připraveno 250 ml roztoku 0,2M p-fenylendiaminu v 0,2M kyselině fosforečné a 250 ml roztoku 0,25M peroxidisíranu amonného. Připravené roztoky byly smíchány a vzniklý roztok byl po dobu 60 minut míchán míchadlem. Po 24 hodinách byl vzniklý produkt oddělen volnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkt byl promyt zředěnou kyselinou, která byla použita k syntéze a následně i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 hodin na vzduchu a poté

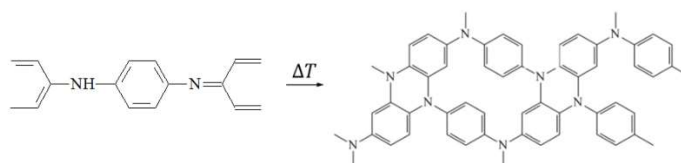
byl dosušen v sušárně při teplotě 105 °C. Dále následovala úprava velikosti částic připraveného pigmentu mletím za sucha v planetovém kulovém mlýnu.



Obrázek 22. Oxidační polymerace p-fenylendiaminu (syntéza poly(p-fenylendiaminu)) [123].

4.3.4. Syntéza karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Syntéza karbonizovaného polyanilinu byla provedena dle níže uvedené rovnice (obrázek 23), ve které je zobrazena i idealizovaná struktura karbonizovaného polyanilinu. Jako výchozí látka pro přípravu karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR) byla použita připravená polyanilinová báze, která byla připravena deprotonizací polyanilin fosfátu v 1M roztoku NH_4OH . Tato polyanilinová báze byla odvážena do křemenné ampule, která byla vložena do kalcinační pece. Do prostoru kalcinační pece byla následně napuštěna inertní atmosféra, kterou tvořil argon. Následně byla provedena karbonizace, kdy teplota v kalcinační peci byla postupně zvyšována rychlostí 10 °C.min⁻¹ až na maximální teplotu 650 °C, která byla v kalcinační peci udržována po dobu 1 hodiny. Dále následovala úprava velikosti částic připraveného pigmentu mletím za sucha v planetovém kulovém mlýnu.



Obrázek 23. Karbonizace polyanilin fosfátu (syntéza karbonizovaného polyanilinu) [124].

4.4 Specifikace pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin

V této kapitole disertační práce jsou uvedeny postupy jednotlivých metod, které sloužily ke specifikaci jak syntetizovaných pigmentů, tak i komerčních pigmentů, jež byly v této práci dále využity pro přípravu nátěrových hmot. Mezi sledované vlastnosti patřily: distribuce velikosti částic, hustota, olejové číslo, kritická objemová koncentrace pigmentu, obsah látek rozpustných ve vodě, hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů, morfologie pigmentů a další. Tyto parametry jsou důležité pro využití pigmentů v průmyslově vyráběných nátěrových hmotách.

4.4.1 Stanovení velikosti a distribuce částic

Stanovení velikosti a distribuce částic bylo prováděno na přístroji Mastersizer 2000. Z naměřených výsledků byl vytvořen graf zaznamenávající distribuci částic. Hodnoty velikosti částic jsou standardně v oboru náterových hmot uváděny v mikrometrech. Před měřením velikosti a distribuce částic bylo na disperzní systém působeno 5 minut ultrazvukem s cílem rozptýlení částic. Po pěti minutách byla provedena tři měření, jejichž výsledky byly zprůměrovány. Střední velikost částic je vyjádřena jako D(50). D(90) udává, že 90 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu a D(10) udává, že 10 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu. Měření byla prováděna ve spolupráci s Unicare – výzkumně vzdělávací centrum.

4.4.2 Rentgenová difrakční analýza

Struktura testovaných pigmentů byla ověřena pomocí rentgenové difrakční analýzy. Tato metoda byla využita k určení struktury jednotlivých testovaných pigmentů pomocí studia jejich interakce se zářením. Při difrakci dopadá rentgenové záření na krystal a vzhledem k pravidelnosti krystalové struktury dochází k rozptylu tohoto záření a k jeho následné interakci (difrakci). Detektor zaznamenává intenzitu difraktovaného paprsku a znázorní ji v grafické podobě. K difrakci dochází 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 analýzu jsou používány polohy difrakčních čar, jež jsou charakterizovány mezivinnými vzdálenostmi a intenzitou [125]. Pro každou krystalickou látku je její difraktogram zcela jedinečný. K identifikaci látky dochází porovnáním získaného difraktogramu s difraktogramem tabelovaným.

4.4.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je metoda, která je využívána ke strukturní charakterizaci a identifikaci anorganických či organických sloučenin. Princip metody spočívá v pohlcení, respektive v průchodu infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným vzorkem, přičemž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změně jejího dipól momentu. Pro měření infračervené spektroskopie byl využit spektrometr Nicolet 6700 FTIR, kdy IR spektra byla zaznamenána v oblasti $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ v KRS-5 peletách (TlBr-TlI.) Před vlastním měřením byly tyto pelety sušeny po dobu tří dnů v exsikátoru nad P_2O_5 . Měření bylo prováděno ve spolupráci s katedrou obecné a anorganické chemie UPCE.

4.4.4 Termogravimetrická analýza

Ke studiu termické odolnosti syntetizovaných polyanilinových solí bylo využito techniky termogravimetrické analýzy (TGA), která byla provedena pomocí DMA, D047 (RMI). Měření byla prováděna na vzduchu v teplotním intervalu 30-600 °C při rychlosti zahřívání 5 °C.min⁻¹. Pro TG analýzu byly vzorky váženy s přesností ± 0,0001 g. Měření byla prováděna ve spolupráci se SLChPL UPCE.

4.4.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Ke studiu tepelných vlastností syntetizovaných polyanilinových solí bylo využito techniky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), která byla provedena pomocí kalorimetru (Mettler DSC 12E) v perforovaných hliníkových miskách. Tepelné vlastnosti pigmentů byly studovány v tepelném intervalu 30-600 °C při rychlosti zahřívání 5 °C.min⁻¹. Vzorky byly váženy před i po měření DSC s přesností ± 0,0001 g. Měření byla prováděna ve spolupráci se SLChPL UPCE.

4.4.6 Stanovení morfologie částic

Morfologie a rozložení tvarů pigmentových částic byla studována z mikrofotografií, které byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem JEOL – JSM 5600 LV se zvětšením až 200 000x a s rozlišením 2 nm [125]. Pro účely práce byly jednotlivé pigmenty nanесeny na terčíky a následovalo pozlacení. Působením primárních elektronů byly z povrchu vzorku emitovány sekundární elektrony, kdy současně dochází ke vzniku zpětně odražených elektronů, fotonů, Augerových elektronů a charakteristického rentgenového záření, v závislosti na intenzitě působení urychlovacího napětí. Na anodě dochází k urychlení svazku primárních elektronů emitovaných z katody. Posléze dochází k fokusování paprsku elektromagnetickými čočkami s aperturami. Interakcí elektronového svazku s povrchem studovaného objektu vznikaly sekundární elektrony současně se zpětně odraženými elektrony, které byly detekovány pro obrazovou analýzu studovaného objektu.

4.4.7 Stanovení hustoty

Ke stanovení hustoty byl použit autopyknometr Micrometrics AutoPyknometr 1340. Princip přístroje spočívá v měření objemu vzorku na základě měření objemu plynu (helium) vytěsněného měřeným vzorkem. Na základě těchto měření autopyknometr vypočte hustotu měřeného vzorku s přesností na $1 \times 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$ za pomoci zadané navážené hmotnosti měřeného vzorku [125]. Před vlastním měřením byla provedena kalibrace přístroje pomocí výrobcem dodaných ocelových kuliček o přesně známém objemu. Vlastní měření vzorků bylo provedeno

ve výrobcem dodaných hliníkových kelímcích o objemu 10 cm³. Do těchto kelímků bylo navažováno cca 7,5 cm³ měřeného vzorku.

4.4.8 Stanovení spotřeby lněného oleje a výpočet kritické objemové koncentrace

Stanovení spotřeby lněného oleje bylo provedeno dle ČSN 67 0531 metodou tlouček – miska. Do glazurované třecí misky byl navážen vzorek soli vodivého polymeru či karbonizovaného polyanilinu o hmotnosti 1-1,5 gramu či zinkového prachu nebo vápence o hmotnosti 4-5 g s přesností ± 0,001 g. Do glazurované třecí misky byl k naváženému pigmentu postupně po kapkách přikapáván z byrety o celkovém objemu 10 ml lněný olej za současného tření směsi pigmentu a lněného oleje neglazovaným tloučkem. Stanovení olejového čísla bylo ukončeno ve chvíli, kdy pigment spolu s lněným olejem vytvořili pastu definovaných vlastností. V tomto okamžiku dochází k nabalení vzniklé pasty na tlouček, kdy v třecí misce nezůstává žádná část vzniklé pasty. Následně byla z byrety odečtena spotřeba lněného oleje v mililitrech a daná hodnota byla využita pro výpočet olejového čísla. Stanovení bylo opakováno třikrát pro každý testovaný pigment a jednotlivá olejová čísla byla vypočítána podle rovnice 4.

$$o. \text{ č.} = \frac{100 \cdot V_{l. \text{ oleje}} \cdot \rho_{l. \text{ oleje}}}{m_{vz.}} \quad (4)$$

o.č. – olejové číslo [g/100 g pigmentu], *V_{l. oleje}* – spotřeba lněného oleje [ml], *ρ_{l. oleje}* – hustota lněného oleje: 0,91 [g.cm⁻³], *m_{vz.}* – navážka vzorku pigmentu [g].

Po stanovení olejových čísel byl proveden výpočet kritických objemových koncentrací jednotlivých pigmentů podle rovnice 5 [125].

$$KOKP = \frac{\frac{10\,000}{\rho_{pig.}}}{\frac{100}{\rho_{l. \text{ oleje}}} + \frac{o. \text{ č.}}{\rho_{l. \text{ oleje}}}} \quad (5)$$

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu, *o.č.* – olejové číslo [g/100 g pigmentu], *ρ_{l. oleje}* – hustota lněného oleje: 0,91 [g.cm⁻³], *ρ_{pig.}* – hustota pigmentu [g.cm⁻³].

4.4.9 Stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za horka a za studena

Postup stanovení látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za studena byl odvozen z ČSN EN ISO 787-8 a postup stanovení látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za horka byl odvozen z ČSN EN ISO 787-3. Podstatou zkoušky je gravimetrické stanovení extrahovatelných látek v pigmentech či plnivech za studena nebo za horka. Výsledná hodnota

obsahu vodorozpustných látek je důležitým ukazatelem aplikovatelnosti testovaného pigmentu do různých typů filmotvorných látek [125, 126]. Před vlastním stanovením byly keramické odpařovací misky vyžehány při teplotě 135 °C do konstantní hmotnosti s přesností $\pm 0,001$ g. Pro stanovení bylo naváženo vždy 5 g pigmentů s přesností $\pm 0,001$ g, které byly kvantitativně převedeny do kádinek. Pro stanovení látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za horka byly odvážené pigmenty v jednotlivých kádinkách smáčeny 200 ml destilované vody. Takto připravené suspenze byly následně za stálého míchání přivedeny k varu, při kterém byly udržovány po dobu 5 minut. Následně byly suspenze převedeny do odměrných baněk a doplněny destilovanou vodou po rysku. Při stanovení látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za studena bylo 5 g pigmentů v jednotlivých kádinkách smáčeno 200 ml destilované vody a následně bylo s jednotlivými suspenzemi třepáno po dobu jedné hodiny. Poté byly jednotlivé obsahy kádinek převedeny do odměrných baněk, které byly doplněny po rysku destilovanou vodou. Postup stanovení látek rozpustných ve vodě byl již v následujících krocích stejný pro stanovení za horka i za studena. Po doplnění odměrných baněk destilovanou vodou byly jednotlivé suspenze zfiltrvány. Poté bylo odpipetováno 100 ml filtrátu do zvážených odpařovacích misek a bylo provedeno jejich odpaření do sucha. Následně byly odpařovací misky sušeny v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin a dále byly ochlazeny v exsikátoru a poté zváženy s přesností na $\pm 0,001$ g. Stanovení bylo opakováno třikrát pro každý pigment. Následně byl obsah látek rozpustných ve vodě vypočítán dle rovnice 6.

$$W_{(20/100)} = \frac{m_1 \cdot 2,5}{m_0} \quad (6)$$

W_{20} – obsah látek rozpustných ve vodě za studena [hmotn. %], W_{100} – obsah látek rozpustných ve vodě za horka [hmotn. %], 2,5 – konstanta ředění, m_1 – hmotnost vyžehnaného zbytku [g], m_0 – hmotnost navážky testovaného pigmentu [g].

4.4.10 Stanovení hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti

Postup stanovení hodnot pH vodné suspenze byl odvozen z ČSN EN ISO 787-9 a postup stanovení hodnot měrné elektrické vodivosti vodného výluhu byl odvozen z ČSN EN ISO 787-14, ve které je výsledek vyjadřován jako rezistivita, zatímco v této práci je výsledek vyjadřován jako měrná elektrická vodivost. Měrná elektrická vodivost je vyjádřena jako převrácená hodnota rezistivity [125]. Pro tato stanovení byly připraveny suspenze smočením 2 hmotn. % solí vodivých polymerů či karbonizovaného polyanilinu v redestilované vodě o počátečním pH = 6,50 a měrné elektrické vodivosti (χ) = 1,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. U připravených suspenzí byly následně měřeny hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti v závislosti na čase, a to konkrétně

1. den (pH^1, χ^1), 7. den (pH^7, χ^7), 14. den ($\text{pH}^{14}, \chi^{14}$) a 21. den ($\text{pH}^{21}, \chi^{21}$). Před měřením pH suspenzí solí vodivých polymerů byla pH sonda kalibrována na pufrů o $\text{pH} = 1,68$ a $4,01$ (při $T = 21$ °C) a před měřením pH suspenzí karbonizovaného polyanilinu byla pH sonda kalibrována na pufrů o $\text{pH} = 4,01$ a $9,00$ (při $T = 21$ °C).

4.4.11 Stanovení hmotnostních úbytků

Hmotnostní úbytek je přímým ukazatelem toho, jak je kov schopen odolávat korozi ve výluhu pigmentů. Pro stanovení hmotnostních úbytků byly použity filtráty, které byly připraveny při stanovení hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti v kapitole 4.4.10. Do filtrátů byly vloženy předem změřené a zvážené odmaštěné ocelové panely. Panely byly zváženy s přesností $\pm 0,0001$ g. Po 7-denní expozici ocelových panelů ve filtrátech byly tyto panely z filtrátů vyjmuty a byly očištěny pomocí mořícího roztoku a osušeny pomocí chloroformu. Následně byly ocelové panely zváženy s přesností $\pm 0,0001$ g. Ze stanovených hodnot byly vypočítány hmotnostní úbytky ocelových panelů podle níže uvedené rovnice 7 [127].

$$X_{KU} = \frac{m_{OP1} - m_{OP2}}{2 \cdot S} \cdot 10^4 \quad (7)$$

X_{KU} – hmotnostní úbytek vztažený na jednotku plochy [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$], m_{OP1} – hmotnost ocelového panelu [g], m_{OP2} – hmotnost ocelového panelu po stanovení [g], S – plocha ocelového panelu [cm^2].

4.4.12 Rentgenová spektrální analýza

Před zahájením stanovení pH a měrné elektrické vodivosti byly polyanilinové soli ($\text{PANI-H}_3\text{PO}_4$, $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4$, PANI-HCl , PANI-PTSA a PANI-CAS) v práškovém stavu podrobeny rentgenové spektrální analýze (XRF). Rentgenová spektrální analýza byla provedena na rentgenovém spektrometru Philips PW 1404 s Rh katodou vybaveným analytickým programem UniQuant umožňujícím semikvantitativní stanovení. Po ukončení stanovení pH a měrné elektrické vodivosti byly suspenze zfiltrány a vysušené polyanilinové soli byly znovu podrobeny XRF. Na základě výsledků této analýzy byl vypočítán rozdíl v množství aniontů analyzovaných v polyanilinových solích před a po stanovení pH a elektrické vodivosti v hmotn. %. Měření byla prováděna ve spolupráci s Unicre – výzkumně vzdělávací centrum.

4.5 Stanovení molekulové hmotnosti metodou gelové permeační chromatografie

Pomocí metody gelové permeační chromatografie bylo provedeno měření molekulových hmotností polyanilinových solí ($\text{PANI-H}_3\text{PO}_4$, $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4$, PANI-HCl , PANI-

PTSA a PANI-CAS). Měření bylo provedeno pomocí přístroje Calc 100, který byl vybaven kolonou PLgel mixed-C, používající N-methylpyrrolidon obsahující $0,005 \text{ g.cm}^{-3}$ bromidu lithného (pro prevenci agregace) jako eluční roztok při průtoku $0,70 \text{ ml.min}^{-1}$. Vzorky byly rozpuštěny v mobilní fázi obsahující $0,005 \text{ g.cm}^{-3}$ triethanolaminu. Systém byl kalibrován pomocí polystyrenového standardu. Vzorky byly detekovány spektrofotometricky při 340 nm [128]. Měření byla prováděna ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie Akademie věd České republiky.

4.6 Stanovení elektrické vodivosti čtyřbodovou Van der Pauwovou metodou

Vodivost polyanilinových solí (PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) byla stanovena čtyřbodovou Van der Pauwovou metodou, která umožňuje měřit vodivost tenkého vzorku jakéhokoliv tvaru [129]. Pro toto měření byly připraveny z polyanilinových solí tablety (pelety) o průměru 13 mm a tloušťce 1 mm. Při přípravě tablety bylo dbáno na to, aby byl povrch připravené tablety spojitý a tloušťka tablety dosahovala ve všech místech stejné hodnoty. Tato metoda vyžaduje, aby byly kontakty co nejbližší okrajům vzorku, a aby byly rovnoměrně rozloženy po povrchu připravené pelety. Pro měření byl využit přístroj Keithley 237 a multimetr Keithley 2010 vybavený zařízením 2000-SCAN. Měření byla prováděna ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky.

4.7 Posouzení morfologických vlastností filmů polyanilinových solí AFM technikou

Pro měření střední kvadratické hrubosti a topografie filmů syntetizovaných polyanilinových solí (PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS), které byly vyloučeny na skleněných panelech v průběhu oxidační polymerace, byl použit přístroj SOLVER NEXT (NT-MDT, Rusko) za pomoci AFM s pokleповým režimem. Povrch vzorku byl skenován pozlaceným hrotem oxidu křemičitého - NSG10 (silová konstanta, $k = 3,1\text{-}37,6 \text{ N.m}^{-1}$; oblast rezonanční frekvence 140-390 kHz). Skenovací oblast na povrchu vzorku činila $30 \times 30 \text{ }\mu\text{m}$, použitá skenovací rychlost $s = 0,1 \text{ Hz}$, s počtem skenovaných bodů 512×512 .

4.8 Elektronová mikroanalýza prvkového složení

Elektronová mikroanalýza prvkového složení (EDAX) zinkem pigmentovaných organických povlaků byla provedena na elektronovém rastrovacím mikroskopu typu TESCAN VEGA 5130SB, Energy Dispersive Spectroscopy EDX Bruker Quantanox 200. Pomocí metody

elektronové mikroanalýzy lze stanovit prvkové složení analyzovaných vzorků na základě naměřených spektrálních čar v rentgenové oblasti. Metoda byla prováděna ve spolupráci s Dopravní fakultou Jana Pernera (UPCE).

4.9 Příprava nátěrových hmot a nátěrových filmů s obsahem vodivých polymerů a zinku

V této kapitole disertační práce je uvedena charakterizace použité epoxyesterové pryskyřice. Dále jsou v této kapitole uvedeny postupy, které byly použity pro přípravu nátěrových hmot a také jsou v této kapitole uvedeny postupy přípravy nátěrových filmů a typy podkladů, na které byly připravené nátěrové hmoty aplikovány.

4.9.1 Formulace a příprava modelových nátěrových hmot

Formulace modelových nátěrových hmot bylo provedeno v počítačovém programu Formul, do kterého bylo zapotřebí zadat základní parametry, které charakterizují fyzikální vlastnosti pevné i kapalně složky formulované nátěrové hmoty. U pigmentů byly konkrétně zadávány hodnoty hustot a hodnoty kritických objemových koncentrací příslušných pigmentů. U kapalně složky nátěrové hmoty, tedy pojiva, byla konkrétně zadávána hodnota hustoty, sušiny a příslušný typ rozpouštědla s hodnotou jeho hustoty.

Příprava modelových nátěrových hmot byla provedena pomocí zařízení typu disolver Dispermat. Před vlastní dispergací byly modelové nátěrové hmoty předdispergovány při použití ozubeného diskového míchadla při obvodové rychlosti míchadla $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ po dobu 30 minut v chlazené nerezové nádobě, kdy v první fázi bylo provedeno dávkování kapalných složek (pojiva, rozpouštědla a aditiva) a v další fázi došlo k postupnému dávkování práškových pigmentů. Následovala výměna diskového míchadla za tříúrovňové vertikální míchadlo s hladkými disky a nadávkování skleněných kuliček (tzv. balotiny) o průměru 3 mm. Následně byla připravovaná nátěrová hmota dispergována při obvodové rychlosti míchadla $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ po dobu 45 minut. Po ukončení dispergace byla připravená modelová nátěrová hmota zfiltrována přes polyamidovou tkaninu (Uhelon 45S) s velikostí ok $162 \mu\text{m}$.

4.9.2 Podklady pro přípravu nátěrových filmů

Nátěrové filmy byly připravovány jak na kovových panelech, tak i na nekovových panelech v závislosti na typu zkoušky či testu, ke kterému byly určeny. Z kovových podkladů byly konkrétně využity ocelové nízkouhlíkaté zastudena válcované (ASTM D609) panely třídy 11 o rozměrech $152 \times 102 \times 0,81 \text{ mm}$ (Q-panel S46) pro zrychlené cyklické korozní zkoušky

a pro stanovení odtrhové přilnavosti. Dále byly použity ocelové panely o rozměrech 200x60x0,55 mm (Q-panel ZQD) pro mechanické zkoušky a ocelové panely o rozměrech 102x51x0,51 mm (Q-panel QD-24) pro elektrochemické měření. Povrch ocelových panelů pro zrychlené cyklické korozní zkoušky a mechanické zkoušky byl leštěný a drsnost (R_a) těchto ocelových panelů byla 0,5-1,15 μm , zatímco drsnost ocelových panelů na elektrochemická měření dosahovala hodnoty $\leq 0,5 \mu\text{m}$. Tyto ocelové panely splňují normu ČSN EN ISO 1514. Z nekovových panelů byly konkrétně využity skleněné panely o rozměrech 200x100x5 mm pro test stanovení povrchové tvrdosti, lesku a stanovení odolnosti organických povlaků vůči methylethylketonu.

4.9.3 Příprava nátěrových filmů

Povrch ocelových panelů i skleněných panelů byl před aplikací nátěrových hmot očištěn pomocí rozpouštědla. Na tímto způsobem připravené ocelové panely byly aplikovány připravené nátěrové hmoty pomocí tzv. krabicových pravítek. Pro aplikaci nátěrových hmot byla použita krabicová pravítka se štěrbinou od 150 do 300 μm . První vrstvy připravených nátěrových hmot byly nanášeny vždy při použití krabicového pravítka se štěrbinou 200 μm . Po aplikaci prvních vrstev nátěrových hmot na ocelové i skleněné panely byly tyto panely uloženy do klimatizované místnosti, kde byly ponechány po dobu 3 týdnů při konstantní teplotě $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a vlhkosti $50 \pm 5 \%$. Po této době byly na ocelové panely určené pro zrychlené cyklické korozní zkoušky aplikovány druhé vrstvy nátěrových hmot pomocí krabicových pravítek tak, aby suchá tloušťka připravených nátěrových filmů (DFT) dosahovala hodnoty $100 \pm 5 \mu\text{m}$. Následně byly ocelové panely opatřené druhými vrstvami nátěrových filmů opět uloženy do klimatizované místnosti na dobu minimálně 3 týdnů. Po třech týdnech byly hrany a zadní strany opatřeny těsnicí samolepicí páskou, nebo byla na tato místa aplikována nátěrová hmota, aby bylo zamezeno podkorodování testovaných nátěrových filmů.

4.10 Hodnocení vlastností organických povlaků

4.10.1 Stanovení suché tloušťky organického povlaku

Ochranná schopnost povlaků a s tím související životnost povlaků je významně ovlivněna suchou tloušťkou nátěrového filmu, která je značena zkratkou DFT (Dry Film Thickness). Suchá tloušťka filmu ovlivňuje nejen mechanické vlastnosti povlaků, ale také jejich chemickou a antikorozi odolnost [130].

Pro měření suché tloušťky nátěrových filmů nanesených na skleněné panely byl využit tříbodový tloušťkoměr a pro měření suché tloušťky nátěrových filmů nanesených na ocelových

panelech byl použit magnetický tloušťkoměr. Měření DFT pomocí magnetického tloušťkoměru bylo provedeno dle ČSN EN ISO 2808. Magnetický tloušťkoměr byl před vlastním měřením kalibrován na ocelový podklad, který byl dodán výrobcem spolu s magnetickým tloušťkoměrem. Měření bylo provedeno na každém vzorku minimálně na deseti místech a výsledná hodnota DFT byla vyhodnocena statisticky.

4.10.2 Stanovení povrchové tvrdosti organického povlaku

Stanovení povrchové tvrdosti testovaných organických povlaků bylo provedeno na kyvadlovém přístroji Persoz. Stanovení bylo provedeno dle ČSN EN ISO 1522. Podstatou zkoušky je stanovení doby útlumu kyvadla, které spočívá na zkoušeném nátěrovém filmu dvěma ocelovými kuličkami. Při tomto stanovení je měřena doba útlumu kývání kyvadla z amplitudy 12° na amplitudu 4°, přičemž u skleněného standardu, který byl proměřen na začátku a konci měření, je při správném seřízení těžiště doba útlumu pohybu od 425 do 440 sekund. Váha kyvadla je 500 g a jeho délka je 425 mm [131]. Výsledná hodnota tvrdosti testovaných povlaků v procentech byla vztažena ke tvrdosti skleněného standardu (jehož tvrdost dosahuje hodnoty 100 %) a byla počítána dle rovnice 8.

$$PT = \frac{T}{T_0} \cdot 100 \quad (8)$$

PT – povrchová tvrdost [%], T – doba útlumu kyvadla na testovaném povlaku [s], T_0 – doba útlumu kyvadla na standardu [s].

4.10.3 Stanovení lesku organického povlaku

Lesk je optická vlastnost povrchu materiálů, která se projevuje pravidelným odrazem světelných paprsků. Hodnocení lesku se neprovádí pouze u nových nátěrů, ale i při hodnocení např. UV odolnosti materiálů. Změna lesku indikuje destruktivní pochody v nátěru. Stanovení lesku nátěrů se provádí zejména pomocí leskoměru. Lesk nátěru je udáván veličinou, která je označována jako číslo lesku. Používají se různé geometrie měření, závisující i na tom, zda se jedná o vysoce lesklý, matný nebo polomatný povrch. Záření fotometru dopadá pod předepsaným úhlem (20°, 60° a 85°). K vlastnímu měření lesku došlo 24 hodin po aplikaci testovaných nátěrových hmot na skleněné panely a následně i po 60 dnech. Stanovení lesku bylo provedeno pomocí leskoměru typu Q - gloss 3, který byl před měřením kalibrován na výrobcem dodaný standard s definovaným indexem refrakce 1,567. Po kalibraci byl lesk všech testovaných organických povlaků změřen třikrát a výsledná hodnota lesku byla uvedena jako aritmetický průměr těchto hodnot lesku vztažených ke standardu. Stanovení bylo provedeno při úhlu 20°, 60° a 85° dle postupu odvozeného z normy ČSN 67 3063.

4.10.4 Stanovení odtrhové přilnavosti organického povlaku

Stanovení odtrhové přilnavosti stanoví přilnavost jednovrstvých nebo vícevrstvých nátěrů změřením minimálního tažného napětí potřebného k oddělení nebo odtržení nátěru kolmo od podkladu. Při stanovení odtrhové přilnavosti je změřena odtrhová síla v newtonech, která je potřebná k oddělení či roztržení organického povlaku kolmo od podkladového substrátu. Výsledkem tohoto stanovení je určení minimální hodnoty odtrhové síly, resp. odtrhové pevnosti v MPa, jenž je potřeba vynaložit k rozrušení nejslabší mezifáze - adhezní lom nebo nejslabší složky - kohezní lom zkoušeného uspořádání. Při tomto stanovení se mohou vyskytovat i oba typy těchto lomů [161]. Stanovení bylo provedeno dle ČSN EN ISO 4624. Před přilepením ocelového terčíku o průměru 20 mm byl povrch testovaného vzorku i ocelového terčíku zdrsňen a následně bylo na odmaštěný ocelový terčík aplikováno dvousložkové epoxidové lepidlo (LOCTITE EA 9466, Henkel, Německo). Poté byl terčík přitlačen k testovanému vzorku. Vytvrzení lepidla bylo provedeno za laboratorní teploty po dobu 24 hodin. Následně bylo provedeno stanovení odtrhové pevnosti pomocí odtrhového přístroje COMTEST®OP3P (Česká republika), kdy nárůst síly byl 800 kPa.s⁻¹ při limitní síle 15 kN. Na každém vzorku bylo provedeno toto stanovení minimálně třikrát. Výsledná hodnota odtrhové síly byla udávána jako aritmetický průměr těchto sil. V tabulce 2 je uvedeny zápisy charakteristik lomů, které mohly po provedení zkoušky nastat. Odtrhová pevnost pro zkušební terč o průměru 20 mm byla vypočítána dle rovnice 9.

$$E = \frac{4 \cdot F}{400 \cdot \pi} = \frac{F}{314} \quad (9)$$

F – odtrhová síla [N], E – odtrhová pevnost [MPa].

Tabulka 2. Charakteristika lomu při stanovení odtrhové přilnavosti organického povlaku.

zápis	Oblast a typ lomu dle ČSN EN ISO 4624
A	kohezní lom v podkladu
A/B	adhezní lom mezi podkladem a prvním nátěrem
B	kohezní lom prvního nátěru
B/C	adhezní lom mezi prvním a druhým nátěrem
-/Y	adhezní lom mezi vrchním nátěrem a lepidlem
Y	kohezní lom v lepidle
Y/Z	adhezní lom mezi lepidlem a terčem

4.10.5 Stanovení odolnosti organického povlaku ohybem

Odolnost testovaných organických povlaků při stanovení odolnosti vůči ohybu je schopnost povlaků odolávat deformaci, tvořit trhliny a neodlupovat se od podkladu u jednovrstvých povlaků nebo jednotlivých vrstev v případě vícevrstvých povlaků. Tato zkouška simuluje mechanické namáhání v podobě ohýbání organického povlaku

připraveného na ocelovém panelu přes tzv. válcové trny předepsaných průměrů (4, 5, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 25 a 32 mm) [131]. Stanovení bylo provedeno dle ČSN ISO 15 19. Při stanovení byly voleny trny od vyšších průměrů až do průměru trnu 4 mm, kdy právě trn o průměru 4 mm zajišťuje nejvyšší mechanické namáhání testovaného organického povlaku. Poškození filmu v podobě deformace filmu, odlupování či praskání v místě ohybu bylo pozorováno za použití 10-krát zvětšující lupy. Na každém vzorku bylo provedeno toto stanovení minimálně třikrát. Výsledkem této zkoušky byl nejmenší průměr trnu, u kterého ještě nedocházelo k poškození testovaného organického povlaku.

4.10.6 Stanovení odolnosti organického povlaku hloubením

Zkouška stanovení odolnosti organického povlaku hloubením udává míru tažnosti testovaného organického povlaku. Účelem tohoto stanovení je studium odolnosti organického povlaku při plynulé deformaci ocelového panelu opatřeného testovaným nátěrovým filmem [131]. Stanovení bylo provedeno dle ČSN ISO 15 20. Deformace byla provedena na přístroji pomocí ocelové koule o průměru 20 mm, která byla plynule přístrojem vtlačována do rubové strany ocelového panelu s testovaným organickým povlakem. Studovaným parametrem byla hloubka vtlačení ocelové koule, při které došlo ke zdatnému porušení soudržnosti nátěrového filmu v podobě deformace, praskání či odlupování. V testovaném místě byl vzhled testovaného organického povlaku pozorován pomocí 10-krát zvětšující lupy. Výsledkem tohoto stanovení byla hloubka vtlačení ocelové koule v mm, kdy došlo ke ztrátě soudržnosti testovaného povlaku. Na každém vzorku bylo provedeno toto stanovení minimálně třikrát. Hodnota 10 mm je považována za nejlepší možný dosažený výsledek testu.

4.10.7 Stanovení odolnosti organického povlaku padajícím závažím

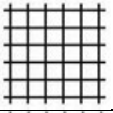
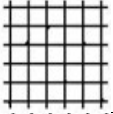
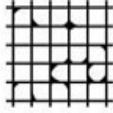
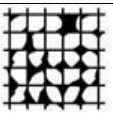

Při stanovení odolnosti organického povlaku padajícím závažím byla hodnocena přilnavost organického povlaku při jeho deformaci padajícím závažím. Metoda spočívá ve stanovení maximální výšky udávané v cm, při které nedochází k viditelnému mechanickému porušení povrchu testovaného organického povlaku závažím o hmotnosti 1000 g, jež bylo volným pádem spuštěno na povrch testovaného vzorku [131]. Stanovení bylo provedeno dle ČSN ISO 62 72. Při stanovení byl testovaný vzorek se zkoumaným organickým povlakem upevněn mezi kovadlinu a závaží, kdy právě 1000 g závaží bylo spuštěno ze zvyšujících se výšek směrem na testovaný vzorek. Po dopadu závaží bylo pomocí 10-krát zvětšující lupy hodnoceno místo, na které závaží dopadlo. V případě, že nebylo zjištěno poškození testovaného organického povlaku, byla stanovení opakována pouze s tím rozdílem, že bylo závaží spuštěno

z vyšší výšky. Nejodolnější testovaný organický povlak nejevil známky poškození při pádu závaží z výšky 100 cm. Zkouška byla prováděna z lícové i rubové strany testovaných vzorků.

4.10.8 Stanovení adheze organických povlaků mřížkovou metodou

Přilnavost neboli adheze organického povlaku k podkladovému ocelovému panelu je souhrnem sil, kterými je organický povlak zakotven k povrchu ocelového podkladu. Stanovení bylo provedeno dle ČSN ISO 2409. Přilnavost organických povlaků se hodnotí pomocí tzv. stupňů přilnavosti. Mřížková zkouška byla provedena speciálním řezacím nožem ELECTROMETER K1542 typu Cross hatch taster s pěti ostrými čepeli s rozstupem čepelí 1, 2 či 3 mm v závislosti na suché tloušťce filmu (DFT) testovaného organického povlaku. Pokud bylo $DFT = 0-59 \mu\text{m}$ byl použit řezací nůž s rozstupem čepelí 1 mm, pokud bylo $DFT = 60-120 \mu\text{m}$, byl použit řezací nůž s rozstupem čepelí 2 mm a v případě že bylo $DFT > 120 \mu\text{m}$, byl použit řezací nůž s rozstupem čepelí 3 mm. Příslušným řezacím nožem byly zhotoveny dva navzájem kolmé řezy, jež vytvořily mřížku, kterou tvořily čtverečky testovaného organického povlaku o definované ploše. Hodnocení připravených mřížek bylo provedeno dle grafických záznamů, které jsou uvedeny v tabulce 3.

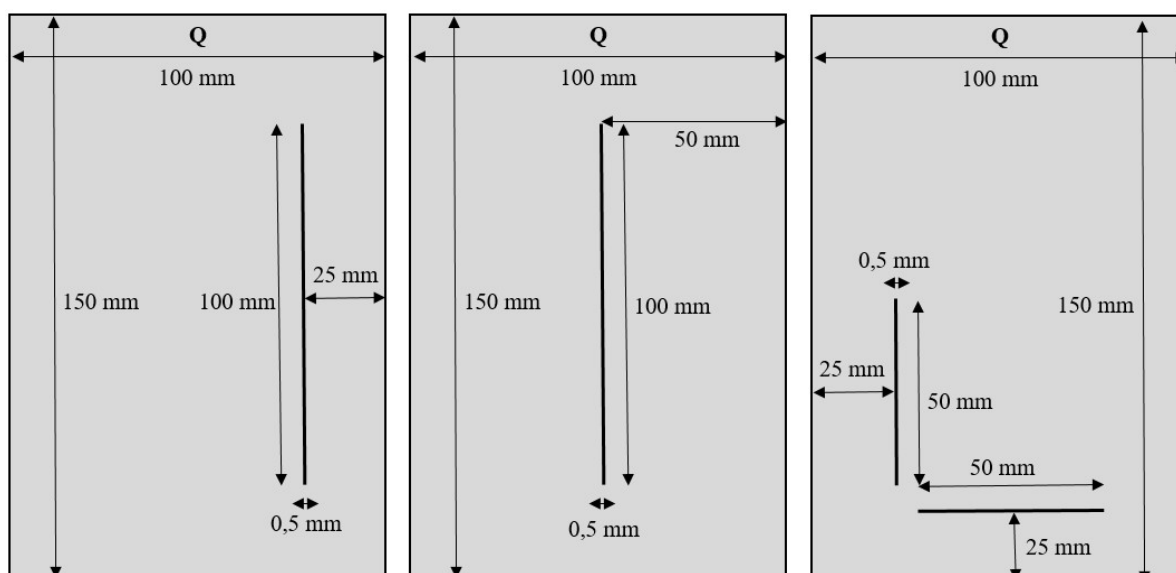
Tabulka 3. Hodnocení a slovní popis mřížkové zkoušky dle ČSN ISO 2409.

Stupeň	Grafický záznam	Slovní popis vzhledu mřížky
0		Řezy zcela hladké, žádný čtverec není poškozen.
1		Nepatrné poškození v místech křížení. Poškozená plocha nepřesahuje 5 % celkové plochy.
2		Nepatrné poškození filmu podél i v křížení řezů. Povrch mřížky je poškozen v intervalu 5-15 % z celkové plochy.
3		Poškození nátěru v rozích řezu, částečně podél řezných hran, nebo celý čtverec na různých místech mřížky. Poškození od 15-35 % z celkové plochy mřížky.
4		Na nátěru jsou viditelné výrazné defekty v rozích řezů, některé čtverce jsou zcela poškozeny. Celková plocha poškozena z 35-65 %.
5		Změny, které jsou větší než u stupně 4.

4.11 Hodnocení vlastností organických povlaků korozními zkouškami

Pro hodnocení antikoročních vlastností organických povlaků se využívá laboratorních postupů, které jsou založeny na zintenzivnění těch faktorů, které v přírodních i průmyslových podmínkách určují životnost povlaků. Jedná se o sluneční záření, vlhkost a teplotu,

ale i znečištění ovzduší průmyslového prostředí chemickými látkami jako je například oxid siřičitý či přítomnost rozpustných chloridů v přímořském prostředí. Ochrana kovových materiálů vůči těmto podmínkám je zajišťována aplikací organických povlaků, které mají tyto předměty ochránit. Velkou roli při tomto způsobu ochrany kovových materiálů hraje odolnost samotného organického povlaku i antikorozi schopnosti použitých antikorozi pigmentů a další schopnosti použitých plniv [130]. Korozní zkoušky byly provedeny po aplikaci testovaných nátěrových hmot na ocelové panely o rozměrech 150x100x0,9 mm. Připravené vzorky organických povlaků byly opatřeny zkušebním řezem či řezy. Řezy byly připraveny řezným nástrojem s šířkou čepele 0,5 mm. Pro cyklické korozní zkoušky byly vzorky opatřeny svislým řezem o délce 10 cm v 1/2 či 1/3 panelu a pro cyklickou korozní zkoušku v atmosféře modifikované solné mlhy (tzv. VDA test) byly vzorky opatřeny dvěma řezy o délce 5 cm, kdy jeden z řezů byl svislý a druhý řez byl vodorovný. Umístění a rozměry připravených řezů jsou znázorněny na níže uvedeném obrázku 24.



Obrázek 24. Schématický nákres umístění zkušebních řezů.

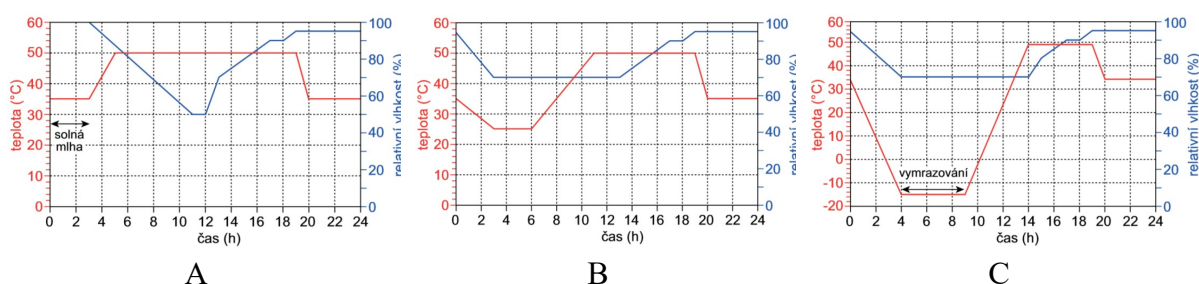
4.11.1 Zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy

Zkouška v umělé atmosféře solné mlhy simuluje prostředí se zvýšeným obsahem chloridů, které se vyskytují například v přímořských oblastech či při zimní údržbě silnic pomocí posypové soli. Při této zrychlené cyklické korozní zkoušce je využíváno právě působení chloridových iontů, dále zvýšené teploty a zvýšené vlhkosti vzduchu [130]. Postup zrychlené cyklické korozní zkoušky byl odvozen z ČSN EN ISO 9227. Cyklická korozní zkouška probíhala ve dvanáctihodinových cyklech. V prvním kroku dvanáctihodinového cyklu byly vzorky po dobu 10 hodin exponovány v atmosféře 5 % neutrální solné mlhy při $T = 35 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$,

dále následovala hodinová expozice vzorků v atmosféře se 100 % vlhkostí při teplotě $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a v posledním kroku byly testované vzorky vystaveny osychání při teplotě $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Tyto dvanáctihodinové cykly byly po celou dobu zrychlené cyklické korozní zkoušky opakovány.

4.11.2 Zkouška v atmosféře modifikované solné mlhy (tzv. VDA test)

Tato zkouška byla vytvořena pod záštitou Německého svazu automobilového průmyslu (VDA) ve spolupráci s výrobcí automobilů a dodavateli ocelových a hliníkových dílů. Tato zkouška umožňuje posoudit korozní účinnost různých typů povlaků. Cyklus zahrnuje řadu technických fází jako solná mlha (roztok 1 hmotn. % NaCl při neutrálním pH), ovlhčení a sušení při teplotách do $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a vymrazovací fázi při $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Typická doba trvání je 6 nebo 12 týdnů. Každý týden se střídají tři denní sub-cykly v pořadí B – A – C – A – B – B – A, viz obrázek 25 [132]. Zkouška byla prováděna ve spolupráci s Technoparkem Kralupy VŠCHT Praha.



Obrázek 25. Schematické znázornění cyklické korozní zkoušky VDA [132].

4.11.3 Zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého

Při této zrychlené cyklické korozní zkoušce byly testované vzorky vystaveny atmosféře obsahující oxid siřičitý a 100 % relativní vlhkosti vzduchu při zvýšené teplotě. Těmito podmínkami byly napodobovány podmínky, které působí v průmyslově znečištěných atmosférách. Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 3231. Jeden 24-hodinový cyklus byl rozdělen na dvě části. V první osmihodinové části byly testované vzorky vystaveny atmosféře s obsahem oxidu siřičitého při teplotě $38 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a při 100 % relativní vlhkosti vzduchu, kdy při zahájení této expozice byl do 300 litrové komory dávkován oxid siřičitý v množství jednoho litru. V druhé šestnáctihodinové části testované vzorky osychaly při teplotě $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ při relativní vlhkosti nižší než 75 %. Tyto 24-hodinové cykly byly po celou dobu zrychlené cyklické korozní zkoušky opakovány.

4.11.4 Zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací

Při této zrychlené korozní zkoušce byly testované vzorky vystaveny nepřetržité expozici kondenzované vodní páry při teplotě 38 ± 2 °C a při 100 % relativní vlhkosti vzduchu. Zrychlená korozní zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 6270-2.

4.11.5 Zkouška v atmosféře solného elektrolytu

Při této zrychlené cyklické korozní zkoušce byly testované vzorky vystaveny směsnému elektrolytu, který obsahoval 0,35 hmotn. % síranu amonného a 0,5 hmotn. % chloridu sodného. Postup provedení zkoušky byl odvozen z ASTM G85-A [133]. Cyklická korozní zkouška probíhala ve dvanáctihodinových cyklech. V první části cyklu byly testované vzorky vystaveny po dobu deseti hodin mlze směsného elektrolytu při teplotě 35 ± 1 °C. V druhé části cyklu byly testované vzorky vystaveny hodinové expozici vzorků v atmosféře se 100 % vlhkostí při teplotě 40 ± 1 °C. V třetí části cyklu byly vzorky po dobu jedné hodiny vystaveny sušení při teplotě 23 ± 1 °C. Tyto dvanáctihodinové cykly byly po celou dobu zrychlené cyklické korozní zkoušky opakovány.

4.11.6 Stanovení odolnosti organického povlaku vůči působení methylethylketonu

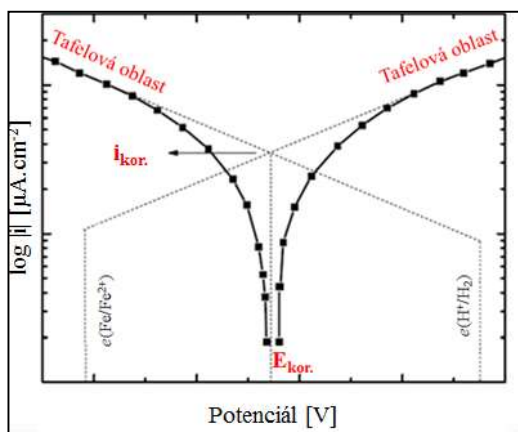
Chemická odolnost testovaných organických povlaků, nebo též tzv. MEK (methylethylketon) test byl proveden dle postupu odvozeného z normy ASTM D4752-10. Při tomto stanovení byla studována odolnost testovaných organických povlaků vůči přímému působení methylethylketonu za vyvinutí tlakové síly na testovaný organický povlak za laboratorních podmínek. Pro tento test byly zvoleny zinkem pigmentované organické povlaky, které byly aplikovány na skleněné panely. Plocha 8 cm² testovaných organických povlaků byla v horizontálním směru otírána tzv. dvojtahy (1 dvojtah byl roven 1 sekundě) tyčinkou s vatou smočenou v methylethylketonu po dobu 50 sekund. V případě, že po těchto 50 sekundách nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, tak bylo v testu pokračováno po dobu 300 s. Pokud došlo k obnažení skleněného podkladu dříve než za 300 sekund, tak byl test ukončen a vyhodnocen. Hodnocení zkoušky chemické odolnosti bylo zaznamenáváno ve stupních od 0 (úplné obnažení skleněného podkladu) do stupně 5, kdy na testovaném organickém povlaku nebyly znatelné žádné známky poškození. Plné znění hodnocení testu chemické odolnosti je shrnuto v tabulce 4.

Tabulka 4. Hodnocení MEK testu dle ASTM D-4752-10.

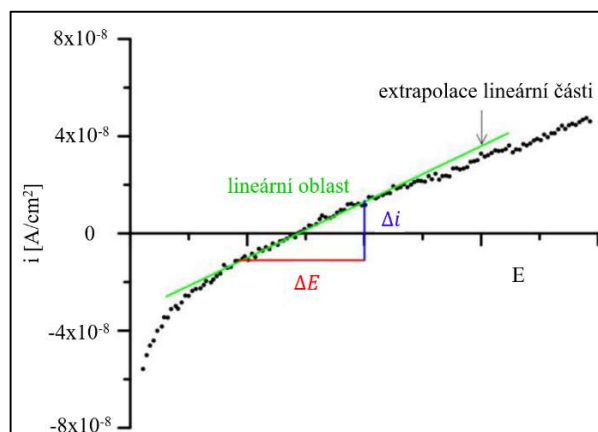
Stupeň	Slovní hodnocení MEK testu
0	úplné obnažení podkladu
1	dochází ke značnému a hlubokému narušení nátěrového filmu, ale již ne podkladu
2	viditelné zřetelné poškození (poškrábání) nátěrového filmu
3	lehké poškození (poškrábání) nátěrového filmu
4	povrch nátěru se na otírané ploše nepoškodí, ale pouze vyleští a pouze nepatrné množství pigmentu uvolněného z nátěru je patrné na otěrové gáze
5	na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění ani žádné zbytky pigmentu na gáze

4.11.7 Elektrochemická technika lineární polarizace

Elektrochemická technika lineární polarizace se používá ke studiu koroze kovů a je určena pro stanovení polarizačního odporu, proudové hustoty a výpočtu rychlosti koroze. K tomuto elektrochemickému měření metodou lineární polarizace bylo využito elektrochemických cel, které jsou složeny z referenční elektrody (nasycená kalomelová elektroda), protielektrody (platinová elektroda) a pracovní elektrody, kterou tvoří testovaný vzorek. Cílem této elektrochemické metody bylo vystavení přesně definované plochy testovaného vzorku elektrolytu 1M chloridu sodného a naměření tzv. polarizačních křivek (obrázek 26) a následné vyhodnocení lineárního úseku těchto polarizačních křivek v okolí korozního potenciálu (obrázek 27). Měření probíhalo na potenciostatu (VSP – 300, Francie). Testované vzorky byly vystaveny působení elektrolytu po dobu 12 hodin, kdy byl v tomto čase měřen samovolný korozní potenciál, a po 12-hodinové expozici byly elektrochemickou technikou lineární polarizace naměřeny polarizační křivky.



Obrázek 26. Experimentální polarizační křivka s vyznačenými tafelovými oblastmi.



Obrázek 27. Polarizační křivka v těsném okolí polarizačního potenciálu.

Tyto polarizační křivky vyjadřují vztah mezi potenciálem elektrody a rychlostí reakce, která byla vyjádřena proudovou hustotou. Stanovení polarizačního odporu bylo založeno na předpokladu, že střední část výsledné polarizační křivky korozního systému je v nejbližším

okolí korozního potenciálu lineární a protíná pod určitým úhlem osu nulové proudové hustoty. Polarizační odpor odpovídá převrácené hodnotě směrnice přímky lineární extrapolace a korozní proudová hustota byla vypočítána dle rovnice 10.

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a \cdot \beta_c)} \quad (11)$$

I_{cor} – proudová hustota [A], R_p – polarizační odpor [Ω], B – konstanta pro partikulární systém, β_a – tafelova anodická směrnice [mV], β_c – tafelova katodická směrnice [mV].

Hodnota polarizačního odporu, která byla stanovena potenciodynamickou polarizací byla použita pro výpočet korozní rychlosti dle rovnice 12 za předpokladu: korozní napadení je rovnoměrné, korozní potenciál se v průběhu měření výrazně nemění, v průběhu měření nedochází ke změně korozního mechanismu a také za předpokladu, že vedle korozní rychlosti nedochází k jiné anodické reakci a že ohmický odpor v soustavě je v porovnání s polarizačním odporem malý.

$$C_R = \frac{I_{cor} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A} \quad (12)$$

C_R – korozní rychlost [mm.rok⁻¹], K – konstanta definující jednotku korozní rychlosti (3272 mm), EW – ekvivalentní hmotnost (Fe: 27,925 g.mol⁻¹), ρ – hustota panelu (Fe: 7,874 g.cm⁻³), A – plocha proměřované oblasti (0,7854 cm²)

4.12 Metody hodnocení korozních projevů testovaných organických povlaků

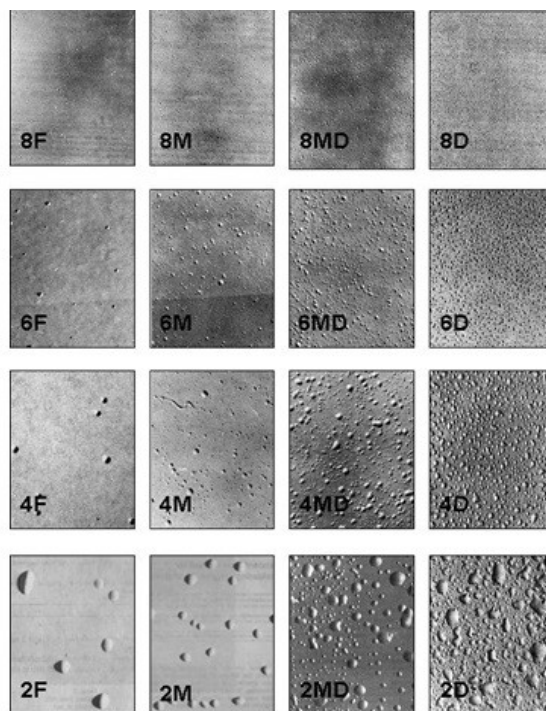
V průběhu i po ukončení zrychlených cyklických korozních zkoušek byla hodnocena odolnost testovaných organických povlaků vůči korozním projevům podle příslušných norem uvedených dále. Konkrétně byl hodnocen výskyt puchýřů v ploše testovaného organického povlaku a výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebnímu řezu. Na povrchu ocelových panelů byl po odstranění organických povlaků hodnocen výskyt koroze v ploše podkladu a dále byl vyhodnocen rozptyl koroze v těsném okolí řezu. Vzhled povrchu organických povlaků po cyklických korozních zkouškách i vzhled povrchu zkušebních panelů po odstranění organických povlaků byl zaznamenáván pomocí skeneru či fotoaparátu.

4.12.1 Metoda pro hodnocení výskytu puchýřů

Výskyt puchýřů v ploše testovaných organických povlaků i výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebnímu řezu byl hodnocen dle normy ČSN EN ISO 4628-1, na základě porovnání testovaných organických povlaků s fotografickými standardy normy ASTM D 714-87

(obrázek 28). V této normě jsou osmotické puchýře rozděleny podle jejich velikosti, jež jsou označeny hodnotami 2, 4, 6 a 8 (kdy 2 značí největší puchýře a 8 značí nejmenší puchýře). K hodnotě velikosti puchýřků je přiřazena i informace o četnosti výskytu puchýřů, přičemž hustota výskytu osmotických puchýřků klesá v řadě D (dense), MD (medium dense), M (medium) a F (few). Celou řadu vyjadřující míru napadení povlaku osmotickými puchýři lze zapsat následovně: 8F-6F-4F-2F-8M-6M-4M-2M-8MD-6MD-4MD-2MD-8D-6D-4D-2D [133].

Vyhodnocení výsledků výskytu puchýřů spočívá ve zjištění odolnosti organického povlaku vůči tvorbě defektů, vznikajících při difuzi okolního prostředí nátěrovým filmem k podkladovému kovu. Na rozhraní organický povlak - kovový podklad dochází ke koncentraci soli a vzniku tzv. osmotických puchýřků, jejichž tvorba je první známkou porušení ochranné funkce testovaného organického povlaku [130].



Obrázek 28. Fotografické standardy dle ASTM D 714-02 využívané k hodnocení výskytu puchýřů.

4.12.2 Metoda pro hodnocení koroze podkladu v těsném okolí zkušebního řezu

Před vyhodnocením koroze v těsném okolí řezu byly testované organické povlaky z podkladů odstraněny, kdy vzorky byly vystaveny po dobu 12 hodin 20% roztoku hydroxidu sodného a následně byly organické povlaky opatrně odstraněny z podkladu pomocí škrabky. Poté byly jednotlivé podklady opláchnuty proudem destilované vody, osušeny a zalakovány pomocí transparentního laku. Cílem hodnocení koroze v těsném okolí zkušebního řezu bylo

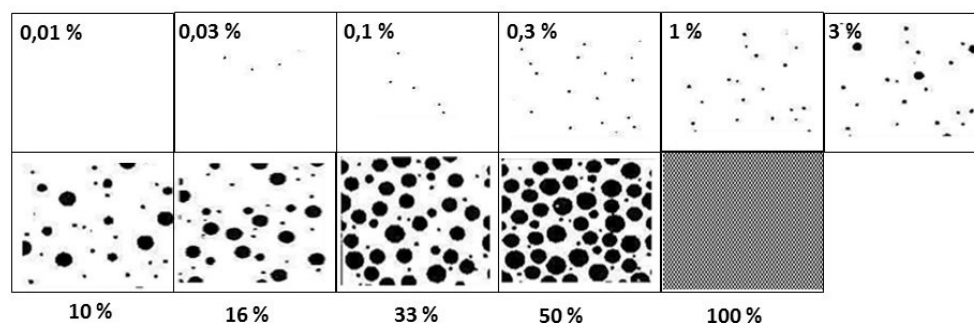
posouzení schopnosti aktivních složek obsažených v testovaném organickém povlaku zabránit šíření koroze pod tento organický povlak od místa zhotovení zkušebního řezu. Při hodnocení tohoto parametru byl vyhodnocován rozptyl koroze od středu zkušebního řezu dle tabulky 5 uvedené v normě ASTM D1654-92. Koroze v řezu poskytuje informaci o antikorozních schopnostech pigmentů obsažených v testovaných organických povlacích. V případě, že v okolí řezu nedochází ke korozi, je možné označit testovaný pigment za antikorozní pigment působící aktivně v katodické či anodické oblasti koroze [130]. Při hodnocení byla měřena vzdálenost průniku koroze od zkušebního řezu na deseti místech a výsledná hodnota rozptylu byla získána zprůměrováním naměřených hodnot.

Tabulka 5. Hodnocení koroze řezu podle normy ASTM D 1654-92.

Hodnocení [-]	Vzdálenost [mm]	Vzdálenost [palec]
10	0	0
9	0-0,5	0-1/64
8	0,5-1	1/64-1/32
7	1-2	1/32-1/16
6	2-3	1/16-1/8
5	3-5	1/8-3/16
4	5-7	3/16-1/4
3	7-10	1/4-3/8
2	10-13	3/8-1/2
1	13-16	1/2-5/8
0	16 a více	5/8 a více

4.12.3 Metoda pro hodnocení prokorodování a výskytu koroze v ploše podkladu

Výskyt koroze v ploše podkladu představuje další závažné selhání ochranné funkce testovaného organického povlaku. Hodnocení tohoto korozního projevu je provedeno porovnáním příslušných podkladů se standardy normy ASTM D 610-85 (obrázek 29). Výskyt koroze v ploše podkladu je tedy určitý stupeň koroze podkladu, který je nejčastěji vyjádřen v procentech. Dále bylo v průběhu korozních zkoušek hodnoceno prokorodování testovaných nátěrových filmů, kdy byl hodnocen výskyt korozních zplodin ocelového podkladu (tzv. červené rzi) na povrchu nátěrových filmů.



Obrázek 29. Fotografický standard hodnocení výskytu koroze v ploše podkladu [133].

4.13 Stanovení životnosti organických povlaků dle ISO 12944

U testovaných organických povlaků lze na základě výsledků cyklických korozních zkoušek provést stanovení jejich životnosti dle ISO 12944 a dále lze stanovit jejich vhodnost pro použití do korozních prostředí C3, C4 či C5-I (tabulka 6). Jednotlivá prostředí se stupněm agresivity blíže charakterizuje tabulka 7. Pro vyhodnocení je zapotřebí zaznamenat dobu expozice testovaných organických povlaků ve zrychlených cyklických korozních zkouškách, ve kterých u testovaných organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost těchto povlaků byla hodnocena stupněm 0 či maximálně stupněm 1. Dále při zrychlené cyklické korozní zkoušce v atmosféře se solnou mlhou nesmí být pozorována koroze zkušebního řezu s hodnotou vyšší než 1 mm.

Tabulka 6. Stupně korozní agresivity atmosféry a příklady typických prostředí.

Stupeň korozní agresivity ISO 12944-2	Životnost	Kondenzace vody[h] ISO 6270	Neutrální solná mlha[h] ISO 7253
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

Tabulka 7. Popis jednotlivých stupňů korozní agresivity a příklady typických prostředí ČSN EN ISO 12944-2.

Stupně korozní agresivity	Příklady typických prostředí mírných klimatických pásem	
	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, například sklady, sportovní haly.
C3 Střední	Městské a průmyslové atmosféry s mírným znečištěním SO ₂ , přímořské prostředí s nízkou salinitou.	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výrobní potravin, prádelny, pivovary, mlékárny.
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.

5. Výsledky a diskuse

V této části disertační práce jsou v kapitole 5.1 studovány vlastnosti nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované polyanilinové soli (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS). V kapitole 5.2 jsou studovány vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované polyanilinové soli (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS). V kapitole 5.3 jsou studovány vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované soli vodivého polymeru (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄). V kapitole 5.4 jsou studovány vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované polyanilinové soli (PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ) či koncentraci karbonizovaného polyanilinu a morfologii částic kovového zinku.

5.1 Syntéza a charakterizace polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS). Studium mechanické a korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných polyanilinovými solemi

Polyanilinové soli byly připraveny oxidační polymerací v prostředí minerálních kyselin (HCl, H₃PO₄ a H₂SO₄) a v prostředí organických kyselin (kyselina p-toluensulfonová PTSA a kyselina 5-sulfosalicylová CAS). Celkem bylo syntetizováno pět typů polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS), které byly následně v práškovém stavu charakterizovány pomocí metod termické analýzy TGA a DSC a dále pomocí metody XRD a metody FTIR. Dále byla u syntetizovaných polyanilinových solí v práškovém stavu stanovena molekulová hmotnost metodou gelové permeační chromatografie a změřena elektrická vodivost Van der Pauwovou metodou. Následovalo měření velikosti částic a dále morfologie částic pomocí mikrofotografií pořízených elektronovým mikroskopem. Dále byly stanoveny hodnoty pH a hodnoty měrných elektrických vodivostí vodných výluhů syntetizovaných polyanilinových solí a byly stanoveny hmotnostní úbytky ve vodných výluzích polyanilinových solí a také byl stanoven obsah látek rozpustných ve vodě. Následně byly vypočteny přesné hodnoty kritických objemových koncentrací pigmentů na základě stanovených hodnot hustot a olejových čísel jednotlivých polyanilinových solí. Také bylo provedeno posouzení morfologických vlastností filmů polyanilinových solí pomocí AFM techniky (viz kapitola 5.1.1). Dále byly provedeny formulace modelových nátěrových hmot s obsahem jednotlivých polyanilinových solí při hodnotách OKP_{PANI-sól} = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15 a 20 % a při OKP = KOKP příslušné polyanilinové soli, které byly dále

pigmentovány pomocí CaCO_3 na hodnotu OKP/KOKP = konst. Jako pojivo byla zvolena epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu. Následně byly modelové nátěrové hmoty připraveny dispergací na dispergačním zařízení (viz kapitola 5.1.2) a byly použity pro přípravu organických povlaků. Dále byly studovány fyzikální vlastnosti povrchu organických povlaků (viz kapitola 5.1.3) a fyzikálně-mechanická odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí normovaných zkoušek (viz kapitola 5.1.4). Korozní odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí cyklických korozních zkoušek i pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace (viz kapitola 5.1.5). Výsledky mechanických zkoušek, cyklických korozních zkoušek i elektrochemické techniky lineární polarizace ukazují, že typ testované polyanilinové soli i hodnota objemové koncentrace této polyanilinové soli mají vliv na mechanickou i korozní odolnost příslušných organických povlaků.

5.1.1 Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů v práškovém stavu a pojiva pro přípravu nátěrových hmot

Syntéza polyanilinových solí (PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) oxidační polymerací anilinu

Průběh oxidační polymerace byl doprovázen barevnými změnami z původně čiré reakční směsi přes modrou na konečnou sytě zelenou barvu produktu. Barevné změny v průběhu oxidační polymerace anilinu byly zachyceny na skleněných míchadlech a jsou zobrazeny na obrázku 30. Modrá barva je charakteristická pro polyanilinovou bázi, zatímco zelená barva je charakteristická pro vodivou formu polyanilinu (tzv. emeraldinovou sůl) [134]. Při syntéze všech typů polyanilinových solí byly tyto barevné změny v průběhu polymerace pozorovány.

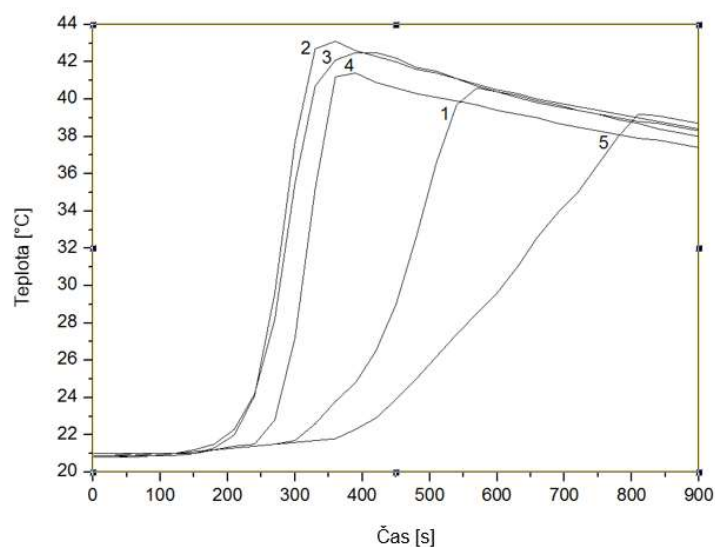
Druhou sledovanou veličinou v průběhu oxidační polymerace anilinu byla teplota. Z prací, ve kterých byly polyanilinové soli připravovány oxidační polymerací je známo, že se jedná o exotermní reakci [135]. Exotermní průběh reakce byl pozorován i při syntéze polyanilinových solí, kdy na obrázku 31 jsou znázorněny teplotní průběhy těchto polymerací. Polymerace všech syntetizovaných polyanilinových solí se vyznačuje alternativní indukční periodou, po které následuje exotermická polymerace. Délka alternativní indukční periody trvala u všech syntetizovaných polyanilinových solí stejnou dobu (120 s). Tato alternativní indukční perioda je pro syntézy polyanilinových solí v kyselých prostředích charakteristická, zatímco ve vodném či slabě kyselém prostředí může být pozorována její absence [135]. U syntetizovaných polyanilinových solí: PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl a PANI-PTSA měla exotermická polymerace obdobný průběh, ale při syntéze polyanilinových solí: PANI- H_3PO_4

a PANI-CAS byl její průběh pozvolnější. U všech syntetizovaných polyanilinových solí vzrostla teplota o cca 20 °C. Tento poznatek je velmi důležitý z hlediska bezpečnosti práce, jelikož zvýšení koncentrace reaktantů vede ke zvýšení množství uvolněného tepla a tedy i k zvýšení teploty reakční směsi. Při vysokých koncentracích monomerů hrozí dosažení teploty varu vodného media [135, 136]. Teplotní průběhy polymerací jsou předmětem zkoumání v práci [136].



Obrázek 30. Záznam barevných změn v průběhu oxidační polymerace polyanilinových solí:

1. PANI-H₃PO₄ (t = 240 s), 2. PANI-H₃PO₄ (t = 600 s), 3. PANI-CAS (t = 240 s),
4. PANI-CAS (t = 600 s).



Obrázek 31. Teplotní závislost oxopolymerační reakce: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

Termogravimetrická analýza polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Připravené vzorky polyanilinových solí byly v práškovém stavu zkoumány pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). U všech zkoumaných vzorků polyanilinových solí byly v TGA spektru zřejmé tři oblasti, ve kterých došlo k hmotnostním ztrátám. Hodnoty těchto hmotnostních ztrát jsou uvedeny v tabulce 8. Nejnižší počáteční ztráta hmotnosti (2 %)

v teplotním intervalu 50-175 °C byla zaznamenána u polyanilinové soli PANI-PTSA, zatímco nejvyšší počáteční ztráta hmotnosti (6,3 %) v tomto teplotním intervalu byla zaznamenána u polyanilinové soli PANI-CAS. Tyto ztráty hmotnosti do teploty 175 °C jsou přisuzovány ztrátě vlhkosti a absorbovaných nízkomolekulárních látek [137, 138]. V teplotním intervalu 175-250 °C byly zaznamenány nepatrné změny hmotnosti, kdy nejnižší ztráta hmotnosti byla zaznamenána u PANI-PTSA, kdy došlo ke snížení hmotnosti o 0,2 %, zatímco u PANI-H₃PO₄ a PANI-H₂SO₄ došlo v tomto teplotním intervalu ke ztrátě hmotnosti o 1 %. V teplotním intervalu 250-600 °C byla u všech pěti typů polyanilinových solí zaznamenána výrazná ztráta hmotnosti. Nejvyšší ztráta hmotnosti v tomto teplotním intervalu byla zaznamenána u PANI-PTSA, kde dosáhla hodnoty 85,5 %, zatímco nejnižší ztráta hmotnosti rovná hodnotě 76,1 % byla v tomto teplotním intervalu zaznamenána u PANI-CAS. V tomto teplotním intervalu dochází k termooxidační degradaci polyanilinových solí [137, 138]. Nejnižší ztráta hmotnosti (83 %) v teplotním intervalu 50-600 °C byla zaznamenána u PANI-CAS, zatímco nejvyšší ztráta hmotnosti (88,8 %) v tomto teplotním intervalu byla zaznamenána u PANI-H₃PO₄. Z uvedených výsledků je patrné, že u všech pěti typů polyanilinových solí byly ve třech teplotních intervalech zaznamenány ztráty hmotnosti, které se výrazně nelišily v závislosti na typu dopantu polyanilinové soli. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že termická odolnost polyanilinových solí nebyla ovlivněna typem dopantu v případě použití příslušných kyselin.

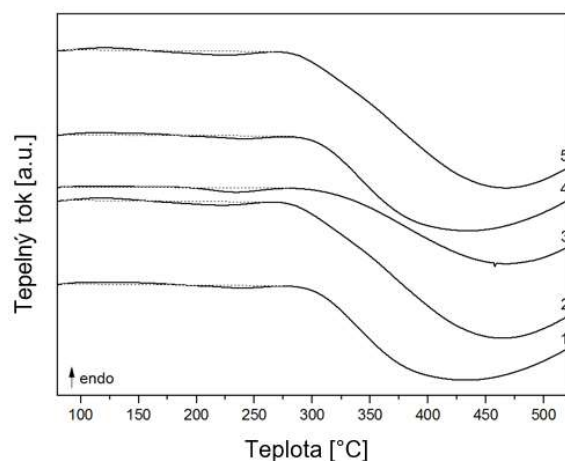
Tabulka 8. Hodnoty ztráty hmotnosti syntetizovaných polyanilinových solí v teplotních intervalech.

Polyanilinová sůl	Ztráta hmotnosti (T: 50-175 °C) [%]	Ztráta hmotnosti (T: 175-250 °C) [%]	Ztráta hmotnosti (T: 250-600 °C) [%]	Zbytek [%]
PANI-H ₃ PO ₄	2,9	1,0	84,9	11,2
PANI-H ₂ SO ₄	4,1	1,0	78,9	16,0
PANI-HCl	2,8	0,9	82,4	13,9
PANI-PTSA	2,0	0,2	85,5	12,3
PANI-CAS	6,3	0,6	76,1	17,0

Diferenciální skenovací kalorimetrie polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Připravené vzorky polyanilinových solí v práškovém stavu byly zkoumány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), kdy na základě výsledků této metody byly studovány termofyzikální vlastnosti daných vzorků. Naměřená spektra DSC v teplotním intervalu 50-525 °C jsou uvedena na obrázku 32. Přesné hodnoty entalpií (ΔH) jednotlivých endotermických i exotermických změn jsou uvedeny v tabulce 9. U všech vzorků

polyanilinových solí byla v DSC spektru zřejmá endotermní změna v teplotním intervalu od 75 °C do 175 °C. Tuto endotermní změnu lze spojit se ztrátou hmotnosti, která byla pozorována při termogravimetrické analýze a přisoudit ji ztrátě vlhkosti a absorbovaných nízkomolekulárních látek. To potvrzují i nízké hodnoty entalpií, kdy u PANI-HCl dosáhla ΔH hodnoty 8 J.g^{-1} , zatímco u PANI-H₃PO₄ dosáhla ΔH hodnoty 17 J.g^{-1} . V teplotním intervalu 175-275 °C byla na DSC spektru zaznamenána exotermní změna, kterou lze přisoudit procesu zesítnění nebo rekrystalizace [139]. Tuto skutečnost podporují i výsledky termogravimetrické analýzy, kdy v této oblasti došlo pouze k nepatrným změnám hmotnosti. Výrazná exotermní změna byla pozorována v teplotním intervalu 275-525 °C u všech testovaných polyanilinových solí. Této exotermní změně lze přisoudit proces termooxidační degradace vzorku [137]. Tento závěr podporují i výsledky termogravimetrické analýzy, kdy v této oblasti došlo k výrazné hmotnostní ztrátě (> 76 %). Z těchto výsledků je patrné, že termofyzikální vlastnosti jednotlivých polyanilinových solí ve v závislosti na typu dopantu výrazně nemění. Lze tedy konstatovat, že termofyzikální vlastnosti polyanilinových solí nebyly ovlivněny typem dopantu v případě použití příslušných kyselin při procesu syntézy.



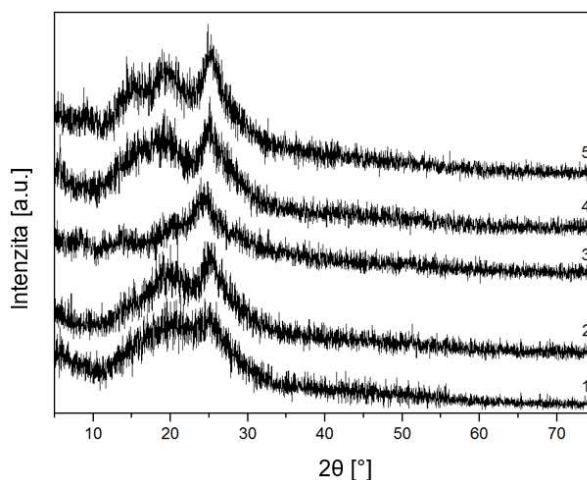
Obrázek 32. DSC spektra polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

Tabulka 9. Hodnoty entalpií endotermních a exotermních změn z DSC spekter.

Polyanilinová sůl	T _p [°C]	ΔH [J.g ⁻¹]	T _p [°C]	ΔH [J.g ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	115	17	218	-13
PANI-H ₂ SO ₄	105	16	215	-6
PANI-HCl	117	8	226	-19
PANI-PTSA	108	9	234	-11
PANI-CAS	110	10	212	-21

Rentgenová difrakční analýza polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Připravené vzorky polyanilinových solí v práškovém stavu byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD). Difrakční diagramy syntetizovaných polyanilinových solí jsou uvedeny na obrázku 33. Z difrakčních diagramů je patrné, že vzorky polyanilinových solí jsou amorfni a neobsahují žádné krystalické fáze. Amorfni stav polyanilinových solí připravených oxidační polymerací v prostředí anorganických či organických kyselin byl pozorován i v práci [140].

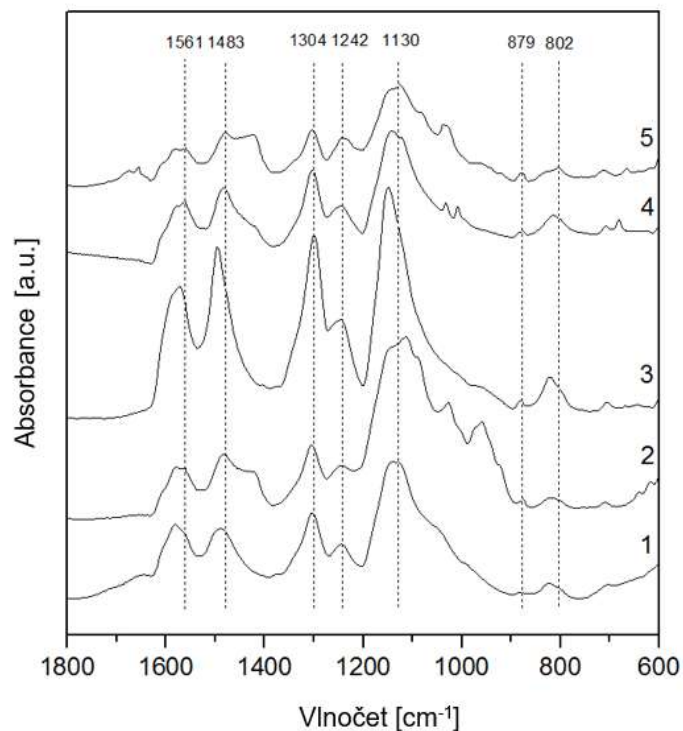


Obrázek 33. Difrakční diagramy syntetizovaných polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

Infračervená spektroskopie polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Syntetizované polyanilinové soli byly studovány FTIR spektroskopií v rozmezí 4000-600 cm⁻¹. Na obrázku 34 jsou zobrazena naměřená FTIR spektra syntetizovaných polyanilinových solí v oblasti 1800-600 cm⁻¹, ve kterých byly nalezeny pásy charakteristické pro polyanilinové soli. Přiřazení významných pásů daných spekter bylo provedeno na základě literatur [117, 141-143] a je uvedeno v tabulce 10. FTIR spektra jednotlivých polyanilinových solí jsou si v této oblasti velmi podobná. Ve spektrech lze odlišit pásy odpovídající aniontům (síran, dihydrogenfosfát), které jsou přítomny v důsledku protonace, jež proběhla během syntézy [144, 145]. Ve FTIR spektru polyanilinové soli PANI-H₃PO₄ a PANI-CAS byl zaznamenán pás při 1373 cm⁻¹, jako tzv. raménko pásu 1298 cm⁻¹ (pro PANI-H₃PO₄) a tzv. raménko pásu 1299 cm⁻¹ (pro PANI-CAS). Tento pás odpovídá vibraci vazby –C–N= v blízkosti chinonového kruhu a je jedním z charakteristických pásů ve spektru polyanilinové

báze [141]. Z přítomnosti tohoto pásu v naměřených FTIR spektrech můžeme usuzovat, že příslušné polyanilinové soli, jejichž spektra byla měřena, nebyly plně protonované. Tuto skutečnost dokládají i výsledky měření elektrických vodivostí čtyřbodovou Van der Pauwovou metodou, které jsou uvedeny dále.



Obrázek 34. FTIR spektra syntetizovaných polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

Tabulka 10. Přiřazení pásu ve FTIR spektrech polyanilinových solí [143, 144].

	Vlnočet [cm ⁻¹]				
	PANI-H ₃ PO ₄	PANI-H ₂ SO ₄	PANI-HCl	PANI-PTSA	PANI-CAS
v(C-C) chinoidního kruhu	1567	1557	1556	1556	1574
v(C-C) benzenového kruhu	1484	1472	1471	1473	1477
v(C-N) sekundární amin	1298	1295	1289	1295	1299
v(C-N ⁺)	1242	1240	1236	1228	1225
γ(C-H) 1,2,4-trisubstituovaného benzenového kruhu	879	878	878	878	878
γ(C-H) 1,4-disubstituovaného chinoidního kruhu	795	788	791	792	802
v(S-O)	-	1090, 1026, 1006	-	1142, 1033, 1008	1126, 1084, 1034
v(P-O)	1048, 1092	-	-	-	-

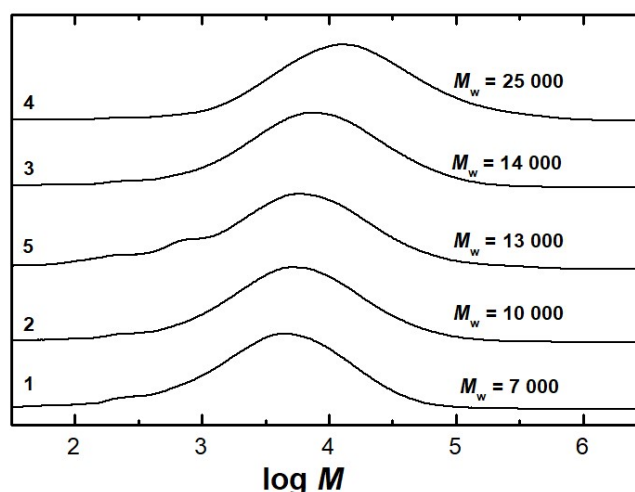
v: valenční vibrace; γ: mimorovinná deformační vibrace.

Molekulová hmotnost polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Připravené vzorky polyanilinových solí v práškovém stavu byly podrobeny gelové permeační chromatografii s cílem stanovení molekulových hmotností (M_w) a indexů polydisperzity (M_w/M_n) těchto solí. Výsledky stanovených M_w a M_w/M_n polyanilinových solí jsou uvedeny v tabulce 11. Distribuce molekulové hmotnosti jednotlivých syntetizovaných polyanilinových solí je znázorněna na obrázku 35. Při stanovení došlo k úplnému rozpuštění syntetizované polyanilinové soli PANI-PTSA, zatímco ostatní syntetizované polyanilinové soli nebyly zcela rozpustné a získané chromatogramy a vypočtené hodnoty tedy odpovídají pouze rozpustné části. Nejnižší hodnota indexu polydisperzity ($M_w/M_n = 3,2$) a molekulové hmotnosti ($M_w = 7000$) byla zaznamenána u PANI-H₃PO₄, zatímco nejvyšší hodnota indexu polydisperzity ($M_w/M_n = 4,8$) a molekulové hmotnosti ($M_w = 25000$) byla zaznamenána u PANI-PTSA. Nižší hodnoty indexu polydisperzity ($M_w/M_n = 2,0-3,1$) a srovnatelné hodnoty molekulové hmotnosti byly pozorovány u polyanilinových solí v práci [146].

Tabulka 11. Hodnoty molekulových hmotností a indexů polydisperzity syntetizovaných polyanilinových solí.

Polyanilinová sůl	M_w	M_w/M_n
PANI-H ₃ PO ₄	7000	3,2
PANI-H ₂ SO ₄	10000	3,5
PANI-HCl	14000	3,9
PANI-PTSA	25000	4,8
PANI-CAS	13000	4,0



Obrázek 35. Distribuce molekulové hmotnosti polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

Elektrická vodivost polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Připravené vzorky polyanilinových solí v práškovém stavu byly použity pro přípravu tablet vzorků o průměru 13 mm a tloušťce 1 mm. Připravené tablety byly následně podrobeny stanovení elektrické vodivosti (G_{wDP}) čtyřbodovou Van der Pauwovou metodou. Výsledky stanovení G_{wDP} polyanilinových solí jsou uvedeny v tabulce 12. Z výsledků je zřejmé, že výrazně nižší hodnoty G_{wDP} oproti ostatním syntetizovaným polyanilinovým solím dosáhla polyanilinová sůl PANI-H₃PO₄, jejíž G_{wDP} dosahovala hodnoty 0,13 S.cm⁻¹. Nízkou hodnotu G_{wDP} této polyanilinové soli lze vysvětlit její neúplnou protonací, která byla prokázána metodou infračervené spektroskopie (FTIR). Neúplná protonace byla navíc pozorována i u polyanilinové soli PANI-CAS, jejíž G_{wDP} dosáhla v porovnání s plně protonovanými polyanilinovými solemi také nižší hodnoty rovné 0,78 S.cm⁻¹. I mezi plně protonovanými polyanilinovými solemi PANI-H₂SO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA byly pozorovány rozdílné hodnoty G_{wDP} . Plně protonované polyanilinové soli lze podle hodnoty G_{wDP} seřadit PANI-PTSA ($G_{\text{wDP}} = 5,85 \text{ S.cm}^{-1}$) > PANI-HCl ($G_{\text{wDP}} = 1,75 \text{ S.cm}^{-1}$) > PANI-H₂SO₄ ($G_{\text{wDP}} = 1,48 \text{ S.cm}^{-1}$). Toto pořadí může být ovlivněno hodnotou molekulové hmotnosti (M_w), která u plně protonovaných polyanilinových solí stoupala ve stejném pořadí. Stanovené hodnoty G_{wDP} byly pozorovány u polyanilinových solí připravených oxidační polymerací v práci [140], zatímco elektrická vodivost nevodivé formy polyanilinu (emeraldinova báze) dosahuje hodnoty $1 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ [120].

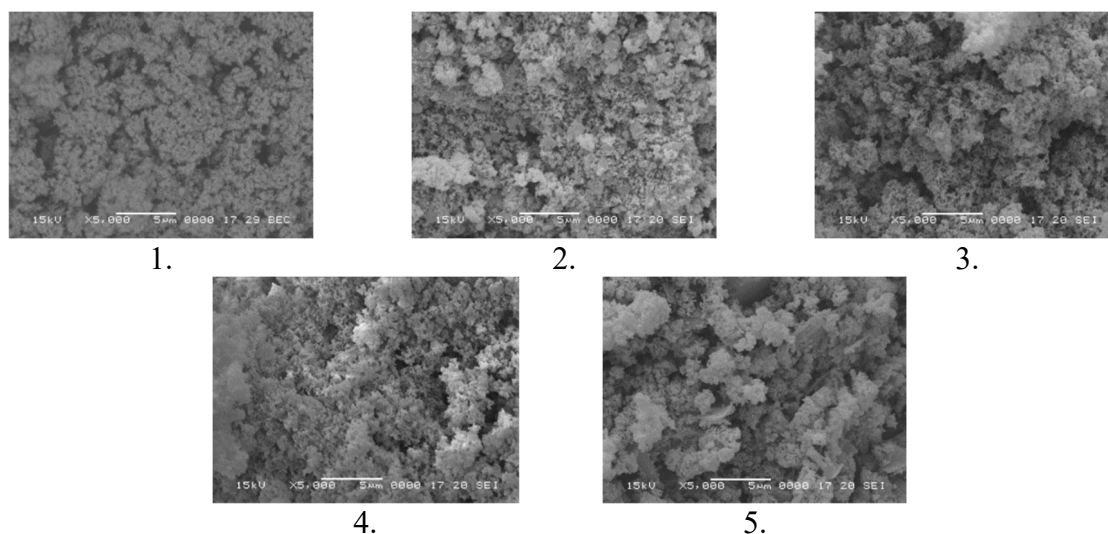
Tabulka 12. Hodnoty elektrické vodivosti syntetizovaných polyanilinových solí.

Polyanilinová sůl	G_{wDP} [S.cm ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	0,13
PANI-H ₂ SO ₄	1,48
PANI-HCl	1,75
PANI-PTSA	5,85
PANI-CAS	0,78

Morfologie částic polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Mikrofotografie syntetizovaných polyanilinových solí (zvětšení 5 000 x) jsou uvedeny na obrázku 36. Tyto mikrofotografie sloužily především pro zkoumání morfologie a rozložení tvarů pigmentových částic syntetizovaných polyanilinových solí. Z mikrofotografií je zřejmé, že syntetizované polyanilinové soli jsou izometrického tvaru a tvoří nepatrné shluky primárních

a sekundárních částic. Z výsledných mikrofotografií je patrné, že typ dopantu nemá vliv na morfologii syntetizovaných polyanilinových částic.



Obrázek 36. Mikrofotografie syntetizovaných polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

Velikost částic polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) a vápence

Syntetizované polyanilinové soli byly v práškovém stavu podrobeny mletí v planetovém kulovém mlýnu po dobu 30 minut při 300 ot.min⁻¹ a následně byly podrobeny stanovení velikosti a distribuce částic. Střední velikost částic D(50) syntetizovaných polyanilinových solí se pohybovala od 6,3 μm (PANI-PTSA) do 6,5 μm (PANI-HCl). Přesné hodnoty velikostí částic syntetizovaných polyanilinových solí jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí a vápence

Polyanilinová sůl	D(10) [μm]	D(50) [μm]	D(90) [μm]
PANI-H ₃ PO ₄	3,8 ± 0,1	6,4 ± 0,1	18,7 ± 0,1
PANI-H ₂ SO ₄	3,8 ± 0,1	6,4 ± 0,1	18,5 ± 0,1
PANI-HCl	3,9 ± 0,1	6,5 ± 0,1	19,1 ± 0,1
PANI-PTSA	3,7 ± 0,1	6,3 ± 0,1	17,8 ± 0,1
PANI-CAS	3,7 ± 0,1	6,4 ± 0,1	18,2 ± 0,1
CaCO ₃	1,1 ± 0,1	5,6 ± 0,1	9,9 ± 0,1

Hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Připravené polyanilinové soli v práškovém stavu byly použity pro přípravu vodných suspenzí, které byly připraveny smočením 2 hmotn. % těchto polyanilinových solí v redestilované vodě, jejíž pH dosahovalo hodnoty 6,5 a měrná elektrická vodivost (χ) dosahovala hodnoty 1,55 μS.cm⁻¹. Přesné hodnoty pH a χ vodných výluhů polyanilinových solí

v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den) jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15. U všech připravených suspenzí došlo již po 24 hodinách k výraznému zvýšení kyselosti, kdy pH suspenzí s obsahem jednotlivých polyanilinových solí dosáhlo hodnoty < 2 . Dále bylo pozorováno i výrazné zvýšení χ všech připravených suspenzí již po 24 hodinách. Hodnoty pH se v závislosti na čase u všech připravených suspenzí mírně snižovaly, spolu se zvyšující se hodnotou χ jednotlivých suspenzí. Po 21 dnech byla zaznamenána nejvyšší hodnota χ rovná $63,25 \text{ mS.cm}^{-1}$ u suspenze s obsahem polyanilinové soli PANI-H₂SO₄, kdy právě u této suspenze bylo pozorováno i nejvyšší zvýšení kyselosti, kdy pH po 21 dnech dosahovalo hodnoty 1,35. Tato snížení hodnot pH a zvýšení χ lze vysvětlit deprotonací polyanilinových solí, která byla pozorována i v práci [147]. Tento závěr potvrzují i výsledky XRF analýzy, které jsou uvedeny v tabulce 16. U všech polyanilinových solí byl pozorován snížený obsah aniontů po ukončení zkoušky stanovování pH a χ . Nejméně výrazné snížení obsahu aniontů bylo pozorováno u polyanilinových solí PANI-PTSA a PANI-CAS, u kterých část obsahu aniontů tvořily anionty HSO₄⁻, které se také podílí na snížení hodnoty pH. Původ těchto aniontů spočívá v látce (NH₄)₂S₂O₈, která byla použita jako oxidovadlo oxopolymerační reakce anilinu.

Tabulka 14. Hodnoty pH vodných suspenzí polyanilinových solí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).

Polyanilinová sůl	pH ¹	pH ⁷	pH ¹⁴	pH ²¹
PANI-H ₃ PO ₄	1,99 ± 0,01	1,96 ± 0,01	1,92 ± 0,01	1,92 ± 0,01
PANI-H ₂ SO ₄	1,45 ± 0,01	1,41 ± 0,01	1,36 ± 0,01	1,35 ± 0,01
PANI-HCl	1,94 ± 0,01	1,91 ± 0,01	1,87 ± 0,01	1,86 ± 0,01
PANI-PTSA	1,82 ± 0,01	1,77 ± 0,01	1,74 ± 0,01	1,74 ± 0,01
PANI-CAS	1,87 ± 0,01	1,84 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,82 ± 0,01

Tabulka 15. Hodnoty měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí polyanilinových solí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).

Polyanilinová sůl	χ^1 [mS.cm ⁻¹]	χ^7 [mS.cm ⁻¹]	χ^{14} [mS.cm ⁻¹]	χ^{21} [mS.cm ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	11,95 ± 0,5 %	12,88 ± 0,5 %	13,29 ± 0,5 %	13,42 ± 0,5 %
PANI-H ₂ SO ₄	58,12 ± 0,5 %	61,78 ± 0,5 %	63,01 ± 0,5 %	63,25 ± 0,5 %
PANI-HCl	14,57 ± 0,5 %	15,87 ± 0,5 %	16,17 ± 0,5 %	16,31 ± 0,5 %
PANI-PTSA	16,88 ± 0,5 %	17,92 ± 0,5 %	18,21 ± 0,5 %	18,29 ± 0,5 %
PANI-CAS	16,92 ± 0,5 %	17,48 ± 0,5 %	18,01 ± 0,5 %	18,12 ± 0,5 %

Tabulka 16. Výsledky XRF analýzy polyanilinových solí.

Polyanilinová sůl	Rozdíl aniontů v polyanilinových solích před a po stanovení pH a χ [hmotn. %]				
	HPO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	Cl ⁻	C ₇ H ₇ -SO ₃ ⁻	C ₇ H ₅ O ₃ -SO ₃ ⁻
PANI-H ₃ PO ₄	7,24	0,25	-	-	-
PANI-H ₂ SO ₄	-	11,52	-	-	-
PANI-HCl	-	1,12	3,80	-	-
PANI-PTSA	-	1,01	-	2,14	-
PANI-CAS	-	1,03	-	-	2,72

Hmotnostní úbytky ve vodných výluzích polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Pro studium antikoročních vlastností pigmentů je zapotřebí komplexního pohledu na vztah mezi pigmentem, pojivem a podkladem. K pochopení těchto vztahů lze využít i výsledky získané ze stanovení hmotnostních úbytků (X_{KU}) ve vodných výluzích pigmentů. V níže uvedené tabulce 17 jsou uvedeny výsledky X_{KU} ve vodných výluzích polyanilinových solí. Nejnižší hodnota X_{KU} rovna 5,3 g.m⁻² byla zaznamenána ve výluhu PANI-H₃PO₄, kdy v tomto vodném výluhu bylo zaznamenáno nejnižší snížení hodnoty pH (1,92) i nejnižší zvýšení hodnoty χ (13,42 mS.cm⁻¹). Nejvyšší hodnota hmotnostního úbytku rovná 6,0 g.m⁻² byla zaznamenána ve výluhu PANI-H₂SO₄, kdy v tomto vodném výluhu bylo zaznamenáno nejvyšší snížení hodnoty pH (1,35) i nejvyšší zvýšení hodnoty χ (63,25 mS.cm⁻¹). Na níže uvedeném obrázku 37 jsou zobrazeny fotografie ocelových panelů po stanovení X_{KU} ve vodných výluzích polyanilinových solí.

Tabulka 17. Stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích polyanilinových solí.

Polyanilinová sůl	m _{OP1} [g]	m _{OP2} [g]	Δm_{OP} [g]	X_{KU} [g.m ⁻²]
PANI-H ₃ PO ₄	4,9550	4,9422	0,0128	5,3
PANI-H ₂ SO ₄	4,9562	4,9419	0,0143	6,0
PANI-HCl	4,9566	4,9427	0,0139	5,8
PANI-PTSA	4,9567	4,9426	0,0141	5,9
PANI-CAS	4,9558	4,9424	0,0134	5,6



Obrázek 37. Ocelové panely po stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS

Obsah látek rozpustných ve vodě stanovený metodou extrakce za studena a za horka v polyanilinových solích (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Gravimetrické stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za studena (W_{20}) i za horka (W_{100}) bylo provedeno u všech pěti typů syntetizovaných polyanilinových solí. Stanovení obsahu látek, které se při kontaktu s vodou rozpouštějí a vymývají z pigmentu, dává možnost odhadnout chování pigmentu v nátěrovém filmu

např. při vysoké vlhkosti prostředí. Výsledky tohoto stanovení jsou uvedeny v tabulce 18. W_{20} a W_{100} se u jednotlivých typů polyanilinových solí výrazně nelišil. Nejnižší obsah látek rozpustných ve vodě byl stanoven u polyanilinové soli PANI- H_3PO_4 ($W_{20} = 3,85$ hmotn. %, $W_{100} = 7,68$ hmotn. %), zatímco nejvyšší obsah látek rozpustných ve vodě byl stanoven u polyanilinové soli PANI- H_2SO_4 ($W_{20} = 4,11$ hmotn. %, $W_{100} = 8,24$ hmotn. %). Rozdíl obsahu látek rozpustných ve vodě mezi těmito polyanilinovými solemi dosáhl za studena hodnoty 0,13 hmotn. % a za horka hodnoty 0,26 hmotn. %. Mírně vyššího obsahu látek rozpustných ve vodě za studena (6,3 hmotn. %) dosáhl i polyanilin fosfát syntetizovaný oxidační polymerací v práci [8]. Obsah látek rozpustných ve vodě ovlivňuje tvorbu osmotických puchýřů, kdy k jejich vzniku dochází při příliš vysoké hodnotě tohoto parametru.

Tabulka 18. Obsah látek rozpustných ve vodě v polyanilinových solích.

Polyanilinová sůl	W_{20} [hmotn. %]	W_{100} [hmotn. %]
PANI- H_3PO_4	3,85	7,68
PANI- H_2SO_4	4,11	8,24
PANI-HCl	3,88	7,76
PANI-PTSA	3,94	7,92
PANI-CAS	4,08	8,12

Hustota, olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentu (PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) a vápence

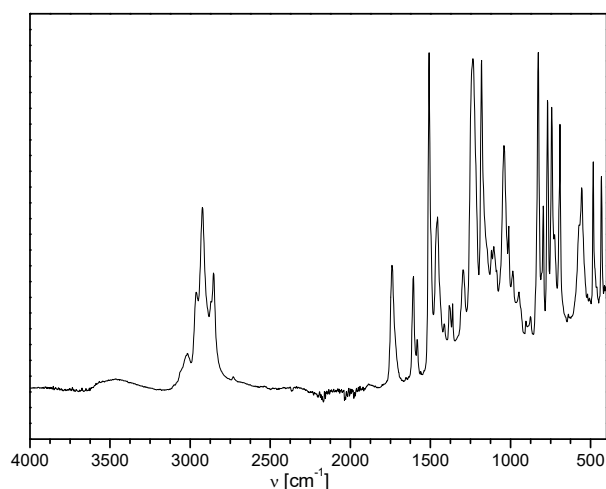
Výsledky základní charakteristiky syntetizovaných polyanilinových solí jsou uvedeny v tabulce 19. Hodnoty hustoty syntetizovaných polyanilinových solí se pohybovaly v rozmezí od $1,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (PANI-HCl) do $1,57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (PANI-CAS) a hodnoty olejových čísel se pohybovaly v rozmezí hodnot od 151 g/100g (PANI-PTSA) do 159 g/100g (PANI- H_2SO_4). Ze syntetizovaných polyanilinových solí dosáhla nejnižší hodnoty KOKP rovné 28 % PANI- H_2SO_4 , zatímco nejvyšší hodnoty KOKP = 31 % dosáhla PANI-PTSA. Hodnota KOKP je významně ovlivněna hodnotou olejového čísla příslušného typu polyanilinové soli [148]. Vzhledem k relativně nízkým hodnotám hustoty se dá předpokládat, že tendence k sedimentaci částic v připravených nátěrových hmotách nebude vysoká. Tento předpoklad byl ověřen experimentálním testem, při kterém byla stabilita připravených nátěrových hmot sledována po dobu 120 dní, kdy nátěrové hmoty byly uloženy v klimatizované místnosti při teplotě $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. U žádné z připravených nátěrových hmot ani po 120 dnech nedošlo k výrazné změně viskozity či ke vzniku gelu.

Tabulka 19. Hustota, olejové číslo a KOKP polyanilinových solí a vápence.

Polyanilinová sůl	$\rho_{\text{pig.}}$ [g.cm ⁻³]	o.č. [g/100g]	KOKP [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1,47 ± 0,02	152	29
PANI-H ₂ SO ₄	1,48 ± 0,02	159	28
PANI-HCl	1,37 ± 0,02	153	30
PANI-PTSA	1,38 ± 0,02	151	31
PANI-CAS	1,57 ± 0,02	156	27
CaCO ₃	2,72 ± 0,02	15	71

Charakterizace epoxyesterové pryskyřice

Pro přípravu modelových nátěrových hmot byla jako pojivo zvolena epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu s komerčním názvem WorléeDur D46, která zasychá oxopolymeračním mechanismem. Tento typ epoxyesterové pryskyřice je výrobcem doporučován pro přípravu vysoce kvalitních a rychleschnoucích antikoročních nátěrových hmot, mimo jiné například i antikoročních nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku. Výrobce uvádí, že tato epoxyesterová pryskyřice byla připravena esterifikací výše molekulární epoxidové pryskyřice pomocí směsi konjugovaných mastných kyselin. Obsah epoxidové pryskyřice dosahuje hodnoty 60 % a obsah oleje 40 %. Číslo kyselosti dle DIN EN ISO 3682 dosahovalo hodnoty maximálně 4 mg KOH/g a výtoková doba při 20 °C dle DIN 53211-4 (50 % v xylenu) dosahovala hodnot 200-250 s. Barva dle DIN ISO 4630, Garden (50 % roztoku) dosahovala hodnoty maximálně 10. Hustota dané pryskyřice dosáhla hodnoty 0,98 g.cm⁻³, sušina dosahovala hodnoty 60 % a viskozita stanovená dle ČSN 67 3014 na přístroji RT 10 Rotovisco dosáhla hodnoty 5,28 Pa.s⁻¹. Dále bylo pomocí techniky infračervené spektroskopie naměřeno spektrum dané epoxyesterové pryskyřice, které je uvedeno na obrázku 38.



Obrázek 38. FTIR spektrum epoxyesterové pryskyřice.

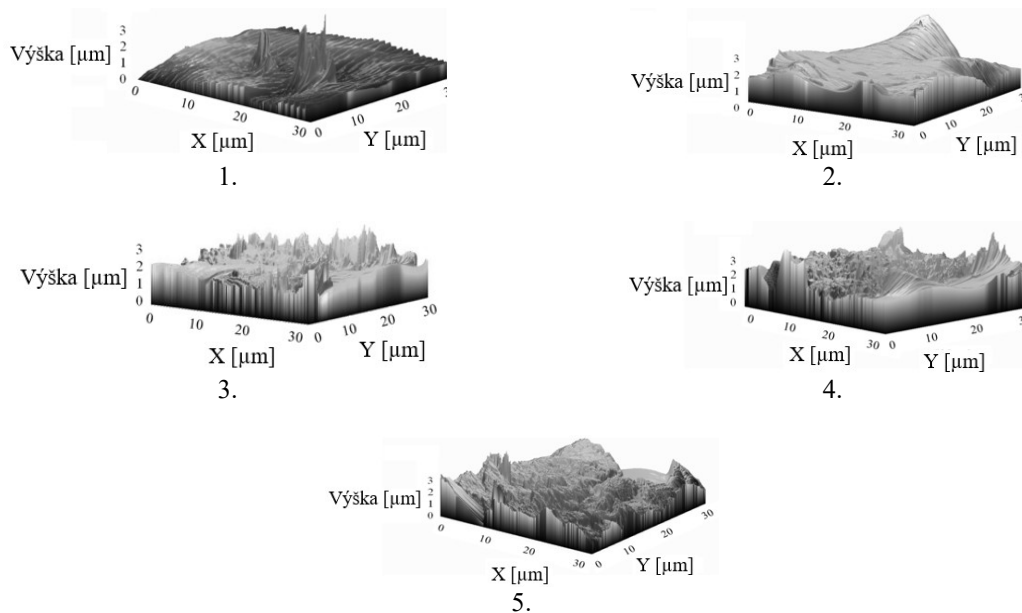
V daném spektru byl nalezen široký pás valenční vibrace OH skupin (hydroperoxydy, alkoholy, karboxylové skupiny) při $3590\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$. V oblasti $3000\text{--}2809\text{ cm}^{-1}$ byly nalezeny pásy CH vibrací alifatických řetězců mastných kyselin. Středně intenzivní pásy při 1740 a 1234 cm^{-1} jsou typické při přítomnosti esterových skupin (valenční vibrace C=O a C-O). Intenzivní pás při 1180 cm^{-1} je způsoben přítomností etherových vazeb.

Morfologie filmů polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Metodou AFM, za pomoci poklepového režimu, byla změřena střední kvadratická hrubost povrchu vyloučených filmů polyanilinových solí (tabulka 20). Topografie jednotlivých filmů polyanilinových solí jsou zobrazeny na obrázku 39. Filmy polyanilinových solí vzniklé v prostředí anorganických kyselin dosahují střední kvadratické hrubosti povrchu filmů do $0,7\text{ }\mu\text{m}$, zatímco polyanilinové filmy vyloučené v prostředí organických kyselin dosahují vyšší střední kvadratické hrubosti (až $1,3\text{ }\mu\text{m}$). Hodnota střední kvadratické hrubosti poskytuje informaci o rozložení polymerního filmu na podkladním materiálu, na kterém byl daný film vyloučen.

Tabulka 20. Střední kvadratická hrubost povrchu vyloučených filmů polyanilinových solí.

Polyanilinová sůl	Střední kvadratická hrubost [μm]
PANI-H ₃ PO ₄	0,117
PANI-H ₂ SO ₄	0,425
PANI-HCl	0,683
PANI-PTSA	0,823
PANI-CAS	1,231



Obrázek 39. AFM topografické snímky filmů polyanilinových solí: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-H₂SO₄, 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.

5.1.2 Formulace a příprava nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Pro studium antikoročních vlastností syntetizovaných polyanilinových solí byly formulovány modelové nátěrové hmoty na pojivové bázi jednosložkové epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Všechny nátěrové hmoty byly voleny jako modelové, bez dalšího obsahu pigmentů, plniv a aditiv výrazněji ovlivňujících výslednou účinnost nátěrové hmoty. Byly připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahem polyanilinových solí při hodnotách $OKP_{\text{PANI-sól}} = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15$ a 20 % a při hodnotě $OKP = KOKP$ příslušné polyanilinové soli, které byly dále pigmentovány pomocí CaCO₃ na hodnotu $OKP/KOKP = \text{konst.} = 0,4$ ($100 \cdot OKP/KOKP = 40$ %). Jako srovnávací nátěrová hmota sloužila nepigmentovaná epoxyesterová pryskyřice. Formulace jednotlivých modelových nátěrových hmot jsou uvedeny v tabulkách 21-25. Příprava jednotlivých modelových nátěrových hmot byla provedena dle postupu, který je uveden v experimentální části této disertační práce v kapitole 4.9.1.

Tabulka 21. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H₃PO₄.

Surovina	OKP _{PANI-H₃PO₄} [%]				
	0,1	0,5	1	2	3
Pojivo [hmotn. %]	61,06	61,71	62,51	64,11	65,92
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,05	0,27	0,55	1,14	1,78
CaCO ₃ [hmotn. %]	38,89	38,02	36,94	34,75	32,30
	5	10	15	20	KOKP
Pojivo [hmotn. %]	69,98	83,61	86,65	82,8	73,71
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	3,22	8,11	13,35	17,92	26,29
CaCO ₃ [hmotn. %]	26,80	8,28	0	0	0

Tabulka 22. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H₂SO₄.

Surovina	OKP _{PANI-H₂SO₄} [%]				
	0,1	0,5	1	2	3
Pojivo [hmotn. %]	61,12	61,75	62,54	64,27	66,22
PANI-H ₂ SO ₄ [hmotn. %]	0,06	0,27	0,56	1,15	1,80
CaCO ₃ [hmotn. %]	38,82	37,98	36,90	34,58	31,98
	5	10	15	20	KOKP
Pojivo [hmotn. %]	70,41	85,20	86,57	81,98	74,52
PANI-H ₂ SO ₄ [hmotn. %]	3,26	8,32	13,43	18,02	25,48
CaCO ₃ [hmotn. %]	26,33	6,48	0	0	0

Tabulka 23. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-HCl.

Surovina	OKP _{PANI-HCl} [%]				
	0,1	0,5	1	2	3
Pojivo [hmotn. %]	61,09	61,69	62,42	64,04	65,74
PANI-HCl [hmotn. %]	0,05	0,25	0,51	1,06	1,66
CaCO ₃ [hmotn. %]	38,86	38,06	37,07	34,90	32,60
	5	10	15	20	KOKP
Pojivo [hmotn. %]	69,65	82,69	87,44	83,09	74,14
PANI-HCl [hmotn. %]	2,98	7,47	12,56	16,91	25,86
CaCO ₃ [hmotn. %]	27,37	9,84	0	0	0

Tabulka 24. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-PTSA.

Surovina	OKP _{PANI-PTSA} [%]				
	0,1	0,5	1	2	3
Pojivo [hmotn. %]	61,11	61,61	62,33	63,87	65,56
PANI-PTSA [hmotn. %]	0,05	0,25	0,52	1,07	1,66
CaCO ₃ [hmotn. %]	38,84	38,14	37,15	35,06	32,78
	5	10	15	20	KOKP
Pojivo [hmotn. %]	69,20	81,36	87,36	82,99	73,08
PANI-PTSA [hmotn. %]	2,99	7,41	12,64	17,01	26,92
CaCO ₃ [hmotn. %]	27,81	11,23	0	0	0

Tabulka 25. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-CAS.

Surovina	OKP _{PANI-CAS} [%]				
	0,1	0,5	1	2	3
Pojivo [hmotn. %]	61,09	61,12	62,60	64,39	66,37
PANI-CAS [hmotn. %]	0,05	0,06	0,59	1,22	1,91
CaCO ₃ [hmotn. %]	38,86	38,82	36,81	34,39	31,72
	5	10	15	20	KOKP
Pojivo [hmotn. %]	70,82	86,46	85,87	81,09	74,35
PANI-CAS [hmotn. %]	3,48	8,96	14,13	18,91	25,65
CaCO ₃ [hmotn. %]	25,70	4,58	0	0	0

5.1.3 Fyzikální vlastnosti povrchu organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Povrchová tvrdost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí

Výsledky povrchových tvrdostí jednotlivých organických povlaků v závislosti na čase jsou uvedeny v tabulce 26. U organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při hodnotách OKP = 0,1-2 % dosáhla 60. den povrchová tvrdost hodnot 40-46 %. U organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při hodnotách OKP = 3 a 5 % dosáhla 60. den povrchová tvrdost hodnot nepatrně nižších 37-39 %. Výrazné nižší hodnoty povrchových tvrdostí v průběhu 60 dní byly zaznamenány u organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při OKP ≥ 10 %, kdy povrchová tvrdost v 60. den nedosáhla u žádného z těchto organických povlaků hodnoty povrchové tvrdosti vyšší než 30 %. Toto snižování hodnoty povrchové tvrdosti bylo s rostoucí hodnotou OKP stále výraznější až do OKP = KOKP, při kterém výsledná povrchová tvrdost organických povlaků dosahovala hodnot 17-18 %. Po 60 dnech dosáhla povrchová tvrdost nepigmentovaného organického povlaku hodnoty 42 %, tedy obdobné hodnoty, které dosáhly i organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP < 2 %.

Z výsledků je patrné, že nebyl zaznamenán vliv typu dopantu polyanilinových solí na výslednou povrchovou tvrdost připravených organických povlaků. Přítomnost polyanilinových solí způsobuje zpomalení oxopolymeračního procesu zasychání, kdy toto

zpomalení se s rostoucí objemovou koncentrací polyanilinové soli postupně zvyšuje. Tato skutečnost byla zaznamenána i v práci [149].

Tabulka 26. Povrchová tvrdost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % a při KOKP, DFT = $65 \pm 5 \mu\text{m}$.

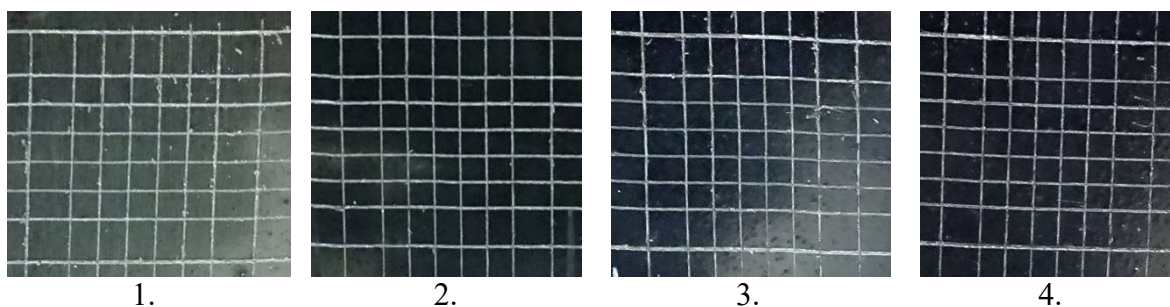
Pigment	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]								
		2. den	5. den	8. den	12. den	19. den	26. den	33. den	47. den	60. den
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	7	10	14	18	22	28	37	37	46
	0,5	8	11	15	19	26	29	37	37	45
	1	7	10	13	17	22	28	36	35	43
	2	8	11	15	17	26	28	36	34	43
	3	8	12	15	23	25	28	34	33	39
	5	11	19	25	30	30	30	36	35	39
	10	6	7	9	11	13	17	20	22	24
	15	7	7	9	10	12	16	18	20	22
	20	7	7	8	8	10	13	15	17	20
	KOKP	7	7	7	8	10	12	13	15	18
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	7	8	11	15	25	30	36	37	46
	0,5	6	7	10	14	20	28	34	36	44
	1	6	7	10	12	19	25	33	35	42
	2	7	8	10	13	23	26	32	33	40
	3	7	8	12	15	24	26	32	33	38
	5	9	11	16	20	24	25	29	31	37
	10	6	7	9	12	14	15	17	19	22
	15	6	7	9	12	14	16	18	19	21
	20	6	7	8	9	10	12	14	17	19
	KOKP	7	7	8	9	11	12	14	16	18
PANI-HCl	0,1	8	12	14	18	20	30	38	38	45
	0,5	8	11	14	17	19	28	36	38	43
	1	7	8	10	14	17	21	33	34	42
	2	7	8	10	13	16	20	32	33	42
	3	7	8	10	13	16	20	30	31	37
	5	8	10	12	15	17	25	32	34	38
	10	11	14	15	19	20	21	25	27	30
	15	7	9	11	13	14	16	17	18	20
	20	7	9	10	12	13	15	16	18	20
	KOKP	8	9	10	11	11	12	14	16	18
PANI-PTSA	0,1	7	9	11	14	17	25	32	37	41
	0,5	7	9	12	14	17	26	34	38	42
	1	7	9	13	15	18	30	36	38	42
	2	8	12	16	16	24	37	39	41	42
	3	8	11	14	16	20	26	32	34	38
	5	8	13	16	18	23	31	35	37	39
	10	8	18	22	25	27	29	29	30	30
	15	9	19	21	22	23	28	29	30	31
	20	7	9	10	12	13	15	16	18	20
	KOKP	8	9	10	11	11	12	14	16	18
PANI-CAS	0,1	7	12	15	17	20	28	33	37	42
	0,5	7	11	13	17	20	29	34	37	41
	1	7	11	14	17	21	31	35	38	42
	2	7	12	15	18	21	32	36	39	42
	3	8	13	16	18	22	33	36	38	39
	5	8	13	16	17	23	34	36	37	39
	10	7	10	13	16	19	22	25	26	27
	15	7	8	8	9	10	13	16	19	21
	20	7	8	8	9	10	12	14	17	19
	KOKP	7	7	8	9	10	12	14	15	17
Nepigmentovaný OP	-	7	10	12	16	18	25	32	36	42

5.1.4 Fyzikálně-mechanická odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Mechanická odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí

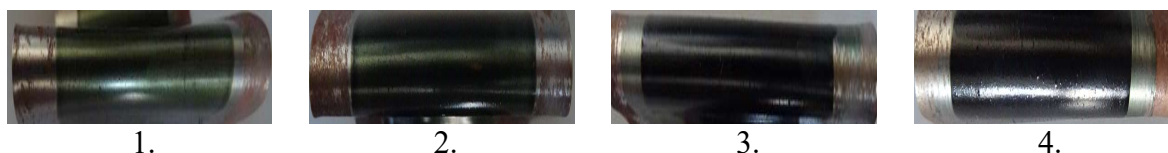
Mechanická odolnost připravených organických povlaků byla hodnocena pomocí normovaných zkoušek, kdy výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 27.

Při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou dosáhla přilnavost u všech testovaných organických povlaků stupně 0, kdy jednotlivé řezy byly zcela hladké, s výjimkou organických povlaků s obsahem jednotlivých polyanilinových solí při hodnotě OKP = KOKP. U těchto organických povlaků byl vyhodnocen stupeň přilnavosti 2, kdy došlo k poškození povlaku především v místech křížení řezu a poškození se pohybovalo v intervalu 5-15 % z celkové plochy. Vybrané fotografické záznamy stanovení stupně přilnavosti testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 40.



Obrázek 40. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ (1. OKP = 3 %, 2. OKP = 5 %, 3. OKP = 10 %, 4. OKP = 15 %).

Při stanovení odolnosti organického povlaku ohybem došlo u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = KOKP k porušení povlaku při ohybu přes válcový trn o průměru 5 mm, zatímco při ohybu přes válcový trn o průměru 6 mm nebylo zaznamenáno porušení povlaku. U organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP ≤ 20 % nedošlo k porušení povlaku ani při ohybu přes válcový trn o průměru 4 mm. Vzhledem k tloušťce ocelového panelu a konstrukčním vlastnostem příslušného přístroje nebyly trny o nižším průměru použity. Vybrané fotografické záznamy stanovení odolnosti vůči ohybu testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 41.



Obrázek 41. Fotografický záznam odolnosti vůči ohybu organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ (1. OKP = 3 %, 2. OKP = 5 %, 3. OKP = 10 %, 4. OKP = 15 %).

Při stanovení odolnosti organického povlaku padajícím závažím došlo u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = KOKP k poškození povlaku při pádu závaží z výšky 100 cm, zatímco při pádu závaží z výšky 90 cm nebyl povlak poškozen. U organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP ≤ 20 % nedošlo k poškození povlaku ani při pádu závaží z maximální výšky 100 cm.

Při stanovení odolnosti organického povlaku hloubením došlo u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotě OKP = KOKP k poškození povlaku při hloubce průniku tělesa do vzdálenosti 9,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP ≤ 20 % nedošlo k poškození povlaku ani při hloubce průniku tělesa do vzdálenosti 10 mm.

Z výsledků je zřejmé, že typ dopantu polyanilinové soli ani rostoucí hodnota OKP polyanilinové soli nemá negativní vliv na mechanickou odolnost připravených organických povlaků, která dosáhla maximálních hodnot stejně jako u nepigmentovaného organického povlaku. Výjimku tvořily organické povlaky, u kterých dosáhla hodnota OKP = KOKP, kdy u těchto organických povlaků nezávisle na typu polyanilinové soli došlo ke snížení mechanické odolnosti. Při splnění podmínky OKP = KOKP je v systému právě tolik pojiva, aby se vyplnily prostory mezi částicemi pigmentu, kdy jednotlivé částice jsou uloženy těsněji k sobě, což má za následek snížení pružnosti i celkové mechanické odolnosti povlaku [125].

Tabulka 27. Mechanická odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % a při KOKP, DFT = 60 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Hloubení [mm]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	0	< 4	> 100	> 10
	0,5	0	< 4	> 100	> 10
	1	0	< 4	> 100	> 10
	2	0	< 4	> 100	> 10
	3	0	< 4	> 100	> 10
	5	0	< 4	> 100	> 10
	10	0	< 4	> 100	> 10
	15	0	< 4	> 100	> 10
	20	0	< 4	> 100	> 10
	KOKP	2	6	90	9,5
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	0	< 4	> 100	> 10
	0,5	0	< 4	> 100	> 10
	1	0	< 4	> 100	> 10
	2	0	< 4	> 100	> 10
	3	0	< 4	> 100	> 10
	5	0	< 4	> 100	> 10
	10	0	< 4	> 100	> 10
	15	0	< 4	> 100	> 10
	20	0	< 4	> 100	> 10
	KOKP	2	6	90	9,5
PANI-HCl	0,1	0	< 4	> 100	> 10
	0,5	0	< 4	> 100	> 10
	1	0	< 4	> 100	> 10
	2	0	< 4	> 100	> 10
	3	0	< 4	> 100	> 10
	5	0	< 4	> 100	> 10
	10	0	< 4	> 100	> 10
	15	0	< 4	> 100	> 10
	20	0	< 4	> 100	> 10
	KOKP	2	6	90	9,5
PANI-PTSA	0,1	0	< 4	> 100	> 10
	0,5	0	< 4	> 100	> 10
	1	0	< 4	> 100	> 10
	2	0	< 4	> 100	> 10
	3	0	< 4	> 100	> 10
	5	0	< 4	> 100	> 10
	10	0	< 4	> 100	> 10
	15	0	< 4	> 100	> 10
	20	0	< 4	> 100	> 10
	KOKP	2	6	90	9,5
PANI-CAS	0,1	0	< 4	> 100	> 10
	0,5	0	< 4	> 100	> 10
	1	0	< 4	> 100	> 10
	2	0	< 4	> 100	> 10
	3	0	< 4	> 100	> 10
	5	0	< 4	> 100	> 10
	10	0	< 4	> 100	> 10
	15	0	< 4	> 100	> 10
	20	0	< 4	> 100	> 10
	KOKP	2	6	90	9,5
Nepigmentovaný OP	-	0	< 4	> 100	> 10

5.1.5 Korozní odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře neutrální solné mlhy jsou uvedeny v tabulce 28, kdy vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 1440 hodin.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 0,1-15 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8F-6F. U těchto organických povlaků při hodnotách OKP = 0,1-2 % dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F-6F, zatímco při hodnotách OKP = 3 a 5 % nebyl výskyt puchýřů v ploše zaznamenán. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě OKP = 3 a 5 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-5 % hodnot 0,03-0,3 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP ≥ 10 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení v řezu i v ploše testovaných povlaků, které se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení došlo k výraznému zvýšení hodnot koroze v ploše panelu, která se u těchto organických povlaků postupně se zvyšující se hodnotou OKP zvyšovala z 3 na 50 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhly organické povlaky s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 6F-6M, zatímco u organických povlaků při hodnotě OKP = 2 a 3 % dosáhlo puchýřovatení v řezu ještě nižšího stupně 8F. U organických povlaků při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F-6F, zatímco při hodnotách OKP = 2 a 3 % nebyl výskyt puchýřů v ploše zaznamenán. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě OKP = 2 a 3 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-1 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-3 % hodnot 0,03-3 %. U organických povlaků s obsahem

této polyanilinové soli při $OKP \geq 10 \%$ bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení, kdy puchýřovatení v řezu dosáhlo stupně 8D a puchýřovatení v ploše dosáhlo stupně 6D. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení bylo u těchto organických povlaků zaznamenáno snížení korozní ochrany řezu, kdy koroze v řezu dosáhla hodnoty 1-1,5 mm, i zvýšení koroze v ploše panelu, která se s rostoucím OKP postupně zvyšovala z 33 na 100 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikorozi účinnosti dosáhly organické povlaky s obsahem tohoto pigmentu při $OKP = 2$ a 3% .

Organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách $OKP = 0,5-15 \%$ dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8F. U organických povlaků při hodnotách $OKP = 0,1-1 \%$ dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F, zatímco při hodnotách $OKP = 2, 3$ a 5% nebyl výskyt puchýřů v ploše zaznamenán. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě $OKP = 3$ a 5% zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při $OKP \leq 2 \%$ dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při $OKP = 0,1-5 \%$ hodnoty 0,03-0,3 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při $OKP \geq 10 \%$ bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení, kdy puchýřovatení v řezu i v ploše se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo a u organického povlaku při $OKP = KOKP$ dosáhlo v ploše i v řezu stupně 6D. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení bylo u těchto organických povlaků zaznamenáno snížení korozní ochrany, kdy koroze v ploše panelu se s rostoucím OKP postupně zvyšovala z 16 na 50 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikorozi účinnosti dosáhly organické povlaky s obsahem tohoto pigmentu při $OKP = 3$ a 5% .

Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách $OKP = 1-15 \%$ dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 6F, zatímco u organických povlaků při hodnotách $OKP = 0,1-15 \%$ dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F-6F. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě $OKP = 3$ a 5% zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při $OKP \leq 2 \%$ dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při $OKP = 0,1-15 \%$ hodnot 0,03-0,1 %. U organických povlaků

s obsahem této polyanilinové soli při OKP ≥ 20 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení v řezu i v ploše testovaných povlaků, které se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení došlo k výraznému zvýšení hodnot koroze v ploše panelu, která u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhla hodnoty 50 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-CAS při hodnotách OKP = 0,1-3 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu i v ploše stupně 6F-6M. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organického povlaku při hodnotě OKP = 3 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP ≤ 2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-3 % hodnot 0,03-0,3 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP ≥ 5 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení v řezu i v ploše testovaných povlaků, které se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení došlo k výraznému zvýšení hodnot koroze v ploše panelu, která se u těchto organických povlaků postupně se zvyšující se hodnotou OKP zvyšovala z 3 na 50 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 %.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že využití PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA při OKP = 3 a 5 % a PANI-H₂SO₄ při OKP = 2 a 3 % a PANI-CAS při OKP = 3 % vede v důsledku aktivní elektrochemické ochrany řezu k dosažení vysokých hodnot celkové antikoroziční účinnosti, jelikož u těchto organických povlaků dosáhla koroze řezu hodnoty pouze 0-0,5 mm, zatímco u ostatních organických povlaků včetně nepigmentovaného organického povlaku dosáhla koroze v řezu hodnoty minimálně 0,5-1 mm. Dále u těchto organických povlaků dosáhla odolnost vůči puchýřovatení v řezu stupně 6F-8F a odolnost vůči puchýřovatení v ploše dosáhla stupně 8F-6F, případně nebyl výskyt puchýřů zaznamenán a koroze v ploše panelu dosáhla maximální hodnoty 3 %. Z výše uvedených organických povlaků dosáhly nejvyšší celkové korozní odolnosti organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-HCl při OKP = 3 a 5 %, kdy u těchto dvou typů polyanilinových solí byl zaznamenán nejnižší podíl vodorozpustných látek v porovnání s ostatními typy polyanilinových solí. Vzhledem k této skutečnosti byl potvrzen předpoklad,

že u polyanilinových solí s vyšším obsahem vodorozpustných látek (PANI-H₂SO₄ a PANI-CAS) bude dosaženo nižší odolnosti vůči puchýřovatení povlaků, která se bude s rostoucí hodnotou OKP postupně snižovat.

Tabulka 28. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	6F	6F	0,5-1	0,03
	0,5	6F	6F	0,5-1	0,03
	1	6F	8F	0,5-1	0,03
	2	6F	8F	0,5-1	0,1
	3	6F	-	0-0,5	0,3
	5	6F	-	0-0,5	0,3
	10	6F	8M	0-0,5	3
	15	8F	8MD	0-0,5	16
	20	6D	8D	1-1,5	33
	KOKP	6D	6D	1-1,5	50
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	6M	6F	0,5-1	0,03
	0,5	4F	6F	0,5-1	0,1
	1	6F	8F	0,5-1	1
	2	8F	-	0-0,5	1
	3	8F	-	0-0,5	3
	5	8F	8D	0,5-1	10
	10	8D	6D	1-1,5	33
	15	8D	6D	1-1,5	33
	20	8D	6D	1-1,5	50
	KOKP	8D	6D	1-1,5	100
PANI-HCl	0,1	6M	8F	0,5-1	0,03
	0,5	8F	8F	0,5-1	0,03
	1	8F	8F	0,5-1	0,03
	2	8F	-	0,5-1	0,1
	3	8F	-	0-0,5	0,1
	5	8F	-	0-0,5	0,3
	10	8F	8M	0-0,5	16
	15	8F	8MD	0-0,5	33
	20	8D	6D	1-1,5	33
	KOKP	6D	6D	1-1,5	50
PANI-PTSA	0,1	4F	6F	0,5-1	0,03
	0,5	4F	6F	0,5-1	0,03
	1	6F	6F	0,5-1	0,1
	2	6F	8F	0,5-1	0,1
	3	6F	8F	0,5-1	0,1
	5	6F	6F	0-0,5	0,1
	10	6F	6F	0,5-1	0,1
	15	6F	6F	0,5-1	0,1
	20	6M	4MD	0,5-1	3
	KOKP	2D	2D	0,5-1	50
PANI-CAS	0,1	6M	6M	0,5-1	0,1
	0,5	6M	6M	0,5-1	0,1
	1	6M	6M	0,5-1	0,1
	2	6M	6F	0,5-1	0,3
	3	6F	6F	0-0,5	0,3
	5	4MD	6F	0,5-1	3
	10	4MD	4MD	0,5-1	3
	15	2MD	4MD	0,5-1	10
	20	2D	2D	0,5-1	33
	KOKP	2D	2D	0,5-1	50
Nepigmentovaný OP	-	6F	8M	0,5-1	0,03

Cyklická korozní zkouška v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0,5 % NaCl)

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře solného elektrolytu jsou uvedeny v tabulce 29, kdy vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 1440 hodin.

Organické povlaky s obsahem PANI- H_3PO_4 při hodnotách OKP = 0,1-10 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8M-8MD. U těchto organických povlaků při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F, zatímco při hodnotách OKP = 1-10 % nebyl výskyt puchýřů v ploše zaznamenán. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě OKP = 3, 5 a 10 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-10 % hodnot 0,1-1 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \geq 15 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení v řezu i v ploše testovaných povlaků, které se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení došlo k výraznému zvýšení hodnot koroze v ploše panelu, která se u těchto organických povlaků postupně se zvyšující se hodnotou OKP zvyšovala z 10 na 33 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhly organické povlaky s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3, 5 a 10 %.

Organické povlaky s obsahem PANI- H_2SO_4 při hodnotách OKP = 0,1-5 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8F-8MD, zatímco u organických povlaků při hodnotě OKP = 0,1-1 % dosáhlo puchýřovatení v ploše stupně 8F a u organických povlaků při OKP = 2 a 3 % nebyl výskyt puchýřů v ploše zaznamenán. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě OKP = 3 a 5 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 0,5-1 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 1-1,5 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-5 % hodnot 0,3-3 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení, kdy puchýřovatení v řezu dosáhlo stupně 8D-4D a puchýřovatení v ploše dosáhlo stupně 4MD-4D. V důsledku

snížení odolnosti vůči puchýřovatení bylo u těchto organických povlaků zaznamenáno snížení korozní ochrany řezu, kdy koroze v řezu dosáhla hodnoty 1,5-2 mm, i zvýšení koroze v ploše panelu, která se s rostoucím OKP postupně zvyšovala z 10 na 50 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikorozi účinnosti dosáhly organické povlaky s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 0,1-2 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8M-8MD, zatímco při hodnotách OKP = 3 a 5 % dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8F. U organických povlaků při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F, zatímco při hodnotách OKP = 1-5 % nebyl výskyt puchýřů v ploše zaznamenán. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě OKP = 3 a 5 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 0,5-1 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \leq 2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 1-1,5 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-5 % hodnoty 0,3-1 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení, kdy puchýřovatení v řezu i v ploše se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo a u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhlo v ploše i v řezu stupně 4D. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení bylo u těchto organických povlaků zaznamenáno snížení korozní ochrany, kdy koroze v ploše panelu se s rostoucím OKP postupně zvyšovala z 3 na 33 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikorozi účinnosti dosáhly organické povlaky s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 0,1-2 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8M-8MD, zatímco u organických povlaků při hodnotách OKP = 3 a 5 % dosáhlo puchýřovatení v ploše povlaků stupně 8F. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organických povlaků při hodnotě OKP = 3 a 5 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \leq 2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-5 % hodnot 0,3-1 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení

v řezu i v ploše testovaných povlaků, které se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení došlo k výraznému zvýšení hodnot koroze v ploše panelu, která u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhla hodnoty 10 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-CAS při hodnotách OKP = 0,1-5 % dosáhly vysoké odolnosti vůči puchýřovatení v řezu, kdy u těchto povlaků dosáhlo puchýřovatení v řezu stupně 8M-8MD a puchýřovatení v ploše stupně 8F-8M. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo u organického povlaku při hodnotách OKP = 3 a 5 % zaznamenáno zvýšení korozní ochrany v okolí řezu, kdy koroze v řezu u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 0,5-1 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \leq 2 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 1-1,5 mm. Koroze v ploše dosáhla u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 0,1-5 % hodnoty 1-3 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno snížení odolnosti vůči puchýřovatení v řezu i v ploše testovaných povlaků, které se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovalo. V důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení došlo k výraznému zvýšení hodnot koroze v ploše panelu, která se u těchto organických povlaků postupně se zvyšující se hodnotou OKP zvyšovala z 3 na 33 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 3 a 5 %.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že využití PANI-H₃PO₄ při OKP = 3, 5 a 10 %, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS při OKP = 3 a 5 % vede k dosažení vysokých hodnot celkové antikoroziční účinnosti. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany řezu bylo u těchto organických povlaků zaznamenáno zvýšení korozní odolnosti řezu, dále odolnost vůči puchýřovatení v řezu dosahovala stupně 8F-8M a odolnost vůči puchýřovatení v ploše dosáhla stupně 8F-6F, případně nebyl výskyt puchýřů zaznamenán a koroze v ploše panelu dosáhla maximální hodnoty 3 %. Z výše uvedených organických povlaků dosáhly nejvyšší celkové korozní odolnosti organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3, 5 a 10 % a organické povlaky s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 a 5 %, kdy u těchto dvou typů polyanilinových solí byl zaznamenán nejnižší obsah vodorozpustných látek v porovnání s ostatními typy polyanilinových solí. Výsledky korozní odolnosti organických povlaků v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % (NH₄)₂SO₄ a 0,5 % NaCl) spolu s výsledky korozní odolnosti testovaných organických povlaků v atmosféře solné mlhy potvrzují předpoklad, že u polyanilinových solí s vyšším obsahem vodorozpustných látek

(PANI-H₂SO₄ a PANI-CAS) bude dosaženo především nižší odolnosti vůči puchýřovatení povlaků, která se bude s rostoucí hodnotou OKP postupně snižovat.

Tabulka 29. Výsledky cyklické korozní zkoušky v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % (NH₄)₂SO₄ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,1
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,1
	1	8MD	-	0,5-1	0,1
	2	8MD	-	0,5-1	0,1
	3	8M	-	0-0,5	0,1
	5	8M	-	0-0,5	0,3
	10	8M	-	0-0,5	1
	15	6M	4M	0,5-1	10
	20	6M	4MD	0,5-1	16
	KOKP	6D	4D	1-1,5	33
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	8MD	8F	1-1,5	0,3
	0,5	8MD	8F	1-1,5	0,3
	1	8MD	8F	1-1,5	0,3
	2	8M	-	1-1,5	0,3
	3	8M	-	0,5-1	1
	5	8F	8M	0,5-1	3
	10	8D	8D	0,5-1	10
	15	4D	4MD	1,5-2	16
	20	4D	4D	1,5-2	33
	KOKP	4D	4D	1,5-2	50
PANI-HCl	0,1	8MD	8F	1-1,5	0,3
	0,5	8MD	8F	1-1,5	0,3
	1	8M	-	1-1,5	0,3
	2	8M	-	1-1,5	1
	3	8F	-	0,5-1	1
	5	8F	-	0,5-1	1
	10	8F	8D	1-1,5	3
	15	6D	8D	1-1,5	10
	20	6D	4D	1-1,5	16
	KOKP	4D	4D	1-1,5	33
PANI-PTSA	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,1
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,1
	1	8M	8F	0,5-1	0,1
	2	8M	8F	0,5-1	0,1
	3	8F	-	0-0,5	0,1
	5	8F	-	0-1,5	0,1
	10	8D	8M	0,5-1	1
	15	8D	6M	0,5-1	1
	20	4D	6M	1-1,5	3
	KOKP	4D	6D	1,5-2	10
PANI-CAS	0,1	8MD	8M	1-1,5	1
	0,5	8M	8F	1-1,5	1
	1	8M	8F	1-1,5	1
	2	8M	8F	1-1,5	1
	3	8F	8F	0,5-1	1
	5	8F	8F	0,5-1	3
	10	8D	6M	1-1,5	3
	15	8D	4M	1-1,5	3
	20	2D	2MD	1-1,5	10
	KOKP	2D	2D	1-1,5	33
Nepigmentovaný OP	-	8MD	8M	1-1,5	1

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře s obsahem oxidu siřičitého jsou uvedeny v tabulce 30, kdy vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2400 hodin.

Organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti při OKP = 2-5 %. U těchto organických povlaků dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 6D a puchýřovatění v ploše povlaku stupně 8F. Dále u těchto organických povlaků dosahovala koroze v ploše panelu hodnoty 1 % a koroze v řezu dosahovala hodnoty 4-4,5 mm. U organických povlaků s OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno i snížení odolnosti vůči puchýřovatění, kdy četnost i velikost puchýřů v ploše povlaku se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovala až do stupně 2D. U těchto organických povlaků byl patrný nárůst koroze v ploše panelu v závislosti na rostoucí hodnotě OKP, kdy u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhla koroze v ploše 100 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 2, 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-H₂SO₄ dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti při OKP = 1-5 %. U těchto organických povlaků dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 8MD-6D a puchýřovatění v ploše povlaku stupně 8M-8MD. Dále u těchto organických povlaků dosahovala koroze v ploše panelu hodnoty 10 % a koroze v řezu dosahovala hodnoty 4-4,5 mm. U organických povlaků s obsahem tohoto pigmentu při OKP \geq 15 % bylo zaznamenáno i snížení odolnosti vůči puchýřovatění, kdy puchýře v ploše i v řezu dosáhly stupně 2D. U organických povlaků s OKP \geq 10 % byl patrný nárůst koroze v ploše panelu v závislosti na rostoucí hodnotě OKP, kdy koroze v ploše dosahovala hodnoty 16-100 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 2, 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-HCl dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti při OKP = 0,1-5 %. U těchto organických povlaků dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 8D a puchýřovatění v ploše povlaku stupně 8M-8MD. Dále u těchto organických povlaků dosahovala koroze v ploše panelu hodnoty 1-3 % a koroze v řezu dosahovala hodnoty 2-2,5 mm. U organických povlaků s OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno i snížení odolnosti vůči puchýřovatění, kdy četnost i velikost puchýřů v ploše povlaku se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovala až do stupně 2D. U těchto povlaků byl patrný nárůst koroze v ploše panelu v závislosti na rostoucí hodnotě OKP, kdy u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhla

korozí v ploše 100 %. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 1, 2, 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-PTSA dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti při OKP = 1-5 %. U těchto organických povlaků dosáhlo puchýřovnění v řezu stupně 8D-6D a puchýřovnění v ploše povlaku stupně 8M. Dále u těchto organických povlaků dosahovala korozí v ploše panelu hodnoty 3 % a korozí v řezu dosahovala hodnoty 4-4,5 mm. U organických povlaků s OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno i snížení odolnosti vůči puchýřovnění, kdy četnost i velikost puchýřů v řezu povlaku se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovala až do stupně 2D. U těchto organických povlaků byl patrný nárůst korozí v ploše panelu v závislosti na rostoucí hodnotě OKP, kdy u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhla korozí v ploše 50 %. Z výsledků je zřejmé, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 2, 3 a 5 %.

Organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-CAS dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti při OKP = 1-5 %. U těchto organických povlaků dosáhlo puchýřovnění v řezu stupně 8D a puchýřovnění v ploše povlaku stupně 8MD-8D. Dále u těchto organických povlaků dosahovala korozí v ploše panelu hodnoty 10 % a korozí v řezu dosahovala hodnoty 4-4,5 mm. U organických povlaků s OKP \geq 10 % bylo zaznamenáno i snížení odolnosti vůči puchýřovnění, kdy četnost i velikost puchýřů v ploše povlaku se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovala až do stupně 2D. U těchto organických povlaků byl patrný nárůst korozí v ploše panelu v závislosti na rostoucí hodnotě OKP, kdy u organického povlaku při OKP = KOKP dosáhla korozí v ploše 100 %. Z výsledků je patrné, že nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 2, 3 a 5 %.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že využití všech pěti typů polyanilinových solí při OKP = 2, 3 a 5 % vede k dosažení vysokých hodnot korozních odolností i v atmosférách s obsahem oxidu siřičitého. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky pigmentované PANI-HCl při OKP = 2, 3 a 5 %. U těchto organických povlaků byla zaznamenána nejúčinnější aktivní elektrochemická ochrana řezu, kdy u těchto organických povlaků dosáhla korozí v řezu hodnoty 2-2,5 mm, zatímco u nejúčinnějších organických povlaků s obsahem ostatních typů polyanilinových solí dosáhla korozí v řezu hodnoty 4-4,5 mm. I u těchto organických povlaků byla aktivní elektrochemická ochrana zaznamenána, jelikož korozí v řezu dosahovala nižších hodnot v porovnání s korozí v řezu, která byla zaznamenána u nepigmentovaného organického povlaku, kde dosáhla hodnoty 5-6 mm. Vzhledem k dosaženým výsledkům korozních odolností nejúčinnějších

povlaků v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2400-hodinové expozici lze konstatovat, že při využití polyanilinových solí při optimálních hodnotách OKP vede k dosažení vysoké korozní odolnosti těchto povlaků v důsledku vysoké účinnosti těchto solí v kyselém prostředí, které je pro atmosféry s obsahem oxidu siřičitého charakteristické.

Tabulka 30. Výsledky cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2400-hodinové expozici, DFT = $75 \pm 5 \mu\text{m}$.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	6D	8M	4-4,5	0,3
	0,5	6D	8M	4-4,5	0,3
	1	6D	8M	4-4,5	0,3
	2	6D	8F	4-4,5	1
	3	6D	8F	4-4,5	1
	5	6D	8F	4-4,5	1
	10	6D	6M	2,5-3	3
	15	6D	6MD	2-2,5	15
	20	6D	4D	2-2,5	50
	KOKP	2D	2D	2-2,5	100
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	6D	8MD	4-4,5	10
	0,5	6D	8MD	4-4,5	10
	1	6D	8M	4-4,5	10
	2	6D	8M	4-4,5	10
	3	6D	8M	4-4,5	10
	5	8MD	8MD	4-4,5	16
	10	8M	8MD	3-3,5	16
	15	2D	2D	2,5-3	50
	20	2D	2D	2,5-3	100
	KOKP	2D	2D	2,5-3	100
PANI-HCl	0,1	8D	8M	2-2,5	1
	0,5	8D	8M	2-2,5	1
	1	8D	8M	2-2,5	3
	2	8D	8M	2-2,5	3
	3	8D	8M	2-2,5	3
	5	8D	8M	2-2,5	3
	10	8D	8MD	2-2,5	10
	15	8D	6D	2-2,5	33
	20	6D	4D	0,5-1	50
	KOKP	2D	2D	1-1,5	100
PANI-PTSA	0,1	6D	8MD	4-4,5	3
	0,5	6D	8MD	4-4,5	3
	1	6D	8M	4-4,5	3
	2	6D	8M	4-4,5	3
	3	6D	8M	4-4,5	3
	5	8D	8M	4-4,5	3
	10	8D	8MD	4-4,5	10
	15	8MD	8MD	4-4,5	10
	20	2D	4F	3,5-4	10
	KOKP	2D	2F	4,5-5	50
PANI-CAS	0,1	8D	8M	4,5-5	10
	0,5	8D	8M	4,5-5	10
	1	8D	8MD	4-4,5	10
	2	8D	8MD	4-4,5	10
	3	8D	8D	4-4,5	10
	5	8D	8D	4-4,5	10
	10	8D	6D	4-4,5	16
	15	8D	6MD	4-4,5	16
	20	8MD	6MD	4-4,5	50
	KOKP	2D	2D	4-4,5	100
Nepigmentovaný OP	-	6D	4MD	5-6	33

Elektrochemická technika lineární polarizace

Testované organické povlaky byly po dobu 18 hodin vystaveny působení 1M roztoku NaCl v potenciostatické cele a poté byly proměřeny technikou lineární polarizace. Pro jednotlivé organické povlaky byl vyhodnocován korozní potenciál ($E_{kor.}$), korozní proudová hustota ($I_{kor.}$), tafelova anodická a katodická směrnice (β_a, β_c), polarizační odpor (R_p) a rychlost koroze ($V_{kor.}$), které se pro jednotlivé organické povlaky lišily. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 31.

Z výsledků techniky lineární polarizace je patrné, že organické povlaky s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při hodnotách OKP = 0,1-5 % dosáhly vysokých hodnot polarizačních odporů ($2,94 \times 10^7$ - $8,61 \times 10^{10} \Omega$) a nízkých hodnot korozních rychlostí ($1,21 \times 10^{-6}$ - $5,68 \times 10^{-10} \text{ mm.rok}^{-1}$), což dokládá vysokou korozní odolnost testovaných organických povlaků při jejich vystavení koroznímu prostředí. U organických povlaků s obsahem jednotlivých polyanilinových solí při hodnotách OKP = 10 % až OKP = KOKP bylo zaznamenáno se zvyšující se hodnotou OKP postupné snižování polarizačních odporů i postupné zvyšování hodnot korozních rychlostí. U organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = KOKP byly zaznamenány nejnižší hodnoty těchto parametrů, kdy polarizační odpor dosáhl hodnoty $6,63 \times 10^3 \Omega$ a korozní rychlost dosáhla hodnoty $7,45 \times 10^{-3} \text{ mm.rok}^{-1}$. Z výsledků je patrné, že nejvyšší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-HCl při OKP = 0,5-1 % kdy polarizační odpor dosáhl hodnoty $7,62 \times 10^{10}$ - $8,61 \times 10^{10} \Omega$ a korozní rychlost dosáhla hodnoty $3,60 \times 10^{-10}$ - $3,91 \times 10^{-10} \text{ mm.rok}^{-1}$ a také organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 0,5-1 % kdy polarizační odpor dosáhl hodnoty $5,18 \times 10^{10}$ - $6,46 \times 10^{10} \Omega$ a korozní rychlost dosáhla hodnoty $3,83 \times 10^{-10}$ - $5,68 \times 10^{-10} \text{ mm.rok}^{-1}$.

Tabulka 31. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků v 1M roztoku NaCl, DFT = $75 \pm 5 \mu\text{m}$.

Pigment	OKP [%]	E _{kor.} [mV]	I _{kor.} [μA]	β_a [mV]	β_c [mV]	R _p [Ω]	V _{kor.} [mm.rok ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	79	$0,43 \times 10^{-6}$	20,1	8,6	$6,03 \times 10^9$	$4,10 \times 10^{-9}$
	0,5	101	$0,65 \times 10^{-6}$	20,1	16,9	$6,15 \times 10^9$	$5,78 \times 10^{-9}$
	1	7	$1,55 \times 10^{-6}$	8,2	18,0	$1,58 \times 10^9$	$1,01 \times 10^{-8}$
	2	17	$1,36 \times 10^{-5}$	10,6	13,2	$1,88 \times 10^8$	$1,16 \times 10^{-7}$
	3	73	$7,71 \times 10^{-6}$	20,9	16,3	$5,16 \times 10^8$	$4,64 \times 10^{-8}$
	5	46	$8,98 \times 10^{-6}$	22,5	8,5	$2,99 \times 10^9$	$8,12 \times 10^{-8}$
	10	13	$1,33 \times 10^{-2}$	11,8	10,7	$2,31 \times 10^6$	$9,10 \times 10^{-6}$
	15	5	$3,28 \times 10^{-2}$	23,9	17,0	$1,31 \times 10^5$	$2,20 \times 10^{-4}$
	20	-27	$6,87 \times 10^{-2}$	20,8	15,2	$5,56 \times 10^4$	$4,87 \times 10^{-4}$
	KOKP	-567	$8,96 \times 10^{-1}$	29,2	25,7	$6,63 \times 10^3$	$7,45 \times 10^{-3}$
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	5	$0,61 \times 10^{-6}$	14,1	13,2	$4,84 \times 10^9$	$5,47 \times 10^{-9}$
	0,5	-377	$1,14 \times 10^{-6}$	14,6	6,7	$1,75 \times 10^9$	$7,68 \times 10^{-9}$
	1	-29	$5,50 \times 10^{-6}$	20,9	21,2	$8,31 \times 10^9$	$4,64 \times 10^{-8}$
	2	-399	$6,66 \times 10^{-6}$	41,3	25,6	$1,03 \times 10^9$	$6,96 \times 10^{-8}$
	3	-528	$1,40 \times 10^{-4}$	32,1	27,1	$4,55 \times 10^7$	$1,21 \times 10^{-6}$
	5	-417	$1,72 \times 10^{-4}$	28,4	19,9	$2,94 \times 10^7$	$1,28 \times 10^{-6}$
	10	136	$2,57 \times 10^{-4}$	24,3	19,9	$1,85 \times 10^7$	$1,89 \times 10^{-6}$
	15	171	$4,48 \times 10^{-3}$	22,8	18,4	$9,87 \times 10^5$	$3,48 \times 10^{-5}$
	20	29	$1,84 \times 10^{-1}$	33,0	24,9	$3,35 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{-3}$
	KOKP	46	$6,66 \times 10^{-1}$	31,7	24,0	$8,74 \times 10^3$	$5,70 \times 10^{-3}$
PANI-HCl	0,1	-20	$1,50 \times 10^{-7}$	20,5	21,2	$2,98 \times 10^{10}$	$1,42 \times 10^{-9}$
	0,5	-218	$3,79 \times 10^{-8}$	17,3	10,8	$7,62 \times 10^{10}$	$3,60 \times 10^{-10}$
	1	45	$4,78 \times 10^{-8}$	19,5	17,0	$8,61 \times 10^{10}$	$3,91 \times 10^{-10}$
	2	50	$5,16 \times 10^{-6}$	27,6	23,8	$1,08 \times 10^9$	$4,64 \times 10^{-8}$
	3	-72	$2,45 \times 10^{-6}$	33,6	31,1	$1,99 \times 10^9$	$3,48 \times 10^{-8}$
	5	-7	$7,11 \times 10^{-5}$	92,0	25,2	$1,21 \times 10^{10}$	$7,81 \times 10^{-9}$
	10	13	$1,59 \times 10^{-2}$	28,0	18,6	$3,06 \times 10^7$	$1,09 \times 10^{-6}$
	15	58	$4,04 \times 10^{-2}$	23,3	20,4	$1,44 \times 10^7$	$3,19 \times 10^{-6}$
	20	81	$1,09 \times 10^{-2}$	33,0	25,2	$5,67 \times 10^5$	$1,04 \times 10^{-4}$
	KOKP	-591	$2,97 \times 10^{-1}$	26,0	24,7	$1,85 \times 10^4$	$2,65 \times 10^{-3}$
PANI-PTSA	0,1	27	$4,56 \times 10^{-8}$	15,4	12,1	$6,46 \times 10^{10}$	$3,83 \times 10^{-10}$
	0,5	56	$7,16 \times 10^{-8}$	19,0	15,5	$5,18 \times 10^{10}$	$5,68 \times 10^{-10}$
	1	69	$1,86 \times 10^{-7}$	31,1	28,5	$3,48 \times 10^{10}$	$1,62 \times 10^{-9}$
	2	-255	$1,97 \times 10^{-7}$	21,8	20,2	$2,32 \times 10^{10}$	$1,81 \times 10^{-9}$
	3	62	$3,72 \times 10^{-6}$	28,2	26,9	$1,61 \times 10^9$	$3,48 \times 10^{-8}$
	5	72	$8,23 \times 10^{-6}$	21,8	18,5	$5,29 \times 10^8$	$5,80 \times 10^{-8}$
	10	-300	$2,54 \times 10^{-4}$	31,4	26,0	$2,44 \times 10^7$	$2,38 \times 10^{-6}$
	15	142	$3,38 \times 10^{-3}$	24,7	18,0	$1,34 \times 10^6$	$2,32 \times 10^{-5}$
	20	164	$2,15 \times 10^{-2}$	17,3	7,8	$1,09 \times 10^5$	$2,78 \times 10^{-4}$
	KOKP	-419	$2,06 \times 10^{-2}$	21,7	18,3	$2,09 \times 10^5$	$1,27 \times 10^{-4}$
PANI-CAS	0,1	4	$4,42 \times 10^{-7}$	32,9	21,5	$1,28 \times 10^{10}$	$3,81 \times 10^{-9}$
	0,5	53	$1,11 \times 10^{-5}$	21,8	16,6	$3,68 \times 10^8$	$8,12 \times 10^{-9}$
	1	-5	$2,37 \times 10^{-6}$	4,8	11,5	$6,22 \times 10^8$	$8,45 \times 10^{-9}$
	2	-199	$3,11 \times 10^{-5}$	9,0	14,6	$7,78 \times 10^7$	$2,20 \times 10^{-7}$
	3	91	$2,31 \times 10^{-5}$	14,3	12,9	$1,28 \times 10^8$	$9,28 \times 10^{-8}$
	5	42	$8,09 \times 10^{-6}$	13,4	15,6	$3,52 \times 10^8$	$4,64 \times 10^{-8}$
	10	162	$1,25 \times 10^{-4}$	25,7	15,4	$3,27 \times 10^7$	$8,70 \times 10^{-7}$
	15	-230	$1,06 \times 10^{-3}$	27,6	28,4	$5,63 \times 10^6$	$9,06 \times 10^{-6}$
	20	110	$1,14 \times 10^{-3}$	23,6	19,8	$4,12 \times 10^6$	$1,03 \times 10^{-5}$
	KOKP	-232	$2,55 \times 10^{-3}$	23,8	13,1	$1,44 \times 10^6$	$2,32 \times 10^{-5}$
Nepigmentovaný OP	-	47	$1,54 \times 10^{-6}$	23,2	17,9	$2,85 \times 10^9$	$1,16 \times 10^{-8}$

5.1.6 Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných polyanilinovými solemi (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Syntetizované polyanilinové soli byly charakterizovány pomocí řady instrumentálních technik a na základě těchto výsledků byly formulovány a připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahy syntetizovaných polyanilinových solí a byla studována mechanická a korozní odolnost připravených organických povlaků.

Z výsledků fyzikálně-mechanické odolnosti testovaných organických povlaků je zřejmé, že typ testované polyanilinové soli nemá vliv na výslednou mechanickou odolnost testovaných organických povlaků. Dále je z výsledků mechanických zkoušek patrné, že s rostoucí hodnotou objemové koncentrace polyanilinové soli v organickém povlaku nedochází ke snížení mechanické odolnosti až do splnění podmínky $OKP = KOKP$. Při splnění této podmínky dochází ke snížení mechanické odolnosti testovaných organických povlaků a to v případě použití kteréhokoli typu z testovaných polyanilinových solí. Všechny testované organické povlaky splňující podmínku $OKP < KOKP$ dosáhly srovnatelné a zároveň velmi dobré mechanické odolnosti, které dosáhl i nepigmentovaný organický povlak. Na základě těchto výsledků lze tyto organické povlaky doporučit na povrchy, které jsou vystavené mechanickému namáhání.

Z výsledků korozní odolnosti testovaných organických povlaků je zřejmé, že objemová koncentrace polyanilinové soli i typ polyanilinové soli má významný dopad na korozní odolnost testovaných organických povlaků. Na základě výsledků zrychlených cyklických korozních zkoušek a z výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace byly určeny optimální objemové koncentrace polyanilinových solí v testovaných organických povlacích při hodnotách $OKP = 3$ a 5% , kdy při těchto objemových koncentracích byla zaznamenána aktivní elektrochemická ochrana. Tuto skutečnost lze vysvětlit aktivním působením polyanilinových solí pomocí elektrochemického mechanismu, kdy polyanilinové soli patří mezi anodické typy inhibitorů, které potlačují – zpomalují anodovou reakci. V důsledku aktivní elektrochemické ochrany bylo dosaženo vyšších hodnot celkové korozní odolnosti. Celková korozní odolnost organických povlaků byla ovlivněna i typem polyanilinové soli, kdy nejvyšších korozních odolností bylo dosaženo při využití PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA, kdy organické povlaky s obsahem těchto polyanilinových solí při hodnotách optimální objemové koncentrace dosáhly především vyšší odolnosti vůči puchýřovatení a byla

u nich zaznamenána aktivní elektrochemická ochrana řezu, což mělo pozitivní dopad na výsledek celkové korozní odolnosti povlaků.

Organické povlaky s nejvyšší korozní odolností jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost nízká). Konkrétně se jedná o organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 a 5 %, dále organický povlak s obsahem PANI-HCl při hodnotě OKP = 3 a 5 % a také organický povlak s obsahem PANI-PTSA při hodnotě OKP = 3 a 5 %. Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování, přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 240-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy. Tyto organické povlaky navíc vykazovaly i velmi dobré výsledky fyzikálně-mechanické odolnosti a na základě těchto výsledků je lze doporučit na povrchy, které jsou vystavené mechanickému namáhání. Ostatní organické povlaky nejsou vhodné pro použití do korozního prostředí C4, jelikož u těchto organických povlaků byl zaznamenán výskyt puchýřů již před 240-hodinovou expozicí v atmosféře neutrální solné mlhy.

5.2 Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Z ekonomických i ekologických důvodů je v současné době řada prací zaměřena na hledání možností snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích a jako jedna z možností se jeví využití solí významného zástupce vodivých polymerů, konkrétně polyanilinu. Jeden z cílů disertační práce spočívá ve studiu možnosti snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích, při zachování vysoké antikoroziční účinnosti, s využitím syntetizovaných polyanilinových solí. Pro snížení obsahu zinku bylo využito všech pět typů syntetizovaných polyanilinových solí, konkrétně se jedná o PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA i PANI-CAS. V této části disertační práce byl použit zinkový prach se sférickým tvarem částic, který byl v práškovém stavu charakterizován na základě fyzikálně chemických technik (viz kapitola 5.2.1). Syntetizované polyanilinové soli, které byly použity pro studium mechanické a korozní odolnosti formulovaných nátěrových hmot byly charakterizovány v předchozí kapitole 5.1.1. Ke studiu mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí byly připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahem polyanilinových solí při hodnotách $OKP_{\text{PANI-sůl}} = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10$ a 15 %, které byly dále pigmentovány pomocí zinku se sférickým tvarem částic na hodnotu $OKP/KOKP = \text{konst.}$ Jako pojivo byla zvolena epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu. Modelové nátěrové hmoty byly připraveny disperzací na dispergačním zařízení (viz kapitola 5.2.2) a byly použity pro přípravu organických povlaků. Dále byly studovány fyzikální vlastnosti povrchu organických povlaků (viz kapitola 5.2.3) a fyzikálně-mechanická odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí normovaných zkoušek (viz kapitola 5.2.4). Korozní odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí cyklických korozních zkoušek i pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace (viz kapitola 5.2.5). Výsledky mechanických testů, cyklických korozních zkoušek i elektrochemické techniky lineární polarizace ukazují, že typ tetované polyanilinové soli i hodnota objemové koncentrace této polyanilinové soli mají vliv na výsledné vlastnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků.

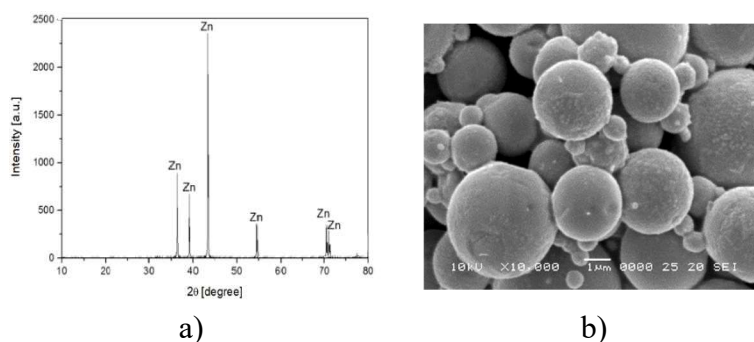
5.2.1 Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů v práškovém stavu pro přípravu nátěrových hmot

Rentgenová difrakční analýza sférického zinku

Zinkový prach se sférickým tvarem částic v práškovém stavu byl podroben rentgenové difrakční analýze. Rentgenovou difrakční analýzou bylo prokázáno, že zinkový prach, který byl použit pro přípravu modelových nátěrových hmot, je tvořen kovovým zinkem. Výrobce uvádí, že obsah zinku je 99,5 %. Difrakční diagram analyzovaných částic zinku je zobrazen na níže uvedeném obrázku 42a.

Morfologie částic sférického zinku

Mikrofotografie zinkových částic pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 10 000 x je uvedena na obrázku 42b. Z mikrofotografie je patrný pravidelný kulovitý tvar jednotlivých částic kovového zinku.



Obrázek 42. Difrakční diagram (a) a mikrofotografie (b) sférických zinkových částic.

Velikost částic polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) a sférického zinku

Syntetizované polyanilinové soli byly v práškovém stavu mlety v planetovém kulovém mlýnu po dobu jedné hodiny při 300 ot.min⁻¹ a následně u nich byla stanovena velikost a distribuce částic. Střední velikost částic D(50) těchto polyanilinových solí dosáhla hodnot 2,8-2,9 μm, zatímco D(50) sférického zinkového prachu dosahovala hodnoty 4,6 μm. Přesné hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí i práškového zinku jsou uvedeny v tabulce 32.

Tabulka 32. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí a zinku.

Pigment	D(10) [μm]	D(50) [μm]	D(90) [μm]
PANI-H ₃ PO ₄	0,8 ± 0,1	2,9 ± 0,1	9,2 ± 0,1
PANI-H ₂ SO ₄	0,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1	9,6 ± 0,1
PANI-HCl	0,8 ± 0,1	2,9 ± 0,1	9,8 ± 0,1
PANI-PTSA	0,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1	9,0 ± 0,1
PANI-CAS	0,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1	9,1 ± 0,1
Zn _{sfer.}	0,1 ± 0,1	4,6 ± 0,1	10,9 ± 0,1

Hustota, olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentu PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA, PANI-CAS a sférického zinku

Výsledky základní charakteristiky syntetizovaných polyanilinových solí a zinku se sférickým tvarem částic jsou uvedeny v tabulce 33. Hodnoty hustoty syntetizovaných polyanilinových solí se pohybovaly v rozmezí hodnot od 1,37 g.cm⁻³ (PANI-HCl) do 1,57 g.cm⁻³ (PANI-CAS) a hodnoty olejových čísel se pohybovaly v rozmezí hodnot od 58 g/100g (PANI-PTSA) do 60 g/100g (PANI-H₂SO₄). Na základě těchto parametrů byly vypočítány kritické objemové koncentrace polyanilinových solí, a ty se pohybovaly v intervalu od 50 % (PANI-H₂SO₄) do 53 % (PANI-HCl). Na základě relativně nízkých hodnot hustoty polyanilinových solí v porovnání s hodnotou hustoty sférického zinku (7,14 g.cm⁻³) se dá předpokládat, že tendence k sedimentaci částic v připravených nátěrových hmotách bude nižší, nežli u připravené nátěrové hmoty obsahující pouze zinek se sférickým tvarem částic. Z hodnoty hustoty zinku a olejového čísla zinku (6 g/100g) byla vypočítána kritická objemová koncentrace pigmentu ($KOKP_{Zn-sfer.} = 67 \%$).

Tabulka 33. Hustota, olejové číslo a KOKP polyanilinových solí a zinku.

Pigment	$\rho_{pig.}$ [g.cm ⁻³]	o.č. [g/100g]	KOKP [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1,47 ± 0,02	59	51
PANI-H ₂ SO ₄	1,48 ± 0,02	60	50
PANI-HCl	1,37 ± 0,02	56	53
PANI-PTSA	1,38 ± 0,02	58	52
PANI-CAS	1,57 ± 0,02	56	50
Zn _{sfer.}	7,14 ± 0,02	6	67

5.2.2 Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Ke studiu mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí byly formulovány modelové nátěrové hmoty na pojivové bázi jednosložkové epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu.

Všechny nátěrové hmoty byly voleny jako modelové, bez dalšího obsahu pigmentů, plniv a aditiv výrazněji ovlivňujících výslednou účinnost nátěrové hmoty. Jako pigmenty byly testovány jednotlivé syntetizované polyanilinové soli, při hodnotách $OKP_{PANI-sól} = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10$ a 15% , které byly dále pigmentovány pomocí zinku se sférickým tvarem částic na hodnotu $OKP/KOKP = konst. = 0,67$ ($100 \cdot OKP/KOKP = 67 \%$). Pro porovnání mechanické i korozní odolnosti testovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí byla připravena i nátěrová hmota s obsahem sférického zinku při hodnotě $OKP/KOKP = konst. = 0,67$ ($100 \cdot OKP/KOKP = 67 \%$), která sloužila jako tzv. standardní organický povlak. Formulace jednotlivých modelových zinkem pigmentovaných nátěrových hmot jsou uvedeny v tabulkách 34-39. Dispergace jednotlivých modelových nátěrových hmot byla provedena dle postupu, který je uveden v experimentální části této disertační práce v kapitole 4.9.1.

Tabulka 34. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-H₃PO₄.

Surovina	OKP _{PANI-H₃PO₄} [%]			
	0,1	0,5	1	2
Pojivo [hmotn. %]	21,93	22,05	22,13	22,38
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,02	0,10	0,20	0,41
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,05	77,85	77,67	77,21
	3	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,64	23,16	24,63	26,61
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,62	1,10	2,46	4,22
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	76,74	75,74	72,91	69,17

Tabulka 35. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-H₂SO₄.

Surovina	OKP _{PANI-H₂SO₄} [%]			
	0,1	0,5	1	2
Pojivo [hmotn. %]	21,97	22,08	22,23	22,53
PANI-H ₂ SO ₄ [hmotn. %]	0,02	0,10	0,20	0,42
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,01	77,82	77,57	77,05
	3	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,89	23,60	25,80	28,82
PANI-H ₂ SO ₄ [hmotn. %]	0,64	1,12	2,60	4,61
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	76,47	75,28	71,60	66,57

Tabulka 36. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-HCl.

Surovina	OKP _{PANI-HCl} [%]			
	0,1	0,5	1	2
Pojivo [hmotn. %]	21,97	22,03	22,18	22,49
PANI-HCl [hmotn. %]	0,02	0,42	0,19	0,38
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,01	77,85	77,63	77,13
	3	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,80	23,45	25,42	28,03
PANI-HCl [hmotn. %]	0,59	1,03	2,37	4,15
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	76,61	75,52	72,21	67,82

Tabulka 37. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-PTSA.

Surovina	OKP _{PANI-PTSA} [%]			
	0,1	0,5	1	2
Pojivo [hmotn. %]	21,97	22,03	22,18	22,49
PANI-PTSA [hmotn. %]	0,02	0,42	0,19	0,38
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,01	77,85	77,63	77,13
	3	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,80	23,45	25,42	28,03
PANI-PTSA [hmotn. %]	0,59	1,03	2,37	4,15
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	76,61	75,52	72,21	67,82

Tabulka 38. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-CAS.

Surovina	OKP _{PANI-CAS} [%]			
	0,1	0,5	1	2
Pojivo [hmotn. %]	21,97	22,05	22,22	22,52
PANI-CAS [hmotn. %]	0,02	0,11	0,22	0,44
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,01	77,84	77,56	77,04
	3	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,88	23,58	25,73	28,74
PANI-CAS [hmotn. %]	0,68	1,19	2,75	4,87
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	76,44	75,23	71,52	66,39

Tabulka 39. Formulace standardní zinkem pigmentované nátěrové hmoty.

Surovina	OKP/KOKP = 0,67
Pojivo [hmotn. %]	21,93
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,07

5.2.3 Fyzikální vlastnosti povrchu zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Povrchová tvrdost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí

Výsledky povrchových tvrdostí jednotlivých zinkem pigmentovaných organických povlaků v závislosti na čase jsou uvedeny v tabulce 40. Po 60 dnech dosáhla povrchová tvrdost standardního organického povlaku s obsahem sférického zinku hodnoty 32 %. Povrchové tvrdosti 31-32 % po 60 dnech dosáhly organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při objemových koncentracích pigmentu 0,1; 0,5 a 1 %. Dále je z výsledků zřejmé, že s rostoucí hodnotou objemové koncentrace polyanilinových solí se výsledná hodnota povrchové tvrdosti postupně snižuje. Nejnižší hodnoty povrchových tvrdostí byly v 60. den naměřeny u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotě OKP = 15 %.

Z výsledků je patrné, že typ testované polyanilinové soli nemá vliv na výslednou hodnotu povrchové tvrdosti. Výsledná hodnota povrchové tvrdosti je ovlivňována pouze objemovou koncentrací polyanilinové soli. Obdobný vývoj hodnot povrchových tvrdostí byl

zaznamenán i u organických povlaků pigmentovaných pouze polyanilinovými solemi (viz kapitola 5.1.3). Přítomnost polyanilinových solí v organických povlacích způsobuje zpomalení oxopolymeračního procesu zasychání, kdy toto zpomalení se s rostoucí objemovou koncentrací polyanilinové soli postupně zvyšuje. Tyto závěry byly zaznamenány i v práci [149].

Tabulka 40. Povrchová tvrdost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP: 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 a 15 %, DFT = 65 ± 5 μm .

Pigment	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]									
		2. den	5. den	8. den	12. den	19. den	26. den	33. den	47. den	60. den	
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	16	21	25	28	29	30	30	31	32	
	0,5	15	20	25	27	28	29	30	30	31	
	1	15	20	25	26	27	27	28	28	29	
	2	15	19	24	25	26	26	27	27	28	
	3	16	19	24	25	26	26	27	27	28	
	5	15	19	23	24	25	26	26	27	28	
	10	15	18	22	23	23	24	24	25	26	
	15	15	18	23	23	23	24	24	24	25	
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	16	20	24	27	28	29	30	31	32	
	0,5	16	21	24	26	28	29	30	30	31	
	1	15	20	25	26	27	27	28	28	29	
	2	15	19	24	25	26	26	27	27	28	
	3	15	18	23	25	26	27	27	27	28	
	5	14	18	22	23	24	25	26	27	28	
	10	15	18	22	23	23	24	24	25	26	
	15	14	17	22	23	23	24	24	24	25	
PANI-HCl	0,1	15	22	23	26	27	28	29	31	32	
	0,5	14	19	24	26	27	28	29	30	31	
	1	15	20	25	26	27	27	28	28	29	
	2	15	19	24	25	26	26	27	27	28	
	3	15	19	24	25	26	26	27	27	28	
	5	14	18	22	23	25	26	26	27	28	
	10	14	18	22	22	23	24	24	25	26	
	15	14	17	21	23	24	24	24	25	25	
PANI-PTSA	0,1	15	19	20	26	27	28	29	30	32	
	0,5	15	18	26	27	28	28	30	31	32	
	1	15	20	24	26	27	27	28	29	29	
	2	15	120	23	26	26	27	27	28	28	
	3	16	19	24	25	26	26	27	27	28	
	5	15	19	23	24	25	26	26	27	28	
	10	15	18	22	23	23	24	24	25	26	
	15	14	17	22	22	23	23	24	24	25	
PANI-CAS	0,1	15	20	24	26	27	28	30	31	32	
	0,5	15	20	25	27	28	29	30	31	32	
	1	14	19	24	25	27	27	28	28	29	
	2	14	18	23	24	25	26	26	27	28	
	3	15	18	24	25	25	26	27	27	28	
	5	15	19	23	24	25	26	26	27	28	
	10	15	18	22	23	23	24	24	25	26	
	15	14	17	21	22	23	23	24	25	25	
Standardní OP	-	16	21	26	28	29	30	31	31	32	

Lesk zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí

Lesk zinkem pigmentovaných organických povlaků byl měřen při třech geometriích, a to při 20, 60 a 85°, v závislosti na čase zasychání. Z výsledků měření lesku bylo patrné, že hodnoty lesku se při všech třech geometriích v závislosti na čase téměř nelišily.

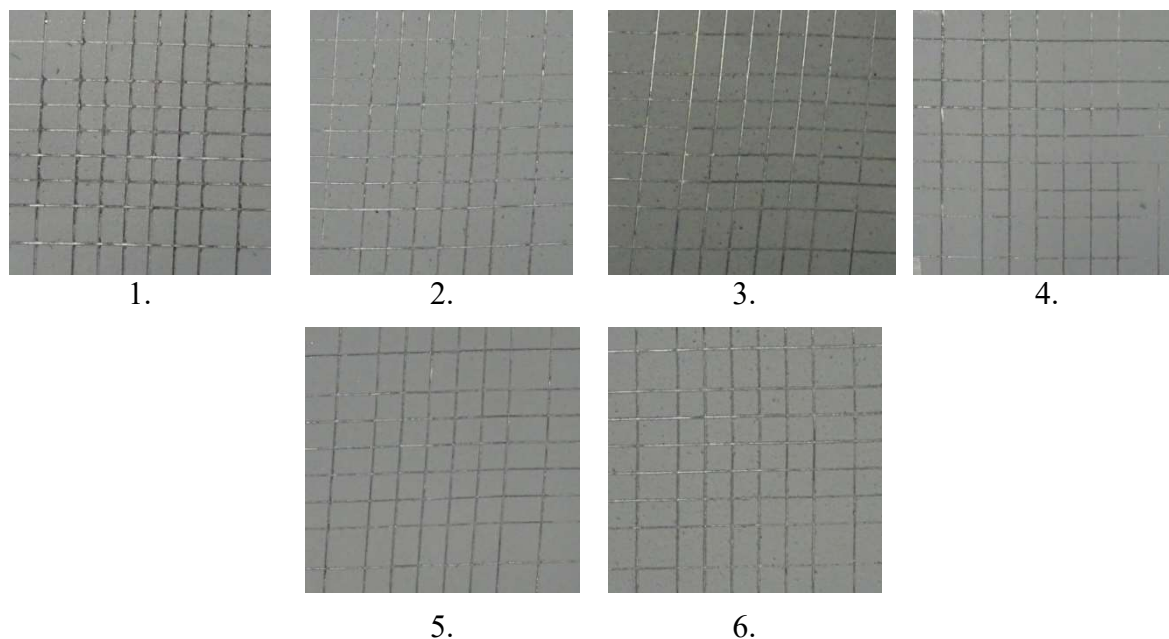
U testovaných organických povlaků byly po prvním dni naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscilovaly v intervalu od 0,3 do 0,5, při geometrii 60° oscilovaly v intervalu od 1,2 do 1,7 a při geometrii 85° oscilovaly od 2,4 do 7,8. U testovaných organických povlaků byly po 60 dnech naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscilovaly v intervalu od 0,4 do 0,6 a při geometrii 60° oscilovaly v intervalu od 1,3 do 1,9 a při geometrii 85° oscilovaly v intervalu od 2,6 do 8,5. Z výše uvedených výsledků je patrné, že testované organické povlaky byly matné v důsledku vysoké pigmentace a že typ polyanilinové soli ani hodnota objemové koncentrace polyanilinové soli nemá významný vliv na výsledné hodnoty lesku, jelikož i u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotě OKP = 15 % bylo dosaženo velmi podobných hodnot lesku, kterých dosáhl standardní organický povlak.

5.2.4 Fyzikálně-mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí

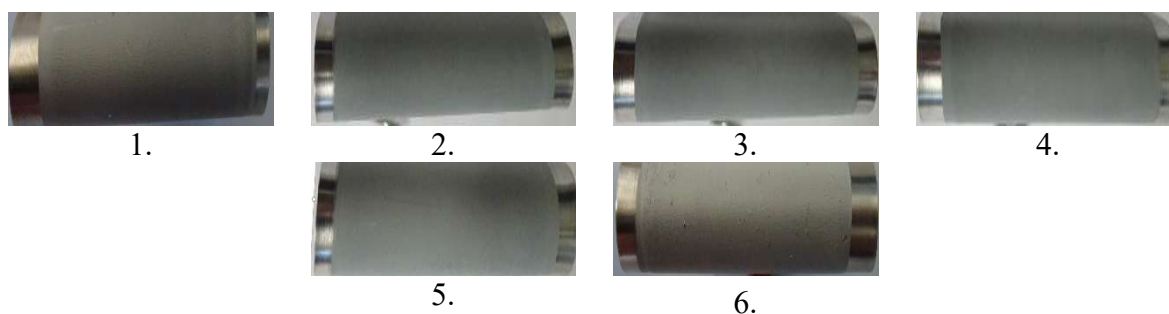
Mechanická odolnost připravených zinkem pigmentovaných organických povlaků byla hodnocena pomocí normovaných zkoušek, kdy výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 41.

Při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou dosáhla přilnavost standardního organického povlaku po zhotovení mřížky stupně 1, kdy došlo ke ztrátě přilnavosti testovaného organického povlaku v místě provedené zkoušky do maximální míry 5 %, a to především v místech, kde se jednotlivé řezy navzájem křížily. Stejných výsledků dosáhly i organické povlaky pigmentované jednotlivými typy polyanilinových solí při hodnotách OKP = 0,1-1 %. Při těchto hodnotách OKP se neprojevilo zvýšení odolnosti vůči tomuto testu. Zvýšení odolnosti vůči tomuto testu se projevilo až u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP = 2-15 %, kdy přilnavost dosáhla stupně 0, jelikož u těchto organických povlaků nebyla pozorována ztráta přilnavosti v žádném místě, kde se jednotlivé řezy navzájem křížily a jednotlivé řezy byly zcela hladké. Vybrané fotografické záznamy stanovení stupně přilnavosti testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 43.



Obrázek 43. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti zinkem pigmentovaných povlaků: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI- H_3PO_4 při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI- H_2SO_4 při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 %, 5. organický povlak s obsahem PANI-PTSA při OKP = 3 %, 6. organický povlak s obsahem PANI-CAS při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti standardního organického povlaku ohybem nebylo zaznamenáno porušení povlaku při ohybu přes válcový trn o průměru 6 mm. Stejného výsledku dosáhly i organické povlaky s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při hodnotě OKP = 0,1 %. U organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při hodnotě OKP = 0,5 a 1 % nebylo zaznamenáno porušení povlaku při ohybu těchto organických povlaků přes válcový trn o průměru 5 mm. U organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí při hodnotě OKP \geq 2 % nebylo zaznamenáno poškození povlaku při ohybu těchto organických povlaků přes válcový trn o průměru 4 mm. Vzhledem k tloušťce ocelového panelu a konstrukčním vlastnostem příslušného přístroje nebyly trny o nižším průměru použity. Vybrané fotografické záznamy stanovení odolnosti vůči ohybu testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 44.



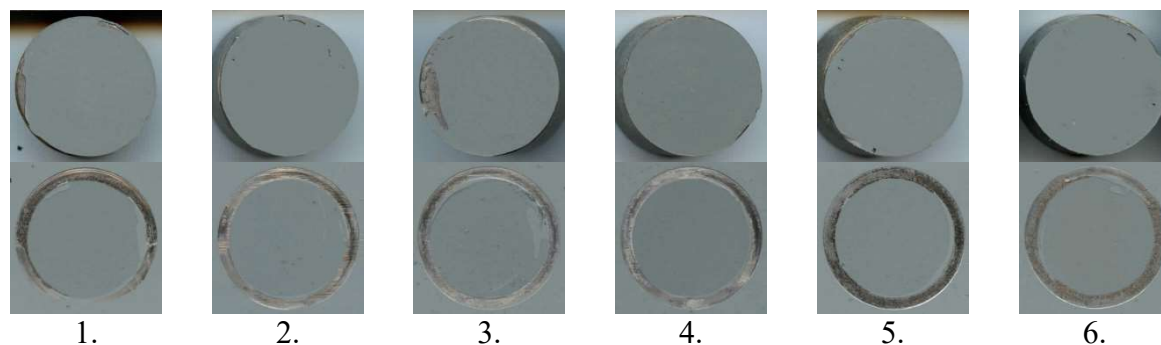
Obrázek 44. Fotografický záznam stanovení odolnosti zinkem pigmentovaných povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-H₂SO₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 %, 5. organický povlak s obsahem PANI-PTSA při OKP = 3 %, 6. organický povlak s obsahem PANI-CAS při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti standardního organického povlaku padajícím závažím nedošlo k jeho poškození při pádu závaží z výšky 95 cm. Stejně odolnosti dosáhly i organické povlaky s obsahem jednotlivých polyanilinových solí při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 %. Ani u těchto organických povlaků nedošlo k poškození povlaku po pádu závaží z výšky 95 cm. U organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí nedošlo k poškození povlaku při pádu závaží o hmotnosti 1 kilogramu z maximální možné výšky 100 cm.

Při stanovení odolnosti standardního organického povlaku hloubením došlo k jeho poškození při hodnotě hloubení 4,32 mm. Velmi podobných odolností vůči tomuto mechanickému testu dosáhly i organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP = 0,1-1 %. U těchto organických povlaků došlo k poškození povlaku při provedení této zkoušky v intervalu 4,3-5 mm. U organických povlaků s obsahem polyanilinových solí byla zaznamenána postupně se zvyšující odolnost vůči hloubení v závislosti na zvyšující se hodnotě objemové koncentrace polyanilinové soli. Nejvyšších hodnot odolností vůči hloubení dosáhly organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při hodnotě OKP = 15 %.

U všech testovaných organických povlaků byl po odtrhové zkoušce hodnocen typ lomu, kdy ve všech případech došlo ke koheznímu lomu ve vrstvě organického povlaku na minimálně 95 % testované plochy. Tuto skutečnost dokládají i vybrané fotografické záznamy. Výsledkem odtrhové zkoušky je odtrhová pevnost, která u standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 1,13 MPa. U většiny organických povlaků dosáhla odtrhová pevnost nepatrně vyšších

hodnot, ale nebylo možné stanovit závislost odtrhové pevnosti na hodnotě objemové koncentrace polyanilinových solí či typu testované polyanilinové soli. Nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti byla naměřena u organického povlaku s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 2 %, kdy u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 1,24 MPa. Vybrané fotografické záznamy po odtrhové zkoušce jsou zobrazeny na obrázku 45.



Obrázek 45. Fotografické záznamy po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-H₂SO₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 %, 5. organický povlak s obsahem PANI-PTSA při OKP = 3 %, 6. organický povlak s obsahem PANI-CAS při OKP = 3 %.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že typ testované polyanilinové soli nemá vliv na výslednou mechanickou odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků, zatímco hodnota OKP výslednou hodnotu mechanické odolnosti organických povlaků ovlivňuje. Především při hodnotách OKP > 1 % bylo zaznamenáno postupné zvyšování mechanické odolnosti testovaných organických povlaků. Pro zinkem pigmentované organické povlaky s vysokým obsahem zinku je známo, že tyto povlaky dosahují nižší mechanické odolnosti právě z důvodu vysokého obsahu zinku v těchto povlacích. Zvýšení mechanické odolnosti organických povlaků s obsahem polyanilinových solí lze vysvětlit postupně se zvyšujícím heterodisperzním uspořádáním částic v organických povlacích, které je zajišťováno snižujícím se obsahem zinku a zvyšujícím se obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí v těchto organických povlacích.

Tabulka 41. Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 a 15 %, DFT = 60 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Hloubení [mm]	Odrhová pevnost [MPa]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	1	6	95	4,32	1,13
	0,5	1	5	95	4,36	1,18
	1	1	5	> 100	4,40	1,14
	2	0	< 4	> 100	5,12	1,24
	3	0	< 4	> 100	5,68	1,19
	5	0	< 4	> 100	6,14	1,12
	10	0	< 4	> 100	6,89	1,23
	15	0	< 4	> 100	7,36	1,21
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	1	6	95	4,34	1,15
	0,5	1	5	95	4,35	1,16
	1	1	5	> 100	4,38	1,21
	2	0	< 4	> 100	5,08	1,19
	3	0	< 4	> 100	5,52	1,23
	5	0	< 4	> 100	6,01	1,21
	10	0	< 4	> 100	6,84	1,22
	15	0	< 4	> 100	7,15	1,19
PANI-HCl	0,1	1	6	95	4,35	1,14
	0,5	1	5	95	4,35	1,15
	1	1	5	> 100	4,98	1,15
	2	0	< 4	> 100	5,49	1,17
	3	0	< 4	> 100	6,08	1,22
	5	0	< 4	> 100	6,49	1,20
	10	0	< 4	> 100	6,87	1,23
	15	0	< 4	> 100	7,06	1,21
PANI-PTSA	0,1	1	6	95	4,33	1,10
	0,5	1	5	95	4,39	1,12
	1	1	5	> 100	4,91	1,16
	2	0	< 4	> 100	5,34	1,19
	3	0	< 4	> 100	5,99	1,21
	5	0	< 4	> 100	6,34	1,17
	10	0	< 4	> 100	6,81	1,13
	15	0	< 4	> 100	7,16	1,18
PANI-CAS	0,1	1	6	95	4,33	1,11
	0,5	1	5	95	4,33	1,14
	1	1	5	> 100	4,87	1,18
	2	0	< 4	> 100	5,29	1,21
	3	0	< 4	> 100	5,87	1,20
	5	0	< 4	> 100	6,11	1,23
	10	0	< 4	> 100	6,74	1,19
	15	0	< 4	> 100	6,98	1,19
Standardní OP	-	1	6	95	4,32	1,13

5.2.5 Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Stanovení chemické odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků vůči působení methylethylketonu

Testování chemické odolnosti připravených organických povlaků bylo provedeno na organických povlacích, které byly připraveny na skleněných panelech. Z výsledků MEK testu je patrné, že chemická odolnost testovaných organických povlaků se s rostoucím časem postupně zvyšovala. Hodnocení chemické odolnosti testovaných organických povlaků po 90 dnech probíhalo ve dvou fázích. V první fázi bylo provedeno hodnocení v 50. sekundě testu, kdy výsledkem byl stupeň ze škály 0-5. V případě, že po 50 sekundách nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, bylo v testu pokračováno po dobu 300 sekund.

V první fázi dosáhly testované organické povlaky stupně 4 či 5, kdy nebylo zaznamenáno žádné poškození organických povlaků, pouze jejich vyleštění. Vzhledem k tomu, že u žádného z testovaných organických povlaků nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, tak bylo v testu pokračováno po dobu 300 sekund. Standardní organický povlak i organické povlaky s obsahem polyanilinových solí byly hodnoceny až po 300 sekundách, jelikož u žádného z testovaných organických povlaků nedošlo do této doby k obnažení skleněného podkladu. Standardní organický povlak i organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP ≤ 5 % dosáhly stupně 3, kdy u těchto organických povlaků došlo k lehkému poškození či poškrábání nátěrového filmu, zatímco organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při OKP = 10 a 15 % dosáhly stupně 2, kdy u těchto organických povlaků bylo viditelné a zřetelné poškrábání či poškození nátěrových filmů.

Z výsledků je tedy patrné, že typ testované polyanilinové soli nemá vliv na výslednou chemickou odolnost připravených nátěrových filmů, zatímco hodnota OKP testovaných polyanilinových solí chemickou odolnost ovlivňuje. Nejnižších chemických odolností dosáhly organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP = 10 a 15 %, zatímco při nižších hodnotách OKP těchto polyanilinových solí nebyl zaznamenán rozdíl chemické odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Tento závěr koresponduje s výsledky povrchové tvrdosti testovaných organických povlaků, kdy povlaky s nižší hodnotou povrchové tvrdosti dosáhly nižší odolnosti vůči působení methylethylketonu.

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře se solnou mlhou jsou uvedeny v tabulce 42. Vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2160 hodin.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly srovnatelné odolnosti vůči puchýřovatení v ploše panelu i v těsném okolí zkušebního řezu při porovnání se standardním organickým povlakem, kdy u těchto povlaků dosahovaly puchýře v ploše stupně 8F a puchýře v těsném okolí zkušebního řezu stupně 8MD. U těchto organických povlaků dosahovala koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm a koroze v ploše ocelového panelu dosahovala hodnoty 0,1 %, zatímco u standardního organického povlaku dosáhla koroze v ploše panelu 0,3 %. Zvýšení odolnosti vůči puchýřovatení v ploše i v okolí zkušebního řezu bylo pozorováno u organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 2 a 3 %, kdy puchýře v okolí zkušebního řezu dosahovaly maximálně stupně 8F a puchýře v ploše u těchto organických povlaků nebyly pozorovány. Vzhledem ke zvýšení odolnosti těchto povlaků vůči puchýřovatení došlo ke zvýšení korozní odolnosti těchto organických povlaků a koroze v okolí zkušebního řezu dosahovala hodnoty 0-0,5 mm a koroze v ploše ocelového panelu nebyla pozorována. Tyto organické povlaky tedy dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 5-15 % dosáhly nižší korozní odolnosti v porovnání s ostatními organickými povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, jelikož u těchto organických povlaků se zvýšila četnost i velikost puchýřů především v ploše organických povlaků, což způsobilo zvýšení hodnot koroze zkušebního řezu až na hodnotu 1-1,5 mm a také zvýšení výskytu koroze v ploše ocelového panelu až na hodnotu 16 % u organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 15 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly srovnatelné odolnosti vůči puchýřovatení v ploše panelu i v těsném okolí zkušebního řezu při porovnání se standardním organickým povlakem, kdy u těchto povlaků dosahovaly puchýře v ploše stupně 8F a puchýře v těsném okolí zkušebního řezu stupně 8 MD. U těchto organických povlaků dosahovala koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm a koroze v ploše ocelového panelu dosahovala hodnoty 0,3 %. Zvýšení odolnosti vůči puchýřovatení v okolí zkušebního řezu bylo pozorováno u organických povlaků s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 2 a 3 %, kdy puchýře v okolí zkušebního řezu dosahovaly stupně 8M. Tato skutečnost však neovlivnila výskyt koroze v řezu těchto organických povlaků, která dosahovala stále

hodnoty 0,5-1 mm. U těchto organických povlaků však došlo ke snížení koroze v ploše ocelového panelu z hodnoty 0,3 % na hodnotu 0,1 %. Vzhledem k těmto výsledkům lze konstatovat, že tyto dva organické povlaky dosáhly nepatrně vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. U organických povlaků s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 5-15 % byla zaznamenána nižší odolnost vůči puchýřovatění, kdy došlo k postupnému zvýšení velikosti i četnosti výskytu puchýřů v okolí zkušebního řezu i v ploše těchto organických povlaků až na stupeň 6D v okolí zkušebního řezu a 4D v ploše organického povlaku při hodnotě OKP = 15 %. Tato skutečnost způsobila zvýšení hodnot koroze zkušebního řezu až na hodnotu 1,5-2 mm i zvýšení koroze v ploše ocelového panelu až na hodnotu 33 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly srovnatelné odolnosti vůči puchýřovatění v ploše panelu i v těsném okolí zkušebního řezu při porovnání se standardním organickým povlakem, kdy u těchto povlaků dosahovaly puchýře v ploše stupně 8F a puchýře v těsném okolí zkušebního řezu stupně 8MD. U těchto organických povlaků dosahovala koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm a koroze v ploše ocelového panelu dosahovala hodnoty 0,3 %. U organických povlaků s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 2 a 3 % bylo pozorováno zvýšení odolnosti vůči puchýřovatění, jelikož u těchto organických povlaků nebyl výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebního řezu ani v ploše organických povlaků pozorován. Tato skutečnost měla za následek snížení hodnoty koroze řezu na hodnotu 0-0,5 mm i hodnotu výskytu koroze v ploše ocelového panelu na hodnotu 0,1 %. Vzhledem k těmto výsledkům lze konstatovat, že tyto organické povlaky dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 5-15 % dosáhly nižší korozní odolnosti v porovnání s ostatními organickými povlaky s obsahem PANI-HCl, jelikož u těchto organických povlaků se zvýšila četnost i velikost puchýřů v těsném okolí zkušebního řezu i v ploše organických povlaků, což způsobilo zvýšení hodnot koroze zkušebního řezu až na hodnotu 1,5-2 mm a také zvýšení výskytu koroze v ploše ocelového panelu až na hodnotu 16 % u organického povlaku s obsahem PANI-HCl při OKP = 15 %.

U organických povlaků s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 0,1-1 % byl pozorován srovnatelný výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebního řezu i v ploše těchto organických povlaků v porovnání se standardním organickým povlakem, u kterého puchýře v těsném okolí zkušebního řezu dosáhly stupně 8MD a puchýře v ploše organického povlaku dosáhly stupně 8F. U organických povlaků při OKP = 0,5 a 1 % bylo pozorováno nepatrné

snížení hodnoty koroze v ploše ocelového panelu na hodnotu 0,1 % v porovnání s hodnotou 0,3 %, které dosahovala koroze v ploše ocelového panelu u standardního organického povlaku. Zvýšení odolnosti vůči puchýřovatení dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 2 a 3 %, kdy byl pozorován pouze výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebnímu řezu u organického povlaku s obsahem PANI-PTSA při hodnotě OKP = 2 %. Další výskyt puchýřů u těchto dvou organických povlaků nebyl pozorován. Vzhledem ke zvýšení odolnosti vůči puchýřovatení u těchto dvou organických povlaků došlo ke snížení hodnoty koroze zkušebnímu řezu na hodnotu 0-0,5 mm i snížení hodnoty koroze v ploše ocelového podkladu na hodnotu 0 %. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že tyto dva organické povlaky dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Naopak nižší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky pigmentované PANI-PTSA při hodnotách OKP = 5-15 %, jelikož u těchto povlaků bylo pozorováno postupné snížení odolnosti vůči puchýřovatení, což mělo za následek zvýšení hodnot koroze zkušebnímu řezu až na hodnotu 1,5-2 mm i hodnot koroze v ploše ocelového podkladu až na hodnotu 16 % u organického povlaku s obsahem PANI-PTSA při OKP = 15 %.

U organických povlaků s obsahem PANI-CAS při hodnotách OKP = 0,1-0,5 % byl pozorován srovnatelný výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebnímu řezu i v ploše těchto organických povlaků v porovnání se standardním organickým povlakem, u kterého puchýře v těsném okolí zkušebnímu řezu dosáhly stupně 8MD a puchýře v ploše organického povlaku dosáhly stupně 8F. U organických povlaků s obsahem pigmentu PANI-CAS při hodnotách OKP = 1-15 % bylo pozorováno postupné zvyšování četnosti i velikosti puchýřů v těsném okolí zkušebnímu řezu i v ploše testovaných organických povlaků, což mělo za následek postupné zvyšování hodnoty koroze zkušebnímu řezu i hodnoty koroze v ploše ocelového podkladu. Žádný z těchto organických povlaků nedosáhl vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl a PANI PTSA při hodnotách OKP = 2 a 3 % dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Z těchto organických povlaků dosáhly nejvyšší a zároveň srovnatelné korozní odolnosti organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-PTSA při OKP = 3 %. Dále je z výsledků zřejmé, že pigmentace polyanilinovými solemi byla účinná pouze do hodnoty OKP = 3 %. Při vyšších hodnotách OKP bylo pozorováno snížení odolnosti těchto povlaků vůči puchýřovatení jak v těsném okolí zkušebnímu řezu, tak i v ploše organických povlaků, které způsobilo zvýšení hodnot koroze

zkušebního řezu i zvýšení hodnot koroze v ploše ocelového podkladu. U organických povlaků s obsahem polyanilinové soli PANI-CAS nebylo u žádného z testovaných organických povlaků pozorováno dosažení vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Z výsledků je tedy patrné, že nejen hodnota objemové koncentrace polyanilinové soli, ale také typ dopantu má významný vliv na výsledné antikorozní schopnosti syntetizované polyanilinové soli. Navíc je z výsledků této zrychlené cyklické korozní zkoušky patrné, že u organických povlaků pigmentovaných polyanilinovými solemi došlo při splnění podmínky $OKP \geq 5 \%$ k výraznému snížení korozní odolnosti v důsledku zvýšení náchylnosti těchto organických povlaků k puchýřovatení především v ploše organických povlaků. U těchto povlaků byl zaznamenán i neceloplošný výskyt tzv. bílé rzi, díky které dochází ke vzniku tzv. bariérové ochrany a zamezení průniku korozního prostředí nátěrovým filmem k podkladu. V důsledku této skutečnosti zůstal organický povlak v některých místech nechráněný korozními zplodinami zinku a korozní prostředí proniklo nátěrovým filmem až k ocelovému podkladu, kdy v důsledku této skutečnosti došlo ke ztrátě přilnavosti organického povlaku. Korozní prostředí včetně rozpuštěného kyslíku následně bylo v přímém kontaktu s kovovým podkladem a proces koroze byl zahájen. Postupně docházelo ke koncentrování solí, které způsobovaly na rozhraní organický povlak - kovový podklad vznik osmotických cel, které následně vyvíjejí tlak na organický povlak, v důsledku čehož došlo ke vzniku puchýřků a tím i k další ztrátě přilnavosti. Puchýře mohly vznikat také jinými procesy, ovšem osmotickému mechanismu je přisuzována nejčastější příčina vzniku puchýřků.

Prokorodování nátěrového filmu (výskyt tzv. červené rzi) bylo u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí PANI- H_3PO_4 , PANI-HCl a PANI-PTSA při hodnotách $OKP = 0,1-5 \%$ zaznamenáno po 1200-hodinové expozici, zatímco u standardního organického povlaku a organických povlaků s obsahem PANI- H_2SO_4 a PANI-CAS při hodnotách $OKP = 0,1-5 \%$ bylo prokorodování nátěrového filmu zaznamenáno po 1000-hodinové expozici v tomto typu korozního prostředí. U organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotách $OKP = 10$ a 15% bylo prokorodování nátěrového filmu zaznamenáno po 800-hodinové expozici v tomto typu korozního prostředí.

Tabulka 42. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po 2160-hodinové expozici, DFT = 100 ± 10 µm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,1
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,1
	1	8MD	8F	0,5-1	0,1
	2	8F	-	0-0,5	0
	3	-	-	0-0,5	0
	5	8M	6M	0,5-1	3
	10	8M	4MD	0,5-1	10
PANI-H ₂ SO ₄	15	6M	4D	1-1,5	16
	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,3
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,3
	1	8MD	8F	0,5-1	0,3
	2	8M	8F	0,5-1	0,1
	3	8M	8F	0,5-1	0,1
	5	8M	4MD	0,5-1	10
PANI-HCl	10	6MD	4D	1-1,5	16
	15	6D	4D	1,5-2	33
	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,3
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,3
	1	8MD	8F	0,5-1	0,3
	2	-	-	0-0,5	0,1
	3	-	-	0-0,5	0,1
PANI-PTSA	5	8M	6M	0,5-1	3
	10	6MD	4MD	1-1,5	10
	15	6M	4D	1,5-2	16
	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,3
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,1
	1	8MD	8F	0,5-1	0,1
	2	8F	-	0-0,5	0
PANI-CAS	3	-	-	0-0,5	0
	5	8F	6M	0,5-1	3
	10	8M	4MD	1-1,5	10
	15	6M	4D	1,5-2	16
	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,3
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,3
	1	8MD	8M	0,5-1	0,3
Standardní OP	2	8MD	8M	0,5-1	0,3
	3	8D	8M	0-0,5	0,3
	5	6MD	4MD	0,5-1	10
	10	6D	2MD	1,5-2	33
	15	4D	2D	2-2,5	50
	-	8MD	8F	0,5-1	0,3

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře s obsahem oxidu siřičitého jsou uvedeny v tabulce 43, kdy vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2880 hodin.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhly srovnatelné korozní odolnosti, které dosáhl i standardní organický povlak. U těchto povlaků dosáhl výskyt puchýřů v těsném okolí řezu stupně 8M a v ploše organických povlaků stupně 8F. Koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 2-2,5 mm a koroze v ploše ocelového

podkladu dosáhla hodnoty 1 %. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 2 a 3 %. U těchto organických povlaků nebyl pozorován výskyt puchýřů v těsném okolí řezu ani v ploše organických povlaků. Koroze zkušebního řezu dosáhla hodnoty pouze 1-1,5 mm a koroze v ploše ocelového panelu dosáhla hodnoty 0,01 %. Tyto dva organické povlaky dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. U organických povlaků při hodnotách OKP = 5-15 % docházelo k postupnému zvyšování velikosti i četnosti puchýřů, což mělo za následek snížení korozní odolnosti těchto organických povlaků, jelikož koroze v ploše ocelového podkladu u těchto povlaků dosahovala hodnoty až 3 %.

Organické povlaky pigmentované PANI-H₂SO₄ dosáhly při hodnotách OKP = 0,1-5 % srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s korozní odolností standardního organického povlaku. U žádného z těchto organických povlaků nebylo v důsledku přítomnosti této polyanilinové soli pozorováno posílení korozní odolnosti. U organických povlaků pigmentovaných touto polyanilinovou solí při hodnotách OKP = 10 a 15 % navíc došlo ke snížení korozní odolnosti v důsledku nižší odolnosti vůči puchýřovatení. Vyšší četnost i velikost puchýřů v těsném okolí řezu i v ploše organických povlaků způsobila zvýšení hodnoty koroze v ploše ocelového panelu až na hodnotu 10 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly srovnatelné korozní odolnosti, které dosáhl i standardní organický povlak. U těchto povlaků dosáhl výskyt puchýřů v těsném okolí řezu stupně 8M a v ploše organických povlaků stupně 8F. Koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 2-2,5 mm a koroze v ploše ocelového podkladu dosáhla hodnoty 1 %. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-HCl při OKP = 2 a 3 %. U těchto organických povlaků nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše organických povlaků a výskyt puchýřů v okolí zkušebního řezu dosáhl pouze stupně 8F. Koroze zkušebního řezu dosáhla hodnoty pouze 1,5-2 mm a koroze v ploše ocelového panelu dosáhla hodnoty 0,1 %. Tyto dva organické povlaky dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. U organických povlaků při hodnotách OKP = 5-15 % docházelo k postupnému zvyšování velikosti i četnosti puchýřů, což mělo za následek snížení korozní odolnosti těchto organických povlaků, jelikož koroze v ploše ocelového podkladu u těchto povlaků dosahovala hodnoty až 3 %.

Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhly srovnatelné korozní odolnosti, které dosáhl i standardní organický povlak. U těchto povlaků dosáhl výskyt puchýřů v těsném okolí řezu stupně 8M a v ploše organických povlaků stupně

8F. Koroze v řezu u těchto povlaků dosáhla hodnoty 2-2,5 mm a koroze v ploše ocelového podkladu dosáhla hodnoty 1 %. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při OKP = 2 a 3 %. U těchto organických povlaků nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše organického povlaku a výskyt puchýřů v okolí zkušebního řezu dosáhl pouze stupně 8F. Koroze zkušebního řezu dosáhla hodnoty pouze 1-1,5 mm a koroze v ploše ocelového panelu dosáhla hodnoty 0,01 %. Tento organický povlak dosáhl vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. U organických povlaků při hodnotách OKP = 5-15 % docházelo k postupnému zvyšování velikosti i četnosti puchýřů. U organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 15 % dosáhla koroze v ploše ocelového panelu dokonce až hodnoty 3 %.

Organické povlaky pigmentované PANI-CAS dosáhly při hodnotách OKP = 0,1-2 % srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s korozní odolností standardního organického povlaku. U žádného z těchto organických povlaků nebylo v důsledku přítomnosti této polyanilinové soli pozorováno posílení korozní odolnosti. U organických povlaků pigmentovaných touto polyanilinovou solí při hodnotách OKP = 3-15 % navíc došlo ke snížení korozní odolnosti v důsledku nižší odolnosti vůči puchýřovatení. Vyšší četnost i velikost puchýřů v těsném okolí řezu i v ploše organických povlaků způsobila zvýšení hodnoty koroze v ploše ocelového panelu až na hodnotu 10 %.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 1-5 %, dále organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 2 a 3 % a také organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 1-5 %. Z těchto organických povlaků dosáhl nejvyšší korozní odolnosti organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 2 a 3 %. Pigmentace polyanilinovou solí PANI-H₂SO₄ a PANI-CAS se při žádné hodnotě OKP neprojevila zvýšením korozní odolnosti testovaných organických povlaků v porovnání se standardním organickým povlakem. U všech testovaných organických povlaků bylo zaznamenáno snížení hodnoty suché tloušťky filmu o cca 20 ± 5 μm, v důsledku rozpouštění zinku v tomto typu korozního prostředí. V tomto typu korozního prostředí nedochází při porovnání s atmosférou solné mlhy k tak rychlému a intenzivnímu přechodu jednotlivých částic zinkového prachu na korozní zplodiny zinku. Dále jsou také korozní produkty zinku vzniklé v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého na bázi síranů rozpustnější v porovnání s korozními produkty zinku, které vznikají v atmosféře s obsahem

solné mlhy, a v důsledku přítomnosti méně izolovaných částic zinku se elektrochemický mechanismus uplatňuje v tomto typu korozního prostředí po delší dobu.

Tabulka 43. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2880-hodinové expozici, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	8M	8F	2-2,5	1
	0,5	8M	8F	2-2,5	1
	1	8F	-	2-2,5	0,1
	2	-	-	1-1,5	0,01
	3	-	-	1-1,5	0,01
	5	6F	-	1-1,5	0,01
	10	6M	8M	2,5-3	3
	15	6M	8M	2,5-3	3
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	8M	8F	2-2,5	1
	0,5	8M	8F	2-2,5	1
	1	8M	8F	2-2,5	1
	2	8M	8F	2-2,5	1
	3	8M	8F	2-2,5	1
	5	6M	8F	2-2,5	1
	10	6M	8M	2,5-3	3
	15	6MD	6MD	3-3,5	10
PANI-HCl	0,1	8M	8F	2-2,5	1
	0,5	8M	8F	2-2,5	1
	1	8M	8F	2-2,5	1
	2	8F	-	1,5-2	0,1
	3	8F	-	1,5-2	0,1
	5	6M	8M	2-2,5	1
	10	6M	8M	2,5-3	3
	15	6MD	8MD	3-3,5	3
PANI-PTSA	0,1	8M	8F	2-2,5	1
	0,5	8M	8F	2-2,5	1
	1	8F	8F	2-2,5	0,1
	2	8F	-	1-1,5	0,01
	3	8F	-	1-1,5	0,01
	5	6F	8F	1,5-2	0,01
	10	6M	8M	2,5-3	3
	15	6M	8M	2,5-3	3
PANI-CAS	0,1	8M	8F	2-2,5	1
	0,5	8M	8F	2-2,5	1
	1	8M	8F	2-2,5	1
	2	8M	8F	2-2,5	1
	3	8M	8M	2-2,5	1
	5	6M	8MD	2-2,5	3
	10	6M	8MD	2,5-3	3
	15	6MD	6MD	3-3,5	10
Standardní OP	-	8M	8F	2-2,5	1

Korozní zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře s kontinuální kondenzací jsou uvedeny v tabulce 44, kdy vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 4320 hodin.

Korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhla srovnatelné hodnoty korozní odolnosti v porovnání se standardním

organickým povlakem. Četnost a velikost puchýřů u těchto organických povlaků dosáhla stupně 8M v ploše organických povlaků a stupně 6MD v těsném okolí zkušebního řezu. Po odstranění organických povlaků byla hodnocena koroze v ploše ocelových panelů, která u těchto organických povlaků dosáhla hodnoty 1 % a dále i koroze v řezu, jež dosáhla u těchto organických povlaků hodnoty 1-1,5 mm. Postupné zvyšování korozní odolnosti bylo pozorováno u organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 1 a 2 % a maximální korozní odolnosti dosáhl organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 %. U tohoto organického povlaku nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše organického povlaku a četnost a velikost puchýřů v těsném okolí zkušebního řezu dosáhla nejnižšího možného stupně 8F. Po odstranění tohoto organického povlaku z podkladu byla hodnocena koroze v ploše ocelového podkladu, která dosáhla hodnoty 0,1 % a koroze v řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm. U organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP > 3 % docházelo k postupnému snižování korozní odolnosti, jelikož u těchto organických povlaků docházelo k výskytu puchýřů o větší velikosti i vyšší četnosti jak v ploše organických povlaků, tak i v okolí zkušebního řezu, kdy u organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 15 % dosáhly puchýře v ploše organického povlaku stupně 6 MD a v okolí zkušebního řezu stupně 4MD. Po odstranění organického povlaku poté dosahovala koroze v ploše ocelového podkladu hodnoty 10 % a koroze zkušebního řezu hodnoty 1,5-2 mm.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 0,1, 0,5 a 1 % dosáhly nepatrně nižší hodnoty korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Nepatrně vyšší odolnosti vůči puchýřovatení dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 2 a 3 % v porovnání se standardním organickým povlakem, ovšem koroze v ploše ocelového panelu i koroze zkušebního řezu dosáhla po odstranění organických povlaků těchto dvou vzorků srovnatelných hodnot, kterých dosáhl i standardní organický povlak. U organických povlaků s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP = 5-15 % byl pozorován postupný nárůst velikosti i četnosti puchýřů v ploše těchto organických povlaků i v okolí zkušebního řezu, kdy četnost i velikost puchýřů se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovala. U organického povlaku s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotě OKP = 15 % dosáhly puchýře v ploše organického povlaku stupně 6D a v okolí zkušebního řezu dokonce stupně 4D. Přítomnost tohoto typu polyanilinové soli v zinkem pigmentovaných organických povlacích při vyšších hodnotách objemové koncentrace pigmentu (OKP > 5 %) způsobuje výrazné snížení

korozní odolnosti těchto organických povlaků v porovnání se standardním organickým povlakem.

Organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhly srovnatelné korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Zvýšení korozní odolnosti bylo pozorováno u organických povlaků s obsahem tohoto typu polyanilinové soli při hodnotách OKP = 1-5 %, kdy organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 % dosáhl nejvyšší korozní odolnosti. U tohoto organického povlaku byl výskyt puchýřů v ploše organického povlaku hodnocen stupněm 8F a výskyt puchýřů v okolí zkušebního řezu stupněm 8M. Po odstranění organického povlaku byla hodnocena koroze v ploše ocelového podkladu, která dosáhla hodnoty pouze 0,1 % a koroze zkušebního řezu, která dosáhla hodnoty pouze 0-0,5 mm. U organických povlaků s vyššími hodnotami objemové koncentrace pigmentu ($OKP \geq 10\%$) bylo pozorováno snížení korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem.

Korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných PANI-PTSA při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhla srovnatelné hodnoty korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Četnost a velikost puchýřů u těchto organických povlaků dosáhla stupně 8M v ploše organických povlaků a stupně 6MD v těsném okolí zkušebního řezu. Po odstranění organických povlaků byla hodnocena koroze v ploše ocelových panelů, která u těchto organických povlaků dosáhla hodnoty 1 % a dále i koroze v řezu, jež dosáhla u těchto organických povlaků hodnoty 1-1,5 mm. Postupné zvyšování korozní odolnosti bylo pozorováno u organických povlaků s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 1 a 2 % a maximální korozní odolnosti dosáhl organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 %. U tohoto organického povlaku dosáhl výskyt puchýřů v ploše organického povlaku stupně 8F a výskyt puchýřů v těsném okolí zkušebního řezu dosáhl stupně 8M. Po odstranění tohoto organického povlaku z podkladu byla hodnocena koroze v ploše ocelového podkladu, která dosáhla hodnoty 0,1 % a koroze v řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm. U organických povlaků s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP > 3 % docházelo k postupnému snižování korozní odolnosti, jelikož u těchto organických povlaků docházelo k výskytu puchýřů o větší velikosti i vyšší četnosti jak v ploše organických povlaků, tak i v okolí zkušebního řezu, kdy u organického povlaku s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 15 % dosáhly puchýře v ploše organického povlaku stupně 6D a v okolí zkušebního řezu stupně 4D. Po odstranění organického povlaku poté dosahovala koroze v ploše ocelového podkladu hodnoty 10 % a koroze zkušebního řezu hodnoty 1,5-2 mm.

Organické povlaky s obsahem PANI-CAS při hodnotách OKP = 0,1; 0,5 a 1 % dosáhly nižší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Srovnatelné korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-CAS při hodnotách OKP = 2 a 3 %. U organických povlaků s obsahem PANI-CAS při hodnotách OKP = 5-15 % byl pozorován postupný nárůst velikosti i četnosti puchýřů v ploše těchto organických povlaků i v okolí zkušebního řezu, kdy četnost i velikost puchýřů se s rostoucí hodnotou OKP postupně zvyšovala. U organického povlaku s obsahem PANI-CAS při hodnotě OKP = 15 % dosáhly puchýře v ploše organického povlaku i puchýře v okolí zkušebního řezu stupně 4D. Přítomnost tohoto typu polyanilinové soli v zinkem pigmentovaných organických povlacích při vyšších hodnotách objemové koncentrace pigmentu (OKP > 5 %) způsobuje výrazné snížení korozní odolnosti těchto organických povlaků v porovnání se standardním organickým povlakem.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem dosáhly organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 1, 2 a 3 %, dále organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 1, 2 a 3 % a také organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 1, 2 a 3 %. Z těchto organických povlaků dosáhl nejvyšší korozní odolnosti organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %. Pigmentace polyanilinovou solí PANI-H₂SO₄ a PANI-CAS se při hodnotách OKP 2 a 3 % projevila nepatrným zvýšením korozní odolnosti testovaných organických povlaků v porovnání se standardním organickým povlakem. Především u organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA při hodnotách OKP = 1-3 % bylo pozorováno posílení elektrochemické ochrany zkušebního řezu, které se projevilo vyšší rychlostí zacelení zkušebního řezu korozními zplodinami zinku a tím bylo dosaženo vyšší korozní ochrany právě tohoto místa. Tuto skutečnost potvrzují i výsledky koroze zkušebního řezu, která právě u těchto organických povlaků dosáhla hodnot 0-0,5 mm, případně 0,5-1 mm v porovnání se standardním organickým povlakem, u kterého dosáhla koroze zkušebního řezu hodnoty 1-1,5 mm.

Tabulka 44. Výsledky korozní zkoušky v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací po 4320-hodinové expozici, DFT = 100 ± 10 µm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	6MD	8M	1-1,5	1
	0,5	6MD	8M	1-1,5	1
	1	6M	8F	0,5-1	0,3
	2	8F	-	0,5-1	0,3
	3	8F	-	0-0,5	0,1
	5	8MD	8M	0,5-1	1
	10	6MD	8MD	1-1,5	3
	15	4MD	6MD	1,5-2	10
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	6MD	8M	1,5-2	1
	0,5	6MD	8MD	1,5-2	3
	1	6MD	8MD	1,5-2	3
	2	8MD	8M	1-1,5	1
	3	8M	8M	1-1,5	1
	5	8D	8MD	1-1,5	3
	10	6MD	6MD	1,5-2	10
	15	4D	6D	2-2,5	16
PANI-HCl	0,1	6MD	8M	1-1,5	1
	0,5	6MD	8M	1-1,5	1
	1	6M	8M	0,5-1	1
	2	8M	8F	0,5-1	0,3
	3	8M	8F	0-0,5	0,1
	5	8MD	8M	0,5-1	1
	10	6MD	8MD	1-1,5	3
	15	4MD	6MD	1,5-2	10
PANI-PTSA	0,1	6MD	8M	1-1,5	1
	0,5	6MD	8M	1-1,5	1
	1	6M	8M	0,5-1	0,3
	2	8M	8F	0,5-1	0,3
	3	8M	8F	0-0,5	0,1
	5	8MD	8M	0,5-1	1
	10	6MD	8MD	1-1,5	3
	15	4D	6D	1,5-2	10
PANI-CAS	0,1	6MD	8MD	1,5-2	3
	0,5	6M	8M	1,5-2	3
	1	6M	8M	1,5-2	3
	2	6MD	8M	1-1,5	1
	3	6MD	8M	1-1,5	1
	5	8D	8D	1-1,5	3
	10	6M	6MD	1,5-2	10
	15	4D	4D	2-2,5	16
Standardní OP	-	6MD	8M	1-1,5	1

Elektrochemická technika lineární polarizace

Připravené organické povlaky byly po dobu 18 hodin vystaveny působení 1M roztoku NaCl v potenciostatické cele a následně byly proměřeny elektrochemickou technikou lineární polarizace. Pro jednotlivé organické povlaky byl vyhodnocován korozní potenciál ($E_{kor.}$), korozní proudová hustota ($I_{kor.}$), tafelova anodická a katodická směrnice (β_a , β_c), polarizační odpor (R_p) a rychlost koroze ($V_{kor.}$). Výsledky jednotlivých organických povlaků jsou uvedeny v tabulce 45 a liší se dle použitého typu polyanilinové soli i dle hodnoty objemové koncentrace příslušné polyanilinové soli. Na základě stanovených a vypočtených parametrů lze určit korozní odolnost jednotlivých organických povlaků.

Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 0,1 a 0,5 % dosáhly podobných hodnot polarizačních odporů i korozních rychlostí v porovnání se standardním organickým povlakem, zatímco organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 1-3 % dosáhly o jeden řád vyšších hodnot polarizačních odporů a o jeden řád nižších hodnot korozních rychlostí. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že korozní odolnost těchto organických povlaků je vyšší v porovnání s korozní odolností standardního organického povlaku. Nejvyšší hodnoty polarizačního odporu ($3,50 \times 10^{11} \Omega$) a zároveň nejnižší hodnoty korozní rychlosti ($2,54 \times 10^{-10} \text{ mm.rok}^{-1}$) dosáhl organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %, zatímco polarizační odpor standardního organického povlaku dosáhl hodnoty $4,39 \times 10^{10} \Omega$ a korozní rychlost tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty $2,23 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$. U organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP ≥ 5 % bylo pozorováno postupné snižování hodnot polarizačních odporů a postupné zvyšování hodnot korozních rychlostí v závislosti na rostoucí hodnotě OKP polyanilinové soli. Nejnižší korozní odolnosti dosáhl organický povlak s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 15 %, kdy polarizační odpor tohoto organického povlaku dosáhl hodnoty $1,16 \times 10^8 \Omega$ a korozní rychlost tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty $8,08 \times 10^{-7} \text{ mm.rok}^{-1}$.

Výsledky polarizačních odporů a korozních rychlostí organických povlaků s obsahem pigmentu PANI-H₂SO₄ ukazují, že organické povlaky s obsahem tohoto typu polyanilinové soli při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly nepatrně nižších hodnot polarizačních odporů a nepatrně vyšších hodnot korozních rychlostí v porovnání se standardním organickým povlakem, zatímco organické povlaky s obsahem tohoto typu polyanilinové soli při hodnotách OKP = 2 a 3 % dosáhly nepatrně vyšších hodnot polarizačních odporů a nepatrně nižších korozních rychlostí. Korozní odolnosti těchto organických povlaků tedy dosahují velmi podobných hodnot. U organických povlaků s obsahem PANI-H₂SO₄ při hodnotách OKP ≥ 5 % bylo pozorováno postupné snižování hodnot polarizačních odporů a postupné zvyšování hodnot korozních rychlostí v závislosti na zvyšující se hodnotě objemové koncentrace této polyanilinové soli.

Z výsledků této elektrochemické techniky je patrné, že organické povlaky s obsahem PANI-HCl při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly srovnatelné korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem, jelikož hodnoty polarizačních odporů i korozních rychlostí dosahují velmi podobných hodnot. Vyšší hodnoty polarizačních odporů a nižší hodnoty korozních rychlostí byly zaznamenány u organických povlaků s tímto typem polyanilinové soli při hodnotách OKP = 2 a 3 %, a lze tedy konstatovat, že korozní odolnost těchto organických povlaků je v porovnání s korozní odolností standardního organického

povlaku vyšší. Nejvyšší hodnoty polarizačního odporu ($1,85 \times 10^{11} \Omega$) a nejnižší hodnoty korozní rychlosti ($4,86 \times 10^{-10} \text{ mm.rok}^{-1}$) dosáhl organický povlak s obsahem PANI-HCl při hodnotě OKP = 3 %, zatímco polarizační odpor standardního organického povlaku dosáhl hodnoty $4,39 \times 10^{10} \Omega$ a korozní rychlost tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty $2,23 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$. Organické povlaky s obsahem této polyanilinové soli dosáhly při hodnotách OKP ≥ 5 % nižších hodnot polarizačních odporů a vyšších hodnot korozních rychlostí v porovnání se standardním organickým povlakem. Odolnost těchto organických povlaků se s rostoucí hodnotou OKP postupně snižovala.

Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 0,1-1 % dosáhly podobných hodnot polarizačních odporů i korozních rychlostí v porovnání se standardním organickým povlakem, zatímco organické povlaky s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 2-3 % dosáhly o jeden řád vyšších hodnot polarizačních odporů a o jeden řád nižších hodnot korozních rychlostí. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že korozní odolnost těchto organických povlaků je vyšší v porovnání s korozní odolností standardního organického povlaku. Nejvyšší hodnoty polarizačního odporu ($2,76 \times 10^{11} \Omega$) a zároveň nejnižší hodnoty korozní rychlosti ($3,16 \times 10^{-10} \text{ mm.rok}^{-1}$) dosáhl organický povlak s obsahem PANI-PTSA při hodnotě OKP = 2 %, zatímco polarizační odpor standardního organického povlaku dosáhl hodnoty $4,39 \times 10^{10} \Omega$ a korozní rychlost tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty $2,23 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$. U organických povlaků s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP ≥ 5 % bylo pozorováno postupné snižování hodnot polarizačních odporů a postupné zvyšování hodnot korozních rychlostí v závislosti na rostoucí hodnotě OKP polyanilinové soli. Nejnižší korozní odolnosti dosáhl organický povlak s obsahem pigmentu PANI-PTSA při hodnotě OKP = 15 %, kdy polarizační odpor tohoto organického povlaku dosáhl hodnoty $8,49 \times 10^8 \Omega$ a korozní rychlost tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty $1,01 \times 10^{-7} \text{ mm.rok}^{-1}$.

Z výsledků elektrochemické techniky, které se týkají organických povlaků s obsahem PANI-CAS je patrné, že žádný z těchto organických povlaků nedosáhl vyšších hodnot korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem, jelikož hodnoty polarizačních odporů u těchto organických povlaků dosáhly nižších hodnot a hodnoty korozních rychlostí ve všech případech dosáhly hodnot vyšších. Nepatrné snížení korozní odolnosti lze přisoudit organickým povlakům s obsahem tohoto typu polyanilinové soli při hodnotách OKP = 0,1-3 %, a výrazné snížení korozní odolnosti lze přisoudit organickým povlakům s obsahem tohoto typu polyanilinové soli při hodnotách OKP = 5-15 %.

Tabulka 45. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků v 1M roztoku NaCl, DFT = 60 ± 10 μm.

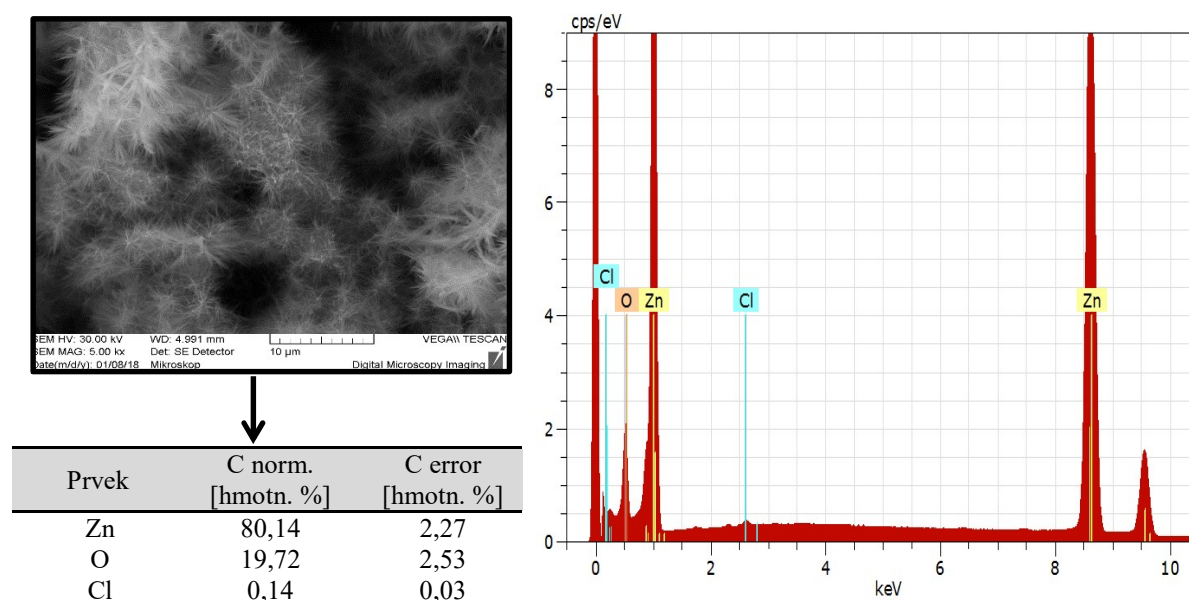
Pigment	OKP [%]	E _{kor.} [mV]	I _{kor.} [μA]	β _a [mV]	β _c [mV]	R _p [Ω]	V _{kor.} [mm.rok ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	0,1	-946	1,38x10 ⁻⁷	32,1	25,2	4,53x10 ¹⁰	2,04x10 ⁻⁹
	0,5	-946	1,41x10 ⁻⁷	31,1	25,8	4,34x10 ¹⁰	2,08x10 ⁻⁹
	1	-935	1,92x10 ⁻⁸	30,7	22,3	2,92x10 ¹¹	2,84x10 ⁻¹⁰
	2	-932	1,86x10 ⁻⁸	31,6	24,4	3,21x10 ¹¹	2,75x10 ⁻¹⁰
	3	-928	1,72x10 ⁻⁸	33,1	23,9	3,50x10 ¹¹	2,54x10 ⁻¹⁰
	5	-865	1,68x10 ⁻⁷	33,7	23,3	3,56x10 ¹⁰	2,48x10 ⁻⁹
	10	-842	2,14x10 ⁻⁶	34,3	22,2	2,73x10 ⁹	3,16 x10 ⁻⁸
	15	-813	5,47x10 ⁻⁵	35,1	24,9	1,16x10 ⁸	8,08 x10 ⁻⁷
PANI-H ₂ SO ₄	0,1	-942	1,75x10 ⁻⁷	34,8	26,9	3,76x10 ¹⁰	2,59x10 ⁻⁹
	0,5	-939	1,84x10 ⁻⁷	33,2	25,1	3,37x10 ¹⁰	2,72x10 ⁻⁹
	1	-932	1,52x10 ⁻⁷	34,6	24,8	4,13x10 ¹⁰	2,25x10 ⁻⁹
	2	-921	1,12x10 ⁻⁷	33,8	25,6	5,65x10 ¹⁰	1,65x10 ⁻⁹
	3	-916	9,81x10 ⁻⁸	32,2	24,4	6,14x10 ¹⁰	1,45x10 ⁻⁹
	5	-911	4,20x10 ⁻⁶	33,9	23,7	1,44x10 ⁹	6,20x10 ⁻⁸
	10	-903	6,91x10 ⁻⁶	31,7	22,6	8,29x10 ⁸	1,02x10 ⁻⁷
	15	-897	8,73x10 ⁻⁶	30,9	21,4	6,29x10 ⁸	1,29x10 ⁻⁷
PANI-HCl	0,1	-945	1,36x10 ⁻⁷	35,2	26,8	4,86x10 ¹⁰	2,01x10 ⁻⁹
	0,5	-942	1,28x10 ⁻⁷	35,1	25,2	4,98x10 ¹⁰	1,89x10 ⁻⁹
	1	-937	9,28x10 ⁻⁸	34,5	25,9	6,92x10 ¹⁰	1,37x10 ⁻⁹
	2	-934	5,33x10 ⁻⁸	33,9	24,7	1,20x10 ¹¹	7,87x10 ⁻¹⁰
	3	-931	3,29x10 ⁻⁸	33,3	24,3	1,85x10 ¹¹	4,86x10 ⁻¹⁰
	5	-928	2,09x10 ⁻⁷	32,1	22,9	2,78x10 ¹⁰	3,09x10 ⁻⁹
	10	-913	3,16x10 ⁻⁷	33,6	23,8	1,91x10 ¹⁰	4,67x10 ⁻⁹
	15	-904	4,87x10 ⁻⁶	32,1	22,9	1,19x10 ⁹	7,19x10 ⁻⁸
PANI-PTSA	0,1	-945	1,47x10 ⁻⁷	36,1	25,9	4,46x10 ¹⁰	2,17x10 ⁻⁹
	0,5	-941	1,13x10 ⁻⁷	35,6	24,8	5,62x10 ¹⁰	1,67x10 ⁻⁹
	1	-940	1,01x10 ⁻⁷	35,1	25,2	6,31x10 ¹⁰	1,49x10 ⁻⁹
	2	-936	2,14x10 ⁻⁸	33,6	22,8	2,76x10 ¹¹	3,16x10 ⁻¹⁰
	3	-931	2,87x10 ⁻⁸	34,4	23,6	2,12x10 ¹¹	4,24x10 ⁻¹⁰
	5	-926	3,12x10 ⁻⁷	35,1	23,8	1,97x10 ¹⁰	4,61x10 ⁻⁹
	10	-913	3,87x10 ⁻⁶	35,6	22,1	1,53x10 ⁹	5,72x10 ⁻⁸
	15	-899	6,84x10 ⁻⁶	34,4	21,9	8,49x10 ⁸	1,01x10 ⁻⁷
PANI-CAS	0,1	-946	2,09x10 ⁻⁷	35,3	25,3	3,06x10 ¹⁰	3,09x10 ⁻⁹
	0,5	-943	3,11x10 ⁻⁷	35,1	25,7	2,07x10 ¹⁰	4,59x10 ⁻⁹
	1	-938	3,98x10 ⁻⁷	34,5	36,4	1,63x10 ¹⁰	5,88x10 ⁻⁹
	2	-934	4,62x10 ⁻⁷	33,8	26,9	1,41x10 ¹⁰	6,83x10 ⁻⁹
	3	-934	5,47x10 ⁻⁷	35,4	24,7	1,15x10 ¹⁰	8,08x10 ⁻⁹
	5	-929	8,98x10 ⁻⁷	34,5	23,9	6,83x10 ¹⁰	1,33x10 ⁻⁸
	10	-921	6,13x10 ⁻⁶	34,8	22,7	9,73x10 ⁸	9,06x10 ⁻⁸
	15	-912	8,46x10 ⁻⁵	33,2	25,4	7,38x10 ⁷	1,25x10 ⁻⁶
Standardní OP	0	-948	1,51x10 ⁻⁷	36,6	26,1	4,39x10 ¹⁰	2,23x10 ⁻⁹

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že využití některých typů polyanilinových solí ve formulaci zinkem pigmentovaných organických povlaků vede ke zvýšení hodnot polarizačních odporů a ke snížení rychlostí koroze v porovnání se standardním organickým povlakem. Konkrétně se jedná o polyanilinové soli: PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA a nepatrné zvýšení bylo zaznamenáno i při použití polyanilinové soli PANI-H₂SO₄. Nejen typ polyanilinové soli ale i hodnota objemové koncentrace pigmentu má významný vliv na korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí. Nejvyšších hodnot polarizačních odporů a zároveň nejnižších korozních rychlostí dosahovaly zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem výše uvedených

polyanilinových solí při hodnotách OKP = 2 a 3 %. Ze všech testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků dosáhl nejvyšší korozní odolnosti organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %, u kterého polarizační odpor dosáhl hodnoty 3,50x10¹¹ Ω a korozní rychlost dosáhla hodnoty 2,54x10⁻¹⁰ mm.rok⁻¹. Za zmínku stojí i skutečnost, že tyto výsledky korespondují s výsledky, kterých dosáhly organické povlaky ve zrychlené cyklické korozní zkoušce v atmosféře solné mlhy.

5.2.6 Funkce polyanilinových solí v zinkem pigmentovaných ochranných povlacích

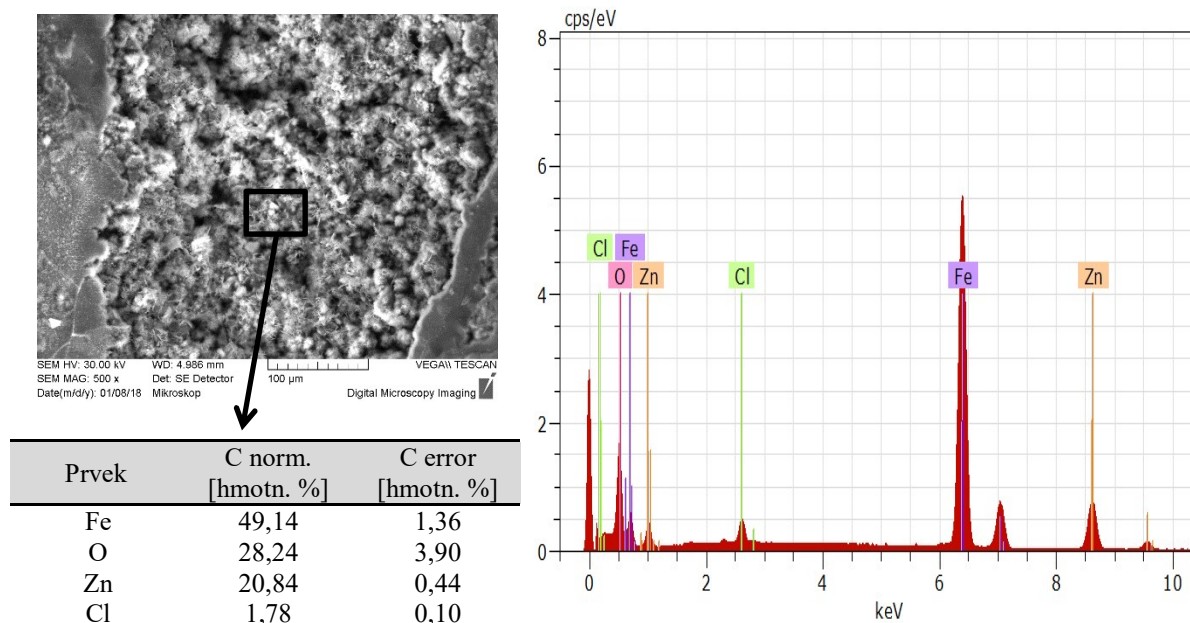
Charakterizace složení organických povlaků po 240-hodinové i 480-hodinové expozici v atmosféře s obsahem solné mlhy byla provedena pomocí techniky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou. Touto technikou bylo studováno složení organických povlaků v místech vzdálených od zkušebnímu řezu (obrázek 46) i v místech těsného okolí zkušebnímu řezu (obrázek 47).



Obrázek 46. Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou plochy standardního organického povlaku.

Výsledky rentgenové difrakční analýzy (XRD) prokázaly, že před expozicí v atmosféře s obsahem solné mlhy byl v organických povlacích přítomen pouze kovový zinek. Z výsledků prvkové analýzy je zřejmé, že v důsledku katodické ochrany došlo u všech testovaných vzorků k utěsnění pórů přítomných v jednotlivých testovaných organických povlacích pomocí korozních zplodin zinku (ZnO). Tento výsledek podporují i výsledky XRD. V důsledku přítomnosti korozních zplodin zinku došlo ke snížení vodivosti testovaných organických povlaků, což vedlo k přechodu elektrochemického mechanismu na mechanismus bariérový. Po 240-hodinové ani po 480-hodinové expozici nebyly v ploše testovaných organických

povlaků zaznamenány korozní zplodiny ocelového podkladu, což svědčí o vysoké korozní ochraně testovaných organických povlaků.

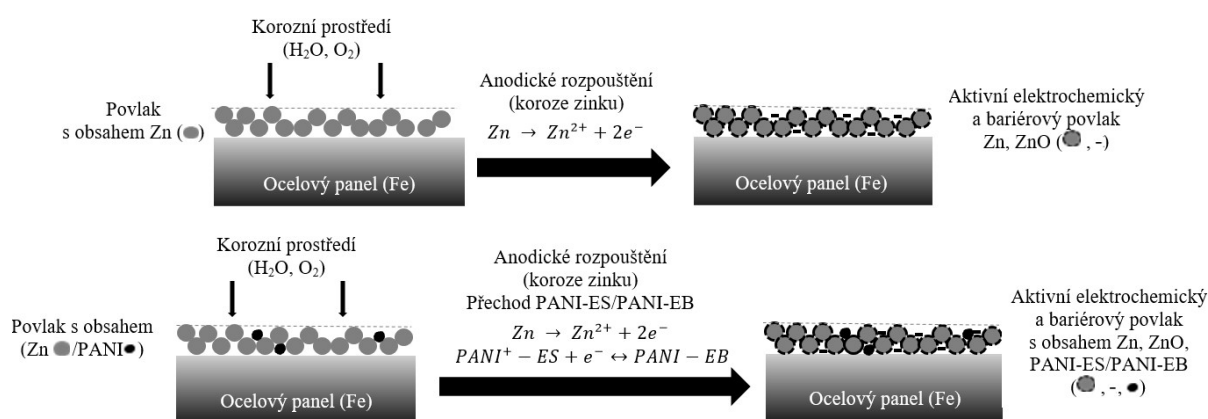


Obrázek 47. Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou řezu standardního organického povlaku.

Z výsledků prvkové analýzy je zřejmé, že po 480-hodinové expozici došlo u testovaných organických povlaků v atmosféře solné mlhy v důsledku katodické ochrany k částečnému utěsnění zkušebního řezu korozními zplodinami zinku (ZnO). Přítomnost korozních zplodin Fe však informuje o skutečnosti, že utěsnění nebylo dostatečně rychlé, což se projevilo přítomností korozních produktů železa. Korozní zplodiny železa v těsném okolí zkušebního řezu nebyly zjištěny pouze u organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 2 a 3 % a u organických povlaků s obsahem PANI-PTSA při hodnotách OKP = 2 a 3 %. U těchto organických povlaků dosáhla koroze v řezu po 2160-hodinové expozici v atmosféře s obsahem solné mlhy hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u standardního organického povlaku dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že elektrochemický mechanismus ochrany i následný bariérový mechanismus ochrany u těchto organických povlaků dosáhl nejvyšší účinnosti.

Pro povlaky obsahující zinek je známo, že při dodržení podmínky kontaktu zinkových částic tvoří zinek tzv. obětovanou elektrodu. Pro zajištění kontaktu jednotlivých zinkových částic je zapotřebí připravovat povlaky s vysokým obsahem zinku. Tato vysoká pigmentace má však negativní dopad na mechanické vlastnosti těchto povlaků. V této části disertační práce byly formulovány zinkem pigmentované organické povlaky, které byly doplňovány zinkovým

prachem na hodnotu OKP/KOKP = 0,67. Formulované organické povlaky dále obsahovaly pět typů polyanilinových solí. Konkrétně byly využity tyto polyanilinové soli: PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS. Tyto polyanilinové soli byly využity při objemových koncentracích pigmentu 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 a 15 %. V důsledku přítomnosti polyanilinových solí byl snižován obsah zinku v testovaných organických povlacích. Jednou z funkcí polyanilinových solí v organických povlacích je posílení/prodloužení elektrochemické ochrany povlaků a navíc i vytvoření elektrického kontaktu jednotlivých částic tvořících organický povlak, který je nezbytný pro zajištění elektrochemických reakcí zinku, které vedou především ke vzniku oxidu zinečnatého. Způsob ochrany zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí je založen na autokatalytickém cyklu řízeném přes reverzibilní transformaci mezi dopovanou formou polyanilinu (PANI-ES) a neutrální formou polyanilinu (PANI-EB) [33, 34]. Schématické znázornění popsaného ochranného mechanismu je znázorněno na obrázku 48.



Obrázek 48. Schématické znázornění ochranného mechanismu: povlak s obsahem zinku (nahore), povlak s obsahem zinku/PANI-ES (dole) [150, 151].

5.2.7 Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Ve studii mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí byly testovány polyanilinové soli, které byly charakterizovány pomocí řady instrumentálních technik v předchozí kapitole 5.1.1. Konkrétně byly testovány polyanilinové soli: PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS a zinkový prach se sférickým tvarem částic. Dispergací připravené modelové nátěrové hmoty byly následně aplikovány na ocelové panely pomocí aplikátoru se štěrbinou tzv. krabicového pravítka. Připravené organické povlaky byly následně podrobeny mechanickým zkouškám,

cyklickým korozním zkouškám a elektrochemické technice lineární polarizace. Byla studována mechanická a korozní odolnost připravených organických povlaků, která byla následně porovnávána s výslednou mechanickou a korozní odolností zinkem pigmentovaného organického povlaku (tzv. standardního organického povlaku).

Z výsledků mechanických zkoušek je patrné, že typ testované polyanilinové soli nemá vliv na výslednou mechanickou odolnost zinkem pigmentovaného organického povlaku, zatímco hodnota objemové koncentrace pigmentu výslednou hodnotu mechanické odolnosti organického povlaku ovlivňuje. Především při hodnotách OKP $> 1 \%$ bylo zaznamenáno postupné zvyšování mechanické odolnosti testovaných organických povlaků. O zinkem pigmentovaných organických povlacích s vysokým obsahem zinku je známo, že tyto povlaky dosahují nižší mechanické odolnosti právě z důvodu vysokého obsahu zinku. Zvýšení mechanické odolnosti organických povlaků s obsahem polyanilinových solí lze vysvětlit postupně se zvyšujícím heterodisperzním uspořádáním částic v organických povlacích, které je zajišťováno snižujícím se obsahem zinku a zvyšujícím se obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí. Vysokých hodnot mechanické odolnosti dosahovaly organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při splnění podmínky OKP $\geq 2 \%$, kdy se zvyšující se hodnotou OKP byla zaznamenána u těchto organických povlaků již pouze zvyšující se odolnost vůči hloubení.

Z výsledků zrychlených cyklických korozních testů i elektrochemického měření lineární polarizace je zřejmé, že objemová koncentrace polyanilinových solí má významný dopad na korozní odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků. Na základě výsledků zrychlených cyklických korozních zkoušek a z výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace lze určit optimální objemové koncentrace polyanilinových solí v testovaných organických povlacích, které se pohybují v intervalu 1-5 % v závislosti na konkrétním typu korozního prostředí. Výborných výsledků mechanické odolnosti a nejvyšší hodnoty korozní odolnosti ve všech provedených zrychlených cyklických korozních zkouškách i elektrochemické technice lineární polarizace dosáhl zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %.

Organické povlaky s nejvyšší korozní odolností jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost střední), či do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost vysoká). Konkrétně se jedná o organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 2 a 3 % a také organický povlak s obsahem PANI-PTSA při hodnotě OKP = 2 a 3 %. Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl

zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a dále koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 720-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy. Ostatní organické povlaky s maximální hodnotou OKP = 5 % včetně standardního organického povlaku jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká), či do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost střední). Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a dále koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 480-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy. Organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při podmínce OKP > 5 % nejsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I, jelikož u těchto organických povlaků byl zaznamenán výskyt puchýřů již před 480-hodinovou expozicí v atmosféře neutrální solné mlhy.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že byla nalezena možnost snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití polyanilinových solí. Konkrétně při využití polyanilinové soli PANI-H₃PO₄, PANI-HCl či PANI-PTSA při optimálních hodnotách objemové koncentrace těchto pigmentů (OKP = 2-3 %) bylo dosaženo vyšší mechanické odolnosti i vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Nejvyšších hodnot korozní odolnosti i nejvyšších hodnot mechanické odolnosti bylo dosaženo při využití PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 2 a 3 % ve formulacích zinkem pigmentovaných nátěrových hmot. Využití této polyanilinové soli ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku vede k úspoře zinku v množství až 2,5 hmotn. % v porovnání se standardním organickým povlakem.

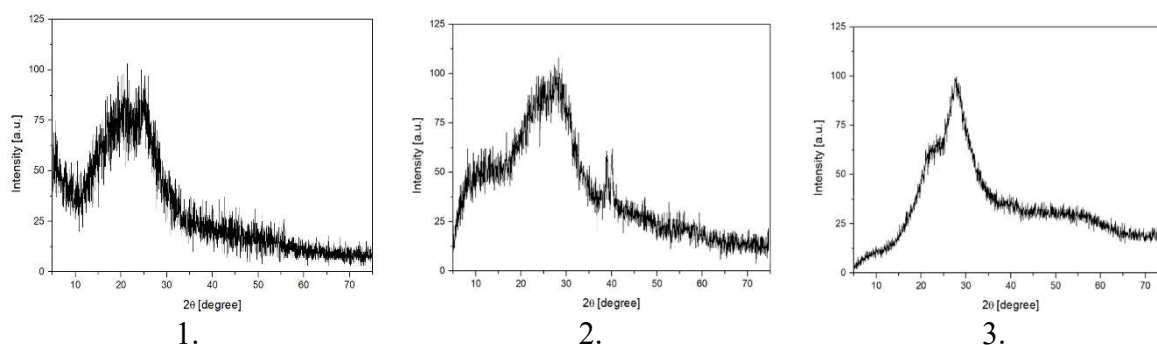
5.3 Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

V této části disertační práce byly studovány vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových filmů v závislosti na typu a koncentraci testované soli vodivého polymeru (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄). Pro přípravu zinkem pigmentovaných nátěrových filmů byl použit zinkový prach se sférickým tvarem částic, který byl charakterizován již v předchozí části disertační práce (kapitola 5.2.1). Organické povlaky s obsahem zinku jsou hojně využívány pro ochranu především ocelových konstrukcí. Z ekologických i ekonomických důvodů se hledají možnosti snížení obsahu zinku v těchto povlacích. Z předchozího cíle disertační práce vyplývá, že jednou z možností je využití vodivých polymerů ve formulaci zinkem pigmentovaných organických povlaků. Důvodem využití vodivých polymerů je jejich nízká toxicita, vysoká stabilita, elektrická vodivost a redox potenciál. Předcházející cíl této disertační práce byl zaměřen na vyhodnocení účinku polyanilinových solí v zinkem pigmentovaných organických povlacích. V této části disertační práce byly testovány zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů, kdy konkrétně byl testován polyanilin fosfát (PANI-H₃PO₄), polypyrrol fosfát (PPy-H₃PO₄) a poly(p-fenylendiamin) fosfát (PPDA-H₃PO₄). Soli vodivých polymerů byly syntetizovány a charakterizovány na základě fyzikálně chemických metod (viz kapitola 5.3.1). Dále byly formulovány modelové nátěrové hmoty s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách $OKP_{VP-sól} = 0,5; 1 \text{ a } 3 \%$, které byly dále pigmentovány pomocí zinku se sférickým tvarem částic na hodnotu $OKP/KOKP = \text{konst.}$ Modelové nátěrové hmoty byly připraveny dispergací na dispergačním zařízení (viz kapitola 5.3.2) a byly použity pro přípravu organických povlaků. Dále byly studovány fyzikální vlastnosti povrchu organických povlaků (viz kapitola 5.3.3) a fyzikálně-mechanická odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí normovaných zkoušek (viz kapitola 5.3.4). Korozní odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí cyklických korozních zkoušek i pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace (viz kapitola 5.3.5). Výsledky mechanických testů, cyklických korozních zkoušek i elektrochemické techniky lineární polarizace ukazují, že typ testované soli vodivého polymeru i hodnota objemové koncentrace pigmentu mají vliv na výsledné vlastnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků.

5.3.1 Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti solí vodivých polymerů v práškovém stavu pro přípravu nátěrových hmot

Rentgenová difrakční analýza solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

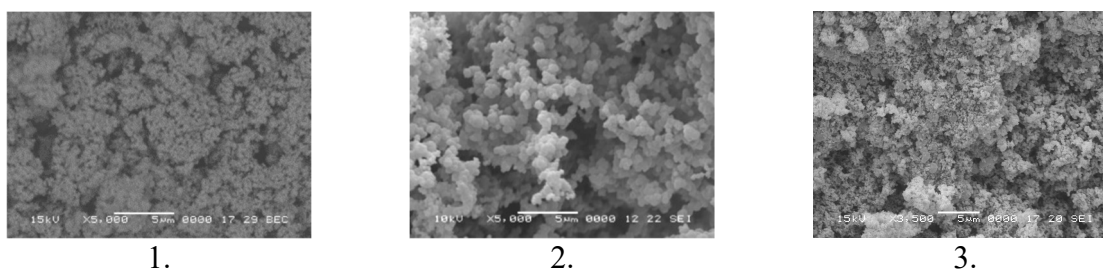
Připravené vzorky solí vodivých polymerů v práškovém stavu byly analyzovány rentgenovou difrakční analýzou (XRD). Difrakční diagramy syntetizovaných solí vodivých polymerů jsou uvedeny na obrázku 49. Z difrakčních diagramů je patrné, že vzorky solí vodivých polymerů jsou amorfní a neobsahují žádné krystalické fáze.



Obrázek 49. Difrakční diagram: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PPy-H₃PO₄, 3. PPDA-H₃PO₄.

Morfologie částic solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Mikrofotografie syntetizovaných solí vodivých polymerů (zvětšení 5 000 x a 3 500 x) jsou uvedeny na obrázku 50. Tyto mikrofotografie sloužily především pro zkoumání morfologie a rozložení tvarů pigmentových částic syntetizovaných solí vodivých polymerů. Z mikrofotografií je zřejmé, že syntetizované soli vodivých polymerů jsou izometrického tvaru a tvoří nepatrné shluky primárních a sekundárních částic.



Obrázek 50. Mikrofotografie syntetizovaných solí vodivých polymerů: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PPy-H₃PO₄, 3. PPDA-H₃PO₄.

Velikost částic solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Syntetizované soli vodivých polymerů byly v práškovém stavu podrobeny mletí v planetovém kulovém mlýnu po dobu jedné hodiny při 300 ot.min⁻¹ a následně byly podrobeny

stanovení velikosti a distribuce částic. Střední velikost částic D(50) syntetizovaných solí vodivých polymerů se pohybovala od 2,9 μm (PPDA- H_3PO_4) do 3,1 μm (PPy- H_3PO_4). Přesné hodnoty velikostí částic syntetizovaných solí vodivých polymerů jsou uvedeny v tabulce 46.

Tabulka 46. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných solí vodivých polymerů.

Pigment	D(10) [μm]	D(50) [μm]	D(90) [μm]
PANI- H_3PO_4	0,9 \pm 0,1	3,0 \pm 0,1	9,3 \pm 0,1
PPy- H_3PO_4	0,8 \pm 0,1	3,1 \pm 0,1	9,2 \pm 0,1
PPDA- H_3PO_4	0,8 \pm 0,1	2,9 \pm 0,1	9,2 \pm 0,1

Hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI- H_3PO_4 , PPy- H_3PO_4 a PPDA- H_3PO_4)

Připravené soli vodivých polymerů v práškovém stavu byly použity pro přípravu vodných suspenzí, které byly připraveny smočením 2 hmotn. % těchto solí vodivých polymerů v redestilované vodě, jejíž pH dosahovalo hodnoty 6,50 a měrná elektrická vodivost (χ) dosahovala hodnoty 1,55 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Přesné hodnoty pH a χ vodných výluhů solí vodivých polymerů v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den) jsou uvedeny v tabulkách 47 a 48. U těchto suspenzí s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů došlo již po 24 hodinách k výraznému snížení hodnot pH, kdy hodnota pH se pohybovala v intervalu od 1,84 (PPy- H_3PO_4) do 2,17 (PPDA- H_3PO_4). Po 24 hodinách bylo zaznamenáno i výrazné zvýšení hodnot χ , které se pohybovalo v intervalu od 2,3 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (PPDA- H_3PO_4) do 8,1 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (PPy- H_3PO_4). Hodnoty pH se v závislosti na čase u všech připravených suspenzí mírně snižovaly spolu se zvyšujícími se hodnotami χ . Po 21 dnech byla zaznamenána nejvyšší hodnota χ rovna 9,2 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ u suspenze s obsahem pigmentu PPy- H_3PO_4 , kdy právě u této suspenze bylo zaznamenáno i nejvyšší zvýšení kyselosti, kdy pH dosáhlo hodnoty 1,75. U suspenze s obsahem polyanilinové soli je snížení hodnoty pH a zvýšení hodnoty χ vysvětlováno deprotonací polyanilinové soli [147]. Obdobné chování lze předpokládat i u suspenze s obsahem pigmentu PPy- H_3PO_4 a PPDA- H_3PO_4 . Tento závěr potvrzují i výsledky XRF analýzy, které jsou uvedeny v tabulce 49. U solí vodivých polymerů bylo pozorováno velmi obdobné snížení obsahu aniontů po ukončení zkoušky stanovování pH a χ . Také bylo zaznamenáno snížení obsahu aniontu HSO_4^- , které se také podílí na snížení hodnoty pH. Původ těchto aniontů spočívá v látce $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, která byla použita jako oxidační činidlo při polymerační reakci příslušných monomerů.

Tabulka 47. Hodnoty pH vodných suspenzí solí vodivých polymerů v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).

Pigment	pH ¹	pH ⁷	pH ¹⁴	pH ²¹
PANI-H ₃ PO ₄	1,92 ± 0,01	1,86 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,81 ± 0,01
PPy-H ₃ PO ₄	1,84 ± 0,01	1,79 ± 0,01	1,76 ± 0,01	1,75 ± 0,01
PPDA-H ₃ PO ₄	2,17 ± 0,01	2,09 ± 0,01	2,07 ± 0,01	2,05 ± 0,01

Tabulka 48. Hodnoty χ vodných suspenzí solí vodivých polymerů v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).

Pigment	χ^1 [mS.cm ⁻¹]	χ^7 [mS.cm ⁻¹]	χ^{14} [mS.cm ⁻¹]	χ^{21} [mS.cm ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	7,1 ± 0,5%	7,6 ± 0,5%	8,1 ± 0,5%	8,3 ± 0,5%
PPy-H ₃ PO ₄	8,1 ± 0,5%	8,5 ± 0,5%	9,0 ± 0,5%	9,2 ± 0,5%
PPDA-H ₃ PO ₄	2,3 ± 0,5%	2,7 ± 0,5%	3,0 ± 0,5%	3,1 ± 0,5%

Tabulka 49. Výsledky XRF analýzy solí vodivých polymerů.

Pigment	Rozdíl aniontů v solích vodivých polymerů před a po stanovení pH a χ [hmotn. %]	
	HPO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻
PANI-H ₃ PO ₄	7,24	0,25
PPy-H ₃ PO ₄	6,98	0,23
PPDA-H ₃ PO ₄	7,11	0,24

Hmotnostní úbytky ve vodných výluzích solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

V tabulce 50 jsou uvedeny výsledky hmotnostních úbytků (X_{KU}) ve vodných výluzích solí vodivých polymerů. Nejnižší hodnota X_{KU} byla zaznamenána ve výluhu PANI-H₃PO₄, kde X_{KU} dosáhl hodnoty 5,4 g.m⁻², zatímco ve výluhu PPy-H₃PO₄ dosáhl X_{KU} hodnoty 5,8 g.m⁻². Hodnota X_{KU} u PPDA-H₃PO₄ dosáhla nepatrně vyšší hodnoty (5,5 g.m⁻²) v porovnání s hodnotou X_{KU} zaznamenané v suspenzi polyanilinové soli. Na níže uvedeném obrázku 51 jsou zobrazeny fotografie ocelových panelů po stanovení X_{KU} ve vodných výluzích solí vodivých polymerů.

Tabulka 50. Stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích solí vodivých polymerů.

Pigment	m _{OP1} [g]	m _{OP2} [g]	Δm_{OP} [g]	X_{KU} [g.m ⁻²]
PANI-H ₃ PO ₄	4,9557	4,9427	0,0130	5,4
PPy-H ₃ PO ₄	4,9562	4,9424	0,0138	5,8
PPDA-H ₃ PO ₄	4,9564	4,9433	0,0131	5,5



Obrázek 51. Ocelové panely po stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích solí vodivých polymerů: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PPy-H₃PO₄, 3. PPDA-H₃PO₄

Obsah látek rozpustných ve vodě stanovený metodou extrakce za studena a za horka v solích vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Gravimetrické stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za studena (W₂₀) a za horka (W₁₀₀) bylo provedeno u všech tří typů syntetizovaných solí vodivých polymerů. Stanovení obsahu látek, které se při kontaktu s vodou rozpouštějí a vymývají z pigmentu, dává možnost odhadnout chování pigmentu v nátěrovém filmu např. při vysoké vlhkosti prostředí. Výsledky tohoto stanovení jsou uvedeny v tabulce 51. W₂₀ a W₁₀₀ se u jednotlivých typů solí vodivých polymerů výrazně nelišily. Nejnižší obsah látek rozpustných ve vodě byl stanoven u polyanilinové soli (W₂₀ = 3,85 hmotn. %, W₁₀₀ = 7,68 hmotn. %), zatímco vyšší obsah látek rozpustných ve vodě byl stanoven u soli poly(p-fenylendiaminové) (W₂₀ = 3,89 hmotn. %, W₁₀₀ = 7,77 hmotn. %) i soli polypyrrolové (W₂₀ = 3,91 hmotn. %, W₁₀₀ = 7,82 hmotn. %), u které dosahoval obsah látek rozpustných ve vodě nejvyšších hodnot. Rozdíl obsahu vodorozpustných látek mezi polyanilinovou solí a polypyrrolovou solí dosáhl hodnoty 0,06 hmotn. % za studena a 0,14 hmotn. % za horka. Obsah látek rozpustných ve vodě ovlivňuje tvorbu osmotických puchýřů, kdy k jejich vzniku dochází při příliš vysoké hodnotě tohoto parametru.

Tabulka 51. Obsah látek rozpustných ve vodě v solích vodivých polymerů.

Pigment	W ₂₀ [hmotn. %]	W ₁₀₀ [hmotn. %]
PANI-H ₃ PO ₄	3,85	7,68
PPy-H ₃ PO ₄	3,91	7,82
PPDA-H ₃ PO ₄	3,89	7,77

Hustota, olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentu (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Výsledky základní charakteristiky syntetizovaných solí vodivých polymerů jsou uvedeny v tabulce 52. Hustoty připravených solí vodivých polymerů se pohybují v rozmezí od 1,56 g.cm⁻³ (PANI-H₃PO₄) do 1,81 g.cm⁻³ (PPy-H₃PO₄) a hodnoty olejových čísel se pohybovaly v rozmezí hodnot od 59 g/100g (PPy-H₃PO₄) do 63 g/100g (PPDA-H₃PO₄). Na základě těchto parametrů byly vypočítány kritické objemové koncentrace solí vodivých polymerů, které u PPy-H₃PO₄ i PPDA-H₃PO₄ dosáhly hodnoty 46 % a u polyanilinové soli dosáhlo KOKP hodnoty 51 %. Na základě relativně nízkých hodnot hustoty solí vodivých polymerů v porovnání s hodnotou hustoty sférického zinku (7,14 g.cm⁻³) se dá předpokládat, že tendence k sedimentaci částic v připravených nátěrových hmotách bude nižší, nežli u připravené nátěrové hmoty obsahující pouze zinek se sférickým tvarem částic.

Tabulka 52. Hustota, olejové číslo a KOKP syntetizovaných solí vodivých polymerů.

Pigment	$\rho_{\text{pig.}}$ [g.cm ⁻³]	o.č. [g/100g]	KOKP [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1,56 ± 0,02	60	51
PPy-H ₃ PO ₄	1,81 ± 0,02	59	46
PPDA-H ₃ PO ₄	1,69 ± 0,02	63	46

5.3.2 Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Pro studium antikoročních vlastností syntetizovaných solí vodivých polymerů byly formulovány modelové nátěrové hmoty na pojivové bázi jednosložkové epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Všechny nátěrové hmoty byly voleny jako modelové, bez dalšího obsahu pigmentů, plniv a aditiv výrazněji ovlivňujících výslednou účinnost nátěrové hmoty. Jako pigmenty byly testovány jednotlivé soli syntetizovaných vodivých polymerů, při hodnotách $OKP_{VP-sůl} = 0,5; 1$ a 3% , které byly dále pigmentovány pomocí zinku se sférickým tvarem částic na hodnotu $OKP/KOKP = \text{konst.} = 0,50$ ($100 \cdot OKP/KOKP = 50 \%$). Pro porovnání mechanické i korozní odolnosti testovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů byla připravena i nátěrová hmota s obsahem sférického zinku při hodnotě $OKP/KOKP = \text{konst.} = 0,50$ ($100 \cdot OKP/KOKP = 50 \%$), která sloužila jako tzv. standardní organický povlak. Formulace jednotlivých modelových zinkem pigmentovaných nátěrových hmot jsou uvedeny v tabulkách 53-56. Dispergace jednotlivých modelových nátěrových hmot byla provedena dle postupu, který je uveden v experimentální části této disertační práce v kapitole 4.9.1.

Tabulka 53. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H₃PO₄ a zinku.

Surovina	OKP _{PANI-H₃PO₄} [%]		
	0,5	1	3
Pojivo [hmotn. %]	31,50	31,75	32,96
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,15	0,31	0,97
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	68,35	67,94	66,07

Tabulka 54. Formulace nátěrových hmot s obsahem PPy-H₃PO₄ a zinku.

Surovina	OKP _{PPy-H₃PO₄} [%]		
	0,5	1	3
Pojivo [hmotn. %]	31,54	31,83	33,23
PPy-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,18	0,36	1,14
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	68,28	67,81	65,63

Tabulka 55. Formulace nátěrových hmot s obsahem PPDA-H₃PO₄ a zinku.

Surovina	OKP _{PPDA-H₃PO₄} [%]		
	0,5	1	3
Pojivo [hmotn. %]	31,54	31,84	33,26
PPDA-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,16	0,33	1,06
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	68,30	67,83	65,68

Tabulka 56. Formulace standardní nátěrové hmoty s obsahem zinku.

Surovina	OKP/KOKP = 0,50
Pojivo [hmotn. %]	31,25
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	68,75

5.3.3 Fyzikální vlastnosti povrchu zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Povrchová tvrdost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů

Výsledky měření hodnot povrchové tvrdosti testovaných organických povlaků jsou uvedeny v tabulce 57. Povrchová tvrdost připravených organických povlaků byla měřena po dobu 90 dní. V průběhu měření docházelo k postupnému zvyšování hodnot povrchové tvrdosti testovaných organických povlaků. Po 90 dnech dosáhl organický povlak s obsahem zinku nejvyšší naměřené hodnoty povrchové tvrdosti 45 %. Obsah syntetizovaných solí vodivých polymerů se v zinkem pigmentovaných organických povlacích projevil pouze nepatrným snížením výsledných hodnot povrchové tvrdosti. Hodnota objemové koncentrace pigmentu syntetizovaných solí vodivých polymerů má vliv na výslednou hodnotu povrchové tvrdosti testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků, kdy s její rostoucí hodnotou se hodnota povrchové tvrdosti postupně snižovala v důsledku zpomalení oxopolymeračního procesu zasychání. Snížení hodnot povrchové tvrdosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů bylo pozorováno i v práci [149], kde je snížení povrchové tvrdosti vysvětlováno zpomalením procesu vytvrzování.

Tabulka 57. Povrchová tvrdost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 0,5; 1 a 3 %, DFT = 60 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]								
		1. den	2. den	4. den	7. den	14. den	21. den	42. den	60. den	90. den
PANI-H ₃ PO ₄	0,5	6	7	8	11	17	22	31	38	43
	1	7	8	9	13	20	26	35	39	43
	3	7	8	9	12	19	24	31	35	39
PPy-H ₃ PO ₄	0,5	7	9	10	13	19	24	33	40	44
	1	7	8	9	12	17	22	32	38	42
	3	7	8	9	11	16	21	31	35	39
PPDA-H ₃ PO ₄	0,5	8	9	10	15	20	25	33	36	40
	1	6	7	8	13	19	24	33	36	40
	3	7	8	9	14	19	24	32	35	39
Standardní OP	-	8	9	10	13	20	26	35	40	45

Lesk zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů

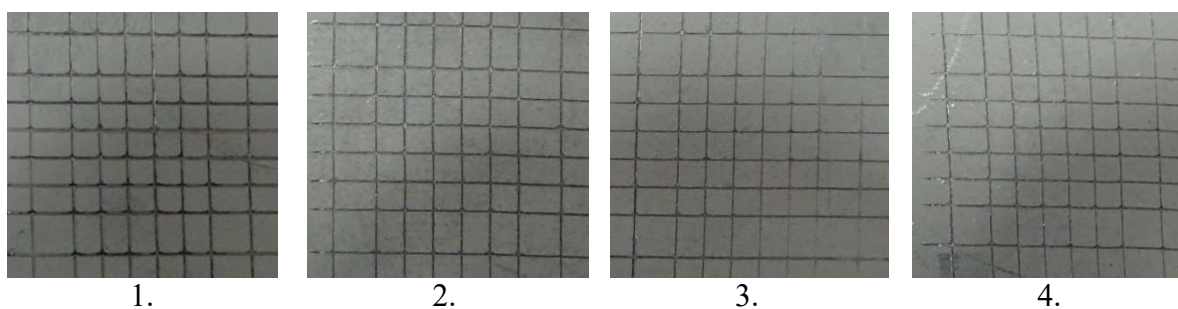
Lesk byl měřen při třech geometriích, a to při 20, 60 a 85°, v závislosti na čase zasychání. Z výsledků měření lesku bylo patrné, že hodnoty lesku se při všech třech geometriích v závislosti na čase téměř nelišily. U testovaných organických povlaků byly po prvním dni naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscilovaly v intervalu od 0,4 do 0,6, při geometrii 60° oscilovaly v intervalu od 1,1 do 1,6 a při geometrii 85° oscilovaly od 2,5 do 7,7. U testovaných organických povlaků byly po 60 dnech naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscilovaly v intervalu od 0,5 do 0,7, při geometrii 60° oscilovaly v intervalu od 1,3 do 1,9 a při geometrii 85° oscilovaly od 2,6 do 8,2. Z výše uvedených výsledků je patrné, že testované organické povlaky byly matné v důsledku vysoké pigmentace a že typ soli vodivého polymeru ani hodnota objemové koncentrace těchto solí vodivých polymerů nemá významný vliv na výsledné hodnoty lesku, jelikož u organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách OKP = 3 % bylo dosaženo velmi podobných hodnot lesku.

5.3.4 Fyzikálně-mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů

Mechanická odolnost připravených zinkem pigmentovaných organických povlaků byla hodnocena pomocí normovaných zkoušek, kdy výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 58.

Při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou dosáhla přilnavost standardního organického povlaku stupně 1, kdy došlo k poškození plochy připravené mřížky v rozsahu maximálně do 5 %, kdy toto poškození bylo zaznamenáno pouze v místech křížení řezu. U ostatních testovaných organických povlaků s obsahem připravených pigmentů nedošlo při tomto testu k žádnému poškození plochy připravené mřížky, ani v místech křížení jednotlivých řezů. Vybrané fotografické záznamy stanovení stupně přilnavosti testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 52.



Obrázek 52. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem solí vodivých polymerů: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PPy-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PPDA-H₃PO₄ při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti organických povlaků ohybem nebylo zaznamenáno poškození u žádného z testovaných zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem solí vodivých polymerů ani při ohybu přes válcový trn o průměru 4 mm. Stejně mechanické odolnosti vůči tomuto testu dosáhl i standardní organický povlak. Vzhledem ke konstrukčním vlastnostem přístroje a tloušťce ocelových panelů nebyly trny o menším průměru použity. Vybrané fotografické záznamy stanovení odolnosti vůči ohybu testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 53.



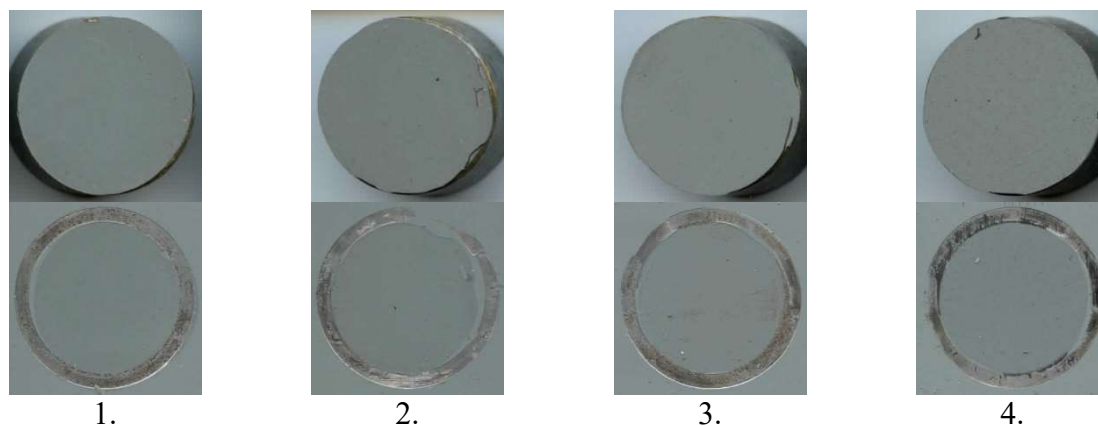
Obrázek 53. Fotografický záznam stanovení odolnosti povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PPy-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PPDA-H₃PO₄ při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti organických povlaků padajícím závažím nedošlo k poškození žádného z testovaných zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při pádu závaží o hmotnosti 1 kg z výšky 1 m. Stejně mechanické odolnosti vůči tomuto testu dosáhl i standardní organický povlak, u kterého také nebylo zaznamenáno poškození při pádu tohoto závaží z maximální možné výšky 1 metru.

Při stanovení odolnosti organického povlaku hloubením byla nejnižší odolnost zaznamenána u standardního organického povlaku, kdy došlo k poškození tohoto povlaku

ocelovou kuličkou o průměru 20 mm při hloubce vtláčení 4,32 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů byla zaznamenána postupně se zvyšující odolnost v závislosti na zvyšující se hodnotě OKP soli vodivého polymeru. Nejvyšší odolnosti při testu hloubením dosáhl zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem PPy-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %, kdy k poškození tohoto povlaku došlo až při vtláčení ocelové kuličky do hloubky 6,82 mm.

U všech testovaných organických povlaků byl po odtrhové zkoušce hodnocen typ lomu, kdy ve všech případech došlo ke koheznímu lomu ve vrstvě organického povlaku na minimálně 95 % testované plochy. Tuto skutečnost dokládají i vybrané fotografické záznamy. Výsledkem odtrhové zkoušky je odtrhová pevnost, která u standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 1,22 MPa. U ostatních organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů dosáhla odtrhová pevnost nepatrně vyšších hodnot, ale nebylo možné stanovit závislost odtrhové pevnosti na hodnotě objemové koncentrace solí vodivých polymerů či typu soli vodivého polymeru. Nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti byla naměřena u organického povlaku s obsahem PPDA-H₃PO₄ při OKP = 1 %, kdy u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 1,31 MPa. Pigmentace zinkových povlaků těmito pigmenty se tedy ve všech případech projevila pozitivně. Vybrané fotografické záznamy po odtrhové zkoušce jsou zobrazeny na obrázku 54.



Obrázek 54. Fotografické záznamy po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PPy-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PPDA-H₃PO₄ při OKP = 3 %.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že typ testované soli vodivého polymeru nemá výrazný vliv na výslednou mechanickou odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků, zatímco hodnota OKP výslednou hodnotu mechanické odolnosti organických povlaků ovlivňuje. Především při hodnotách OKP = 3 % bylo zaznamenáno postupné zvyšování

mechanické odolnosti testovaných organických povlaků. Zvýšení mechanické odolnosti organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů lze vysvětlit postupně se zvyšujícím heterodisperzním uspořádáním částic v organických povlacích, které je zajišťováno snižujícím se obsahem zinku a zvyšujícím se obsahem jednotlivých typů solí vodivých polymerů v těchto organických povlacích.

Tabulka 58. Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 0,5; 1 a 3 %, DFT = 60 ± 10 μm .

Pigment	OKP [%]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Hloubení [mm]	Odrhová pevnost [MPa]
PANI-H ₃ PO ₄	0,5	0	< 4	> 100	4,98	1,25
	1	0	< 4	> 100	5,24	1,28
	3	0	< 4	> 100	5,68	1,24
PPy-H ₃ PO ₄	0,5	0	< 4	> 100	5,24	1,23
	1	0	< 4	> 100	5,55	1,28
	3	0	< 4	> 100	6,82	1,24
PPDA-H ₃ PO ₄	0,5	0	< 4	> 100	4,89	1,25
	1	0	< 4	> 100	5,17	1,31
	3	0	< 4	> 100	5,81	1,28
Standardní OP	-	1	< 4	> 100	4,32	1,22

5.3.5 Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Stanovení chemické odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků vůči působení methylethylketonu

Testování chemické odolnosti připravených organických povlaků bylo provedeno na organických povlacích, které byly připraveny na skleněných panelech. Z výsledků MEK testu je patrné, že chemická odolnost testovaných organických povlaků se s rostoucím časem postupně zvyšovala. Hodnocení chemické odolnosti testovaných organických povlaků po 90 dnech probíhalo ve dvou fázích. V první fázi bylo provedeno hodnocení v 50. sekundě testu, kdy výsledkem byl stupeň ze škály 0-5. V případě, že po 50 sekundách nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, bylo v testu pokračováno po dobu 300 sekund.

V první fázi dosáhly testované organické povlaky stupně 4, kdy nebylo zaznamenáno žádné poškození organického povlaku, pouze bylo zaznamenáno jeho vyleštění. Vzhledem k tomu, že u žádného z testovaných organických povlaků nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, tak bylo v testu pokračováno po dobu 300 sekund. Standardní organický povlak i organické povlaky s obsahem

solí vodivých polymerů byly hodnoceny až po 300 sekundách, jelikož u žádného z testovaných organických povlaků nedošlo do této doby k obnažení skleněného podkladu. Standardní organický povlak i organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při všech hodnotách OKP dosáhly stupně 2, kdy u těchto organických povlaků bylo viditelné a zřetelné poškrábání či poškození nátěrových filmů.

Z výsledků je tedy patrné, že typ testované soli vodivého polymeru ani hodnota OKP nemá vliv na výslednou chemickou odolnost připravených nátěrových filmů, jelikož u všech testovaných organických povlaků včetně standardního organického povlaku bylo dosaženo srovnatelné chemické odolnosti.

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře se solnou mlhou jsou uvedeny v tabulce 59. Vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 1440 hodin.

U žádného z testovaných organických povlaků nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše. Srovnatelná četnost puchýřů hodnocená stupněm MD byla pozorována u všech testovaných povlaků v okolí řezu. Puchýře se však lišily svou velikostí, kdy u standardního zinkem pigmentovaného organického povlaku a u povlaku s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 0,5 % dosahovaly velikosti 4. U všech testovaných povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 1 % a 3 % byly puchýře hodnoceny stupněm 6MD. Pouze u povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 % byly puchýře ohodnoceny stupněm 8MD. Výskyt puchýřů v okolí řezu má přímý dopad na korozi v okolí řezu. Koroze v okolí řezu u standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 1,5-2 mm. Na ostatních panelech byla hodnota koroze v řezu nižší a dosahovala hodnoty 1-1,5 mm. Nejnižší hodnoty koroze v řezu (0,5-1 mm) byly pozorovány na panelu po odstranění povlaku s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %.

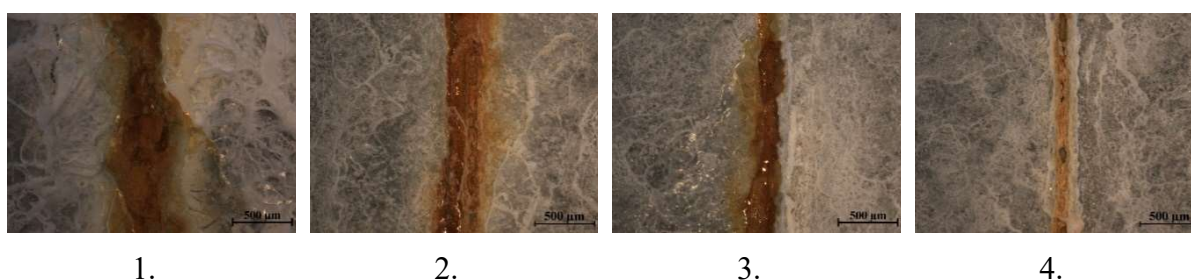
Z výše uvedených výsledků je patrné, že nejvyšší korozní odolnosti dosáhl zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %. Na obrázku 55 jsou uvedeny snímky koroze řezu organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře se solnou mlhou. Z těchto snímků je patrné, že nejvyšší napadení korozí bylo pozorováno u standardního organického povlaku v porovnání s povlaky, které obsahovaly soli vodivých polymerů při hodnotách OKP = 3 %. Nejnižší napadení korozí bylo pozorováno u povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %. Posledním hodnoceným

parametrem byla koroze v ploše panelu. Nejvyšší výskyt koroze v ploše panelu (0,3 %) byl pozorován na panelu po odstranění standardního organického povlaku. Na ostatních panelech dosáhla koroze v ploše panelu hodnoty od 0,1 % do 0,03 %. Výjimku tvořil pouze panel s povlakem, který obsahoval PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, kde koroze v ploše nebyla pozorována.

Prokorodování nátěrového filmu (výskyt tzv. červené rzi) bylo u organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách OKP = 1 a 3 % zaznamenáno po 900-hodinové expozici, zatímco u organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách OKP = 0,5 % a u standardního organického povlaku bylo prokorodování nátěrového filmu zaznamenáno po 800-hodinové expozici.

Tabulka 59. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po 1440-hodinové expozici, DFT = 85 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0,5	4MD	-	1,1,5	0,1
	1	6MD	-	1-1,5	0,03
	3	8MD	-	0,5-1	0
PPy-H ₃ PO ₄	0,5	4MD	-	1-1,5	0,1
	1	6MD	-	1-1,5	0,03
	3	6MD	-	1-1,5	0,03
PPDA-H ₃ PO ₄	0,5	4MD	-	1-1,5	0,1
	1	6MD	-	1-1,5	0,03
	3	6MD	-	1-1,5	0,03
Standardní OP	-	4MD	-	1,5-2	0,3



Obrázek 55. Snímky koroze řezů zinkem pigmentovaných organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře neutrální solné mlhy: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ (OKP = 3 %), 3. organický povlak s PPy-H₃PO₄ (OKP = 3 %), 4. organický povlak s PPDA-H₃PO₄ (OKP = 3 %).

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého

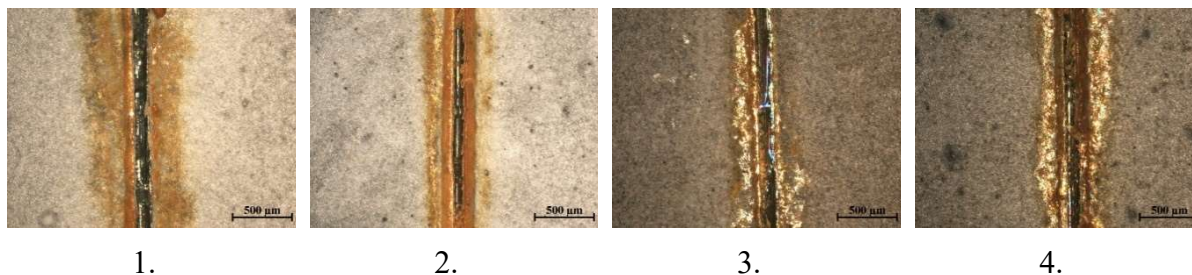
Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře s obsahem oxidu siřičitého jsou uvedeny v tabulce 60. Vzorčky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2208 hodin.

U žádného z testovaných organických povlaků nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše panelu ani v okolí zkušebního řezu. Koroze v řezu na panelu dosáhla u většiny povlaků hodnoty 0,5-1 mm. Výjimkou byly pouze povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 3 %. U těchto povlaků dosáhla koroze zkušebnímu řezu pouze hodnoty 0-0,5 mm. Na obrázku 56 jsou uvedeny snímky koroze řezu organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře s obsahem SO₂. Z těchto snímků je patrné, že nejvyšší napadení korozí je pozorováno u standardního organického povlaku v porovnání s povlaky obsahujícími soli vodivých polymerů při hodnotách OKP = 3 %. Posledním hodnoceným parametrem byla koroze v ploše panelu. Nejvyšší výskyt koroze v ploše panelu (0,3 %) byl pozorován na panelu po odstranění standardního organického povlaku. Na ostatních panelech dosáhla koroze v ploše panelu hodnoty 0,1 %. Výjimku tvořily pouze panely s povlaky, které obsahovaly soli vodivých polymerů při OKP = 3 %, kde koroze v ploše dosáhla hodnoty 0,03 %.

Z výsledků je patrné, že nejvyšší korozní odolnosti dosahovaly zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách OKP = 3 %. Typ testované soli vodivého polymeru neměl vliv na výslednou korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků.

Tabulka 60. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2208-hodinové expozici, DFT = 85 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [st.]
PANI-H ₃ PO ₄	0,5	-	-	0,5-1	0,1
	1	-	-	0,5-1	0,1
	3	-	-	0-0,5	0,03
PPy-H ₃ PO ₄	0,5	-	-	0,5-1	0,1
	1	-	-	0,5-1	0,1
	3	-	-	0-0,5	0,03
PPDA-H ₃ PO ₄	0,5	-	-	0,5-1	0,1
	1	-	-	0,5-1	0,1
	3	-	-	0-0,5	0,03
Standardní OP	-	-	-	0,5-1	0,3



Obrázek 56. Snímky koroze řezů zinkem pigmentovaných organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře s obsahem SO_2 : 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI- H_3PO_4 (OKP = 3 %), 3. organický povlak s PPy- H_3PO_4 (OKP = 3 %), 4. organický povlak s PPDA- H_3PO_4 (OKP = 3 %).

Korozní zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků vůči atmosféře s kontinuální kondenzací jsou uvedeny v tabulce 61. Vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2880 hodin.

Puchýře v ploše po ukončení této zrychlené korozní zkoušky nebyly pozorovány. Puchýře v řezu byly u všech testovaných povlaků hodnoceny stupni 8M-8MD. Tento výskyt puchýřů se projevil při hodnocení koroze v řezu panelu, která u všech testovaných panelů dosahovala hodnoty 0-0,5 mm. Koroze v ploše na všech panelech dosahovala hodnot 0,03-0,01 %. Z výsledků je patrné, že nejvyšší korozní odolnosti dosahovaly zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách OKP = 1 a 3 %. Typ testované soli vodivého polymeru neměl vliv na výslednou korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků.

Tabulka 61. Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s kontinuální kondenzací po 2880-hodinové expozici, DFT = $85 \pm 10 \mu\text{m}$.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [st.]
PANI- H_3PO_4	0,5	8MD	-	0-0,5	0,01
	1	8M	-	0-0,5	0,01
	3	8M	-	0-0,5	0,01
PPy- H_3PO_4	0,5	8MD	-	0-0,5	0,01
	1	8M	-	0-0,5	0,01
	3	8M	-	0-0,5	0,01
PPDA- H_3PO_4	0,5	8MD	-	0-0,5	0,01
	1	8M	-	0-0,5	0,01
	3	8M	-	0-0,5	0,01
Standardní OP	-	8MD	-	0-0,5	0,03

Elektrochemická technika lineární polarizace

Připravené organické povlaky byly po dobu 18 hodin vystaveny působení 1M roztoku NaCl v potenciostatické cele a poté byly proměřeny technikou lineární polarizace. Pro jednotlivé organické povlaky byl vyhodnocován korozní potenciál ($E_{kor.}$), korozní proudová hustota ($I_{kor.}$), tafelova anodická a katodická směrnice (β_a, β_c), polarizační odpor (R_p) a rychlost koroze ($V_{kor.}$). Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 62.

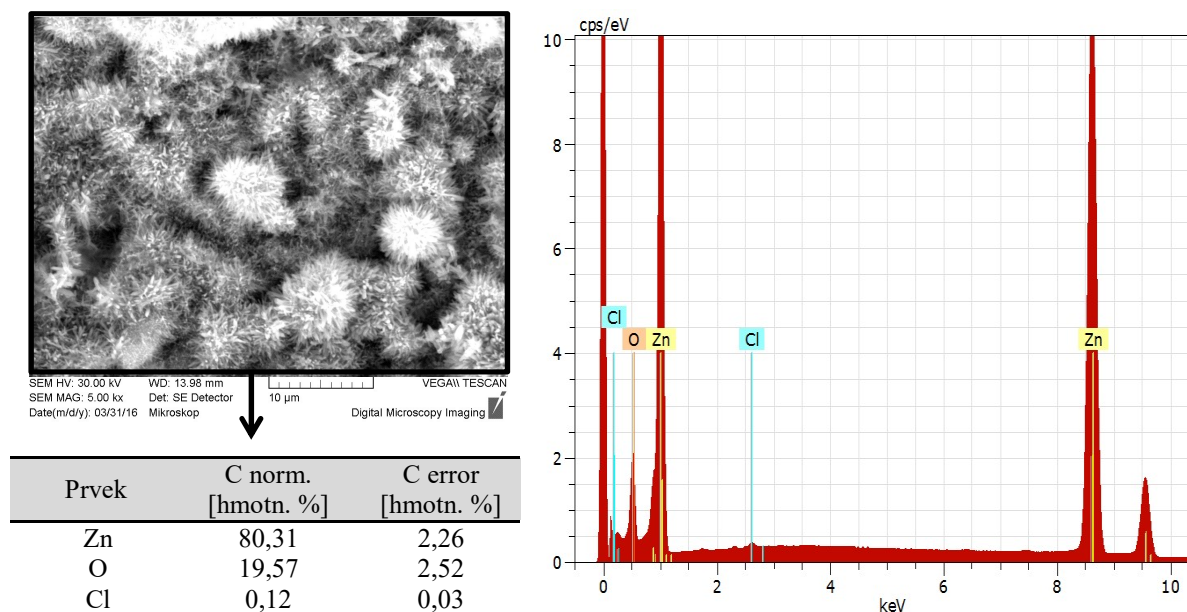
Cílem měření bylo zjištění hodnot polarizačního odporu a rychlosti koroze připravených organických povlaků. Tyto hodnoty poskytují informaci o odolnosti testovaných organických povlaků vůči korozi. Z výsledků je patrné, že nejnižší korozní odolnosti dosáhl standardní zinkem pigmentovaný organický povlak, u kterého polarizační odpor dosáhl hodnoty $1,16 \times 10^8 \Omega$ a korozní rychlost dosáhla hodnoty $7,95 \times 10^{-7} \text{ mm.rok}^{-1}$. Nepatrně vyšších hodnot polarizačních odporů dosáhly organické povlaky s obsahem testovaných pigmentů při hodnotě OKP = 0,5 %, zatímco organické povlaky s obsahem testovaných pigmentů při OKP = 1 a 3 % dosáhly ve všech případech o jeden řád vyšších hodnot polarizačních odporů a zároveň o jeden řád nižších hodnot korozních rychlostí v porovnání se standardním zinkem pigmentovaným organickým povlakem. Nejvyšší hodnota polarizačního odporu ($5,93 \times 10^9 \Omega$) byla zaznamenána u organického povlaku s obsahem polyanilin fosfátu při hodnotě OKP = 3 %, kdy korozní rychlost u tohoto organického povlaku dosáhla nejnižší hodnoty $1,57 \times 10^{-8} \text{ mm.rok}^{-1}$ v porovnání s ostatními testovanými organickými povlaky. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že tento organický povlak dosáhl nejvyšší korozní odolnosti. Z výsledků je dále patrné že rostoucí objemová koncentrace solí testovaných vodivých polymerů vede ke zvyšující se hodnotě polarizačních odporů a ke snižující se hodnotě korozních rychlostí a tedy ke zvyšující korozní odolnosti.

Tabulka 62. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků v 1M roztoku NaCl, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$.

Vzorek	OKP [%]	$E_{kor.}$ [mV]	$I_{kor.}$ [μA]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ω]	$V_{kor.}$ [mm.rok ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	0,5	-950	$7,14 \times 10^{-6}$	33,8	24,9	$8,86 \times 10^8$	$1,05 \times 10^{-7}$
	1	-938	$1,87 \times 10^{-6}$	34,9	24,5	$3,34 \times 10^9$	$2,76 \times 10^{-8}$
	3	-934	$1,06 \times 10^{-6}$	34,2	25,1	$5,93 \times 10^9$	$1,57 \times 10^{-8}$
PPy-H ₃ PO ₄	0,5	-949	$4,12 \times 10^{-5}$	33,2	23,4	$1,45 \times 10^8$	$6,09 \times 10^{-7}$
	1	-937	$5,67 \times 10^{-6}$	34,2	25,6	$1,12 \times 10^9$	$8,38 \times 10^{-8}$
	3	-933	$3,12 \times 10^{-6}$	33,9	24,8	$1,99 \times 10^9$	$4,61 \times 10^{-8}$
PPDA-H ₃ PO ₄	0,5	-947	$4,45 \times 10^{-5}$	34,6	23,9	$1,35 \times 10^8$	$6,74 \times 10^{-7}$
	1	-941	$5,08 \times 10^{-6}$	32,5	24,2	$1,19 \times 10^9$	$7,50 \times 10^{-8}$
	3	-937	$3,78 \times 10^{-6}$	33,7	24,4	$1,63 \times 10^9$	$5,58 \times 10^{-8}$
Standardní OP	-	-952	$5,38 \times 10^{-5}$	34,3	24,6	$1,16 \times 10^8$	$7,95 \times 10^{-7}$

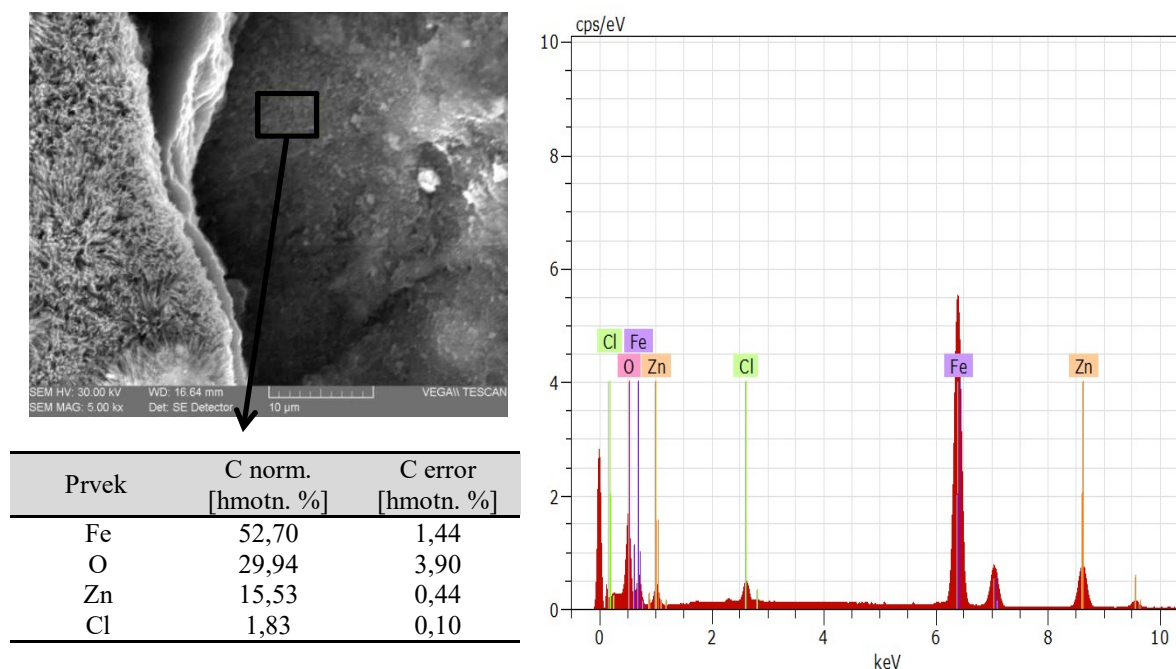
5.3.6 Funkce solí vodivých polymerů v zinkem pigmentovaných ochranných povlácích

Charakterizace složení organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře s obsahem solné mlhy byla provedena pomocí techniky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou. Touto technikou bylo studováno složení organických povlaků v místech vzdálených od zkušebního řezu (obrázek 57) i v místech těsného okolí zkušebního řezu (obrázek 58).



Obrázek 57. Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou plochy standardního organického povlaku.

Rentgenová difrakční analýza (XRD) prokázala, že před expozicí v atmosféře s obsahem NaCl byl v organických povlácích přítomen pouze kovový zinek. Z výsledků prvkové analýzy je zřejmé, že v důsledku katodické ochrany došlo k utěsnění pórů přítomných v ploše testovaných povlaků pomocí korozních zplodin zinku (ZnO). Tento výsledek podporují i výsledky XRD. V důsledku přítomnosti korozních zplodin zinku došlo ke snížení vodivosti testovaného organického povlaku, což vedlo k přechodu elektrochemického mechanismu na mechanismus bariérový. Po 240-hodinové expozici nebyly v ploše testovaných organických povlaků zaznamenány korozní zplodiny ocelového podkladu, což svědčí o vysoké korozní ochraně testovaných povlaků. Výsledky koroze v ploše panelu po 1440-hodinové expozici v atmosféře se solnou mlhou (tabulka 59) ukázaly, že s rostoucí OKP testovaných solí vodivých polymerů dochází ke snížení výskytu koroze v ploše panelu.



Obrázek 58. Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou řezu standardního organického povlaku.

Z výsledků prvkové analýzy je zřejmé, že v důsledku katodické ochrany došlo k částečnému utěsnění zkušebního řezu korozními zplodinami zinku (ZnO). Přítomnost korozních zplodin Fe však informuje o skutečnosti, že utěsnění nebylo dostatečně rychlé, což se projevilo přítomností korozních produktů železa. Snímky koroze řezů organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře se solnou mlhou (obrázek 55) i výsledky koroze zkušebního řezu organických povlaků po 1440-hodinové expozici v atmosféře se solnou mlhou (tabulka 59) ukázaly, že s rostoucí hodnotou OKP testovaných solí vodivých polymerů dochází ke snížení výskytu koroze zkušebního řezu.

Pro povlaky obsahující zinek je známo, že při dodržení podmínky kontaktu zinkových částic tvoří zinek tzv. obětovanou elektrodu. Pro zajištění kontaktu jednotlivých zinkových částic je zapotřebí připravovat povlaky s vysokým obsahem zinku. Tato část disertační práce byla zaměřena na formulace zinkových povlaků s obsahem zinku, kdy testované organické povlaky byly doplňovány zinkovým prachem na hodnotu OKP/KOKP = 0,50. Formulované organické povlaky dále obsahovaly soli vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄) při hodnotách OKP = 0,5; 1 a 3 %. V důsledku přítomnosti solí vodivých polymerů byl snižován obsah zinku v testovaných organických povlacích. Funkce solí vodivých polymerů v organických povlacích spočívá v posílení/prodloužení elektrochemické ochrany povlaků a navíc i vytvoření elektrického kontaktu jednotlivých částic tvořících

organický povlak, který je nezbytný pro zajištění elektrochemických reakcí zinku, které vedou především ke vzniku oxidu zinečnatého [150-152]. Způsob ochrany zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinové soli je založen na autokatalytickém cyklu řízeném přes reverzibilní transformaci mezi dopovanou formou polyanilinu (PANI-ES) a neutrální formou polyanilinu (PANI-EB) [33, 34], který byl popsán již v předchozí kapitole 5.2.6. Obdobný způsob ochrany je předpokládán i při použití solí jiných typů vodivých polymerů, například i při použití polypyrrol fosfátu či poly(p-fenylendiamin) fosfátu.

5.3.7 Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Ke studiu mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů byly tetovány soli vodivých polymerů, které byly syntetizovány oxidační polymerací příslušných monomerů. Konkrétně se jednalo o polyanilin fosfát, polypyrrol fosfát a poly(p-fenylendiamin) fosfát. Připravené soli vodivých polymerů byly charakterizovány pomocí řady instrumentálních technik. Na základě těchto výsledků byly formulovány a připraveny modelové zinkem pigmentované nátěrové hmoty s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů a byla studována mechanická a korozní odolnost připravených organických povlaků, která byla následně porovnávána s výslednou mechanickou a korozní odolností standardního zinkem pigmentovaného organického povlaku.

Z výsledků mechanických zkoušek je zřejmé, že typ testované soli vodivého polymeru nemá významný vliv na výslednou mechanickou odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků. Dále je z výsledků mechanických zkoušek patrné, že s rostoucí hodnotou objemové koncentrace solí vodivého polymeru v zinkem pigmentovaných organických povlacích dochází k postupnému zvyšování mechanické odolnosti. Nejvyšších hodnot mechanické odolnosti bylo dosaženo při objemové koncentraci solí vodivých polymerů 3 %.

Z výsledků zrychlených cyklických korozních testů i elektrochemického měření lineární polarizace je zřejmé, že objemové koncentrace solí vodivých polymerů a v některých případech i typ soli vodivého polymeru mají významný dopad na korozní odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků. Na základě výsledků zrychlených cyklických korozních zkoušek a z výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace lze určit optimální objemové koncentrace solí vodivých polymerů v testovaných organických povlacích, které se pohybují v intervalu 1-3 % v závislosti na konkrétním typu korozního prostředí. Výborných výsledků mechanické odolnosti a nejvyšší hodnoty korozní odolnosti ve všech

provedených zrychlených cyklických korozních zkouškách i elektrochemické technice lineární polarizace dosáhl zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %.

Organické povlaky s nejvyšší korozní odolností jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká), či do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost střední). Konkrétně se jedná o organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 3 %, dále o organický povlak s obsahem PPy-H₃PO₄ při OKP = 3 % a také o organický povlak s obsahem PPDA-H₃PO₄ při OKP = 3 %. Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 480-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy. Ostatní organické povlaky včetně standardního organického povlaku jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost nízká), jelikož u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 240-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že využití solí vodivých polymerů ve formulacích zinkem pigmentovaných nátěrových hmot vede ke zvýšení korozní odolnosti připravených organických povlaků v porovnání se standardním zinkem pigmentovaným organickým povlakem.

Porovnání korozní odolnosti organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů a zinku při OKP/KOKP = 0,50 či OKP/KOKP = 0,67

Organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ (OKP = 3 %) pigmentovaný zinkem při OKP/KOKP = 0,50 je vhodný pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká), zatímco organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ (OKP = 3 %) pigmentovaný zinkem při OKP/KOKP = 0,67 (viz kapitola 5.2.5), je vhodný pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost střední). Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že formulace nátěrových hmot s nižším poměrem OKP/KOKP zinku vede ke snížení korozní odolnosti těchto organických povlaků. Účinnost elektrochemického mechanismu je u těchto organických povlaků nižší. I přes tuto skutečnost je i u těchto organických povlaků dosahováno relativně vysoké korozní odolnosti v důsledku uplatnění i filtračního a neutralizačního mechanismu. Navíc elektrochemický mechanismus lze u těchto

organických povlaků posílit při využití solí vodivých polymerů při optimální hodnotě objemové koncentrace pigmentu. Tuto skutečnost potvrzují výsledky cyklických korozních zkoušek, kdy především u organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při optimální hodnotě $OKP = 1$ a 3% docházelo k elektrochemické ochraně zkušebních řezů, což se projevilo nižší korozi zkušebního řezu v porovnání s korozi v řezu, která byla zaznamenána u příslušného standardního organického povlaku.

Jak již bylo zmíněno výše, organický povlak s obsahem $PANI-H_3PO_4$ ($OKP = 3\%$) pigmentovaný zinkem při $OKP/KOKP = 0,50$ je vhodný pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká), kdy stejného výsledku dosáhl i standardní organický povlak pigmentovaný zinkem při $OKP/KOKP = 0,67$, který byl studován v předcházející kapitole 5.2. Vzhledem ke skutečnosti, že oba typy výše uvedených organických povlaků jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká), a navíc organický povlak s obsahem této polyanilinové soli dosáhl vyšší mechanické odolnosti, bylo by možné využít zinkem pigmentované nátěrové hmoty s obsahem $PANI-H_3PO_4$ k nahrazení nátěrové hmoty s vysokým obsahem zinku. Tato změna by vedla k úspoře zinku v množství 12 hmotn. % při zachování srovnatelné korozní odolnosti a vyšší mechanické odolnosti.

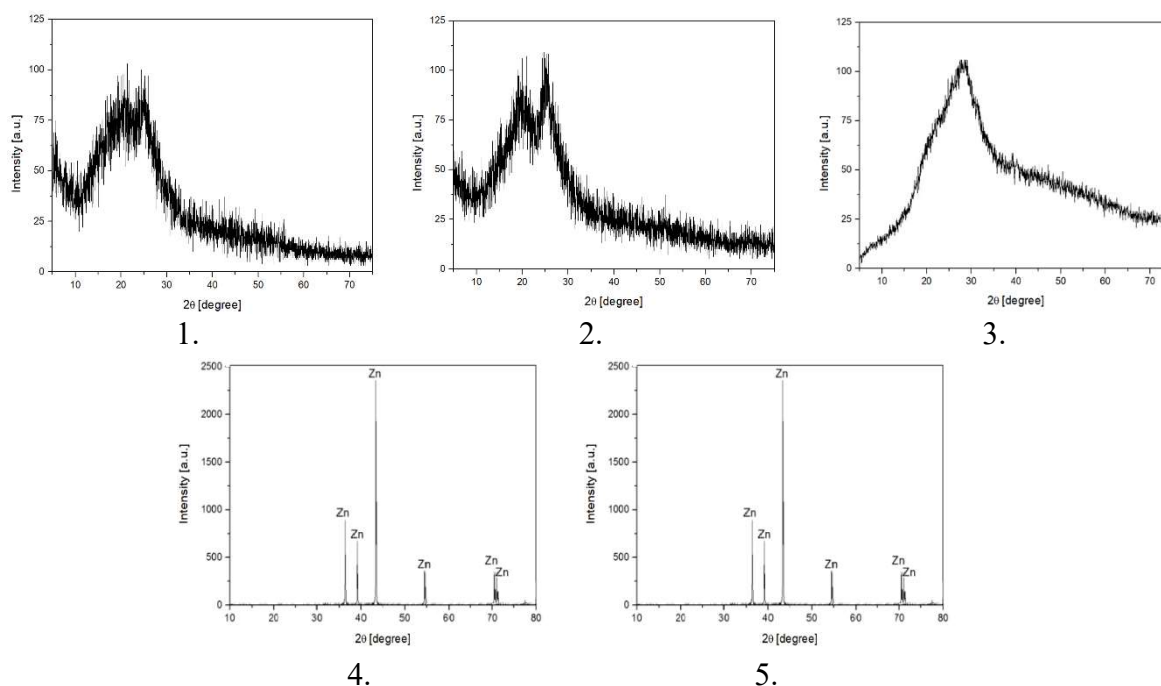
5.4 Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu

V této části disertační práce byly studovány vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových filmů s obsahem polyanilin fosfátu, polyanilin benzoátu a karbonizovaného polyanilinu. Organické povlaky s obsahem polyanilin fosfátu v předchozích kapitolách disertační práce dosáhly nejvyšších korozních odolností a z tohoto důvodu byla těmto povlakům věnována pozornost i v této části disertační práce. Antikorozní i mechanické vlastnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin fosfátu byly v této kapitole porovnány s antikorozními a mechanickými vlastnostmi zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin benzoátu či s obsahem karbonizovaného polyanilinu. Navíc v této kapitole disertační práce byly studovány nejen organické povlaky s obsahem sférického zinku, ale také organické povlaky s obsahem lamelárních částic zinku, kdy další cíl této kapitoly spočíval v porovnání mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků v závislosti na morfologii zinkových částic. Oby typy zinkových prachů včetně polyanilin fosfátu, polyanilin benzoátu i karbonizovaného polyanilinu byly charakterizovány na základě fyzikálně chemických metod (viz kapitola 5.4.1). Dále byly formulovány a připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahem testovaných pigmentů (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ a PANI-CAR) při OKP = 1, 5, 10 a 15 %, kdy první sada modelových nátěrových hmot s obsahem výše uvedených pigmentů byla dále pigmentována pomocí zinku s lamelárním tvarem částic na hodnotu OKP/KOKP = konst. Druhá sada modelových nátěrových hmot s obsahem výše uvedených pigmentů byla dále pigmentována pomocí zinku se sférickým tvarem částic na hodnotu OKP/KOKP = konst. Následně byly modelové nátěrové hmoty použity pro přípravu organických povlaků. Dále byly studovány fyzikální vlastnosti povrchu organických povlaků (viz kapitola 5.4.3) a fyzikálně-mechanická odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí normovaných zkoušek (viz kapitola 5.4.4). Korozní odolnost připravených organických povlaků byla studována pomocí cyklických korozních zkoušek i pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace (viz kapitola 5.4.5). Výsledky mechanických testů, cyklických korozních zkoušek i elektrochemické techniky lineární polarizace ukazují, že typ testovaného pigmentu i hodnota objemové koncentrace pigmentu mají vliv na výsledné vlastnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků.

5.4.1 Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů v práškovém stavu pro přípravu nátěrových hmot

Rentgenová difrakční analýza polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ), karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR) a zinku se sférickým a lamelárním tvarem částic.

Syntetizované polyanilinové soli, karbonizovaný polyanilin i oba typy zinkových prachů byly v práškovém stavu podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD), kdy jednotlivé difrakční diagramy jsou uvedeny v obrázku 59. Z difrakčních diagramů polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu je patrné, že tyto pigmenty jsou amorfní a neobsahují žádné krystalické fáze. Rentgenovou difrakční analýzou bylo prokázáno, že zinkový prach se sférickým i lamelárním tvarem částic, který byl použit pro přípravu modelových nátěrových hmot, je tvořen kovovým zinkem.

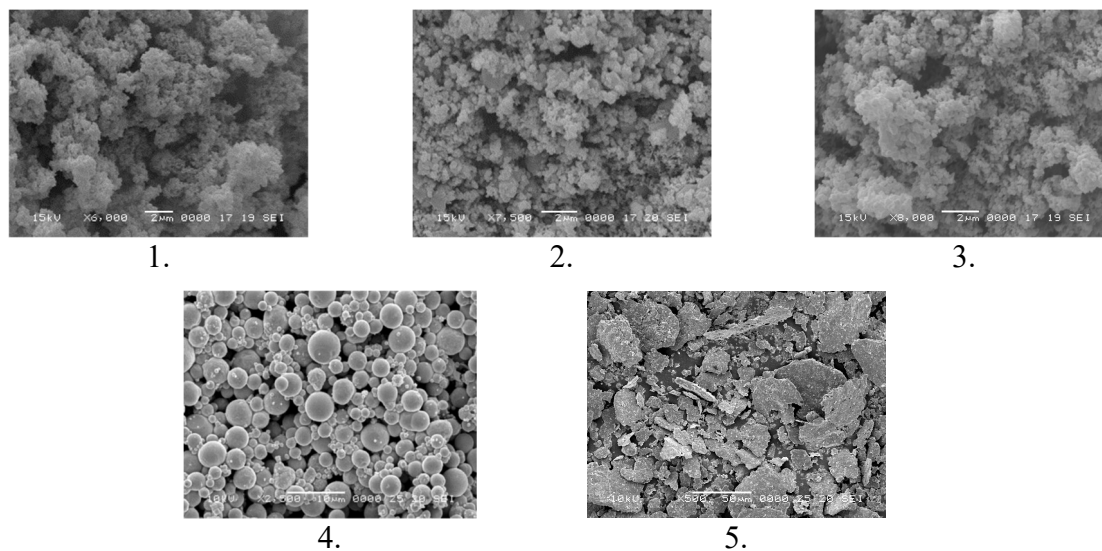


Obrázek 59. Difrakční diagram: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-BENZ, 3. PANI-CAR, 4. Zn_{sfer.}, 5. Zn_{lam.}

Morfologie částic polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ), karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR) a zinku se sférickým a lamelárním tvarem částic.

Mikrofotografie polyanilin fosfátu (zvětšení 6 000 x), polyanilin benzoátu (zvětšení 7 500 x), karbonizovaného polyanilinu (zvětšení 8 000 x), zinku se sférickým tvarem částic (zvětšení 2 500 x) a zinku s lamelárním tvarem částic (zvětšení 500 x) jsou uvedeny na obrázku 60. Tyto mikrofotografie sloužily především pro zkoumání morfologie a rozložení tvarů

pigmentových částic syntetizovaných polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu. Z mikrofotografií polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu je zřejmé, že dané pigmenty jsou izometrického tvaru a tvoří nepatrné shluky primárních a sekundárních částic. Sférický či lamelární tvar zinkových částic byl prokázán z příslušných mikrofotografií pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem.



Obrázek 60. Mikrofotografie: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-BENZ, 3. PANI-CAR, 4. Zn_{sfer.}, 5. Zn_{lam.}

Velikost částic polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ), karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR) a zinku se sférickým a lamelárním tvarem částic.

Syntetizované polyanilinové soli i karbonizovaný polyanilin byly v práškovém stavu mlety v planetovém kulovém mlýnu po dobu jedné hodiny při 300 ot.min⁻¹. Dále byly připravené polyanilinové soli, karbonizovaný polyanilin i zinek se sférickým a lamelárním tvarem částic podrobeny stanovení velikosti a distribuce částic. Střední velikost částic D(50) polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu dosahovala hodnot 2,8-3,3 μm. Dále D(50) sférického zinku dosáhla hodnoty 4,6 μm, zatímco D(50) lamelárního zinku dosáhla hodnoty 11,4 μm. Přesné hodnoty velikostí částic jednotlivých pigmentů jsou uvedeny v tabulce 63.

Tabulka 63. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí, karbonizovaného polyanilinu a zinku se sférickým a lamelárním tvarem částic.

Pigment	D(10) [μm]	D(50) [μm]	D(90) [μm]
PANI-H ₃ PO ₄	1,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	9,2 ± 0,1
PANI-BENZ	1,1 ± 0,1	3,3 ± 0,1	9,4 ± 0,1
PANI-CAR	0,6 ± 0,1	2,8 ± 0,1	8,7 ± 0,1
Zn _{sfer.}	0,1 ± 0,1	4,6 ± 0,1	10,9 ± 0,1
Zn _{lam.}	3,6 ± 0,1	11,4 ± 0,1	24,2 ± 0,1

Hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Syntetizované polyanilinové soli i karbonizovaný polyanilin byly testovány pro přípravu vodných suspenzí, které byly připraveny smočením 2 hmotn. % těchto pigmentů v redestilované vodě, jejíž pH dosahovalo hodnoty $6,50 \pm 0,01$ a měrná elektrická vodivost (χ) dosahovala hodnoty $1,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Přesné hodnoty pH a χ vodných výluhů polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den) jsou uvedeny v tabulkách 64 a 65. U těchto suspenzí s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí došlo již po 24hodinách k výraznému snížení hodnot pH, kdy pH suspenze s obsahem PANI-H₃PO₄ dosáhlo hodnoty 1,83 a pH suspenze s obsahem PANI-BENZ dosáhlo hodnoty 1,77. Po 24 hodinách bylo u suspenzí s obsahem polyanilinových solí zaznamenáno i výrazné zvýšení hodnot χ , kdy χ suspenze s obsahem PANI-H₃PO₄ dosáhla hodnoty $36,11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a χ suspenze s obsahem PANI-BENZ dosáhla hodnoty $37,98 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. U suspenze s obsahem karbonizovaného polyanilinu po 24 hodinách dosáhlo pH hodnoty 6,90 a χ dosáhla hodnoty $52 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hodnoty pH se v závislosti na čase u připravených suspenzí s obsahem polyanilinových solí mírně snižovaly, spolu se zvyšujícími se hodnotami χ . Po 21 dnech byla zaznamenána nejvyšší hodnota χ rovná $40,46 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ u suspenze s obsahem pigmentu PANI-BENZ, kdy právě u této suspenze bylo zaznamenáno i nejvyšší zvýšení kyselosti, kdy pH dosáhlo hodnoty 1,66. U suspenzí s obsahem polyanilinových solí je snížení hodnoty pH a zvýšení hodnoty χ vysvětlováno deprotonací polyanilinové soli [147]. Tento jev nebyl pozorován u karbonizovaného polyanilinu, jelikož k deprotonaci došlo již v průběhu jeho přípravy. Vzhledem k této skutečnosti u suspenze s obsahem karbonizovaného polyanilinu nedochází k výrazné změně hodnoty pH ani χ , kdy po 21 dnech dosáhlo pH této suspenze hodnoty 6,89 a χ této suspenze dosáhla hodnoty $55 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabulka 64. Hodnoty pH vodných suspenzí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).

Pigment	pH ¹	pH ⁷	pH ¹⁴	pH ²¹
PANI-H ₃ PO ₄	$1,83 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$
PANI-BENZ	$1,77 \pm 0,01$	$1,71 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,01$
PANI-CAR	$6,90 \pm 0,01$	$6,90 \pm 0,01$	$6,89 \pm 0,01$	$6,89 \pm 0,01$

Tabulka 65. Hodnoty měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).

Pigment	χ^1 [mS.cm ⁻¹]	χ^7 [mS.cm ⁻¹]	χ^{14} [mS.cm ⁻¹]	χ^{21} [mS.cm ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	$36,11 \pm 0,5 \%$	$37,87 \pm 0,5 \%$	$38,01 \pm 0,5 \%$	$38,12 \pm 0,5 \%$
PANI-BENZ	$37,98 \pm 0,5 \%$	$38,74 \pm 0,5 \%$	$39,96 \pm 0,5 \%$	$40,46 \pm 0,5 \%$
PANI-CAR	$52 \times 10^{-3} \pm 0,5 \%$	$53 \times 10^{-3} \pm 0,5 \%$	$55 \times 10^{-3} \pm 0,5 \%$	$55 \times 10^{-3} \pm 0,5 \%$

Hmotnostní úbytky ve vodných výluzích polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

V níže uvedené tabulce 66 jsou uvedeny výsledky hmotnostních úbytků (X_{KU}) ve vodných výluzích dvou typů polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu. Srovnatelná hodnota X_{KU} byla zaznamenána po vyhodnocení ocelového panelu z vodných výluhů obou typů polyanilinových solí, zatímco nižší hodnota X_{KU} rovná 4,5 g.m⁻² byla zaznamenána po vyhodnocení panelu z vodného výluhu karbonizovaného polyanilinu. Vyšší X_{KU} ve vodných výluzích polyanilinových solí byly naměřeny v důsledku vyšších kyselostí těchto výluhů i v důsledku vyšších hodnot χ těchto výluhů.

Tabulka 66. Stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu.

Pigment	mOP1 [g]	mOP2 [g]	Δm_{OP} [g]	X_{KU} [g.m ⁻²]
PANI-H ₃ PO ₄	4,9572	4,9441	0,0131	5,5
PANI-BENZ	4,9570	4,9438	0,0132	5,5
PANI-CAR	4,9546	4,9438	0,0108	4,5

Obsah látek rozpustných ve vodě stanovený metodou extrakce za studena a za horka v polyanilinových solích (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaném polyanilinu (PANI-CAR)

Gravimetrické stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za studena (W_{20}) a za horka (W_{100}) bylo provedeno u obou typů syntetizovaných polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu. Výsledky tohoto stanovení jsou uvedeny v tabulce 67. Obsahy vodorozpustných látek se u obou typů polyanilinových solí za studena ani za horka výrazně nelišily. W_{20} u polyanilin benzoátu dosáhl hodnoty 3,88 hmotn. % a W_{100} dosáhl hodnoty 7,73 hmotn. %, zatímco u polyanilin fosfátu dosáhlo W_{20} hodnoty 3,85 hmotn. % a W_{100} hodnoty 7,68 hmotn. %. Výrazně nižší obsah vodorozpustných látek byl pozorován u karbonizovaného polyanilinu, kde W_{20} dosáhl hodnoty 0,73 hmotn. % a téměř se nelišil od W_{100} , který dosáhl hodnoty 0,75 hmotn. %.

Tabulka 67. Obsah látek rozpustných ve vodě v polyanilinových solích a karbonizovaném polyanilinu.

Pigment	W_{20} [hmotn. %]	W_{100} [hmotn. %]
PANI-H ₃ PO ₄	3,85	7,68
PANI-BENZ	3,88	7,73
PANI-CAR	0,73	0,75

Hustota, olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentu PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ a PANI-CAR a zinku se sférickým a lamelárním tvarem částic.

Výsledky základní charakteristiky syntetizovaných polyanilinových solí, karbonizovaného polyanilinu i zinku se sférickým i lamelárním tvarem částic jsou uvedeny v tabulce 68. Hustota polyanilin benzoátu dosáhla hodnoty 1,42 g.cm⁻³ a olejové číslo hodnoty 60 g/100g, zatímco hodnota hustoty polyanilin fosfátu dosáhla hodnoty 1,48 g.cm⁻³ a olejové číslo hodnoty 60 g/100g. Hustota karbonizovaného polyanilinu dosáhla hodnoty 1,53 g.cm⁻³ a olejové číslo hodnoty 63 g/100g. Na základě těchto parametrů byly vypočítány hodnoty kritické objemové koncentrace polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu, které se pohybovaly v intervalu od 48 % (PANI-CAR) do 52 % (PANI-BENZ). Na základě relativně nízkých hodnot hustoty polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu v porovnání s hodnotou hustoty sférického zinku (7,14 g.cm⁻³) či lamelárního zinku (6,44 g.cm⁻³) se dá předpokládat, že tendence k sedimentaci částic v připravených nátěrových hmotách bude nižší, nežli u připravené nátěrové hmoty obsahující pouze zinek. Olejové číslo sférického zinku dosáhlo hodnoty 6 g/100g a KOKP dosáhla hodnoty 67 %, zatímco olejové číslo lamelárního zinku dosáhlo hodnoty 21 g/100g a KOKP dosáhlo hodnoty 41 %.

Tabulka 68. Hodnoty hustot, olejových čísel a KOKP testovaných pigmentů.

Pigment	$\rho_{\text{pig.}}$ [g.cm ⁻³]	o.č. [g/100g]	KOKP [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1,48 ± 0,02	60	51
PANI-BENZ	1,42 ± 0,02	60	52
PANI-CAR	1,53 ± 0,02	66	48
Zn sfer.	7,14 ± 0,02	6	67
Zn lam.	6,44 ± 0,02	21	41

5.4.2 Formulace a příprava zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Pro studium antikoročních vlastností syntetizovaných polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu byly formulovány modelové nátěrové hmoty na pojivové bázi jednosložkové epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Všechny nátěrové hmoty byly voleny jako modelové, bez dalšího obsahu pigmentů, plniv a aditiv výrazněji ovlivňujících výslednou účinnost nátěrové hmoty. Jako pigmenty byly testovány syntetizované pigmenty PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ a PANI-CAR, při hodnotách OKP = 1, 5, 10 a 15 %, kdy první sada modelových nátěrových hmot s obsahem výše uvedených pigmentů byla dále pigmentována pomocí zinku s lamelárním tvarem částic na hodnotu OKP/KOKP = konst. = 0,39

($100 \cdot \text{OKP}/\text{KOKP} = 39 \%$). Druhá sada modelových nátěrových hmot s obsahem výše uvedených pigmentů byla dále pigmentována pomocí zinku se sférickým tvarem částic na hodnotu $\text{OKP}/\text{KOKP} = \text{konst.} = 0,67$ ($100 \cdot \text{OKP}/\text{KOKP} = 67 \%$). Pro porovnání mechanické i korozní odolnosti sférickým zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů byla připravena nátěrová hmota pigmentována pomocí zinku se sférickým tvarem částic při hodnotě $\text{OKP}/\text{KOKP} = \text{konst.} = 0,67$ ($100 \cdot \text{OKP}/\text{KOKP} = 67 \%$), která sloužila jako příslušný standardní organický povlak pro organické povlaky pigmentované sférickým zinkem. Dále pro porovnání mechanické i korozní odolnosti lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů byla připravena nátěrová hmota pigmentována pomocí zinku s lamelárním tvarem částic při hodnotě $\text{OKP}/\text{KOKP} = \text{konst.} = 0,39$ ($100 \cdot \text{OKP}/\text{KOKP} = 39 \%$), která sloužila jako příslušný standardní organický povlak pro organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem. Formulace jednotlivých modelových zinkem pigmentovaných nátěrových hmot jsou uvedeny v tabulkách 69-76. Dispergace jednotlivých modelových nátěrových hmot byla provedena dle postupu, který je uveden v experimentální části této disertační práce v kapitole 4.9.1.

Tabulka 69. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H₃PO₄ a sférickým zinkem.

Surovina	OKP _{PANI-H₃PO₄} [%]			
	1	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,13	23,16	24,63	26,61
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,20	1,10	2,46	4,22
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	77,67	75,74	72,91	69,17

Tabulka 70. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-BENZ a sférickým zinkem.

Surovina	OKP _{PANI-BENZ} [%]			
	1	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,20	23,50	25,53	28,22
PANI-BENZ [hmotn. %]	0,20	1,08	2,47	4,33
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	77,60	75,42	72,00	67,45

Tabulka 71. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-CAR a sférickým zinkem.

Surovina	OKP _{PANI-CAR} [%]			
	1	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	22,27	23,70	26,08	29,41
PANI-CAR [hmotn. %]	0,21	1,17	2,72	4,86
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	77,52	75,13	71,20	65,73

Tabulka 72. Formulace standardní nátěrové hmoty s obsahem sférického zinku.

Surovina	OKP/KOKP = 0,67
Pojivo [hmotn. %]	21,93
Zn _{sfer.} [hmotn. %]	78,07

Tabulka 73. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H₃PO₄ a lamelárním zinkem.

Surovina	OKP _{PANI-H₃PO₄} [%]			
	1	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	57,67	60,03	63,58	68,12
PANI-H ₃ PO ₄ [hmotn. %]	0,53	2,86	6,41	10,89
Zn _{lam.} [hmotn. %]	41,80	37,11	30,01	20,99

Tabulka 74. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-BENZ a lamelárním zinkem.

Surovina	OKP _{PANI-BENZ} [%]			
	1	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	57,84	60,95	65,80	72,29
PANI-BENZ [hmotn. %]	0,51	2,79	6,36	11,09
Zn _{lam.} [hmotn. %]	41,65	36,26	27,84	16,62

Tabulka 75. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-CAR a lamelárním zinkem.

Surovina	OKP _{PANI-CAR} [%]			
	1	5	10	15
Pojivo [hmotn. %]	57,89	61,38	67,02	74,55
PANI-CAR [hmotn. %]	0,55	3,02	6,98	12,32
Zn _{lam.} [hmotn. %]	41,56	35,60	26,00	13,13

Tabulka 76. Formulace standardní nátěrové hmoty s obsahem lamelárního zinku.

Surovina	OKP/KOKP = 0,39
Pojivo [hmotn. %]	57,14
Zn _{lam.} [hmotn. %]	42,86

5.4.3 Fyzikální vlastnosti povrchu zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Povrchová tvrdost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu

Výsledky měření hodnot povrchové tvrdosti testovaných organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem jsou uvedeny v tabulce 77 a organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem jsou uvedeny v tabulce 78. Standardní organický povlak pigmentovaný lamelárním zinkem dosáhl po 90 dnech hodnoty povrchové tvrdosti rovné 49 %. Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem polyanilin fosfátu dosáhly nižších hodnot povrchových tvrdostí v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Stejný výsledek byl pozorován i u organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem polyanilin benzoátu i s obsahem karbonizovaného polyanilinu. Ve všech případech docházelo k postupnému snížení hodnoty povrchové tvrdosti v závislosti na zvyšujícím se obsahu testovaného pigmentu v organických povlacích v důsledku zpomalení oxopolymeračního procesu zasychání. Povrchová tvrdost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem a s obsahem testovaných pigmentů při OKP = 15 % dosáhla po devadesáti dnech hodnoty 45-46 %, tedy o 4-5 % nižší hodnoty v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Standardní organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem dosáhl po 90 dnech hodnoty povrchové tvrdosti rovné 42 %. Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem polyanilin fosfátu dosáhly nižších hodnot povrchových tvrdostí v porovnání

s příslušným standardním organickým povlakem. Stejný výsledek byl pozorován i u organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem pigmentu polyanilin benzoátu i s obsahem karbonizovaného polyanilinu. Ve všech případech docházelo k postupnému snížení hodnoty povrchové tvrdosti v závislosti na zvyšujícím se obsahu testovaného pigmentu v důsledku zpomalení oxopolymeračního procesu zasychání. Povrchová tvrdost organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem a s obsahem testovaných pigmentů při OKP = 15 % dosáhla po devadesáti dnech hodnoty 34-35 %, tedy o 7-8 % nižší hodnoty v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Z uvedených výsledků je patrné, že s rostoucí hodnotou objemové koncentrace testovaných pigmentů se hodnota povrchové tvrdosti povlaků postupně snižuje a to v případě testování organických povlaků pigmentovaných sférickým i lamelárním zinkem. Přítomnost polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu v zinkem pigmentovaných organických povlacích způsobuje zpomalení oxopolymeračního procesu zasychání [149]. Navíc bylo z výsledků zjištěno, že organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem dosahují vyšších hodnot povrchových tvrdostí v porovnání s organickými povlaky, které byly pigmentované sférickým zinkem, a to v případě porovnání standardních organických povlaků o 7 %. Hodnota povrchové tvrdosti je ovlivněna uspořádáním jednotlivých zinkových částic sférického či lamelárního tvaru na povrchu filmu. Tato skutečnost bývá pozorována především u vysoce pigmentovaných organických povlaků.

Tabulka 77. Povrchová tvrdost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = 60 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]								
		1. den	2. den	4. den	7. den	14. den	21. den	42. den	60. den	90. den
PANI-H ₃ PO ₄	1	12	14	16	18	23	28	36	42	48
	5	12	13	15	17	22	28	35	41	47
	10	11	13	14	16	22	27	35	40	47
	15	10	12	14	16	21	26	34	39	46
PANI-BENZ	1	12	13	16	18	22	27	36	42	48
	5	11	13	15	17	21	27	36	42	48
	10	11	12	15	17	21	26	34	41	47
	15	10	12	14	16	20	25	33	38	45
PANI-CAR	1	12	14	15	18	23	27	35	41	47
	5	12	13	15	18	23	27	35	40	46
	10	11	13	14	17	22	26	34	39	46
	15	11	13	14	17	21	25	33	38	45
Standardní OP	-	12	14	16	19	24	29	37	43	49

Tabulka 78. Povrchová tvrdost organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = 60 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Povrchová tvrdost [%]								
		1. den	2. den	4. den	7. den	14. den	21. den	42. den	60. den	90. den
PANI-H ₃ PO ₄	1	10	12	14	16	18	21	30	34	41
	5	9	11	13	15	18	20	29	32	39
	10	9	11	13	14	17	20	28	32	38
	15	9	11	12	13	16	18	26	30	35
PANI-BENZ	1	10	12	14	16	18	22	31	35	41
	5	9	11	13	16	17	21	29	32	39
	10	9	11	13	14	17	20	27	31	37
	15	8	10	11	12	15	17	26	30	34
PANI-CAR	1	10	12	14	17	18	22	31	35	41
	5	9	11	13	16	17	21	29	32	39
	10	9	11	13	14	17	19	27	30	36
	15	9	11	13	14	16	19	26	30	35
Standardní OP	-	10	12	14	17	19	22	31	35	42

Lesk zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu

Lesk jednotlivých organických povlaků byl měřen při třech geometriích, a to při 20, 60 a 85° v závislosti na čase zasychání. Z výsledků měření lesku organických povlaků pigmentovaných zinkem s lamelárním či sférickým tvarem částic bylo patrné, že hodnoty lesku se při všech třech geometriích v závislosti na čase téměř nelišily.

U testovaných organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem byly po prvním dni naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscillovaly v intervalu od 1,6 do 2,7, při geometrii 60° oscillovaly v intervalu od 6,5 do 10,2 a při geometrii 85° oscillovaly od 4,9 do 14,2. U těchto organických povlaků byly po 60 dnech naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscillovaly v intervalu od 1,8 do 2,8, při geometrii 60° oscillovaly v intervalu od 7,3 do 10,5 a při geometrii 85° oscillovaly od 5,2 do 14,7. Z výsledků bylo dále patrné, že typ testovaného pigmentu ani hodnota objemové koncentrace testovaného pigmentu nemá významný vliv na výsledné hodnoty lesku, jelikož i u organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů při hodnotě OKP = 15 % bylo dosaženo velmi podobných hodnot lesku. U těchto povlaků byly naměřeny hodnoty lesku při geometrii 20° v intervalu od 1,9 do 3,1, při geometrii 60° v intervalu od 7,5 do 10,8 a při geometrii 85° v intervalu od 5,4 do 15,1. Z těchto výsledků je patrné, že testované organické povlaky byly matné.

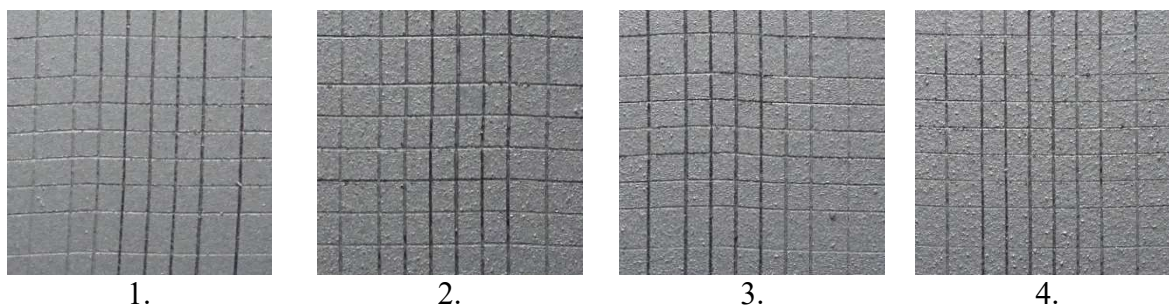
U testovaných organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem byly po prvním dni naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscillovaly v intervalu od 0,4 do 0,6, při geometrii 60° oscillovaly v intervalu od 1,0 do 1,6 a při geometrii 85° oscillovaly od 2,2 do 7,3. U těchto organických povlaků byly po 60 dnech naměřeny hodnoty lesku, které při geometrii 20° oscillovaly v intervalu od 0,4 do 0,6, při geometrii 60° oscillovaly v intervalu od 1,1 do 1,6 a při geometrii 85° oscillovaly od 2,3 do 7,6. Z výsledků bylo dále patrné, že typ testovaného pigmentu ani hodnota objemové koncentrace testovaného pigmentu nemá významný vliv na výsledné hodnoty lesku, jelikož i u organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů při hodnotě OKP = 15 % bylo dosaženo velmi podobných hodnot lesku. U těchto povlaků byly naměřeny hodnoty lesku při geometrii 20° v intervalu od 0,5 do 0,7, při geometrii 60° v intervalu od 1,2 do 1,9 a při geometrii 85° v intervalu od 2,5 do 8,4. Z výše uvedených výsledků je patrné, že testované organické povlaky byly matné.

5.4.4 Fyzikálně-mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu

Mechanická odolnost připravených zinkem pigmentovaných organických povlaků byla hodnocena pomocí normovaných zkoušek, kdy výsledky těchto zkoušek pro organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem jsou uvedeny v tabulce 79 a pro organické povlaky pigmentované sférickým zinkem jsou uvedeny v tabulce 80.

Při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou dosáhla u lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí či karbonizovaného polyanilinu přilnavost stupně 0, kdy nedošlo k žádnému poškození plochy připravené mřížky, ani v místech křížení jednotlivých řezů. Stejně odolnosti dosáhl i příslušný standardní organický povlak. Vybrané fotografické záznamy stanovení stupně přilnavosti testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 61.



Obrázek 61. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti lamelárním zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem testovaných pigmentů: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti organického povlaku ohybem nebylo zaznamenáno porušení povlaku při ohybu vzorku přes válcový trn o průměru 4 mm při testování lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí či karbonizovaného polyanilinu. Stejný výsledek byl zaznamenán i při testování příslušného standardního organického povlaku. Vzhledem k tloušťce panelu a konstrukčním vlastnostem přístroje nebyly trny o nižším průměru použity. Vybrané fotografické záznamy stanovení odolnosti vůči ohybu testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 62.



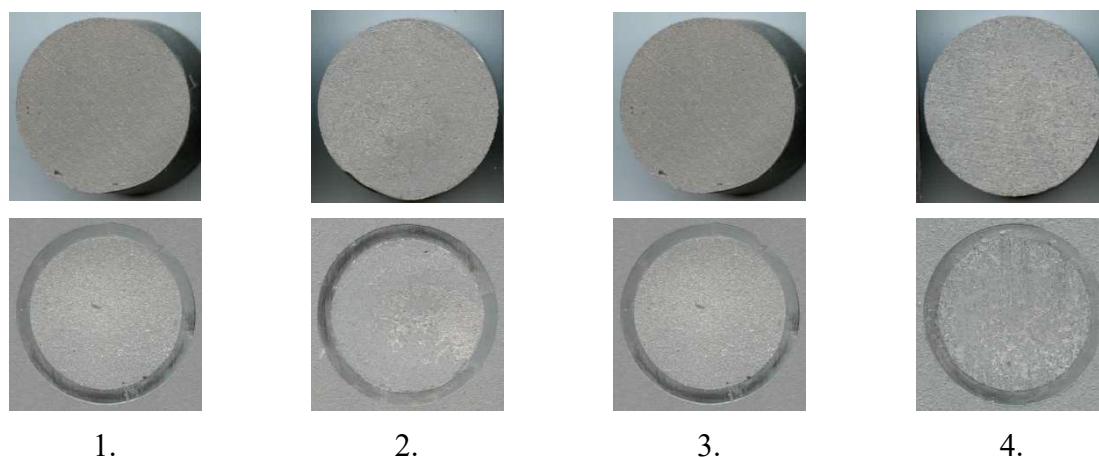
Obrázek 62. Fotografický záznam stanovení odolnosti lamelárním zinkem pigmentovaných povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti organického povlaku padajícím závažím nebylo zaznamenáno porušení povlaku při pádu kilového závaží z maximální výšky 1 metru při testování lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí či karbonizovaného polyanilinu. Stejný výsledek byl zaznamenán i při testování příslušného standardního organického povlaku.

Při stanovení odolnosti organického povlaku hloubením bylo dosaženo rozdílných hodnot odolností jednotlivých testovaných organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem. Při tomto testu dosáhl příslušný standardní organický povlak pigmentovaný lamelárním zinkem odolnosti vůči hloubení 7,65 mm, zatímco ostatní organické povlaky

pigmentované lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů dosáhly vyšší odolnosti. Z výsledků je dále patrné, že s rostoucí objemovou koncentrací testovaných pigmentů v těchto organických povlacích dochází ke zvýšení odolnosti vůči tomuto mechanickému testu. Nejvyšší zvýšení odolnosti vůči tomuto testu bylo pozorováno u organického povlaku s obsahem karbonizovaného polyanilinu při OKP = 15 %. K poškození povlaku při tomto testu došlo až při hodnotě hloubení 9,11 mm.

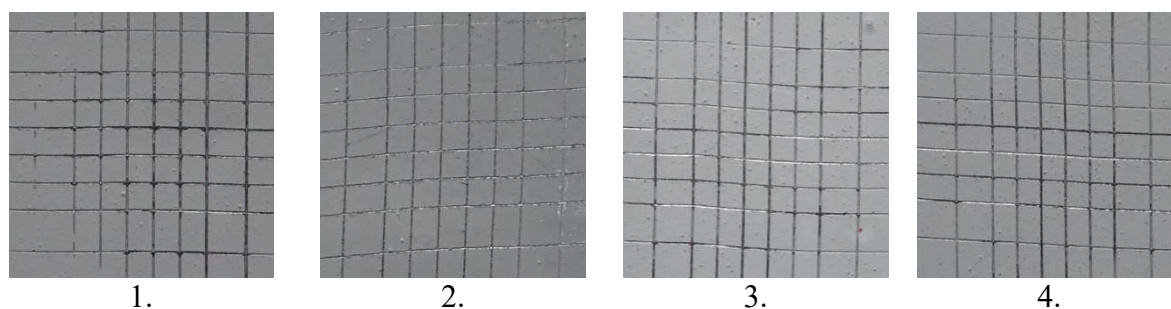
U všech testovaných organických povlaků byl po odtrhové zkoušce hodnocen typ lomu, kdy ve všech případech došlo ke koheznímu lomu ve vrstvě organického povlaku na minimálně 95 % testované plochy. Tuto skutečnost dokládají i vybrané fotografické záznamy. Výsledkem odtrhové zkoušky je odtrhová pevnost, která u příslušného standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 1,48 MPa. U ostatních organických povlaků s obsahem polyanilinových solí či karbonizovaného polyanilinu dosáhla odtrhová pevnost nepatrně vyšších hodnot, ale nebylo možné stanovit závislost odtrhové pevnosti na hodnotě objemové koncentrace testovaných pigmentů či typu testovaného pigmentu. Nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti byla naměřena u organického povlaku s obsahem karbonizovaného polyanilinu při OKP = 5 %, kdy u tohoto povlaku dosáhla hodnoty 1,58 MPa. Vybrané fotografické záznamy po odtrhové zkoušce jsou zobrazeny na obrázku 63.



Obrázek 63. Fotografické záznamy organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s PANI-CAR při OKP = 3 %.

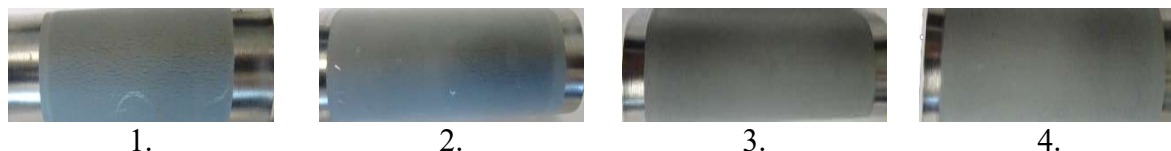
Při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou dosáhla přilnavost standardního organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem stupně 1, kdy došlo k poškození

plochy připravené mřížky v rozsahu maximálně do 5 %. Srovnatelné odolnosti dosáhly i organické povlaky s obsahem obou typů polyanilinových solí při hodnotě OKP = 1 %, zatímco organický povlak s obsahem karbonizovaného polyanilinu při hodnotě OKP = 1 % dosáhl vyšší a zároveň maximální odolnosti hodnocené stupněm 0. U ostatních organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů při OKP > 1 % nedošlo k poškození plochy připravené mřížky a povlaky tak dosáhly maximální možné odolnosti hodnocené stupněm 0. Vybrané fotografické záznamy stanovení stupně přilnavosti testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 64.



Obrázek 64. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti sférickým zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem testovaných pigmentů: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti standardního sférickým zinkem pigmentovaného organického povlaku ohybem nebylo zaznamenáno porušení povlaku při ohybu přes válcový trn o průměru 6 mm. U organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů při hodnotě OKP = 1 % nebylo zaznamenáno porušení povlaků při ohybu těchto organických povlaků přes válcový trn o průměru 5 mm. U organických povlaků s obsahem jednotlivých typů polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu při hodnotě OKP > 1 % nebylo zaznamenáno porušení povlaků při ohybu těchto organických povlaků přes válcový trn o průměru 4 mm. Vzhledem k tloušťce ocelového panelu a konstrukčním vlastnostem příslušného přístroje nebyly trny o nižším průměru použity. Vybrané fotografické záznamy stanovení odolnosti vůči ohybu testovaných organických povlaků jsou zobrazeny na obrázku 65.



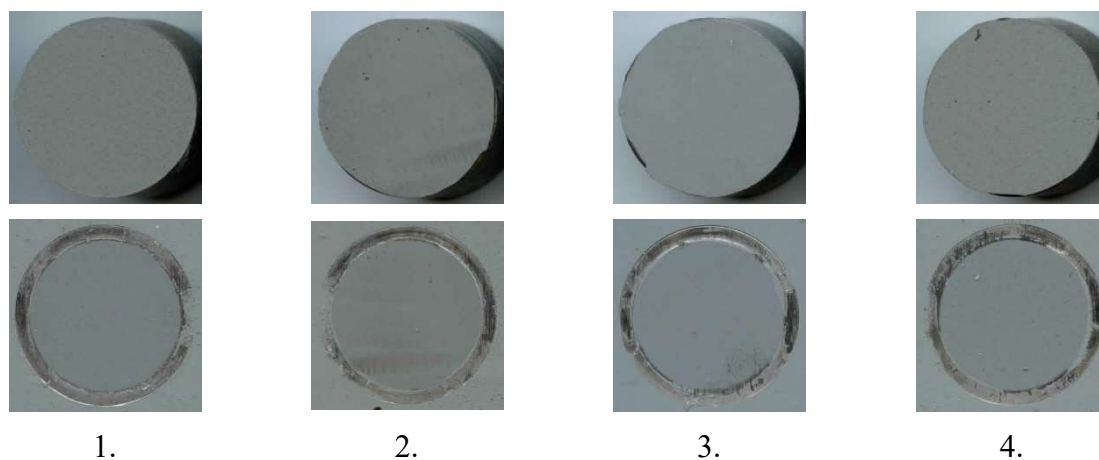
Obrázek 65. Fotografický záznam stanovení odolnosti sférickým zinkem pigmentovaných povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %.

Při stanovení odolnosti standardního organického povlaku pigmentovaného zinkem se sférickým tvarem částic padajícím závažím nedošlo k poškození tohoto povlaku při pádu závaží z výšky 95 cm, zatímco u ostatních organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů nebylo zaznamenáno poškození povlaků po pádu závaží o hmotnosti 1 kilogramu z maximální možné výšky 1 metru.

Při stanovení odolnosti organických povlaků hloubením došlo u standardního organického povlaku k poškození povlaku při hodnotě hloubení 4,30 mm. Velmi podobných odolností vůči tomuto mechanickému testu dosáhly i organické povlaky s obsahem obou typů polyanilinových solí při hodnotách OKP = 1 %. U těchto organických povlaků došlo k poškození povlaků při hodnotách hloubení v intervalu 4,40-4,41 mm. Postupně se zvyšující odolnost byla zaznamenána u organických povlaků s obsahem těchto polyanilinových solí se zvyšující se hodnotou OKP, kdy při hodnotě OKP = 15 % došlo k poškození povlaků až při hodnotách hloubení vyšších než 7 mm. Nejvýraznější zvýšení odolnosti vůči tomuto testu bylo zaznamenáno u organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu, kdy organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při hodnotě OKP = 15 % dosáhl nejvyšší odolnosti. U tohoto organického povlaku došlo k poškození povlaku při hodnotě hloubení 7,64 mm.

U všech testovaných organických povlaků byl po odtrhové zkoušce hodnocen typ lomu, kdy ve všech případech došlo ke koheznímu lomu ve vrstvě organického povlaku na minimálně 95 % testované plochy. Tuto skutečnost dokládají i vybrané fotografické záznamy. Výsledkem odtrhové zkoušky je odtrhová pevnost, která u standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 1,16 MPa. U ostatních organických povlaků s obsahem polyanilinových solí či karbonizovaného polyanilinu dosáhla odtrhová pevnost nepatrně vyšších hodnot, ale nebylo možné stanovit závislost odtrhové pevnosti na hodnotě objemové koncentrace testovaných pigmentů či typu testovaného pigmentu. Nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti byla naměřena u organického povlaku s obsahem karbonizovaného polyanilinu při OKP = 5 %, kdy u tohoto

povlaku dosáhla hodnoty 1,25 MPa. Vybrané fotografické záznamy po odtrhové zkoušce jsou zobrazeny na obrázku 66.



Obrázek 66. Fotografické záznamy organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s PANI-CAR při OKP = 3 %.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem dosáhly vyšších mechanických odolností v porovnání s organickými povlaky, které byly pigmentované sférickým zinkem. Vyšší mechanickou odolnost organických povlaků s obsahem lamelárních částic zinku v porovnání s organickými povlaky s obsahem sférických částic zinku lze vysvětlit vyztužující schopností lamelárních částic zinku. Navíc u organických povlaků pigmentovaných lamelárním či sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů byla zaznamenána zvyšující se odolnost v závislosti na zvyšující se hodnotě OKP testovaných pigmentů. Tuto zvyšující se mechanickou odolnost lze vysvětlit zvýšením heterodisperzního uspořádání částic, které je zajišťováno snižujícím se obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic a zvyšujícím se obsahem jednotlivých testovaných pigmentů v těchto organických povlacích.

Tabulka 79. Mechanická odolnost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = 60 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Hloubení [mm]	Odrhová pevnost [MPa]
PANI-H ₃ PO ₄	1	0	< 4	> 100	7,74	1,52
	5	0	< 4	> 100	7,98	1,56
	10	0	< 4	> 100	8,16	1,53
	15	0	< 4	> 100	8,52	1,49
PANI-BENZ	1	0	< 4	> 100	7,72	1,49
	5	0	< 4	> 100	7,89	1,52
	10	0	< 4	> 100	8,11	1,50
	15	0	< 4	> 100	8,37	1,52
PANI-CAR	1	0	< 4	> 100	7,98	1,54
	5	0	< 4	> 100	8,54	1,58
	10	0	< 4	> 100	8,87	1,55
	15	0	< 4	> 100	9,11	1,56
Standardní OP	-	0	< 4	> 100	7,65	1,48

Tabulka 80. Mechanická odolnost organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = 60 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Hloubení [mm]	Odrhová pevnost [MPa]
PANI-H ₃ PO ₄	1	1	5	> 100	4,41	1,17
	5	0	< 4	> 100	6,08	1,16
	10	0	< 4	> 100	6,81	1,21
	15	0	< 4	> 100	7,40	1,19
PANI-BENZ	1	1	5	> 100	4,40	1,19
	5	0	< 4	> 100	5,98	1,22
	10	0	< 4	> 100	6,24	1,22
	15	0	< 4	> 100	7,01	1,18
PANI-CAR	1	0	5	> 100	6,11	1,23
	5	0	< 4	> 100	7,44	1,25
	10	0	< 4	> 100	7,58	1,21
	15	0	< 4	> 100	7,64	1,20
Standardní OP	-	1	6	95	4,30	1,16

5.4.5 Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Stanovení chemické odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků vůči působení methylethylketonu

Testování chemické odolnosti připravených organických povlaků bylo provedeno na organických povlacích, které byly připraveny na skleněných panelech. Z výsledků MEK

testu je patrné, že chemická odolnost testovaných organických povlaků pigmentovaných zinkem s lamelárním či sférickým tvarem částic se s rostoucím časem postupně zvyšovala. Hodnocení chemické odolnosti testovaných organických povlaků po 90 dnech probíhalo ve dvou fázích. V první fázi bylo provedeno hodnocení v 50. sekundě testu, kdy výsledkem byl stupeň ze škály 0-5. V případě, že po 50 sekundách nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, bylo v testu pokračováno po dobu 300 sekund.

V první fázi dosáhly testované organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním či sférickým tvarem částic s obsahem testovaných pigmentů stupně 4 či 5, kdy nebylo zaznamenáno žádné poškození organického povlaku, pouze jeho vyleštění. Vzhledem k tomu, že u žádného z testovaných organických povlaků nedošlo k úplnému odstranění testovaného organického povlaku a obnažení skleněného podkladu, tak bylo v testu pokračováno po dobu 300 sekund. Standardní organický povlak pigmentovaný lamelárním zinkem i organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů byly hodnoceny až po 300 sekundách, jelikož u žádného z testovaných organických povlaků nedošlo do této doby k obnažení skleněného podkladu. Tyto povlaky dosáhly stupně 3, kdy u těchto organických povlaků došlo k lehkému poškození či poškrábání nátěrového filmu. Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů při hodnotách $OKP \leq 5 \%$ včetně příslušného standardního organického povlaku dosáhly stupně 3, kdy u těchto organických povlaků došlo k lehkému poškození či poškrábání nátěrového filmu, zatímco organické povlaky s obsahem testovaných pigmentů při hodnotách $OKP = 10$ a 15% dosáhly stupně 2, kdy u těchto organických povlaků bylo viditelné a zřetelné poškrábání či poškození nátěrových filmů.

Z výsledků je tedy patrné, že typ testovaného pigmentu ani hodnota OKP nemá vliv na výslednou chemickou odolnost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem, zatímco u organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým tvarem částic hodnota OKP testovaného pigmentu má vliv na chemickou odolnost, jelikož při hodnotách $OKP = 10$ a 15% bylo zaznamenáno snížení chemické odolnosti. Dále je z výše uvedených výsledků patrné, že oba typy standardních organických povlaků dosáhly srovnatelné chemické odolnosti.

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem v atmosféře neutrální solné mlhy jsou uvedeny v tabulce 81 a výsledky odolnosti

připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem v atmosféře neutrální solné mlhy jsou uvedeny v tabulce 82. Vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2160 hodin.

U standardního organického povlaku pigmentovaného lamelárním zinkem dosáhl stupeň puchýřovatění v ploše i v okolí zkušebního řezu srovnatelné hodnoty 6M, kdy srovnatelný stupeň puchýřovatění byl zaznamenán i u organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 1 %. U organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 % dosáhla četnost puchýřů v řezu srovnatelné hodnoty, ale velikost puchýřů dosáhla hodnoty nižší (8). Tato skutečnost měla pozitivní dopad na korozi zkušebního řezu, která u tohoto organického povlaku dosáhla nejnižší hodnoty 0,5-1 mm v porovnání s korozi v řezu, která byla zaznamenána u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 1 % i u příslušného standardního organického povlaku (1-1,5 mm). Tuto skutečnost potvrzují i snímky koroze řezu organických povlaků po 480-hodinové expozici v atmosféře se solnou mlhou, které jsou uvedeny na obrázku 67. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 10 a 15 % byla zaznamenána vyšší velikost puchýřů v řezu, která dosahovala stupně 4M. Nejnižší hodnota koroze v ploše ocelového panelu byla zaznamenána u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 1 a 5 %, kdy koroze v ploše dosáhla hodnoty 1 %, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 3 %.

Stupeň puchýřovatění v ploše i v okolí zkušebního řezu dosáhl u standardního organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem srovnatelné hodnoty 6MD, zatímco u organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 1 a 5 % byla zaznamenána nižší četnost puchýřů. Nejvyšší odolnost vůči puchýřovatění byla zaznamenána u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 %. U tohoto organického povlaku byla zaznamenána i nejnižší hodnota koroze zkušebního řezu (0,5-1 mm) i nejnižší hodnota koroze v ploše panelu (10 %), zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla koroze v řezu hodnoty 1-1,5 mm a koroze v ploše panelu 16 %. Nejnižší odolnost vůči puchýřovatění byla zaznamenána u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 10 a 15 %.

U standardního organického povlaku pigmentovaného lamelárním zinkem dosáhl stupeň puchýřovatění v ploše i v okolí zkušebního řezu srovnatelné hodnoty 6M, kdy srovnatelný stupeň puchýřovatění byl zaznamenán i u organického povlaku s obsahem PANI-BENZ při OKP = 1 a 10 %. U organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli

při OKP = 5 % dosáhla četnost puchýřů v řezu srovnatelné hodnoty, ale velikost puchýřů dosáhla hodnoty nižší (8). Vzhledem k této skutečnosti došlo ke snížení koroze v řezu na hodnotu 0,5-1 mm v porovnání s hodnotou 1-1,5 mm, která byla zaznamenána u příslušného standardního organického povlaku. U organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP 15 % dosáhl stupeň puchýřovatění v řezu hodnoty 4M. Nejnižší hodnota koroze v ploše ocelového panelu byla zaznamenána u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 %, kdy koroze v ploše dosáhla hodnoty 1 %, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 3 %.

Stupeň puchýřovatění v ploše i v okolí zkušebnímu řezu dosáhl u standardního organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem srovnatelné hodnoty 6MD, zatímco u organických povlaků s obsahem PANI-BENZ při hodnotách OKP = 1 a 5 % byla zaznamenána srovnatelná či nižší četnost a stejná velikost puchýřů. Nejvyšší odolnost vůči puchýřovatění byla zaznamenána u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 %. U tohoto organického povlaku byla zaznamenána i nejnižší hodnota koroze zkušebnímu řezu (0,5-1 mm) i nejnižší hodnota koroze v ploše panelu (10 %), zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla koroze v řezu hodnoty 1-1,5 mm a koroze v ploše panelu 16 %. Nejnižší odolnost vůči puchýřovatění byla zaznamenána u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 10 a 15 %.

U standardního organického povlaku pigmentovaného lamelárním zinkem dosáhl stupeň puchýřovatění v ploše i v okolí zkušebnímu řezu srovnatelné hodnoty 6M, zatímco u organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu byla zaznamenána vyšší velikost a v některých případech i vyšší četnost puchýřů, která se s rostoucí objemovou koncentrací tohoto pigmentu postupně zvyšovala. Použití karbonizovaného polyanilinu nevedlo ke zlepšení žádného z hodnocených parametrů, naopak se korozní odolnost povlaků se zvyšující se hodnotou OKP postupně snižovala.

Stupeň puchýřovatění v ploše i v okolí zkušebnímu řezu dosáhl u standardního organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem srovnatelné hodnoty 6MD, zatímco u organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu byla zaznamenána vyšší velikost a v některých případech i vyšší četnost puchýřů, která se s rostoucí objemovou koncentrací tohoto pigmentu postupně zvyšovala. Použití karbonizovaného polyanilinu nevedlo ke zlepšení žádného z hodnocených parametrů, naopak se korozní odolnost povlaků se zvyšující se hodnotou OKP postupně snižovala.

Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy ukazují, že v tomto korozním prostředí dosahují organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem vyšší korozní odolnosti v porovnání s organickými povlaky, které jsou pigmentované sférickým zinkem. Vyšší korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem lze vysvětlit vyšší bariérovou odolností těchto povlaků zapříčiněnou lamelárním tvarem zinkových částic v porovnání s organickými povlaky pigmentovanými sférickým zinkem. V tomto typu korozního prostředí dosáhly organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při hodnotě OKP = 5 % vyšší korozní odolnosti v porovnání s příslušnými standardními organickými povlaky. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhl lamelárním zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 5 % a také lamelárním zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem polyanilin benzoátu při hodnotě OKP = 5 %. Nižší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem obou typů polyanilinových solí při hodnotě OKP = 5 %. Použití karbonizovaného polyanilinu nevedlo ke zvýšení korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým či lamelárním tvarem částic v porovnání s příslušnými typy standardních organických povlaků.

Prokorodování nátěrového filmu (výskyt tzv. červené rzi) bylo u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP = 1 a 5 % pigmentovaných lamelárním zinkem zaznamenáno až po 1200-hodinové expozici, zatímco u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při hodnotách OKP = 1 a 5 % pigmentovaných sférickým zinkem bylo zaznamenáno prokorodování nátěrového filmu po 1000-hodinové expozici. Prokorodování nátěrového filmu bylo u standardního organického povlaku pigmentovaného lamelárním zinkem a u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 10 a 15 % pigmentovaných lamelárním zinkem zaznamenáno po 1000-hodinové expozici, zatímco u standardního organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem a u organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 10 a 15 % pigmentovaných sférickým zinkem bylo prokorodování nátěrového filmu zaznamenáno po 800-hodinové expozici. Prokorodování nátěrového filmu u organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu pigmentovaných lamelárním či sférickým zinkem bylo zaznamenáno již po 500-hodinové expozici.

Tabulka 81. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2160-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$.

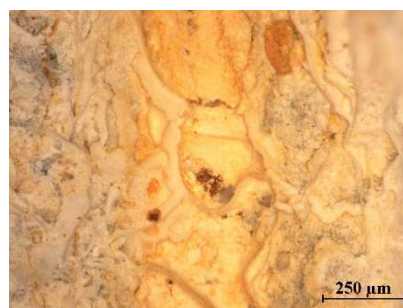
Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	6M	6M	1-1,5	1
	5	8M	6M	0,5-1	1
	10	6M	4M	1-1,5	3
	15	6M	4M	1-1,5	3
PANI-BENZ	1	6M	6M	1-1,5	3
	5	8M	6M	0,5-1	1
	10	6M	6M	1-1,5	3
	15	4M	4M	1-1,5	10
PANI-CAR	1	4M	4M	1-1,5	3
	5	4M	4MD	1-1,5	10
	10	4M	4MD	1,5-2	10
	15	4M	4D	1,5-2	16
Standardní OP	-	6M	6M	1-1,5	3

Tabulka 82. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2160-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	6M	6M	1-1,5	16
	5	6M	6F	0,5-1	10
	10	4M	4F	1-1,5	16
	15	4M	4F	1-1,5	16
PANI-BENZ	1	6MD	6M	1-1,5	16
	5	6M	6M	0,5-1	10
	10	4M	4M	1-1,5	16
	15	4M	4M	1-1,5	16
PANI-CAR	1	4M	4M	1-1,5	16
	5	4M	4M	1-1,5	16
	10	4MD	4MD	1,5-2	33
	15	4MD	4MD	1,5-2	33
Standardní OP	-	6MD	6MD	1-1,5	16



1.



2.

Obrázek 67. Snímky koroze řezů organických povlaků po 480-hodinové expozici v atmosféře se solnou mlhou: 1. standardní organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem, 2. organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 5 %.

Cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem vůči atmosféře s obsahem oxidu siřičitého jsou uvedeny v tabulce 83 a výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem vůči atmosféře s obsahem oxidu siřičitého jsou uvedeny v tabulce 84. Vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 2880 hodin.

U lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin fosfátu dosáhl výskyt puchýřů v ploše i v okolí řezu srovnatelné velikosti ale nižší četnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. U lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 5 a 10 % navíc nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše. Nejnižší hodnoty koroze v ploše ocelového podkladu (0,01 %) dosáhly organické povlaky s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 5 a 10 % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, kde dosáhla koroze v ploše hodnoty 0,1 %. S rostoucí hodnotou OKP se u těchto organických povlaků postupně snižovala hodnota koroze v řezu z hodnoty 0,5-1 mm, která byla zaznamenána u příslušného standardního organického povlaku, na hodnotu 0-0,5 mm, která byla zaznamenána u organických povlaků s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 5 a 10 %.

Výskyt puchýřů v ploše i v okolí řezu dosáhl u sférickým zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin fosfátu nižší četnosti i nižší velikosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. U sférickým zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 1 a 5 % navíc nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše. Nejnižší výskyt koroze v ploše ocelového podkladu (0,01 %) byl pozorován u povlaku s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 1 a 5 % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, kde dosáhla koroze v ploše hodnoty 0,3 %. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 1 a 5 % dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla hodnoty 1-1,5 mm.

U lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin benzoátu dosáhl výskyt puchýřů v ploše i v okolí řezu srovnatelné velikosti, ale nižší četnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. U lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin benzoátu při OKP = 5 % navíc nebyl pozorován výskyt puchýřů v ploše. Nejnižší hodnoty koroze v ploše ocelového podkladu (0,01 %) dosáhl organický povlak s obsahem polyanilin benzoátu při hodnotě OKP = 5 %

v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, kde dosáhla koroze v ploše hodnoty 0,1 %. Koroze v řezu dosáhla u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 % hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u ostatních organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli i u příslušného standardního organického povlaku dosáhla koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm.

Výskyt puchýřů v ploše i v okolí řezu dosáhl u sférickým zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilin benzoátu nižší četnosti a srovnatelné velikosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. U všech testovaných organických povlaků s obsahem PANI-BENZ dosáhl stupeň puchýřovatení v okolí řezu i v ploše organických povlaků hodnoty 6F, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhl stupeň puchýřovatení v okolí řezu i v ploše organických povlaků hodnoty 6M. Pouze u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 % dosáhl stupeň puchýřovatení v ploše tohoto organického povlaku hodnoty 8F. Koroze v řezu dosáhla u všech organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli hodnoty 1-1,5 mm, které dosáhl i příslušný standardní organický povlak. Vzhledem k nižší četnosti výskytu puchýřů v ploše u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli dosáhla koroze v ploše ocelového podkladu hodnoty 0,1 %, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla koroze v ploše ocelového podkladu hodnoty 0,3 %.

U lamelárním zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu dosáhl výskyt puchýřů v ploše i v okolí řezu srovnatelné velikosti i četnosti (8M) v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco výskyt puchýřů v ploše organických povlaků dosáhl srovnatelné velikosti ale nižší četnosti (8F) v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem (8M). Nejnižší hodnoty koroze v ploše ocelového podkladu (0,03 %) dosáhl organický povlak s obsahem karbonizovaného polyanilinu při hodnotě OKP = 5 % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, kde koroze v ploše dosáhla hodnoty 0,1 %.

Výskyt puchýřů v ploše i v okolí řezu dosáhl u sférickým zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu nižší četnosti a srovnatelné velikosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. U všech testovaných organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu dosáhl stupeň puchýřovatení v okolí řezu i v ploše organických povlaků hodnoty 6F, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhl stupeň puchýřovatení v okolí řezu i v ploše organických povlaků hodnoty 6M. Pouze u organického povlaku s obsahem karbonizovaného polyanilinu

při hodnotě OKP = 5 % dosáhl stupeň puchýřovatění v ploše tohoto organického povlaku hodnoty 8F. Koroze v řezu dosáhla u všech organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu hodnoty 1-1,5 mm, které dosáhl i příslušný standardní organický povlak. Vzhledem k nižší četnosti výskytu puchýřů v ploše u organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu dosáhla koroze v ploše ocelového podkladu hodnoty 0,1 %, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosáhla koroze v ploše ocelového podkladu hodnoty 0,3 %.

Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého ukazují, že i v tomto korozním prostředí dosahují organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem vyšší korozní odolnosti v porovnání s organickými povlaky, které jsou pigmentované sférickým zinkem. I v tomto případě lze tuto vyšší korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem vysvětlit vyšší bariérovou odolností těchto povlaků zapříčiněnou lamelárním tvarem zinkových částic v porovnání s organickými povlaky pigmentovanými sférickým zinkem. V tomto typu korozního prostředí dosáhly všechny testované organické povlaky vyšší korozní odolnosti v porovnání s příslušnými zinkem pigmentovanými standardními organickými povlaky. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhly lamelárním zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 5 a 10 % a také lamelárním zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem polyanilin benzoátu při hodnotě OKP = 5 %. Nepatrně nižší korozní odolnosti dosáhly organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem polyanilin fosfátu při OKP = 1 a 5 %, u kterých nebylo dosaženo tak vysoké ochrany v okolí zkušebního řezu v porovnání s organickými povlaky pigmentovanými lamelárním zinkem s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 a 10 %.

Za podmínek působení vlhkosti a oxidu siřičitého nedochází ve srovnání s korozní zkouškou v solné mlze k tak rychlému a intenzivnímu přechodu zinkových částic na korozní zplodiny, navíc jsou korozní produkty na bázi síranů ve srovnání s korozními produkty vznikajícími v solné mlze rozpustnější, jednotlivé částice jsou od sebe méně izolovány korozními zplodinami zinku a elektrochemický mechanismus se tak může uplatňovat po delší dobu.

Tabulka 83. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO₂ organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2880-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	8F	8F	0,5-1	0,1
	5	8F	-	0-0,5	0,01
	10	8F	-	0-0,5	0,01
	15	8F	8F	0,5-1	0,1
PANI-BENZ	1	8F	8F	0,5-1	0,1
	5	8F	-	0-0,5	0,01
	10	8F	8F	0,5-1	0,1
	15	8F	8F	0,5-1	0,1
PANI-CAR	1	8M	8F	0,5-1	0,1
	5	8M	8F	0,5-1	0,03
	10	8M	8F	0,5-1	0,1
	15	8M	8F	0,5-1	0,1
Standardní OP	-	8M	8M	0,5-1	0,1

Tabulka 84. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO₂ organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2880-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	8F	-	0,5-1	0,01
	5	8F	-	0,5-1	0,01
	10	8F	8F	1-1,5	0,1
	15	8F	8F	1-1,5	0,1
PANI-BENZ	1	6F	6F	1-1,5	0,1
	5	6F	8F	1-1,5	0,1
	10	6F	6F	1-1,5	0,1
	15	6F	6F	1-1,5	0,1
PANI-CAR	1	6F	6F	1-1,5	0,1
	5	6F	8F	1-1,5	0,1
	10	6F	6F	1-1,5	0,1
	15	6F	6F	1-1,5	0,1
Standardní OP	-	6M	6M	1-1,5	0,3

Cyklická korozní zkouška v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test)

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem v atmosféře modifikované solné mlhy jsou uvedeny v tabulce 85 a výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem v atmosféře modifikované solné mlhy jsou uvedeny v tabulce 86. Vzorky byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 1008 hodin.

Po 1008-hodinové expozici organických povlaků s obsahem lamelárních částic zinku v tomto typu korozního prostředí byl pozorován výskyt puchýřů pouze u standardního organického povlaku. Výskyt puchýřů v řezu dosáhl u tohoto organického povlaku stupně

8F a výskyt puchýřů v ploše organického povlaku dosáhl stupně < 8F. Koroze v řezu u standardního organického povlaku s obsahem lamelárních částic zinku dosáhla hodnoty 1-1,5 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů pouze hodnoty 0,5-1 mm. Koroze v ploše ocelového panelu dosáhla u standardního organického povlaku s obsahem lamelárních částic zinku hodnoty 0,3 %. U organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů dosáhla koroze v ploše srovnatelné hodnoty, případně ve většině případů hodnoty nižší. Nejnižší hodnoty koroze v ploše ocelových podkladů (0,01-0,03 %) byly zaznamenány u organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů při hodnotách OKP = 1 a 5 %.

Po 1008-hodinové expozici vzorků v tomto typu korozního prostředí byl pozorován výskyt puchýřů v řezu u standardního organického povlaku s obsahem sférických částic zinku. Velikost a četnost puchýřů dosáhla u tohoto organického povlaku stupně 8F. Po expozici v tomto typu korozního prostředí byl pozorován výskyt puchýřů v ploše standardního organického povlaku s obsahem sférických částic zinku. Velikost a četnost puchýřů dosáhla u tohoto organického povlaku stupně 8F. U organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů nebyl výskyt puchýřů v ploše ani v okolí řezu zaznamenán. Koroze v řezu dosáhla u standardního organického povlaku s obsahem sférických částic zinku hodnoty 0,5-1 mm, zatímco u organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů pouze hodnoty 0-0,5 mm. Koroze v ploše ocelového panelu dosáhla u standardního organického povlaku s obsahem sférických částic zinku hodnoty 1 %. U organických povlaků s obsahem testovaných pigmentů dosáhla koroze v ploše srovnatelné hodnoty, případně ve většině případů hodnoty nižší. Nejnižší hodnoty koroze v ploše ocelového podkladu 0,01 % dosáhl z organických povlaků s obsahem sférického zinku organický povlak s obsahem karbonizovaného polyanilinu při hodnotě OKP = 5 %.

Vzhledem ke skutečnosti, že po této cyklické korozní zkoušce dosáhly jednotlivé vzorky vysoké korozní odolnosti, byly další sady těchto organických povlaků vystaveny dalším korozním prostředím. Konkrétně celá sada těchto organických povlaků byla vystavena další cyklické korozní zkoušce v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0,5 % NaCl) a druhá sada těchto organických povlaků byla vystavena cyklické korozní zkoušce v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého. Cílem bylo rozlišení korozní odolnosti jednotlivých testovaných organických povlaků, jelikož korozní odolnost těchto organických povlaků po cyklické korozní zkoušce v atmosféře modifikované solné mlhy dosáhla u všech testovaných organických povlaků vysoké hodnoty.

Tabulka 85. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 1008-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	-	-	0,5-1	0,01
	5	-	-	0,5-1	0,03
	10	-	-	0,5-1	0,1
	15	-	-	0,5-1	0,3
PANI-BENZ	1	-	-	0,5-1	0,01
	5	-	-	0,5-1	0,01
	10	-	-	0,5-1	0,1
	15	-	-	0,5-1	0,3
PANI-CAR	1	-	-	0,5-1	0,01
	5	-	-	0,5-1	0,01
	10	-	-	0,5-1	0,1
	15	-	-	0,5-1	0,3
Standardní OP	-	8F	< 8F	1-1,5	0,3

Tabulka 86. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 1008-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	-	-	0-0,5	0,3
	5	-	-	0-0,5	0,3
	10	-	-	0-0,5	1
	15	-	-	0-0,5	1
PANI-BENZ	1	-	-	0-0,5	0,3
	5	-	-	0-0,5	0,1
	10	-	-	0-0,5	0,3
	15	-	-	0-0,5	1
PANI-CAR	1	-	-	0-0,5	0,1
	5	-	-	0-0,5	0,01
	10	-	-	0-0,5	0,1
	15	-	-	0-0,5	0,3
Standardní OP	-	8F	8F	0,5-1	1

Cyklická korozní zkouška a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % (NH₄)₂SO₄ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem vůči cyklické korozní zkoušce a) v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu po 1440-hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 87 a výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem vůči cyklické korozní zkoušce a) v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu po 1440-hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 88. Zatímco po cyklické korozní zkoušce v atmosféře modifikované solné

mlhy dosáhly všechny testované vzorky srovnatelné a velmi vysoké korozní odolnosti, po následné cyklické korozní zkoušce v atmosféře solného elektrolytu již byly patrné rozdíly v korozní odolnosti jednotlivých organických povlaků v závislosti na hodnotě objemové koncentrace testovaných pigmentů i v závislosti na konkrétním typu testovaného pigmentu.

U standardního organického povlaku pigmentovaného lamelárním zinkem byl po této cyklické korozní zkoušce pozorován výskyt puchýřů v ploše organického povlaku i v okolí zkušebnímu řezu. Velikost a četnost puchýřů v ploše organického povlaku dosáhla stupně 8M, zatímco velikost a četnost puchýřů v okolí zkušebnímu řezu dosáhla stupně 6MD. Z organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem dosáhl nejvyšší korozní odolnosti organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 1 %, u kterého velikost a četnost puchýřů v řezu dosáhla stupně 8M a velikost a četnost puchýřů v ploše organického povlaku dosáhla stupně 8F. Vzhledem k nízkým stupňům puchýřovatění tohoto organického povlaku dosáhla koroze zkušebnímu řezu hodnoty 0,5-1 mm a koroze v ploše ocelového podkladu dosáhla hodnoty 1 %. S rostoucí hodnotou OKP tohoto testovaného pigmentu v organických povlacích se postupně snižovala odolnost těchto organických povlaků vůči puchýřovatění a v důsledku této skutečnosti se zvýšila hodnota koroze zkušebnímu řezu i koroze v ploše ocelového podkladu a celková korozní odolnost těchto povlaků byla tedy snížena.

Standardní organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem dosáhl po této cyklické korozní zkoušce srovnatelných výsledků, kterých dosáhl standardní organický povlak s obsahem lamelárních částic zinku. U organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ dosáhla velikost i četnost puchýřů v řezu nižších hodnot, konkrétně stupně 8M a snížila se i četnost puchýřů v ploše těchto organických povlaků na stupeň 8F u organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 1 % a u organického povlaku s obsahem tohoto typu polyanilinové soli při OKP = 5 % nebyl výskyt puchýřů v ploše pozorován. Výskyt puchýřů v ploše organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 10 a 15 % dosáhl stupně 8M a výskyt puchýřů v okolí řezu dosáhl u těchto povlaků stupně 6M. U příslušného standardního organického povlaku dosáhla koroze v řezu hodnoty 1,5-2 mm, zatímco u ostatních organických povlaků s obsahem PANI-H₃PO₄ dosáhla koroze v řezu nižší hodnoty 1-1,5 mm. Nejnižších hodnot výskytu koroze v ploše ocelových podkladů rovných 1 % dosáhly organické povlaky s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 1 a 5 %, zatímco koroze v ploše ocelového panelu po odstranění příslušného standardního organického povlaku dosahovala hodnoty 3 %. Nejvyšší hodnoty korozní odolnosti tedy dosáhl organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 5 %.

Z organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ dosáhly nejvyšší korozní odolnosti organické povlaky při hodnotách OKP = 1 a 5 %. Stupeň puchýřovatění v okolí zkušebního řezu i v ploše daných organických povlaků se snížil v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Konkrétně u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 1 % dosáhlo puchýřovatění v okolí zkušebního řezu i v ploše tohoto organického povlaku nejnižšího možného stupně 8F. Koroze v řezu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 1-1,5 mm a koroze v ploše ocelového podkladu dosáhla hodnoty 0,3 %. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že tento organický povlak dosáhl nejvyšší korozní odolnosti v porovnání se všemi testovanými organickými povlaky pigmentovanými jak lamelárními, tak sférickými částicemi zinku.

Velmi vysoké korozní odolnosti dosáhl i organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem s obsahem tohoto pigmentu při hodnotě OKP = 5 %. Výskyt puchýřů v ploše u tohoto organického povlaku nebyl pozorován a výskyt puchýřů v řezu dosáhl stupně 6M. Koroze v řezu dosáhla u tohoto organického povlaku hodnoty 1-1,5 mm a koroze v ploše ocelového podkladu dosáhla hodnoty pouze 0,3 %. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že tento organický povlak dosáhl nejvyšší korozní odolnosti v porovnání s ostatními organickými povlaky pigmentovanými sférickými částicemi zinku. Nepatrně nižší hodnoty korozní odolnosti dosáhl organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 1 %.

Organický povlak pigmentovaný lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR při hodnotě OKP = 1 % dosáhl srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Organické povlaky s vyšším obsahem PANI-CAR dosáhly nižších hodnot korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, jelikož četnost i velikost puchýřů v řezu dosahovala až stupně 6D a velikost a četnost puchýřů v ploše těchto organických povlaků dosahovala až stupně 6 MD.

U organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem se přítomnost karbonizovaného polyanilinu v organických povlacích projevila nepatrným zvýšením korozní odolnosti při hodnotách OKP = 1 a 5 % v důsledku snížení stupně puchýřovatění v okolí zkušebního řezu i v ploše těchto organických povlaků v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco při hodnotách OKP = 10 a 15 % se projevila dosažením srovnatelné či nepatrně nižší hodnoty korozní odolnosti.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že standardní organický povlak pigmentovaný lamelárními částicemi zinku dosáhl po této cyklické korozní zkoušce srovnatelné korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem pigmentovaným sférickými

částicemi zinku. Nejvyšší hodnoty korozní odolnosti dosáhl organický povlak pigmentovaný lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ při hodnotě OKP = 1 %. Vysoké korozní odolnosti dosáhl i organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem s obsahem PANI-BENZ při OKP = 5 %. Za zmínku stojí i skutečnost, že po cyklické korozní zkoušce v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici byl výskyt tzv. bílé rzi především u organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem nepatrný, ale již po 120-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře solného elektrolytu došlo k výraznému zvýšení množství tzv. bílé rzi především v okolí zkušebních řezů.

Tabulka 87. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % (NH₄)₂SO₄ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	8M	8F	0,5-1	1
	5	6M	8F	0,5-1	1
	10	6MD	8M	1-1,5	1
	15	6MD	8M	1-1,5	3
PANI-BENZ	1	8F	8F	1-1,5	0,3
	5	6M	8F	1-1,5	1
	10	6MD	8M	1-1,5	1
	15	6MD	8M	1-1,5	3
PANI-CAR	1	6MD	8M	1,5-2	3
	5	6MD	8MD	1,5-2	10
	10	6D	6MD	1,5-2	10
	15	6D	6MD	1,5-2	16
Standardní OP	-	6MD	8M	1,5-2	3

Tabulka 88. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % (NH₄)₂SO₄ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	8M	8F	1-1,5	1
	5	8M	-	1-1,5	1
	10	6M	8M	1-1,5	3
	15	6M	8M	1-1,5	3
PANI-BENZ	1	8M	8F	1,5-2	1
	5	6M	-	1-1,5	0,3
	10	6M	8F	1-1,5	1
	15	6MD	8M	1-1,5	3
PANI-CAR	1	8M	8F	1,5-2	1
	5	8MD	8F	1,5-2	1
	10	6MD	8M	1,5-2	3
	15	6MD	8M	1,5-2	3
Standardní OP	-	6MD	8M	1-1,5	3

Cyklická korozní zkouška a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici

Výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem vůči cyklické korozní zkoušce a) v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého 1440-hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 89 a výsledky odolnosti připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem vůči cyklické korozní zkoušce a) v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 90. Zatímco po cyklické korozní zkoušce v atmosféře modifikované solné mlhy dosáhly všechny testované vzorky srovnatelné a velmi vysoké korozní odolnosti, po následné cyklické korozní zkoušce v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého již byly patrné rozdíly v korozní odolnosti jednotlivých organických povlaků v závislosti na hodnotě objemové koncentrace testovaných pigmentů i v závislosti na konkrétním typu testovaného pigmentu.

Organický povlak pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic a s obsahem PANI- H_3PO_4 při hodnotě OKP = 1 % dosáhl srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 % dosáhl nepatrně vyšší hodnoty korozní odolnosti z důvodu vyšší odolnosti vůči puchýřovatení. U organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 10 a 15 % byla zaznamenána nižší odolnost vůči puchýřovatení, což mělo negativní dopad především na výsledky koroze v ploše ocelových panelů, které zde dosáhly vyšších hodnot (1 %) v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, u kterého dosáhla koroze v ploše hodnoty 0,3 %.

Organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem s obsahem PANI- H_3PO_4 při hodnotě OKP = 1 % dosáhl srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 % dosáhl nepatrně vyšší odolnosti vůči puchýřovatení, což mělo pozitivní dopad na výslednou hodnotu koroze v řezu, která dosáhla hodnoty 0-0,5 mm, zatímco u příslušného standardního organického povlaku dosahovala koroze v řezu hodnoty 0,5-1 mm. Při vyšších hodnotách objemové koncentrace této polyanilinové soli (10 a 15 %) dosáhly tyto organické povlaky nižší hodnoty korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, jelikož se u těchto vzorků projevilo zvýšení velikosti i četnosti puchýřů v ploše i v okolí zkušebního řezu.

Z organických povlaků pigmentovaných zinkem s lamelárním tvarem částic a s obsahem PANI-BENZ dosáhl nejvyšší korozní odolnosti organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 %. Výskyt puchýřů v ploše tohoto organického povlaku dosáhl stupně 8F a výskyt puchýřů v okolí zkušebního řezu dosáhl stupně 8MD. Korozní v řezu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 0,5-1 mm, což je nejnižší zaznamenaná hodnota v porovnání s ostatními organickými povlaky pigmentovanými zinkem s lamelárním tvarem částic. Organické povlaky s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 1 a 10 % dosáhly velmi podobné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Organické povlaky pigmentované zinkem se sférickým tvarem částic s obsahem PANI-BENZ při hodnotě OKP = 1 a 5 % dosáhly vyšší hodnoty korozní odolnosti z důvodu vyšší odolnosti vůči puchýřovatení v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Konkrétně u organického povlaku s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 % dosáhl výskyt puchýřů v řezu nejnižšího možného stupně 8F a výskyt puchýřů v ploše tohoto organického povlaku nebyl pozorován. Organické povlaky s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 10 a 15 % dosáhly velmi podobné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním tvarem částic s obsahem karbonizovaného polyanilinu dosáhly při všech hodnotách objemové koncentrace tohoto pigmentu nižší korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Významné snížení korozní odolnosti bylo zaznamenáno především při vyšších hodnotách objemové koncentrace tohoto pigmentu, kdy právě u těchto organických povlaků bylo zaznamenáno prokorodování na cca 50 % plochy. V těchto místech byla zaznamenána přítomnost tzv. červené rzi (korozních zplodin železa), zatímco výskyt tzv. bílé rzi (korozních zplodin zinku) u těchto organických povlaků byl pozorován pouze lokálně na cca 10 % plochy. Navíc u těchto organických povlaků byla zaznamenána přítomnost puchýřů, které dosahovaly až stupně 4MD.

Organický povlak pigmentovaný zinkem se sférickým tvarem částic s obsahem karbonizovaného polyanilinu při hodnotě OKP = 1 % dosáhl srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Při vyšších hodnotách objemové koncentrace tohoto pigmentu bylo zaznamenáno postupné snižování korozní odolnosti při zvyšující se hodnotě OKP tohoto pigmentu. Snížení korozní odolnosti nedosáhlo tak výrazné změny, která byla zaznamenána u organických povlaků pigmentovaných

lamelárním zinkem s obsahem tohoto pigmentu. U organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem PANI-CAR nebylo prokorodování nátěrového filmu zaznamenáno na rozdíl od organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem tohoto pigmentu.

Na základě výsledků korozní odolnosti testovaných standardních organických povlaků lze konstatovat, že standardní organický povlak s obsahem sférických částic zinku dosáhl nepatrně vyšší odolnosti vůči puchýřovatení a tudíž dosáhl vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem, který byl pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic. Organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním tvarem částic a s obsahem obou typů polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu dosáhly také nepatrně nižších korozních odolností v porovnání s organickými povlaky pigmentovanými zinkem se sférickým tvarem částic a s obsahem těchto testovaných pigmentů. Důvod spočíval v nižší odolnosti těchto organických povlaků pigmentovaných zinkem s lamelárním tvarem částic vůči puchýřovatení. Nejvyšší korozní odolnosti z testovaných organických povlaků dosáhl organický povlak pigmentovaný zinkem se sférickým tvarem částic a s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 5 % a srovnatelné korozní odolnosti dosáhl i organický povlak pigmentovaný také zinkem se sférickým tvarem částic a s obsahem PANI-BENZ při OKP = 5 %. U těchto organických povlaků dosahovala koroze zkušebního řezu nejnižších hodnot 0-0,5 mm, což svědčí o výborné elektrochemické ochraně těchto organických povlaků, díky které byla tato poškozená místa velmi rychle ochráněna především korozními zplodinami zinku, jež zabránily dalšímu přístupu korozního prostředí díky bariérovému mechanismu ochrany. Nejnižší korozní odolnost byla zaznamenána u organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem karbonizovaného polyanilinu při OKP = 10 a 15 %, kdy u těchto organických povlaků došlo k prokorodování organických povlaků minimálně na 50 % plochy. I velikost a četnost puchýřů dosáhla u těchto organických povlaků vysokých stupňů (4MD), což se negativně projevilo při hodnocení koroze v ploše ocelových panelů, která dosáhla hodnot až 50 %.

Tabulka 89. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	6MD	8M	1-1,5	0,3
	5	6M	8F	1-1,5	0,3
	10	6M	6MD	1-1,5	1
	15	6MD	6MD	1-1,5	1
PANI-BENZ	1	6MD	8M	1-1,5	0,3
	5	8MD	8F	0,5-1	0,1
	10	6MD	8M	1-1,5	0,3
	15	6MD	6MD	1-1,5	1
PANI-CAR	1	6MD	6MD	1-1,5	1
	5	4M	4M	1-1,5	10
	10	4MD	4MD	1,5-2	50
	15	4MD	4MD	1,5-2	50
Standardní OP	-	6MD	8M	1-1,5	0,3

Tabulka 90. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře		Koroze	
		v řezu [dg]	v ploše [dg]	v řezu [mm]	v ploše [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1	6M	8F	0,5-1	0,3
	5	8F	-	0-0,5	0,1
	10	8M	6M	0,5-1	1
	15	8MD	6M	0,5-1	1
PANI-BENZ	1	8M	8F	0-0,5	0,3
	5	8F	-	0-0,5	0,1
	10	6M	8F	0,5-1	0,3
	15	6M	8F	0,5-1	1
PANI-CAR	1	6M	8F	0,5-1	0,3
	5	6M	8M	0,5-1	1
	10	6MD	8M	0,5-1	1
	15	6MD	8M	0,5-1	1
Standardní OP	-	6M	8F	0,5-1	0,3

Elektrochemická technika lineární polarizace

Připravené organické povlaky byly po dobu 18 hodin vystaveny působení 1M roztoku NaCl v potenciostatické cele a poté byly proměřeny technikou lineární polarizace. Pro jednotlivé organické povlaky byl vyhodnocován korozní potenciál ($E_{kor.}$), korozní proudová hustota ($I_{kor.}$), tafelova anodická a katodická směrnice (β_a, β_c), polarizační odpor (R_p) a rychlost koroze ($V_{kor.}$), které se pro jednotlivé organické povlaky lišily v závislosti na typu testovaného pigmentu i v závislosti na hodnotě objemové koncentrace tohoto pigmentu. Výsledky měření

pro organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem jsou uvedeny v tabulce 91, a pro organické povlaky pigmentované sférickým zinkem jsou uvedeny v tabulce 92.

U organického povlaku, který byl pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic bez obsahu testovaných pigmentů, dosáhla korozní rychlost hodnoty $7,50 \times 10^{-11}$ mm.rok⁻¹ a polarizační odpor tohoto organického povlaku dosáhl hodnoty $1,37 \times 10^{12}$ Ω. Organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním tvarem částic a s obsahem PANI-H₃PO₄ dosáhly nižších hodnot korozní rychlosti a vyšších hodnot polarizačních odporů při hodnotách OKP = 1 a 5 %, v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Konkrétně organický povlak pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic a s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 1 % dosáhl nejvyšší korozní odolnosti v porovnání se všemi ostatními testovanými organickými povlaky, kdy hodnota korozní rychlosti dosáhla u tohoto organického povlaku hodnoty $1,21 \times 10^{-11}$ mm.rok⁻¹ při hodnotě polarizačního odporu $8,03 \times 10^{12}$ Ω. Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 10 a 15 % dosáhly nižší korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

U organického povlaku, který byl pigmentovaný zinkem se sférickým tvarem částic bez obsahu testovaných pigmentů, dosáhla korozní rychlost hodnoty $2,57 \times 10^{-9}$ mm.rok⁻¹ a polarizační odpor tohoto organického povlaku dosáhl hodnoty $3,75 \times 10^{10}$ Ω. O jeden řád nižší hodnoty korozní rychlosti ($2,44 \times 10^{-10}$ mm.rok⁻¹) dosáhl organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 1 %, kdy tento organický povlak dosáhl nejvyšší korozní odolnosti v porovnání se všemi ostatními organickými povlaky, které byly pigmentované zinkem se sférickým tvarem částic. Organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ dosáhl velmi podobné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco organické povlaky s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 10 a 15 % dosáhly nižší korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, jelikož hodnoty korozních rychlostí dosáhly u těchto organických povlaků vyšších hodnot.

Organický povlak pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic a dále s obsahem PANI-BENZ při hodnotě OKP = 1 % dosáhl nepatrně nižší hodnoty korozní rychlosti ($6,10 \times 10^{-11}$ mm.rok⁻¹) a vyšší hodnoty polarizačního odporu ($1,67 \times 10^{12}$ Ω), v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 % dosáhl vyšší hodnoty korozní rychlosti ($1,21 \times 10^{-10}$ mm.rok⁻¹) a nižší hodnoty polarizačního odporu ($8,41 \times 10^{11}$ Ω) v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Dále u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 10 a 15 % bylo zaznamenáno postupné zvyšování

hodnot korozních rychlostí, což svědčí o snižující se korozní odolnosti těchto organických povlaků v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Organický povlak pigmentovaný zinkem se sférickým tvarem částic a dále s obsahem PANI-BENZ při hodnotě OKP = 1 % dosáhl o jeden řád nižší hodnoty korozní rychlosti ($2,97 \times 10^{-10}$ mm.rok⁻¹) a vyšší hodnoty polarizačního odporu ($3,05 \times 10^{11}$ Ω), v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco organický povlak s obsahem této polyanilinové soli při OKP = 5 % dosáhl vyšší hodnoty korozní rychlosti ($8,11 \times 10^{-9}$ mm.rok⁻¹) a nižší hodnoty polarizačního odporu ($1,11 \times 10^{10}$ Ω) v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. Dále u organických povlaků s obsahem této polyanilinové soli při hodnotách OKP = 10 a 15 % bylo zaznamenáno postupné zvyšování hodnot korozních rychlostí, což svědčí o snižující se korozní odolnosti těchto organických povlaků v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Z organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem karbonizovaného polyanilinu nedosáhl žádný z testovaných organických povlaků srovnatelné či vyšší korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem. U těchto organických povlaků bylo zaznamenáno postupné zvyšování hodnoty korozní rychlosti při postupně se snižujících polarizačních odporech v závislosti na zvyšující se hodnotě objemové koncentrace karbonizovaného polyanilinu. U organických povlaků pigmentovaných zinkem s lamelárním tvarem částic se použití karbonizovaného polyanilinu ve formulaci neprojevilo pozitivně, naopak mělo negativní dopad na korozní odolnost testovaných organických povlaků.

U organického povlaku pigmentovaného zinkem se sférickým tvarem částic s obsahem PANI-CAR při hodnotě OKP = 1 % dosáhla korozní rychlost srovnatelné hodnoty ($2,58 \times 10^{-9}$ mm.rok⁻¹) v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem, zatímco u těchto organických povlaků s obsahem PANI-CAR při vyšších hodnotách OKP bylo zaznamenáno postupné zvyšování hodnot korozních rychlostí, v závislosti na zvyšující se hodnotě objemové koncentrace tohoto pigmentu, což svědčí o snižující se korozní odolnosti těchto organických povlaků. U organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým tvarem částic se použití karbonizovaného polyanilinu ve formulaci projevilo pozitivně pouze při nejnižší testované hodnotě OKP = 1 %, kdy bylo dosaženo srovnatelné korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že standardní organický povlak pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic dosáhl vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním

organickým povlakem pigmentovaným zinkem se sférickým tvarem částic. Dále byla ověřena skutečnost, která byla zjištěna již v předchozích částech disertační práce a to konkrétně že využití polyanilin fosfátu především při nižších hodnotách OKP (1 a 5 %) vede ke zvýšení korozní odolnosti testovaných organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým tvarem částic a tudíž ke snížení obsahu zinku v těchto systémech. V této části disertační práce bylo zjištěno, že tato skutečnost platí i pro organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním tvarem částic a že při použití této polyanilinové soli může být snižován i obsah tohoto typu zinku. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhl organický povlak pigmentovaný zinkem s lamelárním tvarem částic a s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 1 %. Dále je z výše uvedených výsledků patrné, že použití PANI-BENZ ve formulacích organických povlaků s obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic při hodnotě OKP = 1 % vede ke zvýšení korozní odolnosti, zatímco využití karbonizovaného polyanilinu při OKP = 1 % u systému s obsahem sférického zinku vede k dosažení srovnatelné korozní odolnosti.

Tabulka 91. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem v 1M roztoku NaCl, DFT = 60 ± 10 μm.

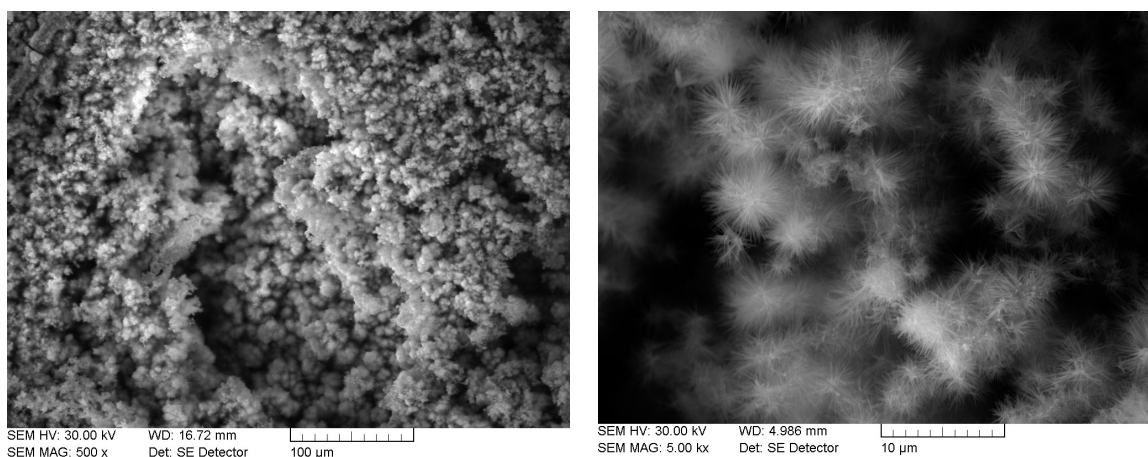
Pigment	OKP [%]	E _{kor.} [mV]	I _{kor.} [μA]	β _a [mV]	β _c [mV]	R _p [Ω]	V _{kor.} [mm.rok ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	1	-952	8,19x10 ⁻⁹	35,9	26,2	8,03x10 ¹²	1,21x10 ⁻¹¹
	5	-938	3,84x10 ⁻⁹	37,9	26,7	1,77x10 ¹²	5,67x10 ⁻¹¹
	10	-916	6,98x10 ⁻⁹	36,1	25,4	9,28x10 ¹¹	1,03x10 ⁻¹⁰
	15	-901	1,12x10 ⁻⁷	36,6	26,8	6,00x10 ¹⁰	1,66x10 ⁻⁹
PANI-BENZ	1	-956	4,13x10 ⁻⁹	38,4	27,1	1,67x10 ¹²	6,10x10 ⁻¹¹
	5	-946	8,18x10 ⁻⁹	37,7	27,3	8,41x10 ¹¹	1,21x10 ⁻¹⁰
	10	-921	3,45x10 ⁻⁷	34,7	25,7	1,86x10 ¹⁰	5,10x10 ⁻⁹
	15	-907	7,49x10 ⁻⁷	35,5	26,9	8,87x10 ⁹	1,11x10 ⁻⁸
PANI-CAR	1	-955	9,46x10 ⁻⁹	36,5	26,4	7,03x10 ¹¹	1,39x10 ⁻¹⁰
	5	-934	8,04x10 ⁻⁷	37,2	27,8	8,59x10 ⁹	1,19x10 ⁻⁸
	10	-921	2,46x10 ⁻⁵	36,4	26,5	2,71x10 ⁸	3,63x10 ⁻⁷
	15	-907	4,83x10 ⁻⁵	37,2	27,4	1,42x10 ⁸	7,14x10 ⁻⁷
Standardní OP	-	-966	5,08x10 ⁻⁹	38,9	27,4	1,37x10 ¹²	7,50x10 ⁻¹¹

Tabulka 92. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem v 1M roztoku NaCl, DFT = 60 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	E _{kor.} [mV]	I _{kor.} [μA]	β _a [mV]	β _c [mV]	R _p [Ω]	V _{kor.} [mm.rok ⁻¹]
PANI-H ₃ PO ₄	1	-927	1,65x10 ⁻⁸	32,7	24,2	3,66x10 ¹¹	2,44x10 ⁻¹⁰
	5	-873	1,96x10 ⁻⁷	36,4	25,9	3,35x10 ¹⁰	2,90x10 ⁻⁹
	10	-851	3,25x10 ⁻⁶	32,7	24,9	1,89x10 ⁹	4,80x10 ⁻⁸
	15	-817	9,83x10 ⁻⁶	31,6	25,6	6,25x10 ⁸	1,45x10 ⁻⁷
PANI-BENZ	1	-943	2,01x10 ⁻⁸	33,2	24,5	3,05x10 ¹¹	2,97x10 ⁻¹⁰
	5	-881	5,49x10 ⁻⁷	33,7	24,2	1,11x10 ¹⁰	8,11x10 ⁻⁹
	10	-859	3,12x10 ⁻⁶	34,3	25,1	2,02x10 ⁹	4,61x10 ⁻⁸
	15	-844	9,62x10 ⁻⁶	32,6	23,8	6,21x10 ⁸	1,42x10 ⁻⁷
PANI-CAR	1	-944	1,75x10 ⁻⁷	34,6	24,9	3,74x10 ¹⁰	2,58x10 ⁻⁹
	5	-878	2,52x10 ⁻⁷	34,9	25,4	2,53x10 ¹⁰	3,72x10 ⁻⁹
	10	-862	8,71x10 ⁻⁷	32,3	24,4	6,93x10 ⁹	1,29x10 ⁻⁸
	15	-839	9,78x10 ⁻⁶	33,6	25,1	6,38x10 ⁸	1,44x10 ⁻⁷
Standardní OP	-	-946	1,74x10 ⁻⁷	35,9	25,8	3,75x10 ¹⁰	2,57x10 ⁻⁹

5.4.6 Funkce polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu v zinkem pigmentovaných ochranných povlacích

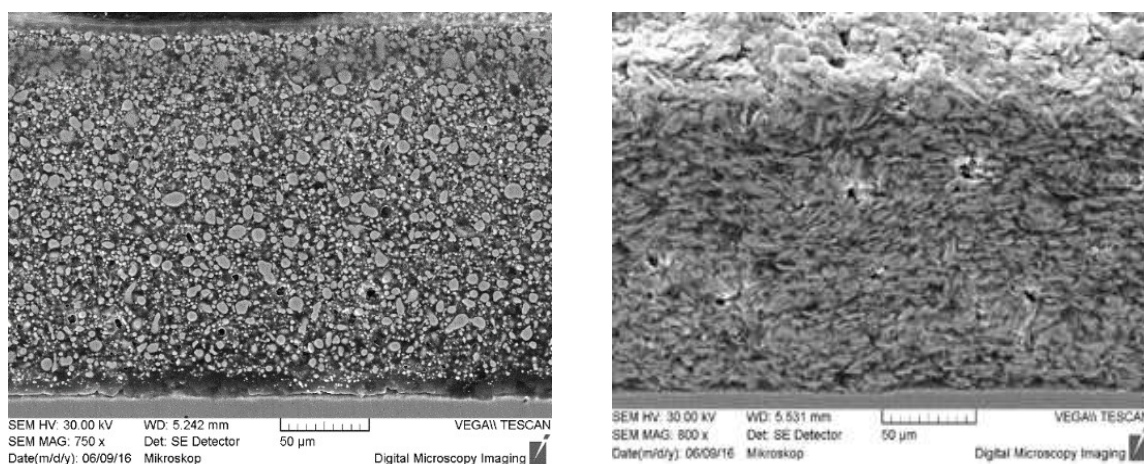
Organické povlaky s vysokým obsahem sférického zinku chrání ocelový podklad při styku s korozním prostředím v první fázi ochrany tzv. elektrochemickým mechanismem. V důsledku styku zinkového povlaku s korozním prostředím dochází ke vzniku korozních zplodin zinku (Zn^{2+}), které díky své nižší vodivosti způsobují snížení vodivosti povlaku a elektrochemický mechanismus přechází v mechanismus bariérový. Vedle těchto mechanismů se navíc uplatňuje i mechanismus neutralizační a mechanismus filtrační. Elektrochemická ochrana zkušebního řezu je zobrazena i na níže uvedeném obrázku 68, ze kterého je zřejmé, že místo defektu je zcela zaplněno korozními zplodinami zinku, které jej budou dále chránit bariérovým mechanismem.



Obrázek 68. Elektrochemickým mechanismem ochráněný řez organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem po 720-hodinové expozici v atmosféře neutrální solné mlhy.

Mechanismus působení organických povlaků s vysokým obsahem lamelárních částic zinku je obdobný mechanismu působení povlaků s obsahem sférických částic zinku. Výhoda těchto organických povlaků s obsahem lamelárních částic zinku spočívá v ochraně pojivové složky systému před degradací v důsledku odrazu ultrafialového záření. Dále je také lamelárními částicemi zinku v povlaku zajišťována vyztužující schopnost, která vede k posílení mechanické odolnosti povlaku. Posílení korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem v porovnání s korozní odolností organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem lze vysvětlit vyšší bariérovou schopností organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem, která je zapříčiněna lamelárním tvarem zinkových částic a rovnoběžným uspořádáním těchto lamelárních částic zinku vůči ocelovému

podkladu. Při tomto způsobu uspořádání částic je prodloužena dráha difundujícímu kapalnému prostředí z povrchu filmu k podkladu. Uspořádání lamelárních i sférických částic zinku v zaschlých standardních organických povlacích je zobrazeno na následujícím obrázku 69.



1.

2.

Obrázek 69. Mikrofotografie řezu: 1. standardním organickým povlakem s obsahem sférických částic zinku, 2. standardním organickým povlakem s obsahem lamelárních částic zinku.

Vzhledem k přítomnosti vodivého polymeru v ochranném zinkem pigmentovaném organickém povlaku dochází k posílení elektrochemického mechanismu ochrany z důvodu zvýšení vodivosti filmu v důsledku vyšší vodivosti kontaktu částic Zn^0 vs. vodivý polymer v porovnání s kontaktem částic Zn^0 vs. Zn^{2+} . Předností využití vodivých polymerů v nátěrových hmotách s vysokým obsahem částic kovového zinku je zvýšení heterodisperzního uspořádání částic. V důsledku tohoto uspořádání částic dochází k posílení adhezních vlastností. Přítomnost vodivých polymerů v zinkem pigmentovaných povlacích způsobuje snížení rozpouštění zinku především v kyselých korozních atmosférách (např. atmosféra s obsahem SO_2) důsledkem bariérové ochrany. Mechanismus působení vodivých polymerů v zinkem pigmentovaných organických povlacích byl popsán v předchozích kapitolách 5.2.7 a 5.3.7. Při využití polyanilin benzoátu ve formulaci zinkem pigmentovaných nátěrových hmot bylo dle výzkumů zjištěno, že polyanilin benzoát se v organických povlacích může transformovat na leucoemeraldin, a tento proces je doprovázen uvolňováním aniontů benzoátu (rovnice 13), které mohou tvořit nerozpustný benzoát železa v oblasti organický povlak / podklad [153, 154].



5.4.7 Závěry ze studií mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR).

Ke studiu mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinové soli byla testována polyanilinová sůl, která byly syntetizována oxidační polymerací anilinu v prostředí zředěné kyseliny fosforečné. Část syntetizovaného polyanilin fosfátu byla neutralizována pomocí hydroxidu amonného na polyanilinovou bázi, která byla následně podrobena protonaci pomocí nasyceného roztoku kyseliny benzoové. Tímto způsobem byl připraven druhý typ polyanilinové soli, konkrétně polyanilin benzoát. Připravená polyanilinová báze byla také podrobena karbonizaci v kalcinační peci při teplotě 650 °C v inertní atmosféře. Karbonizací polyanilinové báze byl připraven karbonizovaný polyanilin. Obě připravené polyanilinové soli i karbonizovaný polyanilin byly následně charakterizovány pomocí řady instrumentálních technik. Na základě těchto výsledků byly formulovány a připraveny dvě sady modelových nátěrových hmot s obsahem těchto pigmentů, kdy jedna sada byla doplněna zinkem s lamelárním tvarem částic a druhá sada byla doplněna zinkem se sférickým tvarem částic. Následně byla studována mechanická a korozní odolnost připravených organických povlaků, která byla porovnávána s výslednou mechanickou a korozní odolností příslušného standardního organického povlaku. Pro organické povlaky pigmentované zinkem se sférickým tvarem částic a testovanými pigmenty byl jako příslušný standardní organický povlak zvolen organický povlak pigmentovaný pouze zinkem se sférickým tvarem částic a pro organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním tvarem částic a testovanými pigmenty byl jako příslušný standardní organický povlak zvolen organický povlak pigmentovaný pouze zinkem s lamelárním tvarem částic.

Z výsledků mechanických zkoušek je zřejmé, že typ testované soli vodivého polymeru nemá významný vliv na výslednou mechanickou odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků z důvodu obdobných fyzikálně-chemických vlastností těchto pigmentů. Dále je z výsledků mechanických zkoušek patrné, že s rostoucí hodnotou objemové koncentrace polyanilinových solí v zinkem pigmentovaných organických povlacích dochází k postupnému zvyšování mechanické odolnosti. Dále je z výsledků patrné, že využití karbonizovaného polyanilinu ve formulacích zinkem pigmentovaných nátěrových hmot vede k výraznému zvýšení mechanické odolnosti testovaných organických povlaků vůči mechanickému testu hloubení především při vyšších hodnotách OKP tohoto pigmentu. Tyto

závěry platí pro systémy s obsahem zinku se sférickým i s lamelárním tvarem částic zinku a lze je vysvětlit zvýšením heterodisperzního uspořádání částic, které je zajišťováno snižujícím se obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic a zvyšujícím se obsahem jednotlivých testovaných pigmentů v těchto organických povlacích. Dále je z výsledků mechanických zkoušek zřejmé, že organické povlaky s obsahem zinku s lamelárním tvarem částic dosáhly vyšší mechanické odolnosti v porovnání s organickými povlaky s obsahem zinku se sférickým tvarem částic. Tento závěr lze vysvětlit vyztužující schopností lamelárních částic zinku přítomných v daných organických povlacích.

Z výsledků zrychlených cyklických korozních testů i elektrochemického měření lineární polarizace je zřejmé, že objemová koncentrace testovaných pigmentů má významný dopad na korozní odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků. Na základě výsledků zrychlených cyklických korozních zkoušek a z výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace lze určit optimální objemové koncentrace testovaných pigmentů v testovaných organických povlacích. Optimální hodnoty objemové koncentrace testovaných pigmentů v organických povlacích pigmentovaných lamelárním zinkem i sférickým zinkem jsou při hodnotách OKP = 1 a 5 %.

Z výsledků patrné, že především využití polyanilin fosfátu v zinkem pigmentovaných organických povlacích při hodnotách OKP = 1 a 5 % v závislosti na typu korozního prostředí vede ke zvýšení korozní odolnosti organických povlaků. Tato skutečnost platí při využití této polyanilinové soli v organických povlacích pigmentovaných zinkem se sférickým i s lamelárním tvarem částic. Velmi podobné korozní odolnosti dosáhly organické povlaky s obsahem polyanilin benzoátu při hodnotách OKP = 1 a 5 % v organických povlacích pigmentovaných zinkem s lamelárním i sférickým tvarem částic. Využití karbonizovaného polyanilinu ve formulacích zinkem pigmentovaných nátěrových hmot vede k mírnému zvýšení korozní odolnosti při hodnotách OKP = 1 a 5 % pouze v korozním prostředí s obsahem oxidu siřičitého, zatímco v jiných typech korozního prostředí vede využití karbonizovaného polyanilinu ke snížení korozní odolnosti v porovnání s příslušnými standardními organickými povlaky.

Organické povlaky s nejvyšší korozní odolností jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost střední), či do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost vysoká). Konkrétně se jedná o organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při hodnotě OKP = 5 % a také organický povlak s obsahem PANI-BENZ při hodnotě OKP = 5 %, kdy se v obou případech jedná o organické povlaky s obsahem zinku s lamelárním či sférickým

tvarem částic. Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování, přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a dále koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 720-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy. U výše uvedených organických povlaků s obsahem zinku se sférickým tvarem částic byl zaznamenán výskyt puchýřů po cca 800-hodinové expozici, zatímco u výše uvedených organických povlaků s obsahem zinku s lamelárními částicemi byl zaznamenán výskyt puchýřů po cca 1000-hodinové expozici v tomto typu korozního prostředí. Ostatní organické povlaky s obsahem obou typů polyanilinových solí při hodnotě OKP $\leq 5\%$ včetně obou standardních organických povlaků jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká), či do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost střední). Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a dále koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 480-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy. Organické povlaky s obsahem polyanilinových solí při podmínce OKP $> 5\%$ včetně všech organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu nejsou vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I, jelikož u těchto organických povlaků byl zaznamenán výskyt puchýřů již před 480-hodinovou expozicí těchto organických povlaků v atmosféře neutrální solné mlhy.

Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI- H_3PO_4 a PANI-BENZ při hodnotách OKP = 5 % dosáhly vyšší korozní odolnosti v porovnání s organickými povlaky pigmentovanými sférickým zinkem a s obsahem PANI- H_3PO_4 a PANI-BENZ při hodnotách OKP = 5 %.

Využití karbonizovaného polyanilinu ve formulacích organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým či lamelárním tvarem částic vede ke zvýšení korozní odolnosti v porovnání s příslušnými standardními organickými povlaky při vystavení těchto povlaků atmosféře s obsahem oxidu siřičitého, zatímco v atmosférách s obsahem chloridových aniontů byly tyto organické povlaky s obsahem karbonizovaného polyanilinu náchylné k prorezavění a tvorba puchýřů byla zaznamenána již po krátkých dobách expozice v tomto korozním prostředí.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že byla nalezena další možnost snížení obsahu sférického zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití polyanilin

benzoátu a zároveň byla ověřena možnost využití polyanilin fosfátu. Při využití těchto dvou polyanilinových solí při optimální objemové koncentraci pigmentu až 5 % bylo dosaženo vyšší mechanické odolnosti i vyšší korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem pigmentovaným sférickým zinkem (OKP/KOKP = 0,67). Využití těchto dvou polyanilinových solí ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku se sférickým tvarem částic vede k úspoře tohoto typu zinku v množství až 2,5 hmotn. % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

Dále byla nalezena možnost snížení obsahu lamelárního zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití obou typů testovaných polyanilinových solí. Při využití těchto dvou polyanilinových solí při optimální objemové koncentraci pigmentu až 5 % bylo dosaženo vyšší mechanické odolnosti i vyšší korozní odolnosti v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem pigmentovaným lamelárním zinkem (OKP/KOKP = 0,39). Využití těchto dvou polyanilinových solí ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku s lamelárním tvarem částic vede k úspoře tohoto typu zinku v množství až 6 hmotn. % v porovnání s příslušným standardním organickým povlakem.

6. Přínosy disertační práce.

Tato disertační práce vypracovaná pod názvem: „*Vliv vodivých polymerů a dalších látek na korozně inhibiční vlastnosti epoxyesterových nátěrů plněných kovovým zinkem*“ přináší nové poznatky do oblasti ochranných organických povlaků a nátěrových hmot, vodivých polymerů a ochrany proti korozi pomocí nátěrových hmot. V práci jsou obsaženy nové poznatky z výzkumu ochranného efektu organických povlaků a nátěrových hmot na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu obsahující různé typy solí vodivých polymerů, popř. karbonizovaného polyanilinu a zároveň kovového zinku.

Mezi nejvýznamnější přínosy disertační práce patří poznatky o působení zvolených typů solí vodivých polymerů v ochranných organických povlacích na bázi epoxyesterové pryskyřice na kovovém podkladu v závislosti na typu a koncentraci soli vodivého polymeru, v závislosti na typu korozního faktoru. Dalším důležitým poznatkem je popsání efektu synergického působení kovového zinku a solí vodivého polymeru v ochranném organickém povlaku na ocelovém podkladu.

V této kapitole jsou níže popsány vědecké přínosy disertační práce a přínosy disertační práce pro odbornou praxi.

6.1 Vědecké přínosy disertační práce

6.1.1 Studium korozní a mechanické odolnosti organických povlaků pigmentovaných syntetizovanými polyanilinovými solemi (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

V rámci této části disertační práce byly syntetizovány různé polyanilinové soli lišící se typem dopantu, resp. kyseliny (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, C₇H₈O₃S.H₂O a C₇H₆O₆S.2H₂O), které byly využity při oxidační polymeraci anilinu v prostředí těchto kyselin (0,8 M) [155].

Syntetizované polyanilinové soli (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) byly testovány při zvyšující se hodnotě OKP v ochranných organických povlacích na bázi epoxyesterové pryskyřice. Stabilita připravených nátěrových hmot byla ověřena experimentálním testem, při kterém byla sledována stabilita připravených nátěrových hmot po dobu 120 dní. Nátěrové hmoty byly uchovávány v klimatizované místnosti při teplotě 21±1 °C, kdy po této době nedošlo ke vzniku gelu ani k výrazné změně viskozity připravených nátěrových hmot. Barevný odstín (zelený, tedy charakteristický pro vodivé formy PANI) testovaných nátěrových hmot se po dobu 120 dní nezměnil a nezměnil se ani barevný odstín

po přípravě organických povlaků a lze tedy konstatovat, že polyanilinová sůl – emeraldin byla v daném typu pojiva stabilní [155].

Nátěrové hmoty s obsahem testovaných polyanilinových solí byly aplikovány na ocelové panely z nízkouhlíkové oceli (o drsnosti Ra 0,5 - 1,15 μm) a vzniklé organické povlaky byly podrobeny normovaným mechanickým zkouškám, kdy bylo zjištěno, že testované polyanilinové soli nevykazují nepříznivý vliv na vynikající vlastnosti samotného epoxyesterového pojiva, resp. organického povlaku, jakožto základního předpokladu pro zajištění korozní odolnosti organických povlaků po vystavení korozním faktorům zkušební atmosféry [155].

Výsledky cyklických korozních zkoušek prokázaly, že tyto polyanilinové soli, resp. typ polyanilinové soli, resp. dopující kyselina i hodnota objemové koncentrace polyanilinové soli ($\text{OKP}_{\text{PANI-sůl}}$) mají významný vliv na korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných testovanými polyanilinovými solemi ve formě práškových pigmentů. Na základě výsledků cyklických korozních zkoušek byly dále určeny optimální objemové koncentrace polyanilinových solí v organických povlacích z hlediska odolnosti organického povlaku vůči degradaci po vystavení korozním faktorům a projevům koroze, zejména vůči korozi ocelového podkladu či korozi v oblasti uměle definovaného poškození organického povlaku (to je vůči korozi oceli v okolí řezu organického povlaku) [155].

Z výsledků cyklických korozních zkoušek lze vyvodit, že organické povlaky s obsahem polyanilinové soli (PANI- H_3PO_4 , PANI-HCl a PANI-PTSA) při hodnotách $\text{OKP}_{\text{PANI-sůl}} = 2, 3$ a 5 % vykazují v prostředí s obsahem korozních iniciátorů NaCl a při kondenzaci vlhkosti této atmosféry neutrálního charakteru pH či v prostředí kyselého charakteru pH s obsahem oxidu SO_2 a kondenzované vlhkosti vysokou korozní odolnost danou aktivním elektrochemickým působením přítomných vodivých forem testovaných polyanilinových solí PANI [155].

Organické povlaky byly podrobeny rovněž elektrochemickému měření metodou lineární polarizace, kde na základě polarizačních odporů a vypočtených korozních rychlostí byly pro organické povlaky s jednotlivými typy polyanilinových solí určeny hodnoty objemových koncentrací testovaných polyanilinových solí, při kterých bylo dosaženo vysoké hodnoty polarizačního odporu a nízké hodnoty korozní rychlosti. Optimální hodnoty objemových koncentrací $\text{OKP}_{\text{PANI-sůl}}$ se pohybovaly v intervalu od 0,1 do 5 %, což dokumentuje oblast OKP pro dosažení pasivního stavu oceli a bariérové schopnosti daného organického povlaku [155].

- Byla určena oblast OKP a byl určen typ polyanilinové soli, kde bylo dosaženo maximální bariérové schopnosti organického povlaku (tzv. bezporuchový pigmentovaný organický povlak) a elektrochemického efektu dané vodivé formy polyanilinové soli (aktivní elektrochemický efekt dané polyanilinové soli a aktivní obnovující se efekt dané PANI soli). Jsou zde využity schopnosti PANI na ocelovém povrchu, a to bez nežádoucího efektu deprotonace při ovlhčení povlaku vodou.
- Konkrétně se jedná o následující organické povlaky: organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-HCl při OKP = 3 a 5 %, u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze v řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm po 1440-hodinové expozici v prostředí Cl iontů. Dále organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3, 5 a 10 % a organické povlaky s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 a 5 %, u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze v řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm po 1440-hodinové expozici v prostředí s obsahem (NH₄)₂SO₄ a NaCl. Dále také organické povlaky pigmentované PANI-HCl při OKP = 2, 3 a 5 %, u kterých byla zaznamenána vysoká odolnost vůči puchýřovatení a koroze v řezu dosáhla hodnoty 2-2,5 mm po 2440-hodinové expozici v prostředí s obsahem oxidu siřičitého. Organické povlaky s obsahem PANI-HCl a PANI-PTSA při OKP_{PANI-sůl} = 0,5 a 1 % dosáhly při elektrochemickém testu nejvyšších hodnot polarizačních odporů ($5,2 \times 10^{10}$ - $8,6 \times 10^{10}$ Ω) a nejnižších hodnot korozních rychlostí ($3,6 \times 10^{-10}$ - $5,7 \times 10^{-10}$ mm/rok).

6.1.2 Studium korozní a mechanické–odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

V rámci této části disertační práce byl studován vliv polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS) na korozní a mechanickou odolnost organických povlaků s obsahem kovového zinku, respektive na možné zvýšení korozní odolnosti organických povlaků s obsahem kovového zinku.

Testované zinkem pigmentované nátěrové hmoty (při OKP/KOKP = 0,67), s obsahem polyanilinových solí (v rozsahu OKP_{PANI-sůl} = 0,1-15 %) byly podrobeny normovaným mechanickým zkouškám. Na základě získaných výsledků z mechanických testů odolnosti organických povlaků lze potvrdit, že typ testované polyanilinové soli, resp. kyselina využitá pro syntézu PANI soli, nemá negativní vliv na výslednou mechanickou odolnost organických

povlaků s obsahem zinku z důvodu obdobné morfologie a velikosti částic PANI solí, což je důležité pro srovnání výsledků z korozních testů. Objemová koncentrace polyanilinových solí v zinkem pigmentovaných organických povlacích výslednou mechanickou odolnost ovlivňuje a to především při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} > 1 \%$. Jedná se o pozitivní vliv PANI solí, neboť o zinkem pigmentovaných organických povlacích s vysokým obsahem zinku je známo, že tyto povlaky dosahují nižší mechanické odolnosti právě z důvodu vysokého obsahu zinku. Zvýšení mechanické odolnosti organických povlaků s obsahem polyanilinových solí lze vysvětlit postupně se zvyšující pružností daného organického povlaku, danou vnitřní plastifikací organického povlaku vlivem obsažené PANI soli. Existující organické povlaky s vysokým obsahem zinku (při $OKP_{Zn} > KOKP_{Zn}$) již vykazují zpravidla nižší přilnavost a křehkost vlivem nízkého obsahu pojiva, popřípadě vyšší tvrdost a tím i křehkost nátěrových filmů [156].

Organické povlaky byly podrobeny cyklickým korozním zkouškám, kdy na základě získaných výsledků lze potvrdit, že typ obsažené polyanilinové soli i hodnota objemové koncentrace polyanilinové soli jako pigmentu ($OKP_{PANI-sůl}$) má významný vliv na korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků. Na základě výsledků cyklických korozních zkoušek byly určeny optimální objemové koncentrace jednotlivých typů polyanilinových solí ($OKP_{PANI-sůl}$) v organických povlacích pro dosažení maximální korozní odolnosti a pro vznik synergického efektu přítomného zinku a PANI soli v organickém povlaku aplikovaném na ocelovém povrchu na bázi nízkouhlíkové oceli [156].

Zinkem pigmentované organické povlaky (při $OKP/KOKP = 0,67$) s obsahem polyanilinové soli PANI- H_3PO_4 , PANI-HCl a PANI-PTSA při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 2$ a 3% dosáhly vysoké korozní odolnosti v atmosférách s obsahem neutrální solné mlhy a kondenzace vlhkosti a rovněž i v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého a kondenzované vodní páry. Zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem solí PANI- H_2SO_4 a PANI-CAS při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 2$ a 3% dosáhly vysoké korozní odolnosti v atmosféře s obsahem neutrální solné mlhy a kondenzované vodní páry, zatímco v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého a kondenzované vodní páry byly tyto organické povlaky náchylné k puchýřovatení, což ovlivnilo jejich korozní odolnost [156].

V případě zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí PANI- H_3PO_4 , PANI-HCl a PANI-PTSA při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 2-3 \%$ byla zaznamenána vyšší ochrana kovového podkladu v okolí řezu (ve srovnání se standardním zinkem pigmentovaným organickým povlakem), kde se tyto hodnoty $OKP_{PANI-sůl}$ jeví jako

optimální pro zabránění tohoto projevu koroze pod organickým povlakem. Posílení elektrochemického mechanismu zinku v organických povlacích pomocí efektu přítomné polyanilinové soli se tak projevilo ve vyšší odolnost těchto organických povlaků vůči korozi v řezu v porovnání se standardním organickým povlakem (formulovaným při $OKP_{Zn} = KOKP_{Zn} = 0,67$). Tento závěr byl potvrzen i výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou. Jedná se o organické povlaky, kde byla $OKP_{PANI-sůl}$ nižší, ale ne nejnižší. Při vyšších $OKP_{PANI-sůl}$ již vodivost všech částic v tomto povlaku, tedy jak částic zinku Zn^0 a Zn^{2+} , tak částic PANI solí, nedosahuje potřebných hodnot pro vznik a udržení vodivých kontaktů a nedochází k tvorbě příznivě působících částic Zn^{2+} (korozní produkty zinku) na ocelovém podkladu a v povlaku v dostatečném rozsahu. Přítomnost deprotonované formy PANI solí vlivem kontaktu s vodou ještě v tomto rozsahu ($OKP_{PANI-sůl} = 2$ a 3%) nevykazuje negativní vliv na vznik puchýřů či jako dalších center koroze pro vznik korozních článků na oceli [156].

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace ukázaly, že využití polyanilinových solí PANI- H_3PO_4 , PANI-HCl a PANI-PTSA v zinkem pigmentovaných organických povlacích vedlo ke zvýšení korozní odolnosti. V porovnání se standardním organickým povlakem (formulovaného při Q rovno 67%) při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 2$ a 3% , se jeví jako optimální, tedy nejúčinnější v ochraně kovového podkladu díky pasivaci a bariérovému efektu tohoto filmu pigmentovaného organického povlaku. Využití dalších polyanilinových solí, tedy PANI- H_2SO_4 a PANI-CAS při hodnotách $OKP \leq 3 \%$, vedlo k dosažení podobné korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem, zatímco při vyšších hodnotách OKP těchto polyanilinových solí byla zaznamenána nižší korozní odolnost v důsledku snížení odolnosti vůči puchýřovatení [156].

- Byla určena oblast $OKP_{PANI-sůl}$ a typ PANI soli, kde bylo dosaženo maximální elektrochemické a bariérové schopnosti zinkem pigmentovaného organického povlaku a elektrochemického efektu dané vodivé formy PANI soli (aktivní elektrochemický efekt PANI soli vedle elektrochemicky aktivního efektu částic kovového zinku a bariérového efektu částic Zn^{2+}) Jedná se o aktivní oblast $OKP_{PANI-sůl}$ dané PANI soli, kde jsou využity schopnosti jak částic Zn^0/Zn^{2+} , tak i částic PANI solí (protonovaná vodivá forma PANI/nevodivá forma PANI) na ocelovém povrchu v celém objemu organického povlaku, a to bez většího nežádoucího efektu deprotonace částic PANI při ovlhčení povlaku vodou.

- Byly získány a určeny optimální hodnoty $OKP_{PANI-sůl}$, ve kterých je potvrzena bariérová a aktivní ochrana těchto organických povlaků a ve kterých není snižována ochranná účinnost vlivem korozních faktorů (Cl^- , SO_2).
- Konkrétně se jedná o následující organické povlaky: organické povlaky s obsahem $PANI-H_3PO_4$, $PANI-HCl$ a $PANI PTSA$ při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 2$ a 3% u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze v řezu dosáhla $0-0,5$ mm po 2160-hodinové expozici v prostředí Cl iontů. Organické povlaky s obsahem $PANI-H_3PO_4$ a $PANI-PTSA$ při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 1-5 \%$, u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze v řezu dosáhla hodnoty $1-1,5$ mm po 2880-hodinové expozici v prostředí s obsahem oxidu siřičitého. Organické povlaky s obsahem $PANI-H_3PO_4$, $PANI-HCl$ a $PANI-PTSA$ při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 3 \%$, u kterých byla zaznamenána vysoká odolnost vůči puchýřovatení a koroze v řezu dosáhla hodnoty $0-0,5$ mm po 4320-hodinové expozici v atmosféře s povšechnou kondenzací. Organické povlaky s obsahem $PANI-H_3PO_4$, $PANI-HCl$ a $PANI-PTSA$ při hodnotách $OKP_{PANI-sůl} = 2$ a 3% dosáhly při elektrochemickém testu nejvyšších hodnot polarizačních odporů ($1,2 \times 10^{11}$ - $3,5 \times 10^{11} \Omega$) a nejnižších hodnot korozních rychlostí ($2,5 \times 10^{-10}$ - $7,9 \times 10^{-10}$ mm/rok).

6.1.3 Studium korozní a mechanické odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů ($PANI-H_3PO_4$, $PPy-H_3PO_4$, $PPDA-H_3PO_4$)

V rámci této části disertační práce byl studován vliv solí vodivých polymerů na korozní a mechanickou odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků. Soli vodivých polymerů byly syntetizovány oxidační polymerací příslušných monomerů. Byly syntetizovány polyanilin fosfát, polypyrrol fosfát a poly(p-fenylendiamin) fosfát ($PANI-H_3PO_4$, $PPy-H_3PO_4$, $PPDA-H_3PO_4$), které byly charakterizovány z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oblasti nátěrových hmot (hustota, spotřeba oleje, výpočet $KOKP$, XRD, morfologie a velikost částic). Ze získaných výsledků vyplynulo, že jednotlivé parametry dosahovaly podobných hodnot u solí vodivých polymerů, které byly studovány jako pigmenty do nátěrových hmot. Rovněž i na základě výsledků mechanických zkoušek bylo potvrzeno, že typ testované soli vodivého polymeru nemá významný vliv na výslednou mechanickou odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků. Hodnota objemové koncentrace soli vodivého polymeru ($OKP_{VP-sůl}$) v zinkem pigmentovaných organických

povlacích jejich mechanickou odolnost ovlivňovala, a to tak, že s rostoucí hodnotou objemové koncentrace solí vodivých polymerů ($OKP_{VP-sůl}$) se mechanická odolnost organického povlaku s obsahem těchto solí a zinku zvýšila, resp. zvyšovala v porovnání se standardním organickým povlakem obsahujícím pouze zinek. Důvodem je pozitivní vliv částic solí vodivých polymerů na výslednou pružnost a přilnavost pigmentovaného nátěrového filmu, která obsahuje vysoké množství částic kovového zinku [157].

Pomocí výsledků cyklických korozních testů bylo ověřeno, že objemová koncentrace soli vodivých polymerů ($OKP_{VP-sůl}$) a typ soli vodivého polymeru má významný vliv na korozní odolnost testovaných zinkem pigmentovaných organických povlaků. Na základě výsledků cyklických korozních zkoušek byly určeny nejúčinnější, resp. optimální objemové koncentrace solí vodivých polymerů v testovaných organických povlacích z hlediska zabránění jednotlivým korozním faktorům, resp. celkové korozní odolnosti povlaků. Výsledky prokázaly kladný efekt solí vodivých polymerů ($PANI-H_3PO_4$, $PPy-H_3PO_4$, $PPDA-H_3PO_4$) v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách, který vedl při určitých hodnotách koncentrací (označovány jako optimální) k celkovému zvýšení korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem obsahujícím pouze zinek. Zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů vykazovaly při optimálních hodnotách $OKP_{VP-sůl}$ vyšší korozní odolnosti v prostředí neutrální solné mlhy chloridu sodného ($pH=6,5-7$) a v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého ($pH=2$). U všech typů solí vodivých polymerů $PANI-H_3PO_4$, $PPy-H_3PO_4$, $PPDA-H_3PO_4$ byla tato optimální objemová koncentrace potvrzena na hodnotu rovnou 3 %. Nejvyšší korozní odolnost vykazoval zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem $PANI-H_3PO_4$ při $OKP = 3$ %. Jako nejdůležitější je pro ochranné organické povlaky zabránění koroze podkladu a zabránění koroze v okolí zkušebního řezu, resp. její omezení či zpomalení. Na základě výsledků korozní odolnosti testovaných organických povlaků lze konstatovat, že v zinkem pigmentovaných organických povlacích s obsahem solí vodivých polymerů probíhal elektrochemický mechanismus ochrany, přičemž nejvýraznější snížení koroze zkušebního řezu v důsledku této ochrany bylo zaznamenáno u organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při $OKP_{VP-sůl} = 3$ % v porovnání se standardním organickým povlakem [157].

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace prokázaly, že aplikace všech testovaných solí vodivých polymerů ($PANI-H_3PO_4$, $PPy-H_3PO_4$, $PPDA-H_3PO_4$) při určitých hodnotách OKP ($OKP_{VP-sůl} = 3$ %) vedlo k vyšším hodnotám polarizačních odporů a zároveň k nižším hodnotám korozních rychlostí v porovnání se standardním organickým povlakem

a jsou z tohoto pohledu optimálními antikorozními pigmenty pro náhradu části zinku v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách [157].

- Byla určena oblast $OKP_{VP-sůl}$ a typ soli vodivého polymeru, kde bylo dosaženo maximální elektrochemické a bariérové schopnosti zinkem pigmentovaného organického povlaku a elektrochemického efektu dané soli vodivého polymeru.
- Byly získány a určeny optimální hodnoty $OKP_{VP-sůl}$, ve kterých je potvrzena bariérová a aktivní ochrana těchto organických povlaků, ve kterých není snižována ochranná účinnost vlivem korozních faktorů (Cl^- , SO_2).
- Konkrétně se jedná o následující organické povlaky: organický povlak s obsahem pigmentu $PANI-H_3PO_4$ při $OKP_{PANI-sůl} = 3 \%$, u kterého nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze v řezu dosáhla 0,5-1 mm po 1440-hodinové expozici v prostředí Cl iontů. Organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách $OKP_{VP-sůl} = 3 \%$, u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše či v řezu nátěrového filmu a koroze v řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm po 2208-hodinové expozici v prostředí s obsahem oxidu siřičitého. Organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách $OKP_{VP-sůl} = 1$ a 3% u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše a koroze v řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm po 2880-hodinové expozici v atmosféře s povšechnou kondenzací. Organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů při hodnotách $OKP_{VP-sůl} = 3 \%$ dosáhly při elektrochemickém testu nejvyšších hodnot polarizačních odporů ($1,6 \times 10^9$ - $5,9 \times 10^9 \Omega$) a nejnižších hodnot korozních rychlostí ($1,6 \times 10^{-8}$ - $5,6 \times 10^{-8}$ mm/rok).

6.1.4 Studium mechanické a korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI- H_3PO_4 , PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

V rámci této části disertační práce byl studován vliv polyanilinových solí (vliv dopantu) a karbonizovaného polyanilinu (karbonizace, tedy zvýšení obsahu C) a jejich koncentrací ($OKP_{PANI-sůl}$, $OKP_{PANI-car}$) na mechanické a korozní vlastnosti organických povlaků s vysokým obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic. Z polyanilinových solí byly k testování syntetizovány polyanilin fosfát ($PANI-H_3PO_4$) a polyanilin benzoát ($PANI-BENZ$) a dále byl syntetizován karbonizovaný polyanilin ($PANI-CAR$), který byl připraven kalcinací polyanilin fosfátu, resp. polyanilinové báze. Polyanilinové soli

a karbonizovaný polyanilin byly aplikovány do pojiva nátěrového hmoty s cílem snížení obsahu zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách při zachování či zvýšení mechanické i korozní odolnosti připravených nátěrových filmů. Navíc byl tedy popsán i vliv tvaru zinkových částic na korozní odolnost povlaků pigmentovaných PANI solemi jako antikoročních pigmentů do nátěrových hmot [158].

Zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu byly podrobeny normovaným mechanickým zkouškám, kdy na základě výsledků mechanických zkoušek bylo potvrzeno, že hodnota objemové koncentrace polyanilinové soli ($OKP_{\text{PANI-sůl}}$) i objemová koncentrace karbonizovaného polyanilinu ($OKP_{\text{PANI-car}}$) v zinkem pigmentovaných organických povlacích jejich mechanickou odolnost ovlivňuje. Z analýzy výsledků je patrné, že v systémech s obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic dochází k výraznému zvýšení mechanické odolnosti organických povlaků při zvyšující se hodnotě objemové koncentrace zejména karbonizovaného polyanilinu ($OKP_{\text{PANI-car}} = 1$ až 15 %) v porovnání se standardním organickým povlakem pigmentovaným zinkem se sférickým tvarem částic ($OKP/KOKP = 0,67$) i se standardním organickým povlakem pigmentovaným zinkem s lamelárním tvarem částic ($OKP/KOKP = 0,39$). Výsledky potvrdily výzkumy přecházejících prací, že organické povlaky pigmentované zinkem s lamelárním tvarem částic dosahují vyšší mechanické odolnosti v porovnání s organickými povlaky s obsahem zinku se sférickým tvarem částic ($Q = 67 \%$) [158].

Pomocí výsledků cyklických korozních testů bylo ověřeno, že objemová koncentrace obou typů polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu má významný vliv na korozní odolnost testovaných organických povlaků s obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic. Na základě výsledků cyklických korozních zkoušek byly určeny objemové koncentrace obou typů polyanilinových solí i karbonizovaného polyanilinu v testovaných organických povlacích. Výsledky prokázaly, že využití obou typů polyanilinových solí ve formulacích nátěrových hmot pigmentovaných zinkem se sférickým či lamelárním tvarem částic vede při hodnotách $OKP_{\text{PANI-sůl}} = 1$ až 5 % ke zvýšení korozní odolnosti v porovnání s příslušnými standardními organickými povlaky ve všech testovaných typech korozních prostředí. Zvýšená korozní odolnost organických povlaků s obsahem karbonizovaného polyanilinu byla zaznamenána při hodnotě $OKP = 1$ a 5 % v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého. Hodnota $OKP_{\text{PANI-sůl}} = 1$ až 5 % se jeví proto jako optimální pro zpomalení korozních procesů probíhajících pod organickým povlakem. Dále analyzované výsledky prokázaly, že organické

povlaky s obsahem zinku s lamelárním tvarem částic dosáhly ve většině případů vyšší korozní odolnosti v porovnání s organickými povlaky s obsahem sférických částic zinku. Důvodem jsou vyšší bariérové schopnosti povlaků s lamelárním tvarem zinkových částic [158].

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace ukázaly, že využití polyanilinových solí při určitých hodnotách OKP vedlo ke zvýšení hodnot polarizačních odporů a zároveň ke snížení hodnot korozních rychlostí v porovnání se standardním organickým povlakem pigmentovaným zinkem se sférickým tvarem částic ($OKP/KOKP = 0,67$) i se standardním organickým povlakem pigmentovaným zinkem s lamelárním tvarem částic ($OKP/KOKP = 0,39$). Organické povlaky s obsahem polyanilinových solí PANI-H₃PO₄ i PANI-BENZ a zinkem s lamelárním tvarem částic dosáhly o dva řády vyšších hodnot polarizačních odporů v porovnání s organickými povlaky s obsahem polyanilinových solí PANI-H₃PO₄ i PANI-BENZ a zinkem se sférickým tvarem částic. Optimální objemová koncentrace obou typů polyanilinových solí PANI-H₃PO₄ i PANI-BENZ byla stanovena při $OKP_{PANI-sůl}$ 1 a 5 % u systémů s obsahem zinku se sférickým či lamelárním tvarem částic [158].

- Byla určena oblast $OKP_{PANI-sůl}$ a $OKP_{PANI-car}$ kde bylo dosaženo maximální elektrochemické a bariérové schopnosti lamelárním i sférickým zinkem pigmentovaného organického povlaku a elektrochemického efektu dané polyanilinové soli či karbonizovaného polyanilinu.
- Byly získány a určeny optimální hodnoty $OKP_{PANI-sůl}$ a $OKP_{PANI-car}$, v nichž je potvrzena bariérová a aktivní ochrana těchto organických povlaků, ve kterých není snižována ochranná účinnost vlivem korozních faktorů (Cl⁻, SO₂).
- Konkrétně se jedná o následující organické povlaky: organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ při $OKP_{PANI-sůl} = 5 \%$, u kterých byla zaznamenána vysoká odolnost vůči puchýřovatení a koroze v řezu dosáhla 0,5-1 mm po 2160-hodinové expozici v prostředí Cl⁻ iontů. Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ při $OKP_{PANI-sůl} = 5 \%$, u kterých nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze řezu dosáhla hodnoty 0-0,5 mm a organický povlak pigmentovaného lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR při $OKP = 5 \%$, u kterého byla zaznamenána vysoká odolnost vůči puchýřovatení a koroze v řezu dosáhla 0,5-1 mm po 2880-hodinové expozici v prostředí s obsahem oxidu siřičitého. Organické povlaky pigmentované zinkem

s lamelárním tvarem částic a s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ při hodnotě $OKP_{\text{PANI-sůl}} = 1 \%$ dosáhly při elektrochemickém testu nejvyšších hodnot polarizačních odporů ($1,7 \times 10^{12}$ - $8,0 \times 10^{12} \Omega$) a nejnižších hodnot korozních rychlostí ($1,2 \times 10^{-11}$ - $6,1 \times 10^{-11}$ mm/rok).

6.2 Přínosy disertační práce pro odbornou praxi

6.2.1 Korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných syntetizovanými polyanilinovými solemi (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Mezi organické povlaky s nejvyšší korozní odolností, které byly testovány v rámci této části disertační práce, patřily organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, PANI-HCl i PANI-PTSA při $OKP_{\text{PANI-sůl}} = 3$ a 5% . Na základě výsledků laboratorních korozních testů bylo dle CSN ISO 12944 potvrzeno, že tyto organické povlaky jsou vhodné pro použití do korozního prostředí s označením C4 (předpokládaná živostnost nízká).

6.2.2 Korozní odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Jako organické povlaky s nejvyšší korozní odolností, které byly testovány v rámci této části disertační práce, byly potvrzeny následující: zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ i PANI-PTSA při $OKP_{\text{PANI-sůl}} = 2$ a 3% . Na základě výsledků laboratorních korozních testů bylo dle CSN ISO 12944 potvrzeno, že tyto organické povlaky jsou vhodné pro použití do korozního prostředí s označením C5-I (předpokládaná životnost střední).

Z výše uvedeného je patrné, že byla nalezena možnost snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití polyanilinových solí. Konkrétně při využití polyanilinové soli PANI-H₃PO₄, PANI-HCl či PANI-PTSA při hodnotách objemové koncentrace těchto pigmentů ($OKP_{\text{PANI-sůl}} = 2-3 \%$) bylo dosaženo vyšší mechanické odolnosti i vyšší korozní odolnosti v porovnání se standardním organickým povlakem. Nejvyšších hodnot korozní odolnosti i nejvyšších hodnot mechanické odolnosti bylo dosaženo konkrétně při využití PANI-H₃PO₄ při hodnotách $OKP = 2$ a 3% ve formulacích zinkem pigmentovaných nátěrových hmot. Využití této polyanilinové soli ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku vede k úspoře zinku v množství až $2,5$ hmotn. $\%$ v porovnání se standardním organickým povlakem ($OKP/KOKP = 0,67$).

6.2.3 Korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄, PPDA-H₃PO₄)

Jako organické povlaky s nejvyšší korozní odolností, které byly testovány v rámci disertační práce, byly potvrzeny následující: zinkem pigmentovaný organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄ při OKP_{VP-sůl} = 3 %. Výsledky laboratorních korozních testů potvrzují, že zinkem pigmentované organické povlaky s obsahem solí vodivých polymerů lze dle CSN ISO 12944 doporučit do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost nízká). Srovnatelně vysoké korozní odolnosti dosáhl i standardní organický povlak s obsahem zinku při OKP/KOKP = 0,67.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že by bylo možné zinkem pigmentované nátěrové hmoty s obsahem testovaných solí vodivých polymerů při hodnotě OKP_{VP-sůl} = 3 % využít k nahrazení pouze zinkem pigmentovaných organických povlaků (OKP/KOKP = 0,67), kdy toto využití by vedlo k úspoře zinku v množství až 12 hmotn. % při zachování srovnatelné korozní odolnosti a srovnatelné či vyšší mechanické odolnosti.

6.2.4 Korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-CAR) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR)

Jako organické povlaky s nejvyšší korozní odolností, které byly testovány v rámci disertační práce, byly potvrzeny následující: organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ při OKP_{PANI-sůl} = 5 %. Výsledky laboratorních korozních testů potvrzují, že tyto organické povlaky jsou dle CSN ISO 12944 vhodné pro použití do korozního prostředí C5-I (předpokládaná životnost střední). V obou případech se jedná o organické povlaky s obsahem zinku s lamelárním či sférickým tvarem částic.

Z výše uvedeného je zřejmé, že byla nalezena možnost snížení obsahu zinku se sférickým i lamelárním tvarem částic v zinkem pigmentovaných organických povlacích při využití PANI-H₃PO₄ i PANI-BENZ. Využití těchto dvou typů polyanilinových solí ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku se sférickým tvarem částic vede k úspoře tohoto typu zinku v množství až 2,5 hmotn. % v porovnání se standardním organickým povlakem (OKP/KOKP=0,67). Dále využití těchto dvou typů polyanilinových solí ve formulaci nátěrové hmoty s obsahem zinku s lamelárním tvarem částic vede k úspoře tohoto typu zinku v množství až 6 hmotn. % v porovnání se standardním organickým povlakem (OKP/KOKP = 0,39).

7. Závěr disertační práce

Disertační práce vypracovaná pod názvem „*Vliv vodivých polymerů a dalších látek na korozně-inhibiční vlastnosti epoxysterových nátěrů plněných kovovým zinkem*“ je zaměřena na studium vlastností vybraných vodivých polymerů v nátěrových hmotách na bázi epoxysterové pryskyřice s potencionálním využitím solí těchto vodivých polymerů ve funkci antikoročních pigmentů.

Pozornost v oblasti ochranných nátěrových hmot je totiž v současnosti zaměřena zejména na výzkum a vývoj netoxických antikoročních pigmentů, které mohou nahradit pigmenty na bázi olova a chromanů. Zajímavou možností antikoroční ochrany kovových materiálů nabízí vodivé polymery. V posledních třech desetiletích dochází stále k významnějšímu rozvoji materiálů na bázi vodivých polymerů, které jsou předmětem zájmu nejen z hlediska vědeckého, ale i z hlediska praktických aplikací. V oblasti ochrany kovů proti korozi je věnována značná pozornost polyanilinu, který může být také použit v práškové formě jako pigment. Povlaky na bázi nátěrových hmot s obsahem vodivých polymerů mohou být při správné formulaci označeny jako korozně odolné a lze pomocí nich proto zvýšit korozní odolnost nátěrových hmot. Rovněž i částice kovového zinku jsou elektrochemicky aktivní pigmenty používané do ochranných povlaků a nátěrových hmot určených k tzv. těžké korozní ochraně kovů. Z mnoha důvodů, zejména ekologických, ekonomických a technologicko-aplikačních, je řešena problematika snížení obsahu zinku. Na základě současných studií se jako velice zajímavé jeví aplikace solí vodivých polymerů do organických pojiv nátěrových hmot jako korozně-inhibičního pigmentu pro snížení obsahu zinkového prachu v antikoročních nátěrech. Účinnost těchto typů inhibitorů koroze by bylo výhodné při vhodném poměru jejich koncentrací zkombinovat v jedné formulaci ochranné nátěrové hmoty, přičemž výsledkem by mělo být snížení množství zinkového prachu v nátěrovém filmu při nezměněné antikoroční účinnosti daného povlaku.

V rámci disertační práce byla provedena syntéza polyanilinových solí PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS, které byly charakterizovány pomocí vybraných instrumentálních technik a z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot. Syntetizované polyanilinové soli byly testovány v modelových nátěrových hmotách na bázi epoxysterové pryskyřice s cílem studia jejich mechanické a korozní odolnosti pomocí mechanických, korozních a elektrochemických zkoušek. Na základě získaných výsledků byly stanoveny optimální objemové koncentrace polyanilinových solí v nátěrových hmotách z hlediska celkové korozní odolnosti, zejména

ochrany ocelového podkladu a oblasti uměle vytvořeného poškození (tzv. řezu). Jako vysoce účinné se jeví zejména organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA při OKP = 3 a 5 % pro korozní prostředí s obsahem Cl iontů a organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-HCl při hodnotách OKP = 2, 3 a 5 % pro korozní prostředí s obsahem oxidu siřičitého, kdy tyto organické povlaky dosáhly i vysokých hodnot polarizačních odporů při elektrochemickém měření technikou lineární polarizace. Na základě těchto výsledků jsou organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA při hodnotách OKP = 3 a 5 % vhodné pro použití do prostředí s vysokým stupněm korozní agresivity.

Dále byly testovány syntetizované polyanilinové soli PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA, PANI-CAS v modelových zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách na bázi epoxysterové pryskyřice s cílem studia jejich mechanické a korozní odolnosti pomocí stejných mechanických, korozních a elektrochemických zkoušek a s cílem náhrady části zinku izometrického tvaru pomocí testovaných polyanilinových solí. Pro přípravu zinkem pigmentovaných nátěrových hmot, kde byl studován vliv solí vodivých polymerů na mechanické a korozní vlastnosti, byly syntetizovány i další typy solí vodivých polymerů, a to polypyrrolová a poly(p-fenylendiaminová) sůl. Pro srovnání vlivu tvaru částic zinku na odolnost nátěrových hmot s obsahem polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ) či karbonizovaného polyanilinu byly rovněž testovány i nátěrové hmoty s obsahem zinku s lamelárním tvarem částic.

Na základě získaných výsledků byly stanoveny optimální objemové koncentrace solí vodivých polymerů v nátěrových hmotách z hlediska celkové korozní odolnosti zejména ochrany ocelového podkladu a oblasti uměle vyvolaného poškození (tzv. řezu) a maximálního snížení obsahu zinku při zvýšení celkové korozní odolnosti v atmosféře s obsahem Cl iontů a s obsahem oxidu siřičitého. Z organických povlaků pigmentovaných zinkem s obsahem polyanilinových solí se jeví jako vysoce účinné zejména organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-PTSA při hodnotách OKP = 2 a 3 % v atmosféře s obsahem Cl iontů a organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, PANI-HCl a PANI-PTSA při hodnotách OKP = 1-5 % v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého, kdy tyto organické povlaky dosáhly i vysokých hodnot polarizačních odporů při elektrochemickém měření technikou lineární polarizace. Tyto organické povlaky jsou vhodné do prostředí s velmi vysokým stupněm korozní agresivity. Z organických povlaků pigmentovaných zinkem s obsahem solí vodivých polymerů se jeví jako vysoce účinné zejména organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄ při hodnotách OKP = 3 % v atmosféře s obsahem Cl iontů i v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého, kdy tyto organické povlaky dosáhly i vysokých hodnot polarizačních odporů

při elektrochemickém měření technikou lineární polarizace. Tyto povlaky jsou vhodné pro použití do prostředí s velmi vysokým stupněm korozní agresivity. Z organických povlaků pigmentovaných zinkem se sférickým či lamelárním tvarem částic se jeví jako vysoce účinné zejména organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄ a PANI-BENZ při hodnotě OKP = 5 % v atmosféře s obsahem Cl iontů i v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého, kdy tyto organické povlaky dosáhly i vysokých hodnot polarizačních odporů při elektrochemickém měření technikou lineární polarizace. Tyto povlaky jsou vhodné pro použití do prostředí s velmi vysokým stupněm korozní agresivity.

Na základě výsledků získaných v rámci této disertační práce, byly nalezeny možnosti využití solí vodivých polymerů v nátěrových hmotách na bázi epoxyesterové pryskyřice. Byly nalezeny možnosti snížení obsahu zinku se sférickým tvarem částic (až 2,5 hmotn. %) i s lamelárním tvarem částic (až 6 hmotn. %) při využití solí vodivých polymerů při optimálních hodnotách objemové koncentrace pigmentu a při zachování či zvýšení mechanické i korozní odolnosti původní zinkem pigmentované nátěrové hmoty.

8. Seznam publikovaných prací

8.1 Publikace v odborném časopise - Web of Science (J_{imp})

M. Kohl, A. Kalendová, J. Stejskal, *The effect of polyaniline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles*, Progress in Organic Coatings 77(2), (2014) 512-517. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.11.018.

A. Kalendová, D. Veselý, **M. Kohl**, *Synthesis of Me₂TiO₄ and MeFe₂O₄ spinels and their use in organic alkyd resin-based anticorrosion coatings*, Corrosion Reviews 32(1-2), (2014) 51-72. DOI: 10.1515/corrrev-2013-0050.

A. Kalendová, D. Veselý, **M. Kohl**, J. Stejskal, *Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings*, Progress in Organic Coatings 77(9), (2014) 1465-1483. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.012.

M. Kohl, A. Kalendová, R. Boidin, P. Němec, *The effect of amorphous chalcogenides on mechanical and anticorrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles*, Progress in Organic Coatings 77(9), (2014) 1369-1375. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.029.

A. Kalendová, D. Veselý, **M. Kohl**, J. Stejskal, *Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments*, Progress in Organic Coatings 78, (2015) 1-20 DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.009.

M. Kohl, A. Kalendová, *Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings*, Progress in Organic Coatings 86, (2015) 96-107. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.04.006.

M. Kohl, A. Kalendová, *Anticorrosion properties of organic coatings containing popyphenylenediamine phosphate*, Advances in Science and Technology-Research Journal 9(28), (2015) 47-50. DOI: 10.12913/22998624/60782.

T. Hájková, A. Kalendová, **M. Kohl**, *Anticorrosion and physical properties of organic coatings containing perovskites surface modified by polyaniline or polypyrrole phosphates*, Chemical Papers 71(2), (2017) 439-448. DOI: 10.1007/s11696-016-0086-3.

M. Kohl, A. Kalendová, E. Schmidová, *Enhancing corrosion resistance of zinc-filled protective coatings using conductive polymers*, Chemical Papers 71(2), (2017) 409-421. DOI: 10.1007/s11696-016-0054-y.

M. Kohl, A. Kalendová, E. Černošková, M. Bláha, J. Stejskal, M. Erben, *Corrosion protection by organic coatings containing polyaniline salts prepared by oxidative polymerization*, Journal of Coatings Technology and Research 14(6), (2017) 1397-1410. DOI: 10.1007/s11998-017-9942-5.

M. Kohl, A. Kalendová, P. P. Desphande, E. Schmidová, *Effects of conductive polymers (type and concentration) in coatings with zinc particles of different shapes*, Journal of Coatings Technology and Research 16(4), (2019) 949-962. DOI: 10.1007/s11998-018-00169-z.

8.2 Publikace v odborném časopise - Scopus (J_{sc})

A. Kalendová, E. Halecká, K. Nechvílová, **M. Kohl**, *Anticorrosive efficiency of alkyd resin-based coatings containing Mg-Zn-Fe mixed oxide-based pigments*, Koroze a Ochrana Materiálů 61(2), (2017) 39-53. DOI: 10.1515/kom-2017-0005.

M. Kohl, A. Kalendová, *The effect of polypyrrole on corrosive properties of organic coatings containing high amounts of zinc metal particles*, Materials Science Forum 818, (2015) 171-174, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.818.171.

M. Kohl, A. Kalendová, *Assessment of the impact of polyaniline salts on corrosion properties of organic coatings*, Koroze a Ochrana Materiálů 58(4), (2014) 113-119. DOI: 10.1515/kom-2015-0004.

8.3 Příspěvky na konferencích - Web of Science (Proceedings Paper)

M. Kohl, A. Kalendová, E. Černošková, *The effect of conductive polymers on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amount of zinc metal particles*, 1st International Conference on Chemical Technology (ICCT), Mikulov, Česká republika (2013) 190-195.

M. Kohl, A. Kalendová, *Effect of zinc metal nanoparticles on the mechanical and corrosion properties of organic coatings with high zinc metal particle contents*, 5th NANOCON, Brno, Česká republika (2013) 421-426.

M. Kohl, A. Kalendová, *Effect of zinc particles shape on the anticorrosion properties of organic coatings containing zinc and a conductive polymer*, 9th Conference on Pigments and Binders, Seč, Česká republika (2016) 41-46.

8.4 Příspěvky na konferencích - Scopus (Conference Paper)

A. Kalendová, D. Veselý, **M. Kohl**, K. Nechvílová, *Formulation of paints and organic coatings containing environmentally friendly pigments intended for anticorrosion protection of metallic substrates*, EUROCORR 2017 - The Annual Congress of the European Federation of Corrosion, 20th International Corrosion Congress and Process Safety Congress 2017, Praha, Česká republika, 3-7. 9. 2017.

8.5 Kapitola v knize

A. Kalendová, T. Hájková, **M. Kohl**, J. Stejskal, *Properties of Metal Oxide Pigments Modified with Polyaniline Phosphate and Polypyrrole Phosphate in Corrosion Protective Organic Coatings*, INTECH Conducting Polymers, Chapter 8, pp. 171-199 (2016). ISBN: 978-953-51-2690-4.

K. Nechvílová, A. Kalendová, **M. Kohl**, *Anti-Corrosive Properties and Physical Resistance of Alkyd Resin-Based Coatings Containing Mg-Zn-Fe Spinels*, INTECH Materials Science Magnetic Spinels Synthesis, Properties and Applications, Chapter 13, pp. 285-303 (2017). ISBN 978-953-51-2973-8.

8.6 Publikace v ostatních časopisech (J_{rec})

T. Hájková, A. Kalendová, **M. Kohl**, B. Antošová, *Effect of surface treatment of pigment particles with polyparaphenylenediamine phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings*, Scientific Papers of the University of Pardubice 23, (2017) 179-211. ISBN: 978-80-7560-090-5.

M. Pětioký, B. Culek, A. Kalendová, **M. Kohl**, *The Investigation of the Corrosion Resistance of the Tension Clamps Skl14*, Materiálové inženýrstvo / Materials Engineering 2/2015(22), (2015) 95-100. ISSN: 1335-0803.

8.7 Příspěvky na konferencích - sborník (Od)

M. Kohl, A. Kalendová, *The effect of amorphous chalcogenides on corrosive properties of organic coatings containing high content of zinc metal particles*, Sborník příspěvků mezinárodní konference projektu Partnerství pro chemii: Mozky budoucnosti, Pardubice, Česká republika (2013) 40-41. ISBN 978-80-7395-672-1.

B. Hlaváček, Č. Drašar, A. Kalendová, **M. Kohl**, *Prostorová separace koeficientů viskozity a difúze a její důsledky*, 35. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, České Budějovice, Česká republika (2013) 47-50. ISBN 978-80-7395-611-0.

M. Kohl, A. Kalendová, *Antikoroziční účinnost zinkem plněných epoxysterových povlaků obsahujících polypyrrol*, Sborník příspěvků Mezinárodní Masarykovy konference pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky, Česká republika (2014) 2961-2967. ISBN 978-80-87952-07-8.

M. Kohl, A. Kalendová, *The effect of polypyrrole on mechanical properties of organic coatings containing high amounts of zinc metal particles*, 2nd International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Česká republika (2014) 294-298. ISBN 978-80-86238-64-7.

M. Kohl, A. Kalendová, *Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy-ester Coatings containing polyaniline phosphate*, VII. Konference Pigmenty a plniva, Seč, Česká republika (2014) 99-104. ISBN 978-80-260-7210-2.

M. Kohl, A. Kalendová, *Anticorrosion efficiency of alkyd Coatings containing polyaniline salts*, VIII. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2015) 82-87. ISBN 978-80-906269-0-4.

M. Kohl, A. Kalendová, *The Effect of Polypyrrole on Corrosive Properties of Organic Coatings Containing High Amounts of Zinc Metal Particles*, Pro-Tech-Ma and Surface Engineering, High Tatras, Slovenská republika (2015) 171-174. ISBN 978-80-553-2204-9.

M. Pětioký, B. Culek, A. Kalendová, **M. Kohl**, *Zkoumání korozní odolnosti pružných svěrek Sk114*, SEMDOK 2015 - 20th Jubilee International seminar of Ph.D. students, Žilina, Slovenská republika (2015) 157-160. ISBN 978-80-554-0981-8.

A. Kalendová, **M. Kohl**, *Aplikace vodivých polymerů v oblasti povrchové ochrany kovových materiálů pomocí zinkem pigmentovaných nátěrů*, 42. Projektování a provoz povrchových úprav, Praha, Česká republika (2016) 50-59. ISBN 978-80-906304-0-6.

M. Kohl, A. Kalendová, *Effect of zinc particle shape on the anticorrosion properties of organic coatings containing zinc and a conductive polymer*, IX. Konference Pigmenty a plniva, Seč, Česká republika (2016) 41-46. ISBN 978-80-906269-1-1.

A. Kalendová, **M. Kohl**, T. Hájková, K. Nechvílová, *Pigmenty pro povrchovou úpravu a ochranu materiálů pomocí nátěrových hmot a organických povlaků*, 18. ročník konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, Česká republika (2016) 27-30. ISBN 978-80-7395-985-2.

M. Kohl, A. Kalendová, *Základní charakteristika polyanilinových solí jako pigmentů pro organické povlaky*. 18. ročník konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, Česká republika (2016) 84-89. ISBN 978-80-7395-985-2.

M. Novotná, **M. Kohl**, A. Kalendová, *Vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem vodivých polymerů*, 19. ročník konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech Pardubice, Česká republika (2017) 84-89. ISBN 978-80-7560-058-5.

Z. Voltrová, A. Kalendová, **M. Kohl**, *Formulace ochranných organických povlaků vysokým obsahem kovového zinku a hořčíku*. 19. ročník konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, Česká republika (2017) 104-108. ISBN 978-80-7560-058-5.

Z. Voltrová, A. Kalendová, **M. Kohl**, V. Šefl, T. Prošek, *Anticorrosive properties of organic coatings with a high content of zinc and magnesium metal*. X. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2017) 116-120. ISBN 978-80-906269-2-8.

M. Novotná, **M. Kohl**, A. Kalendová, V. Šefl, T. Prošek, *Effect of conductive polymers on protective properties of zinc-pigmented coatings*. X. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2017) 121-124. ISBN 978-80-906269-2-8.

M. Kohl, A. Kalendová, *The influence of polyaniline benzoate on the corrosion inhibition efficiency of zinc-filled organic coatings*. X. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2017) 49-54. ISBN 978-80-906269-2-8.

A. Kalendová, **M. Kohl**, J. Machotová, A. Rückarová, *Ekologické inhibitory bleskové koroze pro nátěrové hmoty na bázi vodouřiditelných disperzních pojiv*. 14. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Brno, Česká republika (2017) 22-24. ISBN 978-80-87583-23-4.

A. Kalendová, **M. Kohl**, *Organické povlaky na bázi nátěrových hmot s obsahem kovového zinku v protikorozní ochraně kovových materiálů*. Protezink 2017, Hustopeče, Česká republika (2017) 19-22. ISBN 978-80-87583-21-0.

M. Kohl, A. Kalendová, *Možnosti ochrany proti korozi pomocí organických povlaků se sníženým množstvím zinku, s ekologickými antikorozními pigmenty nebo vodivými polymery*. 60. galvanická konference a nové trendy v povrchových úpravách Smolenice, Slovenská republika (2018) 78-84. ISBN 978-80-227-4805-6.

A. Kalendová, **M. Kohl**, *Volba pojiva a pigmentů pro nátěrové hmoty s obsahem zinku*, Protezink 2018, Ledec nad Sázavou, Česká republika (2018) 23-26. ISBN 978-80-87583-25-8.

M. Kohl, A. Kalendová, L. Mindoš, *Study of corrosion resistance of zinc pigmented coatings containing polyaniline salt*. XI. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2018) 67-72. ISBN 978-80-906269-3-5.

M. Kohl, A. Kalendová, *Study of corrosion resistance of zinc pigmented coatings containing magnesium*, XII. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2019) 55-60. ISBN 978-80-906269-4-2.

R. Hrdina, **M. Kohl**, A. Kalendová, F. Alafid, L. Burgert, *Corrosion inhibition properties of perylene pigments in epoxy-ester resin based organic Coatings*, XII. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika (2019) 25-26. ISBN 978-80-906269-4-2.

A. Kalendová, **M. Kohl**, D. Steinerová, M. Danková, *Vlastnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice v závislosti na koncentraci hořčíku*, 61. Galvanická konference a nové trendy v povrchových úpravách, Bratislava, Slovenská republika (2019) 68-76, ISBN: 978-80-227-4926-8.

D. Steinerová, A. Kalendová, J. Machotová, **M. Kohl**, *Vliv struktury a chemického složení pigmentů na vlastnosti nátěrových hmot formulovaných na základě nové akrylátové disperze*. 21. ročník konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, Česká republika (2019) 92-97, ISBN: 978-80-7560-222-0.

8.8 Přednášky prezentované autorem - vědecké konference

M. Kohl, A. Kalendová, *Vliv amorfních chalkogenidů na korozní vlastnosti organických povlaků s vysokým obsahem částic kovového zinku*, Mezinárodní konference Partnerství pro chemii, Pardubice, Česká republika, 19. – 20. 9.2013.

M. Kohl, A. Kalendová: *Vliv polypyrrolu na korozní vlastnosti organických povlaků s vysokým obsahem částic kovového zinku*, Povrchové Inženýrstvo 2014, Gerlachov, Slovenská republika, 23. – 24. 10. 2014,

M. Kohl, A. Kalendová, *Vliv polyfenylendiaminu na korozní vlastnosti organických povlaků*. Pro-Tech-Ma 2015 – Surface Engineering 2015, International Scientific Conference, High Tatras, Slovenská republika, 7. – 9. 10. 2015.

M. Kohl, A. Kalendová, *Antikorozní účinnost alkydových povlaků obsahujících polyanilinové soli*. VIII Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika 2. – 3. 11. 2015.

M. Kohl, A. Kalendová, *Využití polyanilin-fosfátu ke zvýšení korozní odolnosti organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem*. Asociace korozních inženýrů, Kutná Hora, Česká republika, 5. – 7. 10. 2016.

M. Kohl, A. Kalendová, *Vliv tvaru zinkových částic na antikorozní vlastnosti organických povlaků obsahujících zinek a vodivé polymery*. IX Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika, 7. – 8. 11. 2016.

M. Kohl, A. Kalendová, *Vliv polyanilin benzoátu na korozně inhibiční účinnost zinkem plněných organických povlaků*. X. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika, 6. – 7. 11. 2017.

M. Kohl, A. Kalendová, *Možnosti ochrany proti korozi pomocí organických povlaků se sníženým množstvím zinku, s ekologickými antikorozními pigmenty nebo vodivými polymery*. 60. Galvanická konferencia a nové trendy v povrchových úpravách, Smolenice, Slovenská republika. 11. – 12. 6. 2018.

M. Kohl, A. Kalendová, *Studium korozní odolnosti zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem polyanilinové soli*, XI. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika. 5. – 6. 11. 2018.

M. Kohl, A. Kalendová, *Studium korozní odolnosti zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem hořčíku*. XII. Konference Pigmenty a pojiva, Seč, Česká republika, 11. – 12. 11. 2019.

8.9 Postery prezentované autorem - vědecké konference

M. Kohl, A. Kalendová, E. Černošková, *The effect of conductive polymers on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amount of zinc metal particles*, 1st International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Česká republika, 8. – 10. 4. 2013.

M. Kohl, A. Kalendová, E. Černošková, *The effect of amorphous chalcogenides on mechanical properties of organic coatings containing high content of zinc metal particles*, 44th International Conference on Coatings Technology, Pardubice, Česká republika, 20 – 22. 5. 2013.

M. Kohl, A. Kalendová, *The effect of polypyrrole on mechanical properties of organic coating containing high amounts of zinc metal particles*. 2nd International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Česká republika, 7. – 9. 4. 2014.

M. Kohl, A. Kalendová, *Hodnocení vlivu připravených polyanilinových solí na korozní vlastnosti organických povlaků*, Asociace korozních inženýrů, Luhačovice, 15 – 17. 10. 2014.

M. Kohl, A. Kalendová, *Effect of zinc metal nanoparticles on the mechanical and corrosion properties of organic coatings with high zinc metal particle contents*. 6. ročník mezinárodní konference Nanocon, Brno, Česká republika, 5. – 7. 11. 2014.

M. Kohl, A. Kalendová, *Základní charakteristika polyanilinových solí jako pigmentů pro organické povlaky*. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, Česká republika, 21. 9. 2016.

M. Kohl, A. Kalendová, *The effect of polyaniline benzoate on corrosive and mechanical properties of organic coatings containing of zinc metal particles*. EUROCORR 2017 – 20th International corrosion congress, Praha, Česká republika, 3. – 7. 9. 2017.

9. Literatura

- [1] **L. Le, L. Chun-Qing, M. Mojtaba, W. Muhammad**, Preferred corrosion and its effect on delamination of steel. *Construction and Building Materials* 193. 2018, pp. 576-588.
- [2] **H. Guokun, Q. Lidan, L. Yunzhuo, W. Yongzhe, L. Hongge, Q. Zuoxiang, L. Xing**, Corrosion resistance improvement of 45 steel by Fe-based amorphous coating. *Vacuum* 153. 2018, pp. 39-42.
- [3] **D. Yajun, Ch. Jipeng, Z. Xinmei, W. Fangfang, Z. Jinxin, L. Jinhua, X. Yanlian**, Preparation of water-dispersible corrosion inhibitors for composite lacquer coatings with excellent properties. *Progress in Organic Coatings* 127. 2019, pp. 276-285.
- [4] **B. Podgornik, O. Massler, F. Kafexhiu, M. Sedlacek**, Crack density and tribological performance of hard-chrome coatings. *Tribology International* 121. 2018, pp. 333-340.
- [5] **E. Armelin, M. Martí, F. Liesab, J.I. Iribarren, C. Alemán**, Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer. *Progress in Organic Coatings* 69. 2010, pp. 26-30.
- [6] **M. Martí, G. Fabregat, D.S. Azambuja, C. Alemán, E. Armelin**, Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer. *Progress in Organic Coatings* 73. 2012, pp. 321-329.
- [7] **A. Meroufel, C. Deslouis**, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. *Electrochimica Acta* 53. 2008, pp. 2331-2338.
- [8] **A. Kalendová, D. Veselý, M. Kohl, J. Stejskal**, Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments. *Progress in Organic Coatings* 78. 2015, pp. 1-20.
- [9] **E. Armelin, R. Oliver, F. Liesa, J. I. Iribarren, F. Estrany, C. Alemán**, Marine paint fomulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. *Progress in Organic Coatings* 59. 2007, pp. 46-52.
- [10] **E. Armelin, C. Ocampo, F. Liesa, J.I. Iribarren, X. Ramis, C. Alemán**, Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline. *Progress in Organic Coatings*. 2007, pp. 316-322.

- [11] **D.W. DeBerry**, Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. *Journal of the Electrochemical Society* 132. 1985, pp. 1022-1026.
- [12] **F.M. AL-Oqla, S.M. Sapuan, T. Anwer, M. Jawaid, M.E. Hoque**, Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. *Synthetic Metals* 206. 2015, pp. 42-54.
- [13] **R. Balinta, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell**, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* 10. 2014, pp. 2341-2353.
- [14] **N.K. Guimard, N. Gomez, Ch.E. Schmidt**, Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* 32. 2007, pp. 876-921.
- [15] **J. Prokeš, J. Stejskal, M. Omastová**, Polyaniline and polypyrrole - two representatives of conductive polymers. *Chemické Listy* 95. 2001, pp. 484-492.
- [16] **J.W. Schultze, H. Karabulut**, Application potential of conducting polymers. *Electrochimica Acta* 50. 2005, pp. 1739-1745.
- [17] **B. Somboonsub, S. Srisuwan, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserttham, D.A. Scola, G.A. Sotzing**, Comparison of the thermally stable conducting polymers PEDOT, PANi, and PPy using sulfonated poly(imide) templates. *Polymer* 51. 2010, pp. 4472-4476.
- [18] **A. Király, F. Ronkay**, Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. *Polymer Testing* 43. 2015, pp. 154-162.
- [19] **J. Prokeš, S. Nešpůrek, J. Stejskal**, Polyaniline-conductive polymer. *Vesmír* 80. 2001, pp. 35-38.
- [20] **M.S. Byshkin, F. Buonocore, A.D. Matteo, G. Milano**, A unified bottom up multiscale strategy to model gas sensors based on conductive polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical* 211. 2015, pp. 42-51.
- [21] **N.V. Blinová, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, M. Omastová**, Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal* 43. 2007, pp. 2331-2341.
- [22] **P. Dallasa, V. Georgakilas**, Interfacial polymerization of conductive polymers: Generation of polymeric nanostructures in a 2-D space. *Advances in Colloid and Interface Science* 29. 2015, pp. 1-16.

- [23] **J. Hong, Z. Pan, M. Yao, X. Zhang**, Preparation and properties of continuously produced conductive UHMWPE/PANI composite yarns based on in-situ polymerization. *Synthetic Metals* 193. 2014, pp. 117-124.
- [24] **U. Abaci, H. Y. Guney, U. Kadiroglu**, Morphological and electrochemical properties of PPy, Pani bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/Pani-PEDOT, PANi/PPy-PEDOT). *Electrochimica Acta* 96. 2013, pp. 214-224.
- [25] **M. Jaymand, M. Hatamzadeh, Y. Omid**, Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science* 47. 2015, pp. 26-69.
- [26] **A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal, M. Trchová**, Anticorrosion properties of inorganic pigments surface-modified with a polyaniline phosphate layer. *Progress in Organic Coatings* 63. 2008, pp. 209-221.
- [27] **A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal**, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors. *Progress in Organic Coatings* 62. 2008, pp. 105-116.
- [28] **E.A. Sanches, J.M.S. da Silva, J.M. de O. Ferreira, J.C. Soares, A.L. dos Santos, G. Trovati, E.G.R. Fernandes, Y.P. Mascarenhas**, Nanostructured Polyaniline Emeraldine-base form (EB-PANI): a structural investigation for different neutralization times. *Journal of Molecular Structure* 1074. 2014, pp. 732-737.
- [29] **V.S. Jamadade, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande**, Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behaviour. *Synthetic Metals* 160. 2010, pp. 955-960.
- [30] **A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý**, Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. *Corrosion Science* 50. 2008, pp. 3549-3560.
- [31] **N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš**, Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions. *Polymer* 47. 2006, pp. 42-48.
- [32] **J. Stejskal, P. Kratochvíl, A.D. Jenkins**, Polyaniline: Forms and formation. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60. 1995, pp. 1747-1755.
- [33] **T.L.A Campos, D.F Kersting, C.A Ferreira**, Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium. *Surface and Coatings Technology* 122. 1999, pp. 3-5.

- [34] **L. Ding, X. Wang, R.V. Gregory**, Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synthetic Metals* 104. 1999, pp. 73-78.
- [35] **S. Bhadra, D. Khastgir**, Degradation and stability of polyaniline on exposure to electron beam irradiation (structure-property relationship). *Polymer Degradation and Stability* 92. 2007, pp. 1824-1832, 978-0-8493-8243-7.
- [36] **A. Gök, M. Omastová, J. Prokeš**, Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. *European Polymer Journal* 43. 2007, pp. 2471-2480.
- [37] **P. Fedorko, M. Trznadel, A. Pron, D. Djurado, J. Planès, J.P. Travers**, New analytical approach to the insulator–metal transition in conductive polyaniline. *Synthetic Metals* 160. 2010, pp. 1668-1671.
- [38] **R. Singh, V. Arora, R.P. Tandon, A. Mansingh, S. Chandra**, Dielectric spectroscopy of doped polyaniline. *Synthetic Metals* 104. 1999, pp. 137-144.
- [39] **M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal**, FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. *Polymer Degradation and Stability* 86. 2004, pp. 179-185.
- [40] **K. Yilmaz, A. Akgoz, M. Cabuk, H. Karaagac, O. Karabulut, M. Yavuz**, Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice Composites. *Materials Chemistry and Physics* 130. 2011, pp. 956-961.
- [41] **A. Malinauskas**, Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer* 42. 2001, pp. 3957-3972.
- [42] **X.J. Chen, Z.H. Zhang, M. Zhao**, Preparation and anticorrosion properties of polyaniline-containing coating on Mg-Li alloy. *Publication Cover* 59. 2012, pp. 291-298.
- [43] **S. Bhadra, D. Khastgir**, Degradation and stability of polyaniline on exposure to electron. *Polymer Degradation and Stability* 92. 2007, pp. 1824-1832.
- [44] **T. Siva, K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan**, Epoxy curing by polyaniline (PANI)–Characterization and self-healing evaluation. *Progress in Organic Coatings* 77. 2014, pp. 1095-1103.

- [45] **V.R. Pereira, A.M. Isloor, U.K. Bhat, A.F. Ismail**, Preparation and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes with polyaniline (PANI) nanofibers and hydrolysed PSMA (H-PSMA) as additives. *Desalination* 351. 2014, pp. 220-227.
- [46] **V.R. Gedela, V.V.S.S. Srikanth**, Electrochemically active polyaniline nanofibers (PANi NFs) coated graphene nanosheets/PANi NFs composite coated on different flexible substrates. *Synthetic Metals* 193. 2014, pp. 71-76.
- [47] **M.V. Kulkarni, B.B. Kale**, Studies of conducting polyaniline (PANI) wrapped-multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposite and its application for optical pH sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* 187. 2013, pp. 407-412.
- [48] **A.T. Ozyilmaz, A. Akdag, I.H. Karahan, G. Ozyilmaz**, The influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc-cobalt coated carbon steel electrode. *Progress in Organic Coatings* 76. 2013, pp. 993-997.
- [49] **N.Y. Abu-Thabit, A.S.H. Makhlof**, 17-Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. 2014, pp. 459-486.
- [50] **E. Armelin, C. Alemán, J.I. Iribarren**, Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. *Progress in Organic Coatings* 65. 2009, pp. 88-93.
- [51] **E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M.M. Attar, H.R. Faridi**, Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base Pani/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer. *Progress in Organic Coatings* 70. 2011, pp. 39-44.
- [52] **B. Wessling**, Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes. *Advanced Materials* 6. 1994, pp. 226-228.
- [53] **M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein**, Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Synthetic Metals* 85. 1997, pp. 1323-1326.
- [54] **M.C. Bernard, G.A. Hugot-Le, S. Joiret, N.N. Dinh, N.N. Toan**, Polyaniline layer for iron protection in sulfate medium. *Journal of the Electrochemical Society* 146. 1999, pp. 995-998.
- [55] **A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Ylasaari**, Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. *Synthetic Metals* 85. 1997, pp. 1333-1334.

- [56] **L.H.E. Santos, J.S.C. Branco, I.S. Guimarães, A.J. Motheo**, Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials. *Surface and Coatings Technology* 275. 2015, pp. 26-31.
- [57] **R. Racicot, R. Brown, S.C. Yang**, Corrosion Protection of Aluminium Alloys by Double-Strand Polyaniline. *Synthetic Metals* 85. 1997, pp. 1263-1264.
- [58] **B.N. Grgur, A.R. Elkais, M.M. Gvozdrenović, S.Ž. Drmanić, T.Lj. Trišović, B.Z. Jugović**, Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. *Progress in Organic Coatings* 79. 2015, pp. 17-24.
- [59] **A.R. Elkais, M.M. Gvozdrenović, B.Z. Jugović, B.N. Grgur**, The influence of thin benzoate-doped polyaniline coatings on corrosion protection of mild steel in different environments. *Progress in Organic Coatings* 76. 2013, pp. 670-676.
- [60] **J. Brodinová, J. Stejskal, A. Kalendová**, Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68. 2007, pp. 1091-1095.
- [61] **A. Mostafaei, F. Nasirpour**, Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic Coatings* 77. 2014, pp. 146-159.
- [62] **A.H. Navarchian, M. Joulazadeh, F. Karimi**, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. *Progress in Organic Coatings* 77. 2014, pp. 347-353.
- [63] **J. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, Y. Tang, H. Cang**, Electrosynthesis of Pani/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances. *Progress in Organic Coatings* 88. 2015, pp. 84-91.
- [64] **F.X. Perrin, T.A. Phan, D.L. Nguyen**, Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings. *European Polymer Journal* 66. 2015, pp. 253-265.
- [65] **F.M. Montemor**, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology* 258. 2014, pp. 17-37.
- [66] **Z. Morávková, M. Trchová, E. Tomšík, J. Čechvala, J. Stejskal**, Enhanced thermal stability of multi-walled carbon nanotubes after coating with polyaniline salt. *Polymer Degradation and Stability* 97 (8). 2012, pp. 1405-1414.

- [67] **Z. Rozlívková, M. Trchová, M. Exnerová, J. Stejskal**, The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon. *Synthetic Metals* 161 (11-12). 2011, pp. 1122-1129.
- [68] **H. Wang, J. Lin, Z.X. Shen**, Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1 (3). 2016, pp. 225-255.
- [69] **M. Trchová, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, G. Ćirić-Marjanović**, The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes. *Polymer Degradation and Stability* 94 (6). 2009, pp. 929-938.
- [70] **I. Šeděnková, M. Trchová, J. Stejskal**, Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies. *Polymer Degradation and Stability* 93 (12). 2008, pp. 2147-2157.
- [71] **E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan**. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science* 23. 1998, pp. 277-324.
- [72] **X.G. Li, M.R. Huang, W. Duan**. Nové multifunkční polymery z aromatických diaminy oxidační polymerace. *Chemical Reviews* 102. 2002, pp. 2925-3030.
- [73] **J. Stejskal**, Polymers of phenylenediamines. *Progress in Polymer Science* 41. 2015, pp. 1-31.
- [74] **M.R. Huang, Q.Y. Peng, X.G. Li**, Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenylenediamine) Microparticles. *Chemistry - A European Journal* 12. 2006, pp. 4341-4350.
- [75] **G.M. Nascimento, R.H. Sestrem, M.L.A. Temperini**, Structural characterization of poly-para-phenylenediamine–montmorillonite clay nanocomposites. *Synthetic Metals* 160. 2010, pp. 2397-2403.
- [76] **P. Manivel, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari**, Synthesis of poly(p-phenylene diamine) and its corrosion inhibition effect on iron in 1M HCl. *Journal of Applied Polymer Science* 110. 2008, pp. 2807-2814.
- [77] **J. Trlica, P. Sába, O. Quadrat, J. Stejskal**, Electrorheological activity of polyphenylenediamine suspensions in silicone oil. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 283. 2000, pp. 337-348.

- [78] **J. Prokeš, J. Stejskal, I. Křivka, E. Tobolková**, Aniline-phenylenediamine copolymers. *Synthetic Metals* 102. 1999, pp. 1205-1206.
- [79] **N. Oyama, T. Ohsaka, K. Chiba, K. Takahashi**, Effects of supporting electrolyte and pH on charge transport within electropolymerized poly(o-phenylenediamine) films deposited on graphite electrodes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 61. 1988, pp. 1095-1101.
- [80] **T. Sulimenko, J. Stejskal, J. Prokeš**, Poly(phenylenediamine) Dispersions. *Journal of Colloid And Interface Science* 236. 2001, pp. 328-334.
- [81] **P. Bober, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš**, The preparation of conducting polyaniline–silver and poly(p-phenylenediamine)–silver nanocomposites in liquid and frozen reaction mixtures. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15. 2011, pp. 2361-2368.
- [82] **G.Z. Liu, G.Y. Zu, L.S. Guo, J.Y. Fu, L.Y. Zhang, L.H. Liang**, Synthesis of hybrid porous rods and nanosheets composed of the nickel ions and poly(p-phenylenediamine) in aqueous solution. *Materials Science and Engineering* 28. 2008, pp. 1284-1288.
- [83] **G.Z. Liu, G.Y. Zu, J.Y. Fu, L.S. Guo, L.Y. Zhang, L.H. Liang**, Synthesis of hybrid nanostructures composed of copper ions and poly(p-phenylenediamine) in aqueous solutions. *Journal of Nanoparticle Research*, 10. 2008, pp. 1271-1278.
- [84] **L. Soltane, F. Sediri**, Hydrothermal synthesis, characterization and electrical investigation of poly(para-phenylenediamine)/vanadium oxide nanocomposite nanosheets. *Materials Science and Engineering* 178. 2013, pp. 502-510.
- [85] **Y.L. Min, T. Wang, Y.G. Zhang, Y.C. Chen**, The synthesis of poly(p-phenylenediamine) microstructures without oxidant and their effective adsorption of lead ions. *Journal of Materials Chemistry* 21. 2011, pp. 6683-6689.
- [86] **B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, R. Guyetant, B. Fahys**, Potentiometric pH sensors based on electrodeposited polymers. *Polymer* 46. 2005, pp. 12233-12239.
- [87] **S.W. Yang, F. Liao**. Characterization and morphology control of poly(p-phenylenediamine) microstructures in different pH. *NANO: Brief Reports and Reviews* 6. 2011, pp. 597-601.
- [88] **S. Yang F. Liao**, Poly(p-phenylenediamine) nanofibers having conjugate structures, a novel, simple and highly selective fluorescent probe for L-cysteine. *Synthetic Metals* 162. 2012, pp. 1342-1347.

- [89] **T. Zhang, S. Yang, J. Sun, X. Li, L. He, S. Yan, X. Kang, Che. Hu, F. Liao**, Poly(p-phenylenediamine) fluorescent nanosphere: A ultra-sensitive fluorescent probe for caffeine. *Synthetic Metals* 181. 2013, pp. 86-91.
- [90] **Y. Haldorai, T. Zong, J.J. Shim**, Microwave-assisted facile and rapid synthesis of self-assembled conducting copolymer nanorods via aqueous/ionic liquid interfacial polymerization. *Materials Chemistry and Physics* 127. 2011, pp. 385-390.
- [91] **X. Rong, F. Zhao, B. Zeng**, Electrochemical preparation of poly(p-phenylenediamine-co-aniline) composite coating on a stainless steel wire for the headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of some derivatives of benzene. *Talanta* 98. 2012, pp. 265-271.
- [92] **T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov**, Polypyrrole a conducting polymer; its synthesis, properties and Applications. *Ossian Chemici Reviews* 66 (5). 1997, pp. 443-457.
- [93] **Ö. Yavuz, M.K. Ram, M. Aldissi, P. Poddar, H. Srikanth**, Polypyrrole composites for shielding applications. *Synthetic metals* 151. 2005 pp. 211-217.
- [94] **G. Tansuğ, T. Tüken, A. Özyılmaz, M. Erbil, B. Yazıcı**, Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl. *Current Applied Physics* 7. 2007 pp. 440-445.
- [95] **T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov**, Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian chemical reviews* 66. 1997 pp. 443-457.
- [96] **E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán**, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science* 50, 2008 pp. 721-728.
- [97] **Q. Congcong, Y. Liping, M. Xiaotian, Y. Donglu, H. Jinglan**, Life cycle assessment of the hydrometallurgical zinc production chain in China. *Journal of Cleaner Production* 156. 2017, pp. 451-458.
- [98] **Kalendová, A.** Technologie nátěrových hmot I., Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty. Pardubice, Univerzita Pardubice, 2003. pp. 39-40. 9788071945765.
- [99] **J. Havlík, A. Kalendová, D. Veselý**, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68. 2007, pp. 1101-1105.

- [100] **A. Kalendová**, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings* 46. 2003, pp. 324-332.
- [101] **J. Sigmund**, Zinkové barvy - studené pozinkování, Skutečnosti a iluze. *Povrcháři* 7. 2008, pp. 1-8.
- [102] **Y.R. Vidal, R.S. Rojas, C. Ruiz, J. Torres, S. Tálu, A. Méndez, G. Trejo**, Electrodeposition, characterization, and antibacterial activity of zinc/silver particle composite coatings. *Applied Surface Science* 342. 2015, pp. 34-41.
- [103] **K. Schaefer, A. Miszczyk**, Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc. *Corrosion Science* 66. 2013, pp. 380-391.
- [104] **E. Armelin, M. Martí, F. Liesa, J.I. Iribarren, C. Alemán**, Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer. *Progress in Organic Coatings* 69. 2010, pp. 26-30.
- [105] **S.P. Sitaram, J.O. Stoffer, T.J. O'Keefe**, Application of Conducting Polymers in Corrosion Protection. *Journal of Solid State Electrochemistry* 69. 1997, pp. 65-69
- [106] **P. Zarras, J.D. Stenger-Smith, Y. Wei**, Electroactive Polymers for Corrosion Control. *American Chemical Society*. 2003.
- [107] **M. Rohwerder**, Conducting Polymers for Corrosion Protection. *International Journal of Materials Research* 100. 2009, pp. 1331-1342.
- [108] **P.J. Kinlen, V. Menon, Y. Dinga**, A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* 146. 1999, pp. 3690-3695.
- [109] **R. Gašparac, C.R. Martin**, Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. Polyaniline-Coated Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution. *Journal of the Electrochemical Society* 148. 2001, pp. 138-145.
- [110] **B. Wessling**, Corrosion Prevention with an Organic Metal (Polyaniline): Surface Ennobling, Passivation, Corrosion Test Results. *Materials and Corrosion* 47. 1996, pp. 439-445.
- [111] **R. Rajagopalan, J. Iroh**, Corrosion Performance of Polyaniline-Polypyrrole Composite Coatings Applied to Low Carbon Steel. *Surface Engineering* 18. 2002, pp. 59-63.

- [112] **P.P. Deshpande, N.G. Jadhav, V.J. Gelling, D. Sazou**, Conducting polymers for corrosion protection: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* 11. 2014, pp. 473-494.
- [113] **T.K. Rout, G. Jha, A.K. Singh, N. Bandyopadhyay, O.N. Mohanty**, Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology* 167. 2003, pp. 16-24.
- [114] **B. Wessling**, Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals. *Synthetic Metals* 85. 1997, pp. 1313-1318.
- [115] **Bos, T.** *Prediction of coating durability*. Nizozemsko, Gildeprint drukkerijen B.V., 2008. pp. 100-101. 978-90-9022815-0.
- [116] **E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán**, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science* 50. 2008, pp. 721-728.
- [117] **J. Stejskal, M. Trchová, J. Brodinová, P. Kalenda, S. V. Fedorova, J. Prokeš, J. Zemek**, Coating of zinc ferrite particles with a conducting polymer. *Journal of Colloid and Interface Science* 298. 2006 pp. 87-93.
- [118] **M. Kohl, A. Kalendová**, Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Progress in Organic Coatings* 86. 2015, pp. 96-107.
- [119] **A. Kalendová, D. Veselý, I. Sapurina, J. Stejskal**, Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate. *Progress in Organic Coatings* 63. 2008, pp. 228-229.
- [120] **M. Trchová, P. Matějka, J. Brodinová, A. Kalendová, J. Prokeš, J. Stejskal**, Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base. *Polymer Degradation and Stability* 91. 2006 pp. 114-121.
- [121] **M. Kohl, A. Kalendová**, The effect of polypyrrole on corrosive properties of organic coatings containing high amounts of zinc metal particles. *Materials Science Forum* 818. 2015 pp. 171-174.
- [122] **S. H. Mortazavia, M. Yeganehb, A. Etemadc, M. Saremia**, Corrosion behavior of polypyrrole (Ppy) coating modified by polyethylene glycol (PEG) doped ammonium bifluoride on AZ31 magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings* 134. 2019 pp. 22-32.

- [123] **M. Kohl, A. Kalendová**, Anticorrosion properties of organic coatings containing polyphenylenediamine phosphate. *Advances in Science and Technology* 9. 2015 pp. 47-50.
- [124] **E. Tomšík, Z. Morávková, J. Stejskal, M. Trchová, P. Šálek, J. Kovářová, J. Zemek, M. Cieslar, J. Prokeš**, Multi-wall carbon nanotubes with nitrogen-containing carbon coating. *Chemical Papers* 67 (8). 2013 pp. 1054-1065.
- [125] **A. Kalendová**, Technologie nátěrových hmot I, Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty. Pardubice 2003, ISBN 80-7194-576-5.
- [126] **D. Veselý, A. Kalendová, M.V.Manso**, Properties of calcined kaolins in anticorrosion paints depending on PVC, chemical composition and shape of particles. *Progress in Organic Coatings* 74 (1). 2012 pp. 82-91.
- [127] **D. Veselý, A. Kalendová**, Anticorrosion efficiency of $Zn_xMg_yAl_2O_4$ core-shell spinels in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 62 (1). 2008 pp. 5-20.
- [128] **M. Bláha, M. Trchová, P. Bober, Z. Morávková, J. Prokeš, J. Stejskal**, Polyaniline: Aniline oxidation with strong and weak oxidants under various acidity. *Materials Chemistry and Physics* 194 (15). 2017 pp. 206-218.
- [129] **M. Bláha, M. Trchová, P. Bober, Z. Morávková, Z.D.Zujovic, S.K.Filippov, J. Prokeš, J. Pilař, J. Stejskal**, Structure and properties of polyaniline interacting with H-phosphonates. *Synthetic Metals* 232, 2017 pp. 79-86.
- [130] **A. Kalendová**, Metody testování vlastností organických povlaků, díl I. Korozně-inhibiční účinnost organických povlaků. Pardubice 2001, ISBN 80-7194-398-3.
- [131] **A. Goldschmidt, J.H. Streitberger**, Basf Handbook on Basics of Coating Technology, 2007 pp. 345-401. Vincentz Network, Germany. ISBN 973-3-86630-903-6.
- [132] **T. Prošek**, Accelerated cyclic corrosion tests. *Koroze a ochrana materiálu* 60 (2). 2016 pp. 46-49.
- [133] **M. Kohl, A. Kalendová**, Assessment of the impact of polyaniline salts on corrosion properties of organic coatings, *Koroze a Ochrana Materiálů* 58 (4). 2014 pp. 113-119.
- [134] **B. N. Grgur, A. R. Elkais, M. M. Gvozdrenović, S. Ž. Drmanić, T. Lj. Trišović, B. Z. Jugović**, Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. *Progress in Organic Coatings* 79. 2015 pp. 17-24.

- [135] **N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, M. Omastová**, Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal* 43. 2007 pp. 2331-2341.
- [136] **M. Bláha, M. Varga, J. Prokeš, A. Zhigunov, J. Vohlídal**, Effects of the polymerization temperature on the structure, morphology and conductivity of polyaniline prepared with ammonium peroxodisulfate. *European Polymer Journal* 49. 2013 pp. 3904-3911.
- [137] **A. Al-Ahmed, F. Mohammad, M. Z. A. Rahman**, Preparation, Characterization, Thermooxidative Degradation, and Stability of Polyaniline/Polyacrylonitrile Composites in Terms of Direct-Current Electrical Conductivity Retention. *Journal of Applied Polymer Science* 99. 2006 pp. 437-448.
- [138] **A. Gök, M. Omastová, J. Prokeš**, Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. *European Polymer Journal* 43. 2007 pp. 2471-2480.
- [139] **L. Ding, X. Wang, R. V. Gregory**, Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synthetic Metals* 104. 1999 pp. 73-78.
- [140] **X. J. Chen and Ch. Luo, Z. H. Zhang, M. Zhao**, Preparation and anticorrosion properties of polyaniline-containing coating on Mg-Li alloy. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 59. 2012 pp. 291-298.
- [141] **J. Stejskal, M. Trchová**, Aniline oligomers versus polyaniline. *Polymer International* 61. 2012 pp. 240-251.
- [142] **A. Yelil Arasi, J. Juliet Latha Jeyakumari, B. Sundaresan, V. Dhanalakshmi, R. Anbarasan**, The structural properties of Poly(aniline)-Analysis via FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 74. 2009 pp. 1229-1234.
- [143] **M. Trchová, J. Stejskal**, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 83. 2011 pp. 1803-1817.
- [144] **C. A. Chapman, E. L. Thirlwell**, Spectra of phosphorus compounds-I the infra-red spectra of orthophosphates. *Spectrochimica Acta* 20. 1964 pp. 937-947.
- [145] **G. Socrates**, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition, Wiley (2004) ISBN: 978-0-470-09307-8.

- [146] **J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokeš, M. Helmstedt, P. Holler**, The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals* 96. 1998 pp. 55-61.
- [147] **A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý**, Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. *Corrosion Science* 50. 2008 pp. 3549-3560.
- [148] **A. Kalendová, D. Veselý**, Study of the anticorrosive efficiency of zincite and periclase-based core-shell pigments in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 64. 2009 pp. 5-19.
- [149] **M. Kohl, A. Kalendová, J. Stejskal**, The effect of polyaniline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles. *Progress in Organic Coatings* 77 (2). 2014 pp. 512-517.
- [150] **E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán**, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science* 50. 2008 pp. 721-728.
- [151] **E. Armelin, M. Martí, F. Liesa, J.I. Iribarren, C. Alemán**, Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer. *Progress in Organic Coatings* 69. 2010 pp. 26-30.
- [152] **T. D. Nguyen, T. A. Nguyen, M.C. Pham, B. Piro, B. Normand, H. Takenouti**, Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572. 2004 pp. 225-234.
- [153] **A. R. Elkais, M. M. Gvozdenovi, B. Z. Jugovi, B. N. Grgur**, The influence of thin benzoate-doped polyaniline coatings on corrosion protection of mild steel in different environments. *Progress in Organic Coatings* 76. 2013 pp. 670-676.
- [154] **B. N. Grgur, A. R. Elkais, M. M. Gvozdenovi, S. Z. Drmani, T. L. Trišovi, B. Z. Jugovi**, Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. *Progress in Organic Coatings* 79. 2015 pp. 17-24.
- [155] **M. Kohl, A. Kalendová**, Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Progress in Organic Coatings* 86. 2015 pp. 96-107.
- [156] **M. Kohl, A. Kalendová**, Effect of zinc particles shape on the anticorrosion properties of organic coatings containing zinc and conductive polymer. 9th Conference on Pigments and Binders. 2016 pp. 41-46.

[157] **M. Kohl, A. Kalendová, E. Schmidová**, Enhancing corrosion resistance of zinc-filled protective coatings using conductive polymers. *Chemical papers* 71 (2). 2017 pp. 409-421.

[158] **M. Kohl, A. Kalendová, P. P. Deshpande, E. Schmidová**, Effects of conductive polymers (type and concentration) in coatings with zinc particles of different shapes. *Journal of Coatings technology and Research* 16(4). 2019 pp. 949-962.

10. Přílohy disertační práce

10.1 Seznam obrázků

Obrázek 1. Dopování polyanilinové báze.....	25
Obrázek 2. Formy polyanilinu.	26
Obrázek 3. Převedení protonovaného emeraldínu na emeraldínovu bázi.....	27
Obrázek 4. Karbonizace polyanilinu (1. polyanilinový řetězec, 2. deriváty fenazinů, deriváty nitrilů).....	30
Obrázek 5. Fenylendiaminová báze: a. ortho isomer, b. meta isomer c. para isomer.....	30
Obrázek 6. Fenylendiaminová báze tvoří soli reakcí s kyselinami (HA).	31
Obrázek 7. Žebříčková struktura polyfenylendiaminu, která může být v zásadě vyrobena z libovolného monomeru fenylendiaminu.....	31
Obrázek 8. Idealizovaná struktura poly(p-fenylendiaminu) připravená oxidací a) jedné b) obou aminových skupin p-fenylendiaminu.	31
Obrázek 9. Formy poly(p-fenylendiaminu).	32
Obrázek 10. Převedení poly(p-fenylendiaminové) soli na poly(p-fenylendiaminovou) bázi.	32
Obrázek 11. Oxidace p-fenylendiaminu pomocí UV záření.....	33
Obrázek 12. Idealizovaná struktura polypyrrolu.	34
Obrázek 13. Oxidovaná a redukována forma polypyrrolu.....	35
Obrázek 14. Chemická oxidativní polymerace a proces dopování polypyrrolu.	35
Obrázek 15. Oxidace pyrrolu chloristanem železitým.....	36
Obrázek 16. Schématické znázornění kontaktu mikročástic a nanočástic zinku.....	39
Obrázek 17. Schéma Pourbaixova diagramu pro železo a ocel.	39
Obrázek 18. Mechanismus ochrany na rozhraní kov/povlak.....	40
Obrázek 19. Procesy probíhající na oceli pokryté nátěrem obsahujícím zinek: a) elektrolyt proniká do pórů, b) korozní produkty zinku postupně zaplňují póry, c) koroze částic zinku vlivem kontaktu s elektrolytem.	42
Obrázek 20. Oxidační polymerace anilinu (syntéza polyanilinových solí).	55
Obrázek 21. Oxidační polymerace pyrrolu (syntéza polypyrrol fosfátu).	56
Obrázek 22. Oxidační polymerace p-fenylendiaminu (syntéza poly(p-fenylendiaminu)).	57
Obrázek 23. Karbonizace polyanilin fosfátu (syntéza karbonizovaného polyanilinu).	57
Obrázek 24. Schématický náčrt umístění zkušebních řezů.	70
Obrázek 25. Schématické znázornění cyklické korozní zkoušky VDA.	71
Obrázek 26. Experimentální polarizační křivka s vyznačenými tafelovými oblastmi.	73

Obrázek 27. Polarizační křivka v těsném okolí polarizačního potenciálu.....	73
Obrázek 28. Fotografické standardy dle ASTM D 714-02 využívané k hodnocení výskytu puchýřů.....	75
Obrázek 29. Fotografický standard hodnocení výskytu koroze v ploše podkladu.	76
Obrázek 30. Záznam barevných změn v průběhu oxidační polymerace polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ (t = 240 s), 2. PANI-H ₃ PO ₄ (t = 600 s), 3. PANI-CAS (t = 240 s), 4. PANI-CAS (t = 600 s).....	80
Obrázek 31. Teplotní závislost oxopolymerační reakce: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.....	80
Obrázek 32. DSC spektra polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.	82
Obrázek 33. Difrakční diagramy syntetizovaných polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.	83
Obrázek 34. FTIR spektra syntetizovaných polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.....	84
Obrázek 35. Distribuce molekulové hmotnosti polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.....	85
Obrázek 36. Mikrofotografie syntetizovaných polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.....	87
Obrázek 37. Ocelové panely po stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS	89
Obrázek 38. FTIR spektrum epoxyesterové pryskyřice.	91
Obrázek 39. AFM topografické snímky filmů polyanilinových solí: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PANI-H ₂ SO ₄ , 3. PANI-HCl, 4. PANI-PTSA, 5. PANI-CAS.....	92
Obrázek 40. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti organických povlaků s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ (1. OKP = 3 %, 2. OKP = 5 %, 3. OKP = 10 %, 4. OKP = 15 %)...	96
Obrázek 41. Fotografický záznam odolnosti vůči ohybu organických povlaků s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ (1. OKP = 3 %, 2. OKP = 5 %, 3. OKP = 10 %, 4. OKP = 15 %).....	97
Obrázek 42. Difrakční diagram (a) a mikrofotografie (b) sférických zinkových částic.	115
Obrázek 43. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti zinkem pigmentovaných povlaků: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-H ₂ SO ₄ při OKP = 3 %, 4. organický	

povlak s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 %, 5. organický povlak s obsahem PANI-PTSA při OKP = 3 %, 6. organický povlak s obsahem PANI-CAS při OKP = 3 %.....	121
Obrázek 44. Fotografický záznam stanovení odolnosti zinkem pigmentovaných povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-H ₂ SO ₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 %, 5. organický povlak s obsahem PANI-PTSA při OKP = 3 %, 6. organický povlak s obsahem PANI-CAS při OKP = 3 %.....	122
Obrázek 45. Fotografické záznamy po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-H ₂ SO ₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-HCl při OKP = 3 %, 5. organický povlak s obsahem PANI-PTSA při OKP = 3 %, 6. organický povlak s obsahem PANI-CAS při OKP = 3 %.....	123
Obrázek 46. Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou plochy standardního organického povlaku.....	141
Obrázek 47. Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou řezu standardního organického povlaku.....	142
Obrázek 48. Schématické znázornění ochranného mechanismu: povlak s obsahem zinku (nahore), povlak s obsahem zinku/PANI-ES (dole) [150, 151].	143
Obrázek 49. Difrakční diagram: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PPy-H ₃ PO ₄ , 3. PPDA-H ₃ PO ₄	147
Obrázek 50. Mikrofotografie syntetizovaných solí vodivých polymerů: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PPy-H ₃ PO ₄ , 3. PPDA-H ₃ PO ₄	147
Obrázek 51. Ocelové panely po stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích solí vodivých polymerů: 1. PANI-H ₃ PO ₄ , 2. PPy-H ₃ PO ₄ , 3. PPDA-H ₃ PO ₄	149
Obrázek 52. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem solí vodivých polymerů: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PPy-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PPDA-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %.....	154
Obrázek 53. Fotografický záznam stanovení odolnosti povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PPy-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PPDA-H ₃ PO ₄ při OKP = 3 %.....	154

- Obrázek 54.** Fotografické záznamy po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PPy-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PPDA-H₃PO₄ při OKP = 3 %..... 155
- Obrázek 55.** Snímky koroze řezů zinkem pigmentovaných organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře neutrální solné mlhy: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ (OKP = 3 %), 3. organický povlak s PPy-H₃PO₄ (OKP = 3 %), 4. organický povlak s PPDA-H₃PO₄ (OKP = 3 %)...... 158
- Obrázek 56.** Snímky koroze řezů zinkem pigmentovaných organických povlaků po 240-hodinové expozici v atmosféře s obsahem SO₂: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ (OKP = 3 %), 3. organický povlak s PPy-H₃PO₄ (OKP = 3 %), 4. organický povlak s PPDA-H₃PO₄ (OKP = 3 %)...... 160
- Obrázek 57.** Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou plochy standardního organického povlaku..... 162
- Obrázek 58.** Výsledky skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou řezu standardního organického povlaku..... 163
- Obrázek 59.** Difrakční diagram: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-BENZ, 3. PANI-CAR, 4. Zn_{sfer.}, 5. Zn_{lam.}..... 168
- Obrázek 60.** Mikrofotografie: 1. PANI-H₃PO₄, 2. PANI-BENZ, 3. PANI-CAR, 4. Zn_{sfer.}, 5. Zn_{lam.}..... 169
- Obrázek 61.** Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti lamelárním zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem testovaných pigmentů: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %. 178
- Obrázek 62.** Fotografický záznam stanovení odolnosti lamelárním zinkem pigmentovaných povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %. 178
- Obrázek 63.** Fotografické záznamy organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s PANI-CAR při OKP = 3 %..... 179

Obrázek 64. Fotografický záznam stanovení stupně přilnavosti sférickým zinkem pigmentovaných povlaků s obsahem testovaných pigmentů: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %. 180

Obrázek 65. Fotografický záznam stanovení odolnosti sférickým zinkem pigmentovaných povlaků ohybem přes válcový trn o průměru 4 mm: 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s obsahem PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s obsahem PANI-CAR při OKP = 3 %. 181

Obrázek 66. Fotografické záznamy organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem po odtrhové zkoušce (nahore: terč po odtrhové zkoušce, dole: vzhled povlaku po odtrhové zkoušce): 1. standardní organický povlak, 2. organický povlak s PANI-H₃PO₄ při OKP = 3 %, 3. organický povlak s PANI-BENZ při OKP = 3 %, 4. organický povlak s PANI-CAR při OKP = 3 %. 182

Obrázek 67. Snímky koroze řezů organických povlaků po 480 hodinách expozice v atmosféře se solnou mlhou: 1. standardní organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem, 2. organický povlak pigmentovaný sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄ při OKP = 5 %. 188

Obrázek 68. Elektrochemickým mechanismem ochráněný řez organického povlaku pigmentovaného sférickým zinkem po 720-hodinové expozici v atmosféře neutrální solné mlhy. 205

Obrázek 69. Mikrofotografie řezu: 1. standardním organickým povlakem s obsahem sférických částic zinku, 2. standardním organickým povlakem s obsahem lamelárních částic zinku. 206

10.2 Seznam tabulek

Tabulka 1. Redukční potenciály Zn ²⁺ , Fe ²⁺ a Fe ³⁺	38
Tabulka 2. Charakteristika lomu při stanovení odtrhové přilnavosti organického povlaku. ..	67
Tabulka 3. Hodnocení a slovní popis mřížkové zkoušky dle ČSN ISO 2409.	69
Tabulka 4. Hodnocení MEK testu dle ASTM D-4752-10.	73
Tabulka 5. Hodnocení koroze řezu podle normy ASTM D 1654-92.....	76
Tabulka 6. Stupně korozní agresivity atmosféry a příklady typických prostředí.	77
Tabulka 7. Popis jednotlivých stupňů korozní agresivity a příklady typických prostředí ČSN EN ISO 12944-2.	77

Tabulka 8. Hodnoty ztráty hmotnosti syntetizovaných polyanilinových solí v teplotních intervalech.	81
Tabulka 9. Hodnoty entalpií endotermních a exotermních změn z DSC spekter.	82
Tabulka 10. Přiřazení pásu ve FTIR spektrech polyanilinových solí.	84
Tabulka 11. Hodnoty molekulových hmotností a indexů polydisperzity syntetizovaných polyanilinových solí.	85
Tabulka 12. Hodnoty elektrické vodivosti syntetizovaných polyanilinových solí.	86
Tabulka 13. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí a vápence.	87
Tabulka 14. Hodnoty pH vodných suspenzí polyanilinových solí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).	88
Tabulka 15. Hodnoty měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí polyanilinových solí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).	88
Tabulka 16. Výsledky XRF analýzy polyanilinových solí.	88
Tabulka 17. Stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích polyanilinových solí.	89
Tabulka 18. Obsah látek rozpustných ve vodě v polyanilinových solích.	90
Tabulka 19. Hustota, olejové číslo a KOKP polyanilinových solí a vápence.	91
Tabulka 20. Střední kvadratická hrubost povrchu vyloučených filmů polyanilinových solí.	92
Tabulka 21. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₃ PO ₄	93
Tabulka 22. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₂ SO ₄	93
Tabulka 23. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-HCl.	93
Tabulka 24. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-PTSA.	94
Tabulka 25. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-CAS.	94
Tabulka 26. Povrchová tvrdost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % a při KOKP, DFT = 65 ± 5 μm.	95
Tabulka 27. Mechanická odolnost organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % a při KOKP, DFT = 60 ± 5 μm.	98
Tabulka 28. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 5 μm.	102
Tabulka 29. Výsledky cyklické korozní zkoušky v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % (NH ₄) ₂ SO ₄ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici, DFT = 80 ± 5 μm.	106
Tabulka 30. Výsledky cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2400-hodinové expozici, DFT = 75 ± 5 μm.	109
Tabulka 31. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků v 1M roztoku NaCl, DFT = 75 ± 5 μm.	111

Tabulka 32. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí a zinku.	116
Tabulka 33. Hustota, olejové číslo a KOKP polyanilinových solí a zinku.....	116
Tabulka 34. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₃ PO ₄	117
Tabulka 35. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₂ SO ₄	117
Tabulka 36. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-HCl.	117
Tabulka 37. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-PTSA.	118
Tabulka 38. Formulace zinkem pigmentovaných nátěrových hmot s obsahem PANI-CAS.	118
Tabulka 39. Formulace standardní zinkem pigmentované nátěrové hmoty.	118
Tabulka 40. Povrchová tvrdost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP: 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 a 15 %, DFT = 65 ± 5 μm.	119
Tabulka 41. Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem polyanilinových solí při OKP = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 a 15 %, DFT = 60 ± 5 μm.	124
Tabulka 42. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po 2160-hodinové expozici, DFT = 100 ± 10 μm.....	130
Tabulka 43. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2880-hodinové expozici, DFT = 100 ± 10 μm.....	133
Tabulka 44. Výsledky korozní zkoušky v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací po 4320-hodinové expozici, DFT = 100 ± 10 μm.....	137
Tabulka 45. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků v 1M roztoku NaCl, DFT = 60 ± 10 μm.	140
Tabulka 46. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných solí vodivých polymerů.....	148
Tabulka 47. Hodnoty pH vodných suspenzí solí vodivých polymerů v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).....	149
Tabulka 48. Hodnoty χ vodných suspenzí solí vodivých polymerů v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).	149
Tabulka 49. Výsledky XRF analýzy solí vodivých polymerů.	149
Tabulka 50. Stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích solí vodivých polymerů.	149
Tabulka 51. Obsah látek rozpustných ve vodě v solích vodivých polymerů.....	150
Tabulka 52. Hustota, olejové číslo a KOKP syntetizovaných solí vodivých polymerů.	151

Tabulka 53. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ a zinku.....	151
Tabulka 54. Formulace nátěrových hmot s obsahem PPy-H ₃ PO ₄ a zinku.	151
Tabulka 55. Formulace nátěrových hmot s obsahem PPDA-H ₃ PO ₄ a zinku.....	151
Tabulka 56. Formulace standardní nátěrové hmoty s obsahem zinku.	152
Tabulka 57. Povrchová tvrdost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 0,5; 1 a 3 %, DFT = 60 ± 10 μm.	152
Tabulka 58. Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem solí vodivých polymerů při OKP = 0,5; 1 a 3 %, DFT = 60 ± 10 μm.....	156
Tabulka 59. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy po 1440-hodinové expozici, DFT = 85 ± 10 μm.....	158
Tabulka 60. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2208-hodinové expozici, DFT = 85 ± 10 μm.....	159
Tabulka 61. Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s kontinuální kondenzací po 2880-hodinové expozici, DFT = 85 ± 10 μm.....	160
Tabulka 62. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků v 1M roztoku NaCl, DFT = 60 ± 10 μm.	161
Tabulka 63. Hodnoty velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí, karbonizovaného polyanilinu a zinku se sférickým a lamelárním tvarem částic.	169
Tabulka 64. Hodnoty pH vodných suspenzí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).	170
Tabulka 65. Hodnoty měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí v závislosti na čase (1., 7., 14. a 21. den).	170
Tabulka 66. Stanovení hmotnostních úbytků ve vodných výluzích polyanilinových solí a karbonizovaného polyanilinu.	171
Tabulka 67. Obsah látek rozpustných ve vodě v polyanilinových solích a karbonizovaném polyanilinu.....	171
Tabulka 68. Hodnoty hustot, olejových čísel a KOKP testovaných pigmentů.....	172
Tabulka 69. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ a sférickým zinkem.....	173
Tabulka 70. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-BENZ a sférickým zinkem.	173
Tabulka 71. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-CAR a sférickým zinkem.	173
Tabulka 72. Formulace standardní nátěrové hmoty s obsahem sférického zinku.	173
Tabulka 73. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-H ₃ PO ₄ a lamelárním zinkem. .	173
Tabulka 74. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-BENZ a lamelárním zinkem...	174
Tabulka 75. Formulace nátěrových hmot s obsahem PANI-CAR a lamelárním zinkem.....	174
Tabulka 76. Formulace standardní nátěrové hmoty s obsahem lamelárního zinku.....	174

Tabulka 77. Povrchová tvrdost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$	175
Tabulka 78. Povrchová tvrdost organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$	176
Tabulka 79. Mechanická odolnost organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$	183
Tabulka 80. Mechanická odolnost organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$	183
Tabulka 81. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2160-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	188
Tabulka 82. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2160-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	188
Tabulka 83. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO_2 organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2880-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	192
Tabulka 84. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO_2 organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 2880-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	192
Tabulka 85. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 1008-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	194
Tabulka 86. Výsledky zrychlené cyklické korozní zkoušky v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů po 1008-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	194
Tabulka 87. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	197
Tabulka 88. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře solného elektrolytu (0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0,5 % NaCl) po 1440-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	197

Tabulka 89. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	201
Tabulka 90. Výsledky cyklické korozní zkoušky organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem s obsahem testovaných pigmentů a) v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici, b) v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$	201
Tabulka 91. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem v 1M roztoku NaCl, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$	204
Tabulka 92. Výsledky elektrochemického měření připravených organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem v 1M roztoku NaCl, DFT = $60 \pm 10 \mu\text{m}$	204

10.3 Fotografické záznamy

Fotografické záznamy organických povlaků, které byly zaznamenány v průběhu i po ukončení cyklických korozních zkoušek jsou k dispozici na přiloženém CD, jež je součástí této disertační práce.

Fotografické záznamy

Studium korozní odolnosti organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 1440-hodinové expozici.

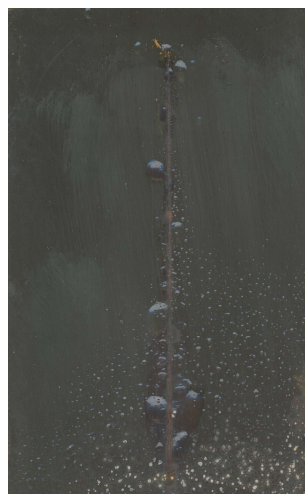
- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



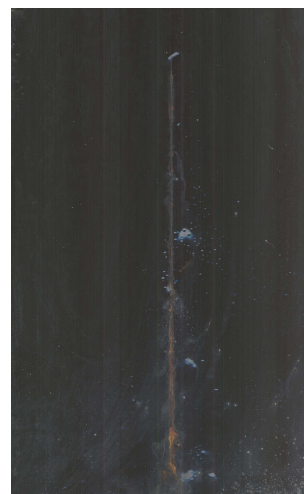
OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



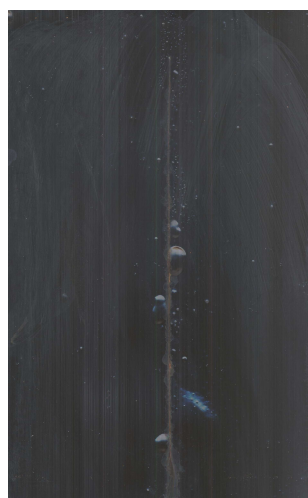
OKP = 1 %



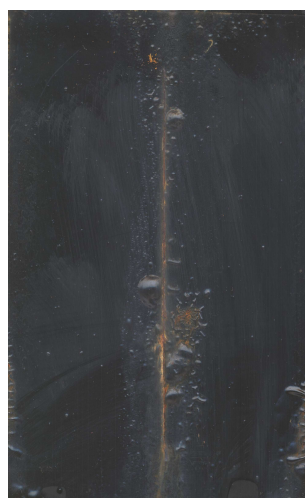
OKP = 2 %



OKP = 3 %



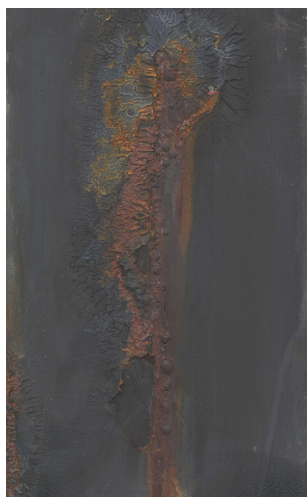
OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



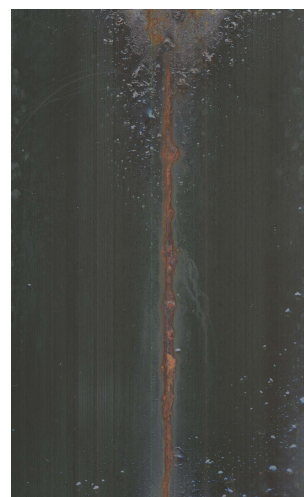
OKP = 0,1 %



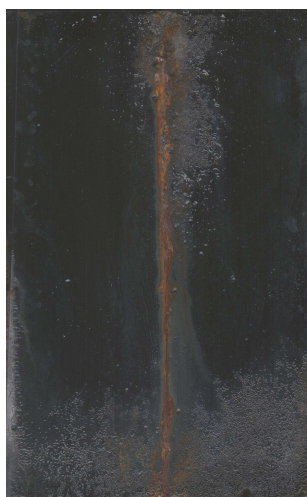
OKP = 0,5 %



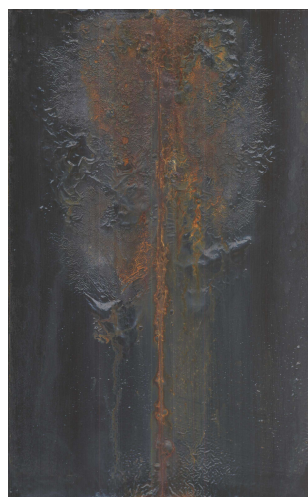
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %

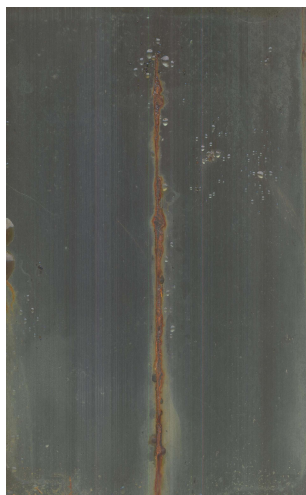


OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



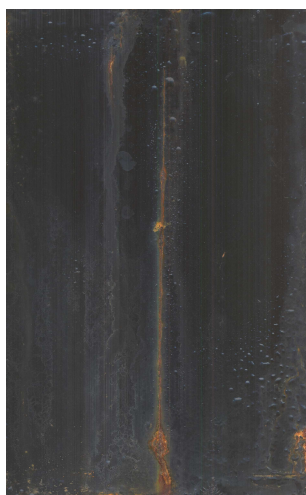
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

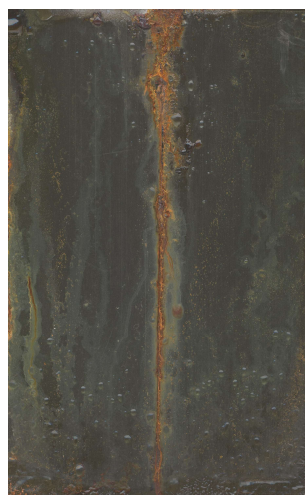
- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %

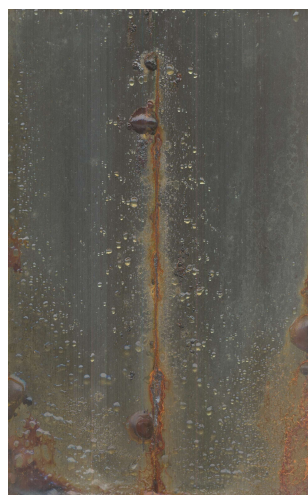


OKP = KOKP

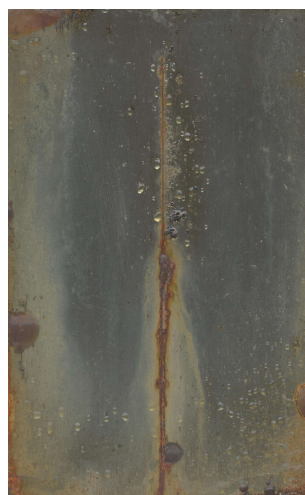
- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



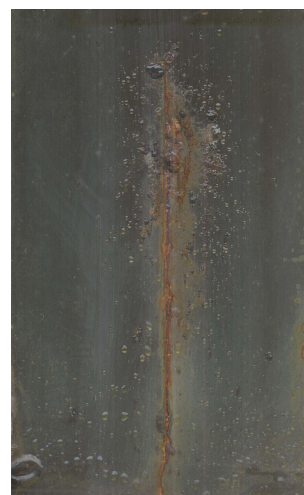
OKP = 0,1 %



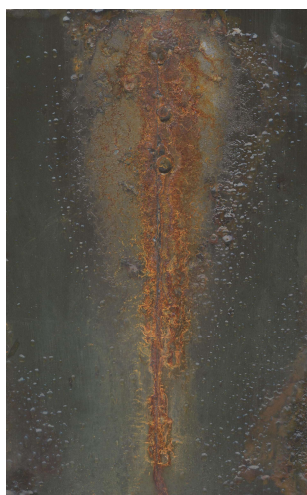
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



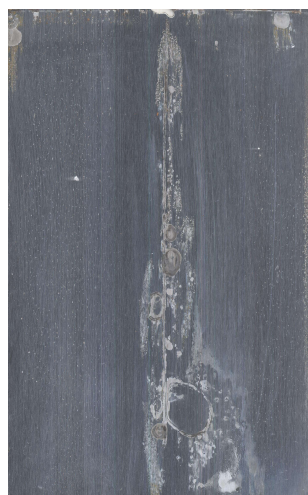
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



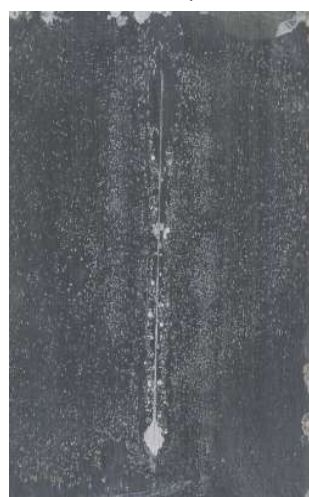
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

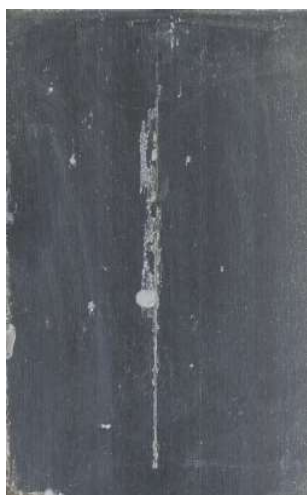


OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



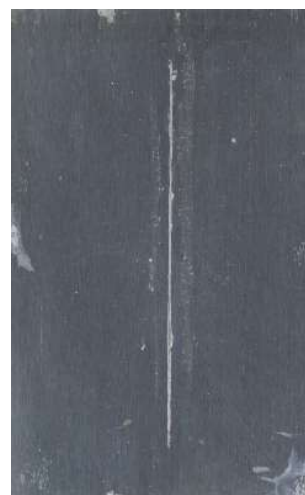
OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře solného elektrolytu po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



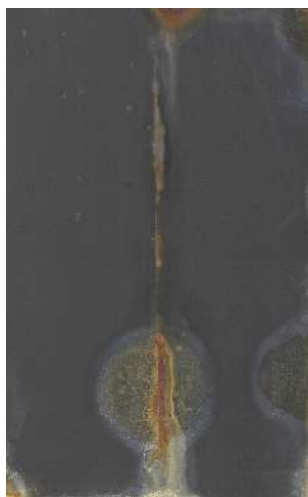
OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



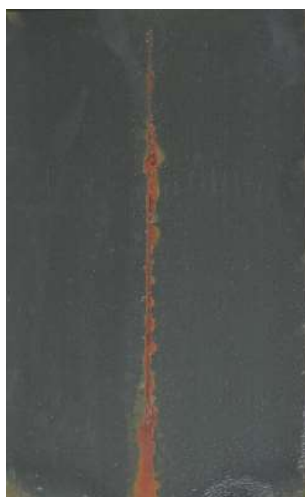
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



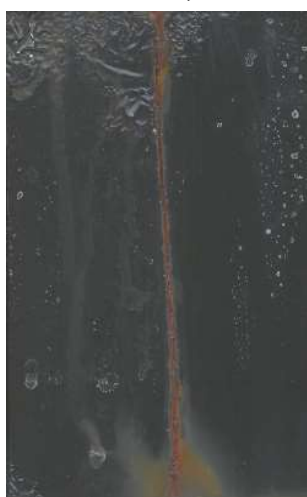
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %

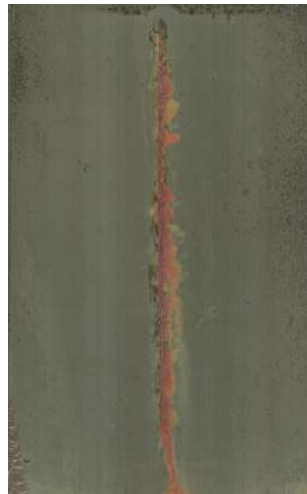


OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



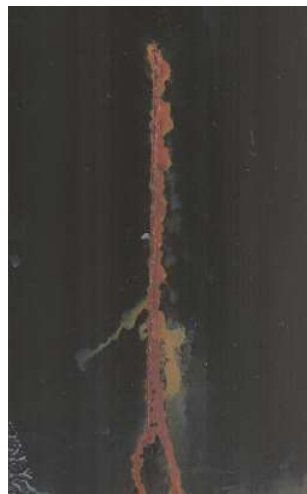
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



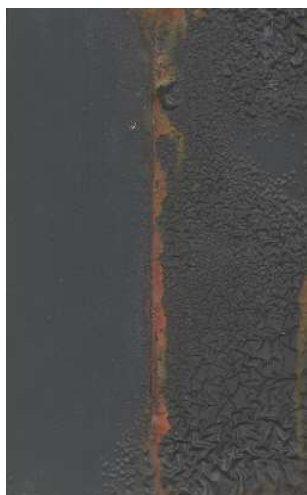
OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



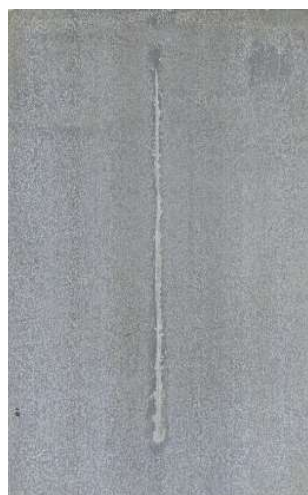
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



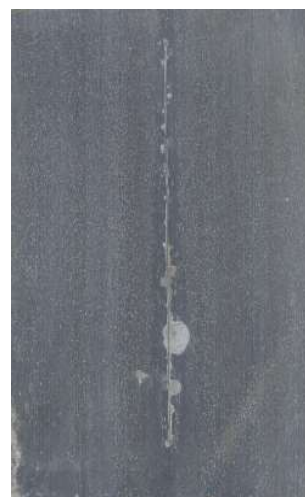
OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1200-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2400-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



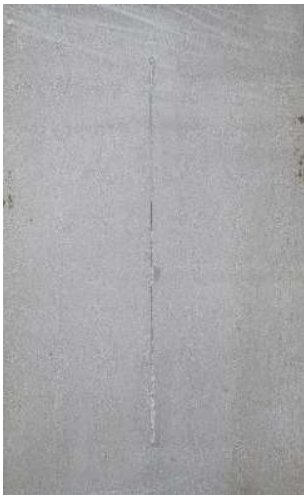
OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



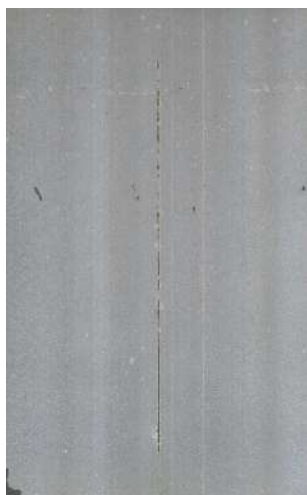
OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP

- Ocelové panely po odstranění organického povlaku s obsahem PANI-CAS



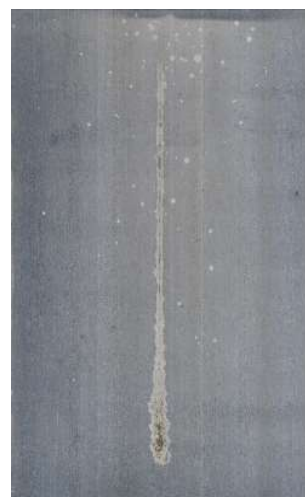
OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



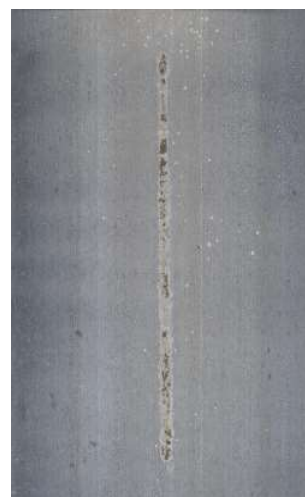
OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



OKP = 20 %



OKP = KOKP



Nepigmentovaný OP

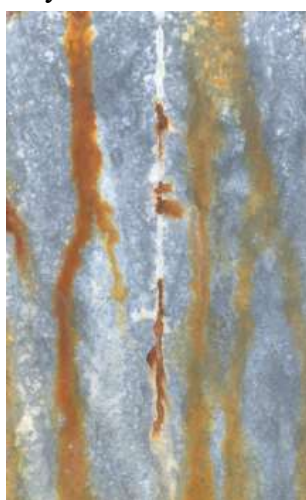
Studium korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS)

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 720-hodinové expozici.

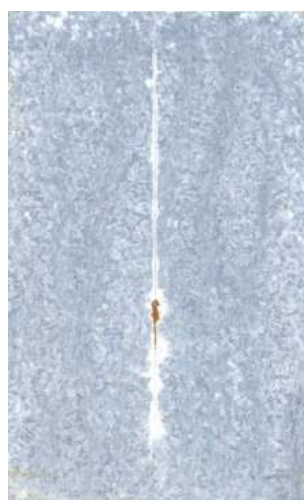
- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



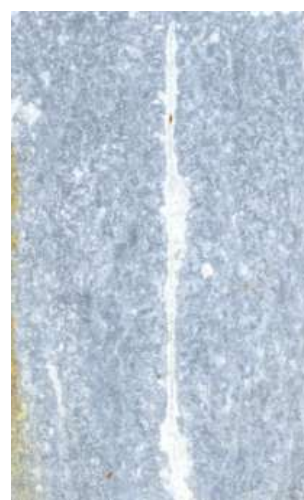
OKP = 0,1 %



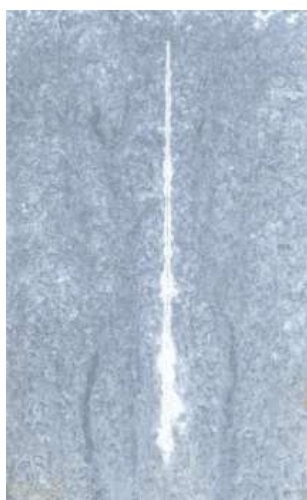
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



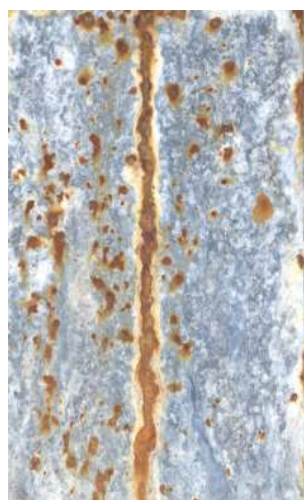
OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %

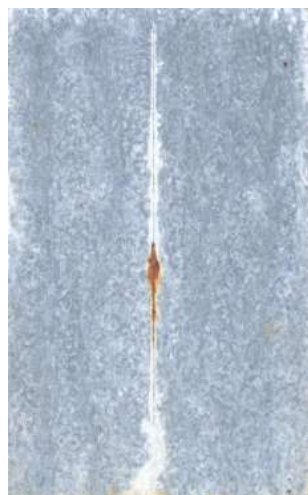


OKP = 15 %

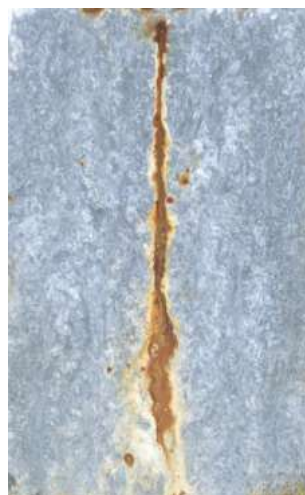
- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



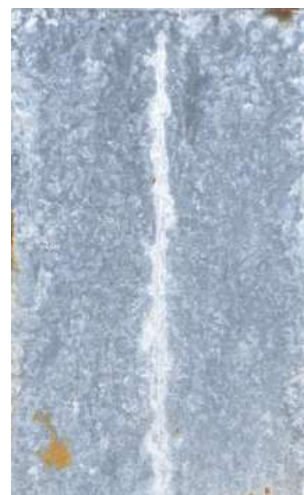
OKP = 0,1 %



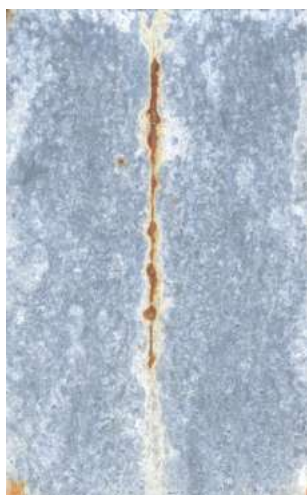
OKP = 0,5 %



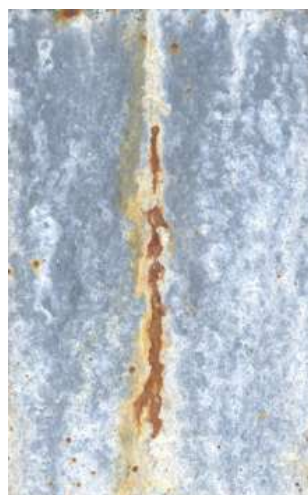
OKP = 1 %



OKP = 2 %



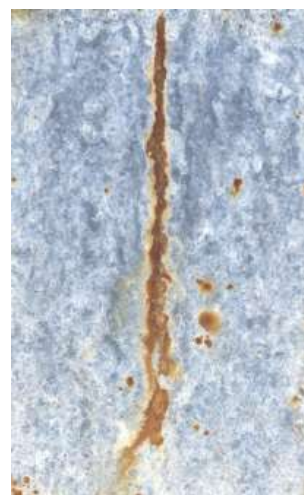
OKP = 3 %



OKP = 5 %

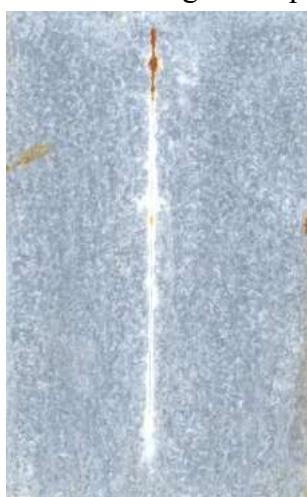


OKP = 10 %

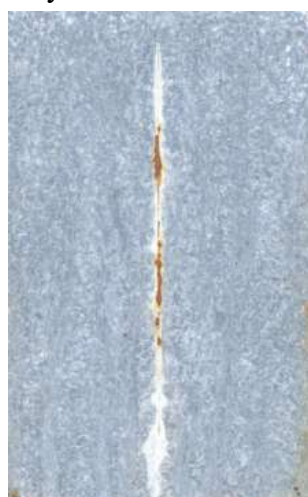


OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



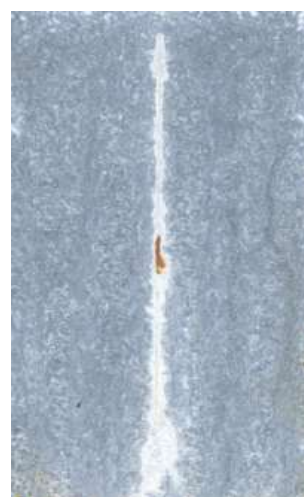
OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

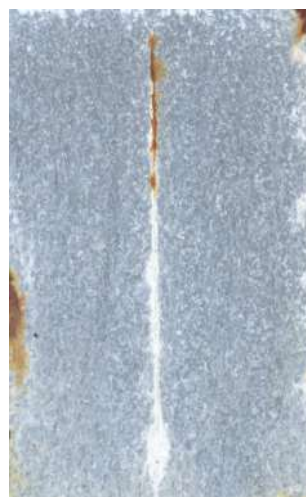
• Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



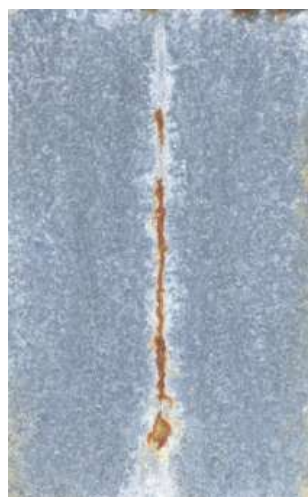
OKP = 1 %



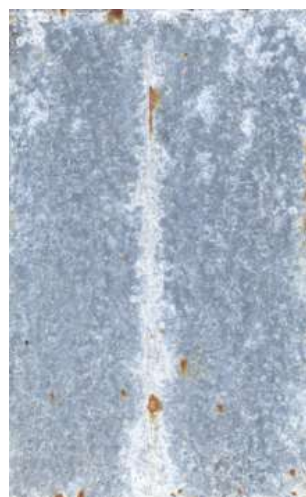
OKP = 2 %



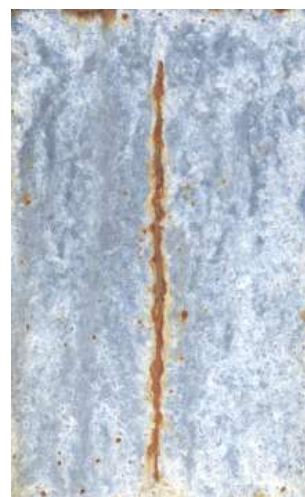
OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



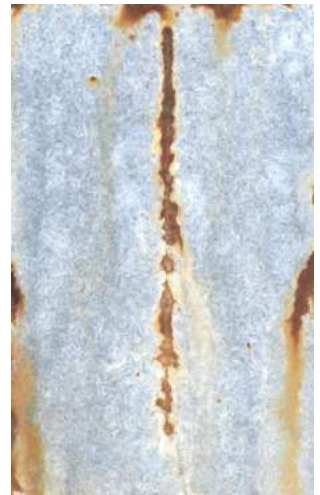
OKP = 0,1 %



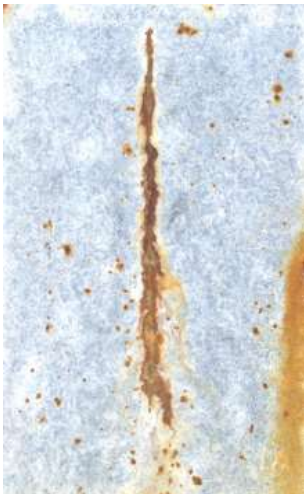
OKP = 0,5 %



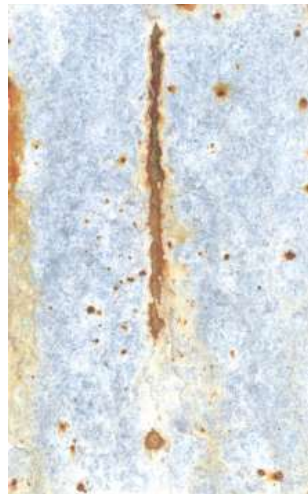
OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 2160-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



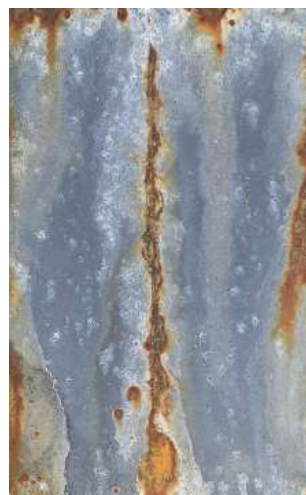
OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



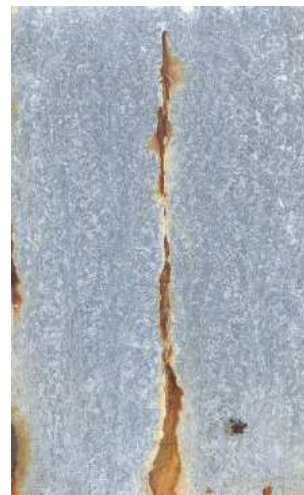
OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



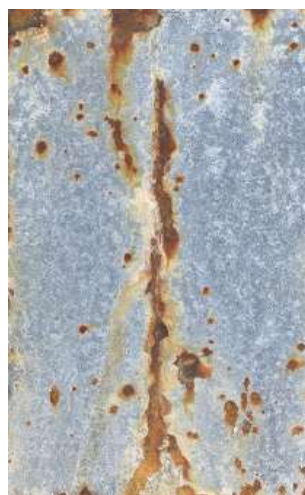
OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

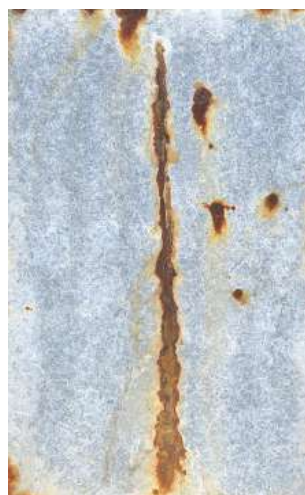
- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %

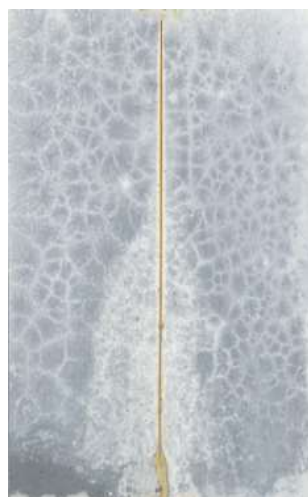


OKP = 15 %

• Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %

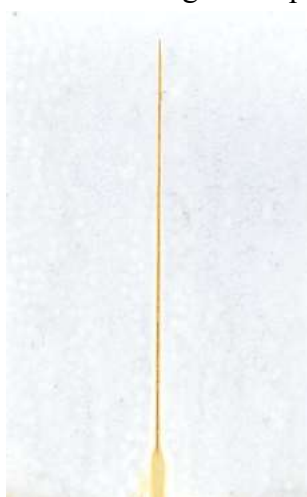


OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



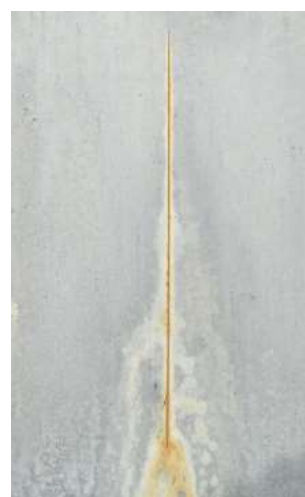
OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %

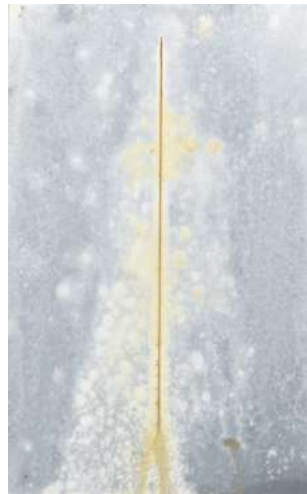


OKP = 15 %

• Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2880-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



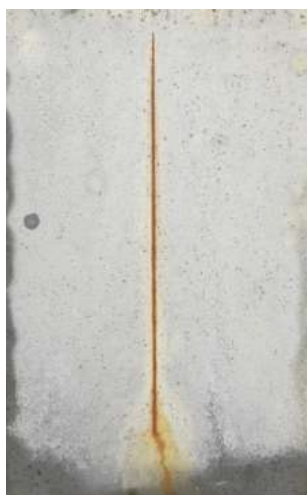
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %

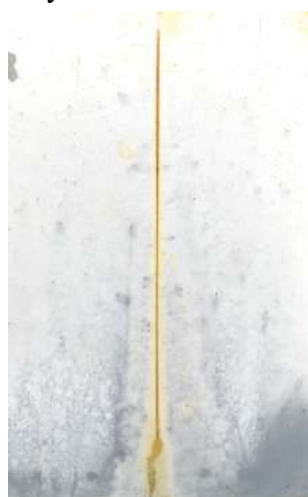


OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



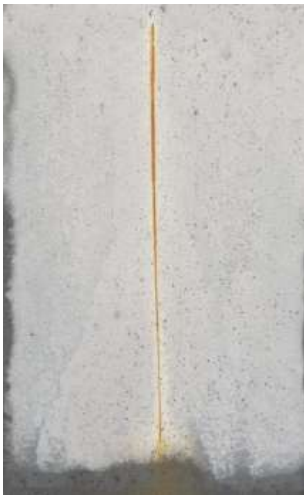
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %

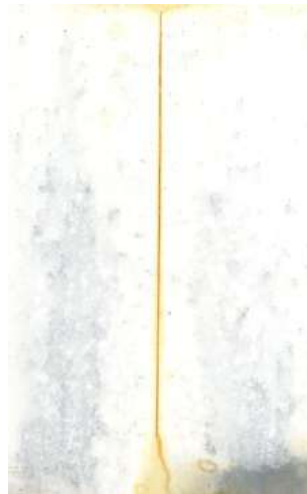


OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



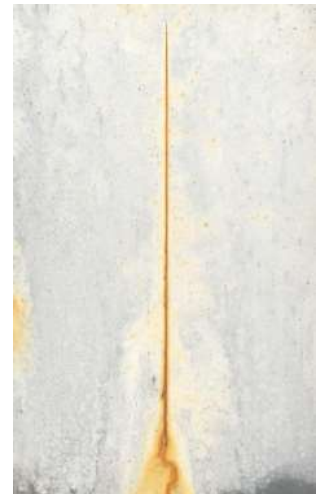
OKP = 0,1 %



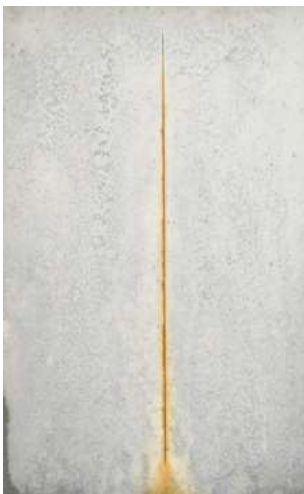
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %

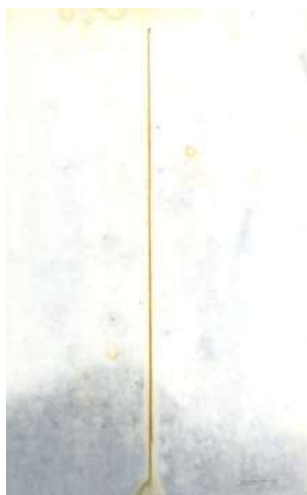


OKP = 10 %

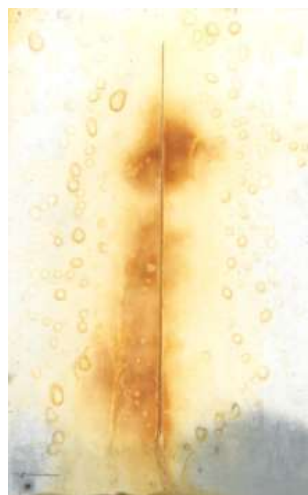


OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



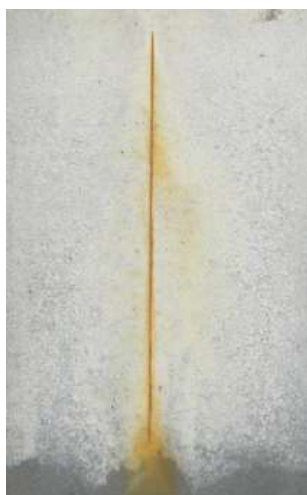
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



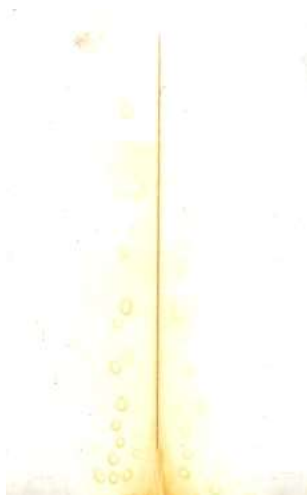
OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

• Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací po 2880-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₂SO₄



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %

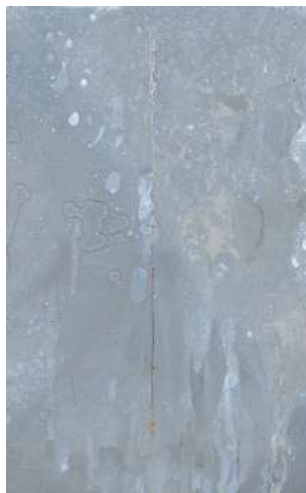


OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-HCl



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky s obsahem PANI-PTSA



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

• Organické povlaky s obsahem PANI-CAS



OKP = 0,1 %



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 2 %



OKP = 3 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

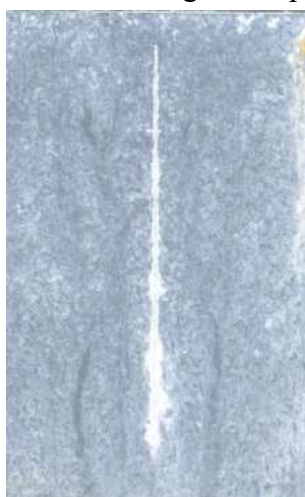


Standardní OP

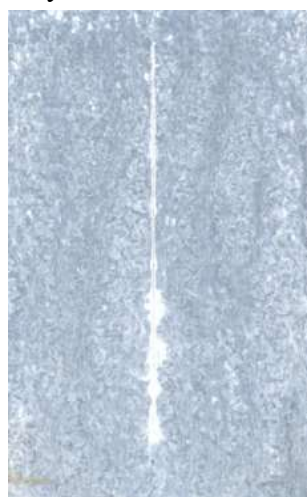
Studium korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných solí vodivých polymerů (PANI-H₃PO₄, PPy-H₃PO₄ a PPDA-H₃PO₄)

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 480-hodinové expozici.

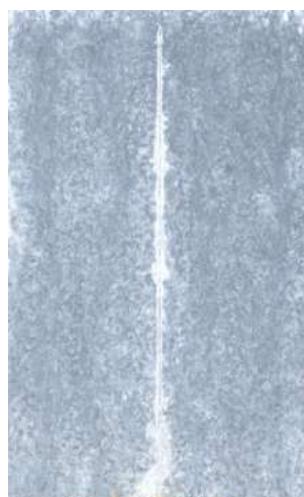
- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 3 %

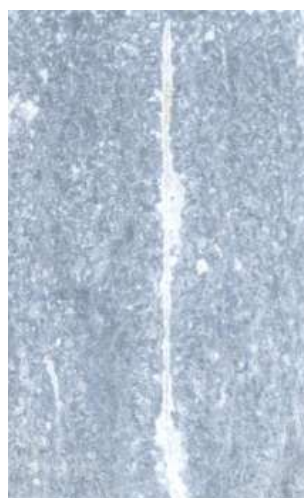
- Organické povlaky s obsahem PPy-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

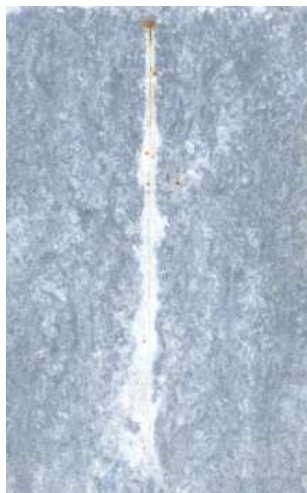


OKP = 1 %

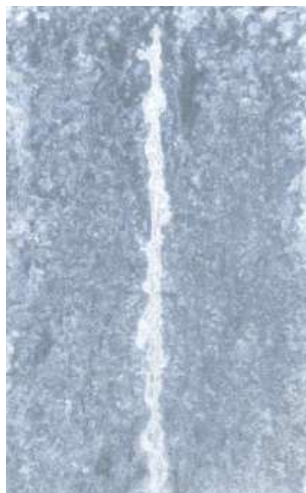


OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPDA-H₃PO₄



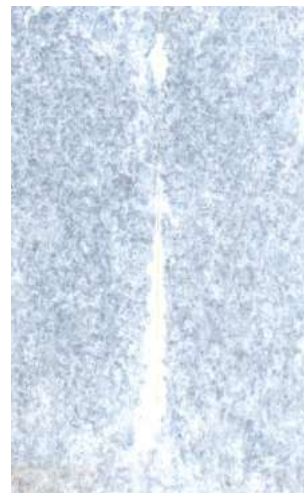
OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 3 %



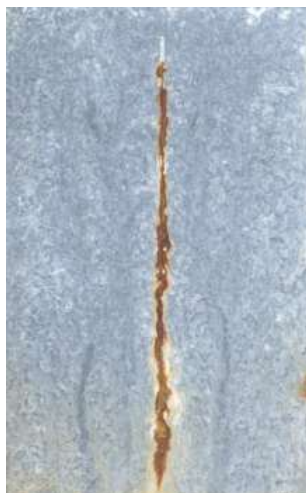
Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,5 %



OKP = 1 %



OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPy-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

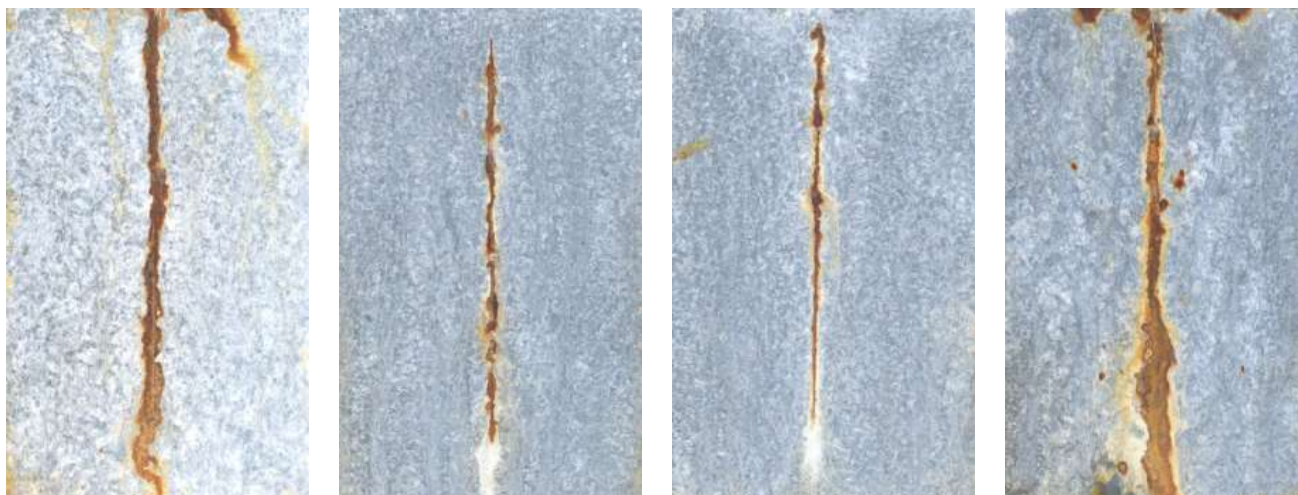


OKP = 1 %



OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPDA-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄

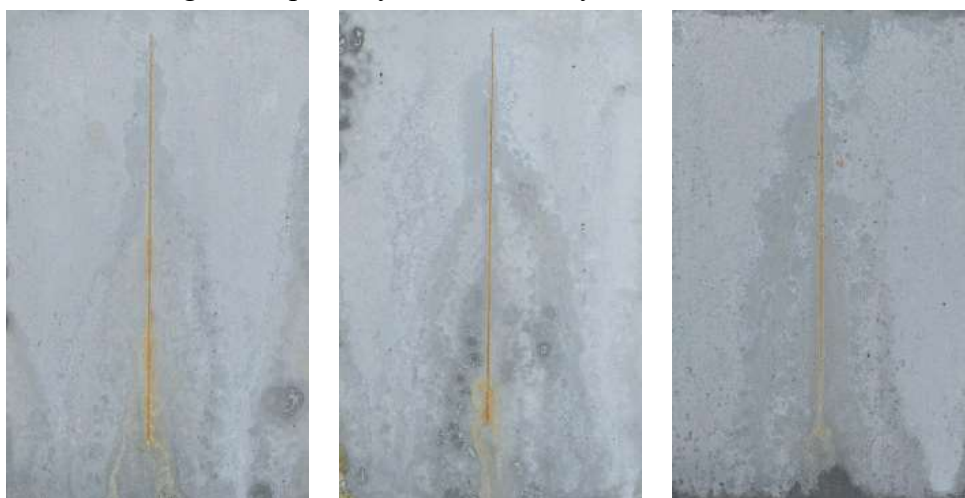


OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPy-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPDA-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

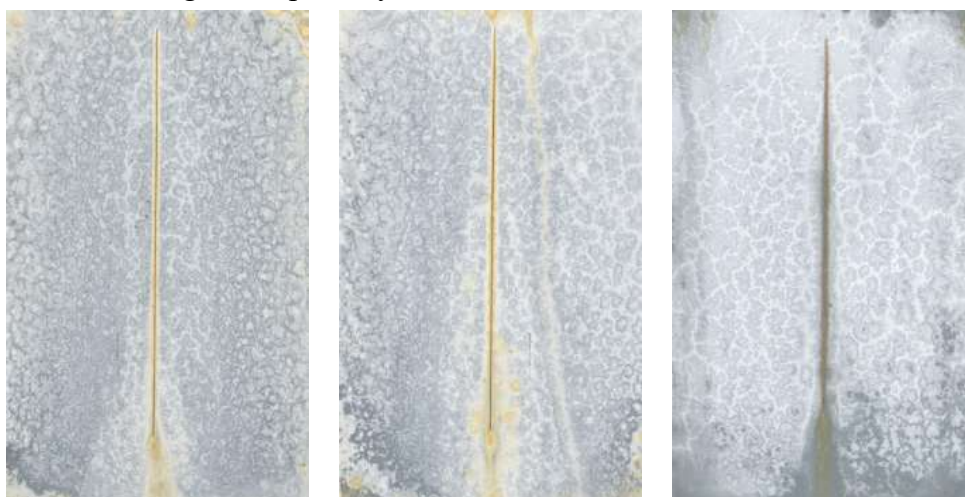
OKP = 1 %

OKP = 3 %

Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 2208-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄

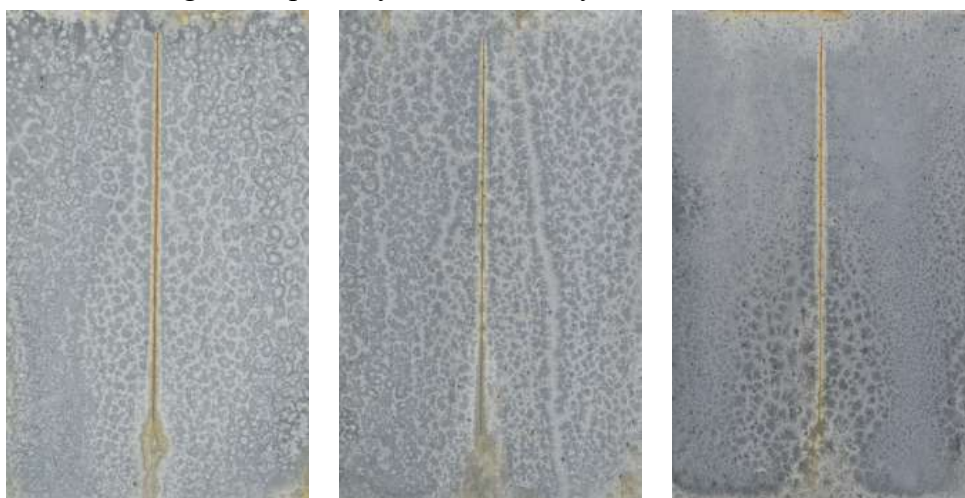


OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPy-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPDA-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací po 480-hodinové expozici

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPy-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPDA-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

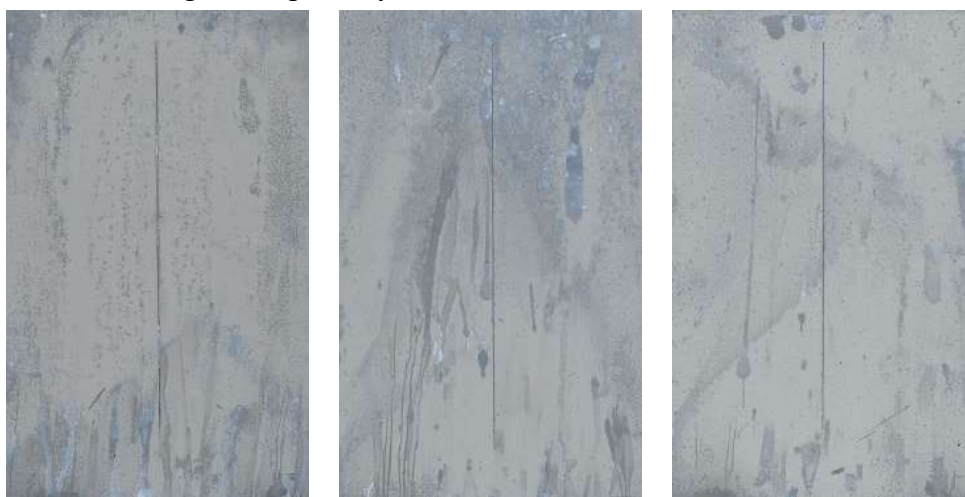
OKP = 1 %

OKP = 3 %

Standardní OP

Cyklická korozní zkouška v kondenzační komoře s povšechnou kondenzací po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

- Organické povlaky s obsahem PPy-H₃PO₄

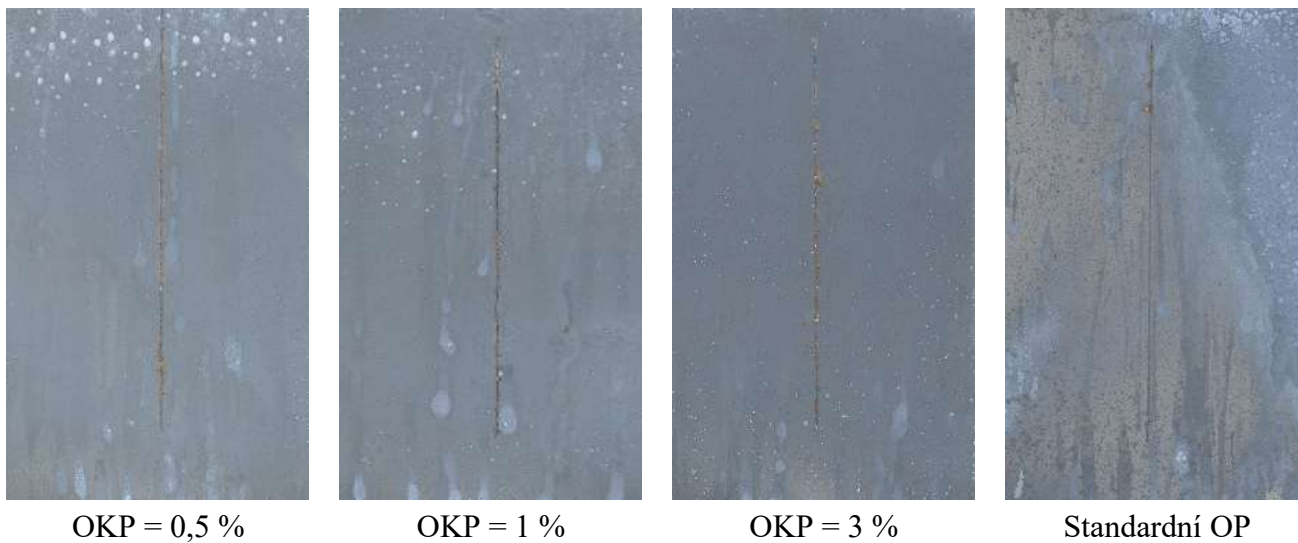


OKP = 0,5 %

OKP = 1 %

OKP = 3 %

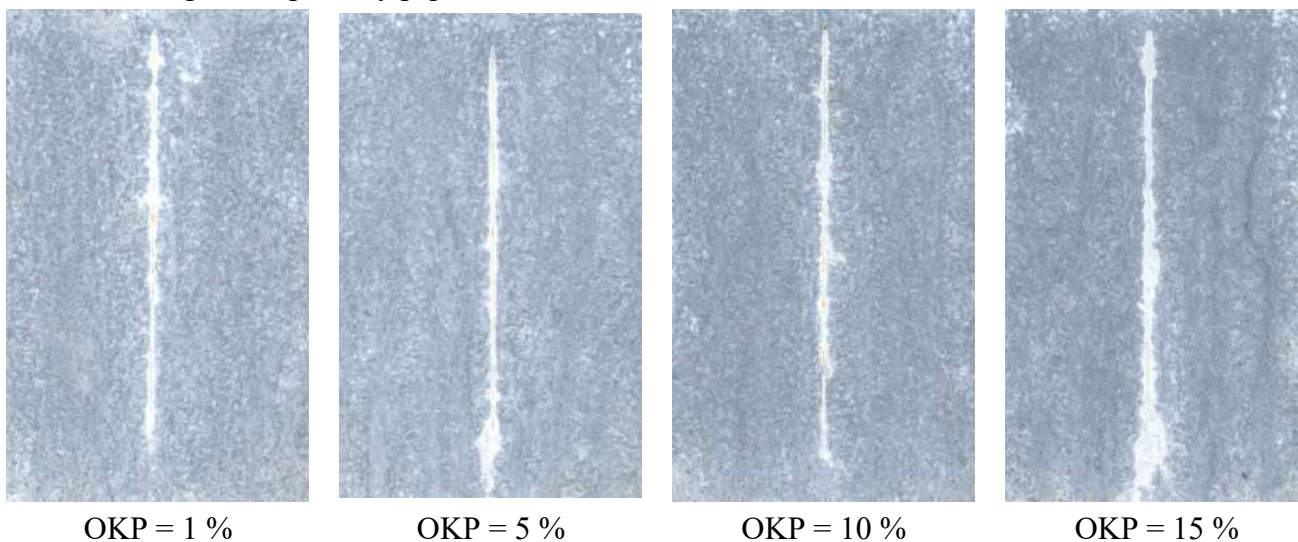
- Organické povlaky s obsahem PPDA-H₃PO₄



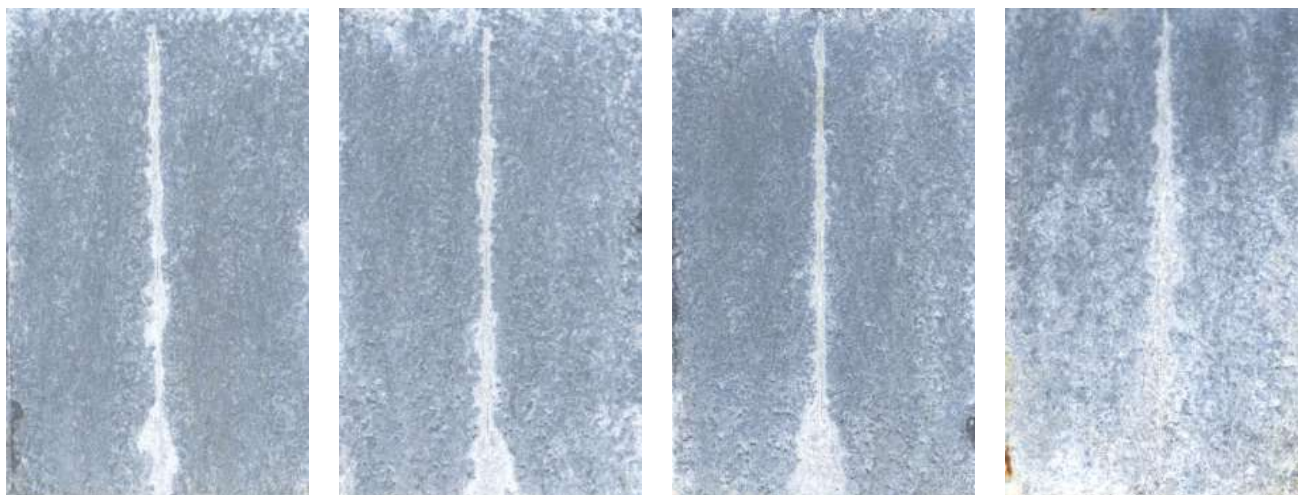
Studium korozní odolnosti zinkem pigmentovaných organických povlaků s obsahem syntetizovaných polyanilinových solí (PANI-H₃PO₄, PANI-BENZ) a karbonizovaného polyanilinu (PANI-CAR).

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 720-hodinové expozici.

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ



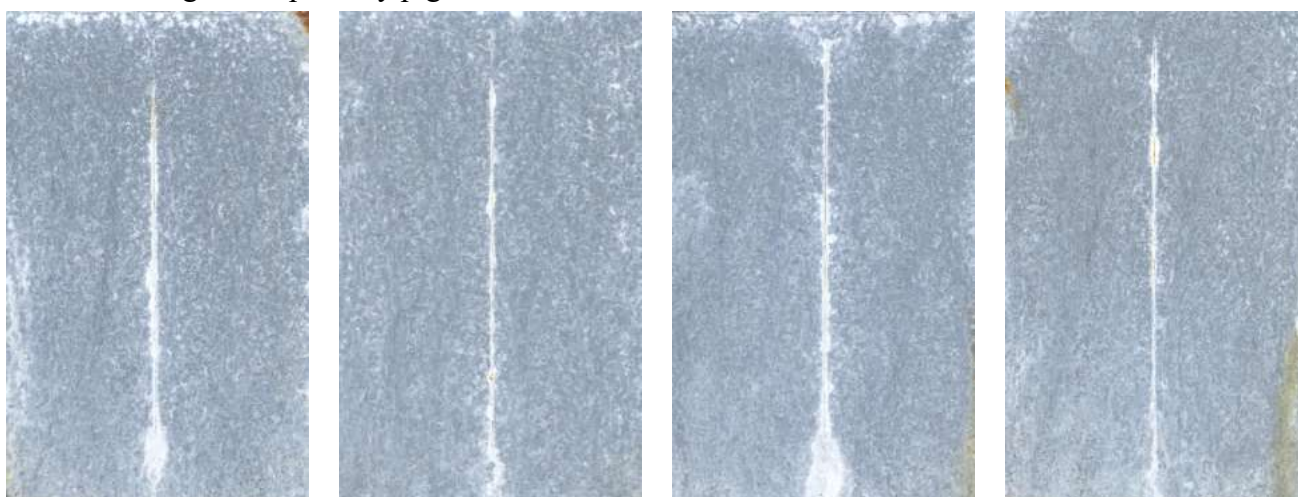
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR



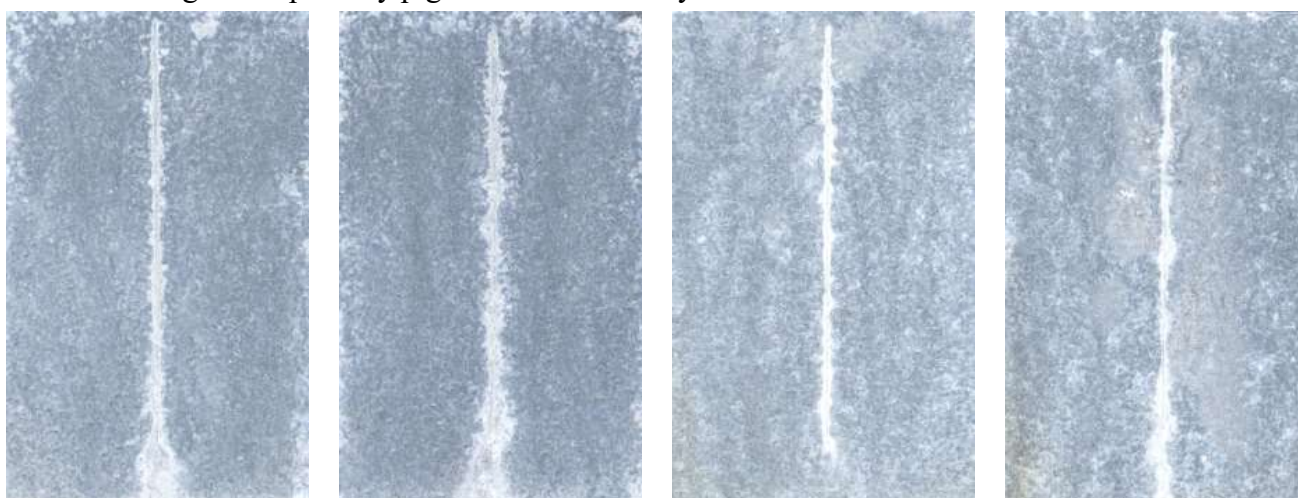
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



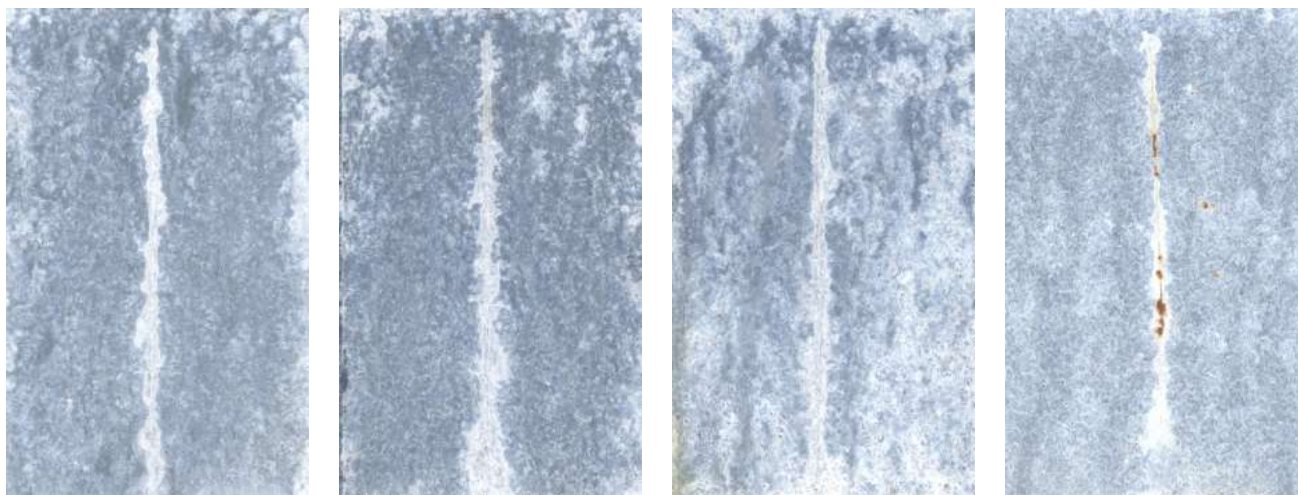
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-BENZ



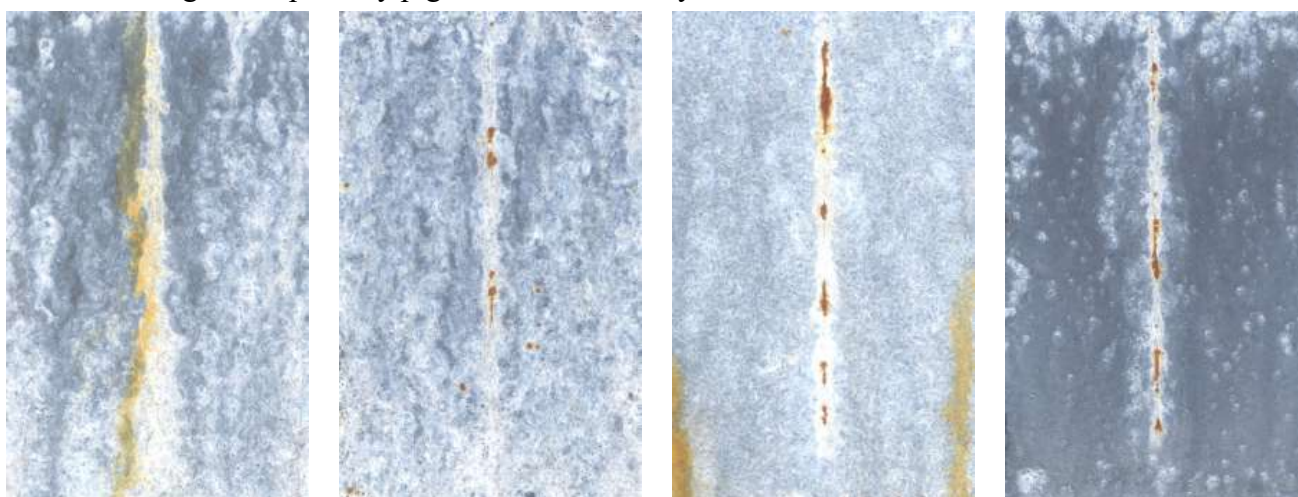
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-CAR



OKP = 1 %

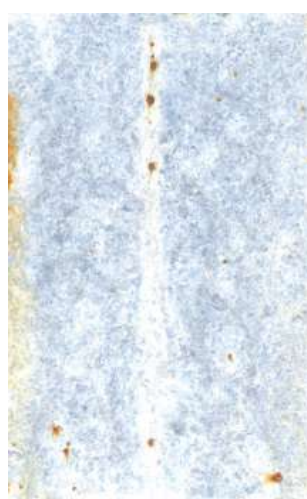
OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %



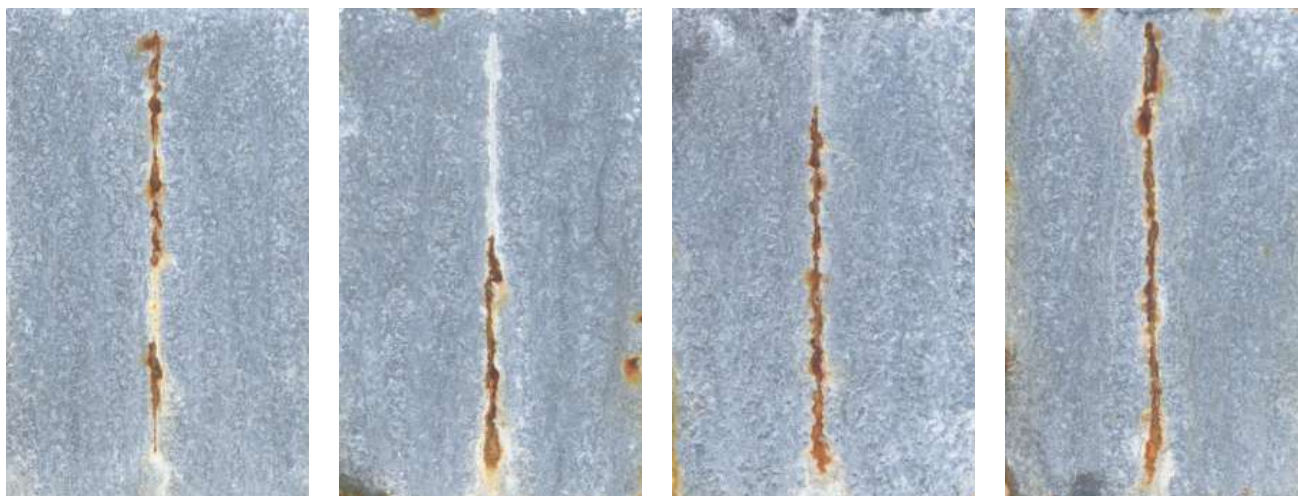
Standardní OP s Zn_{lam}.



Standardní OP s Zn_{sfer}.

Cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy po 2160-hodinové expozici.

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



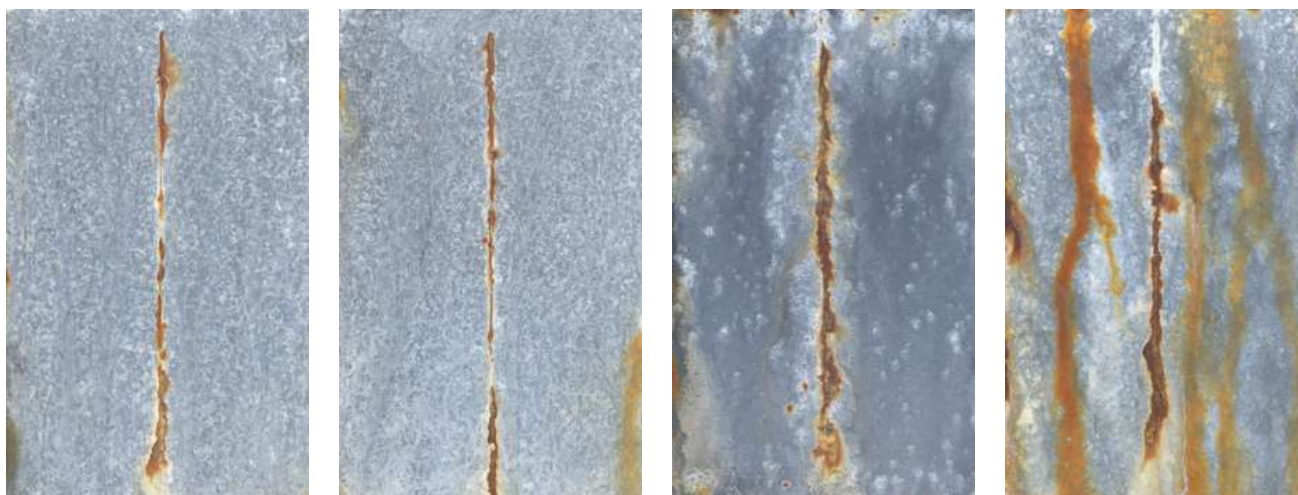
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ



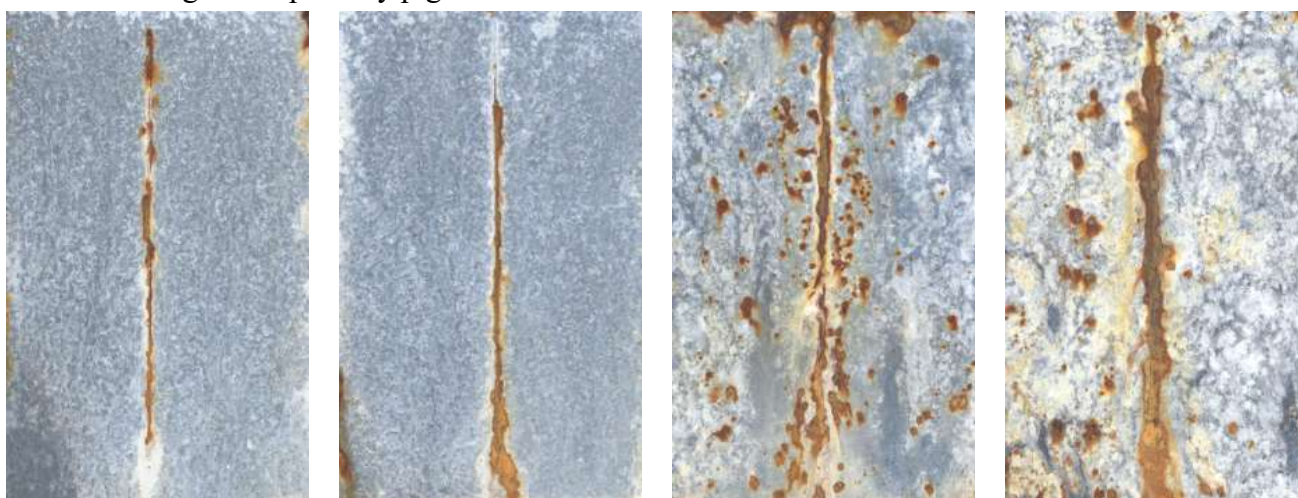
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR



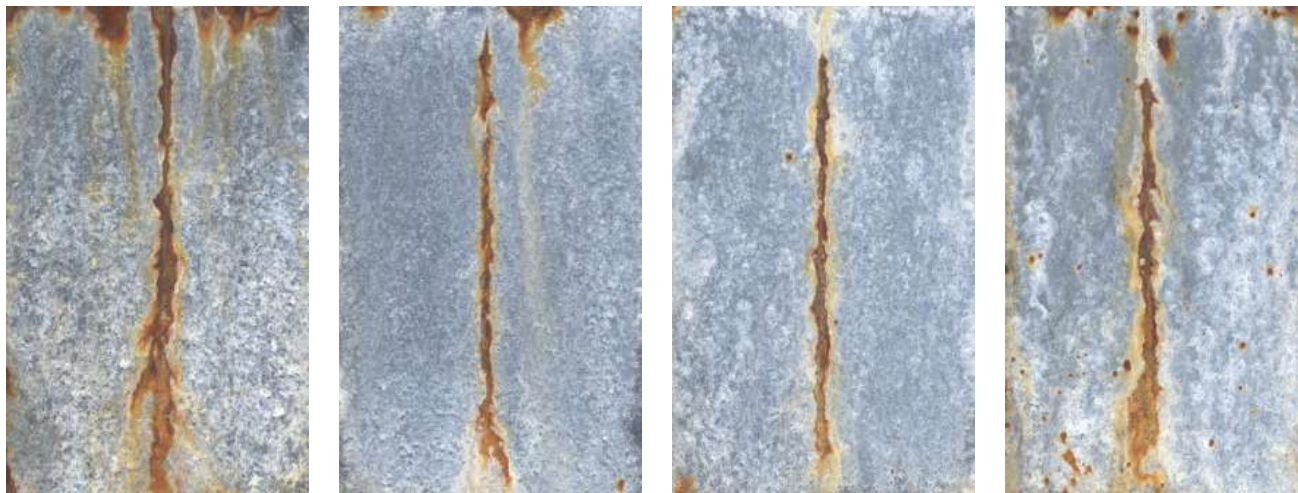
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



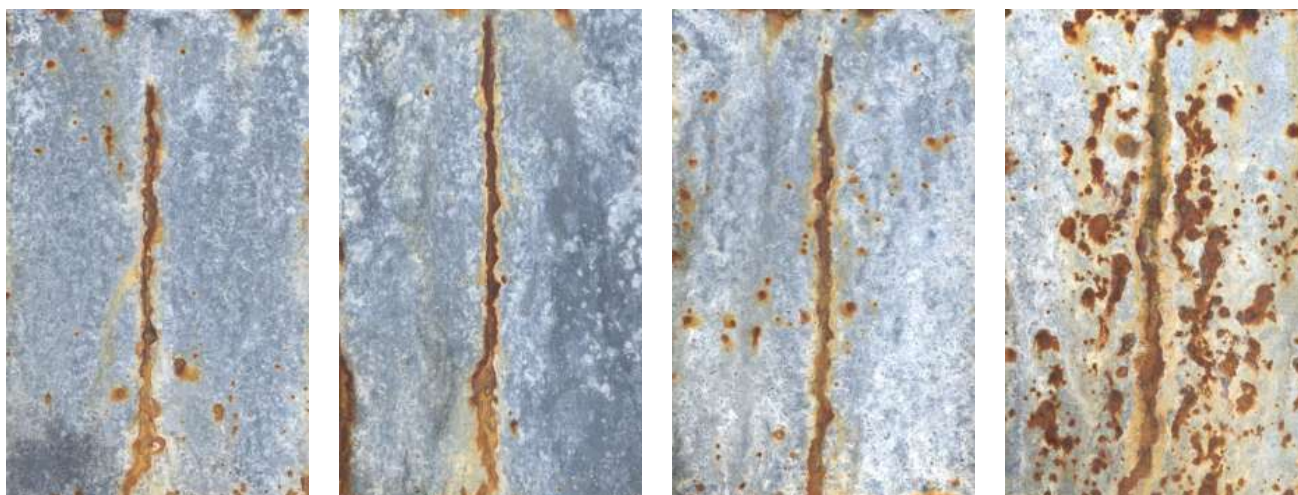
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-BENZ



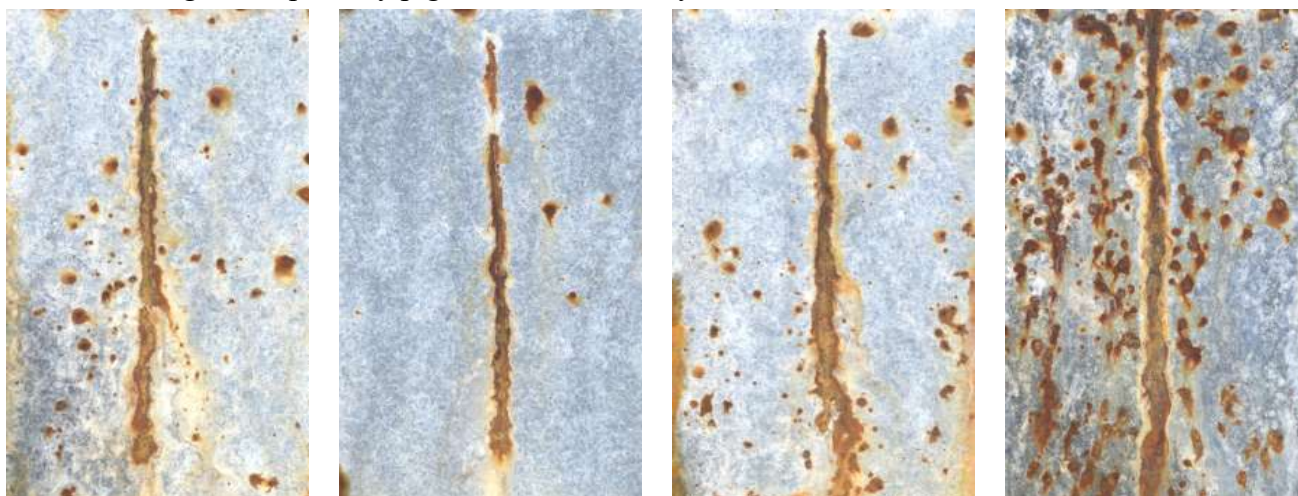
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-CAR

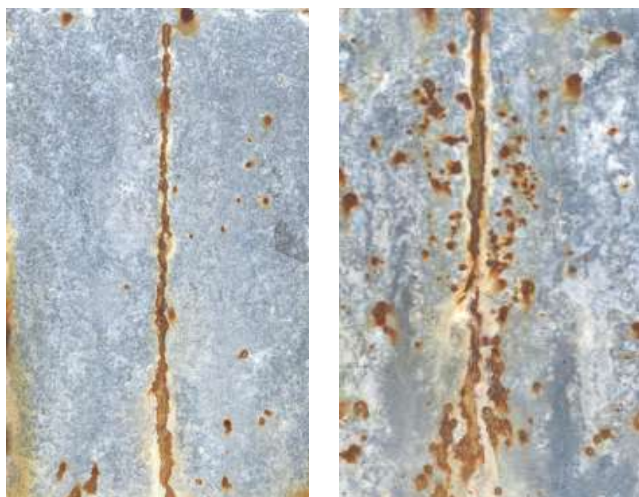


OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %



Standardní OP s Zn_{lam.}

Standardní OP s Zn_{sfer.}

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem SO₂ po 1440-hodinové expozici.

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 1 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ



OKP = 1 %



OKP = 5 %

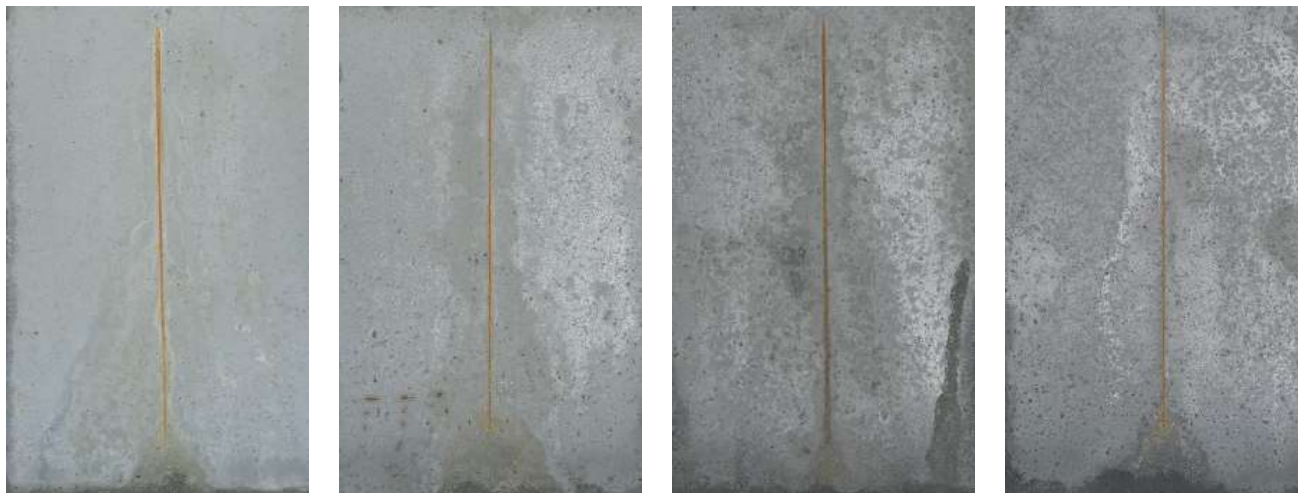


OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR



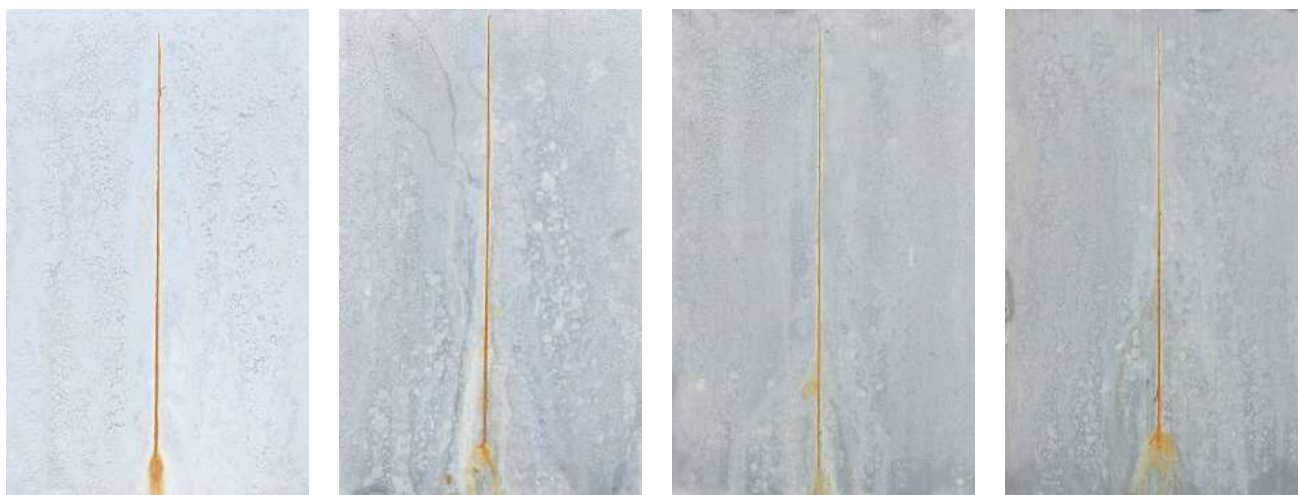
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-BENZ



OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-CAR



OKP = 1 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



Standardní OP s Zn_{lam.}



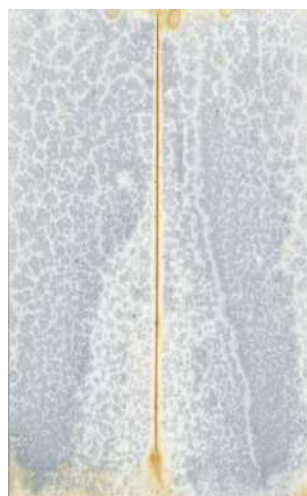
Standardní OP s Zn_{sfer.}

Cyklická korozní zkouška v atmosféře s obsahem SO₂ po 2880-hodinové expozici.

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 1 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ



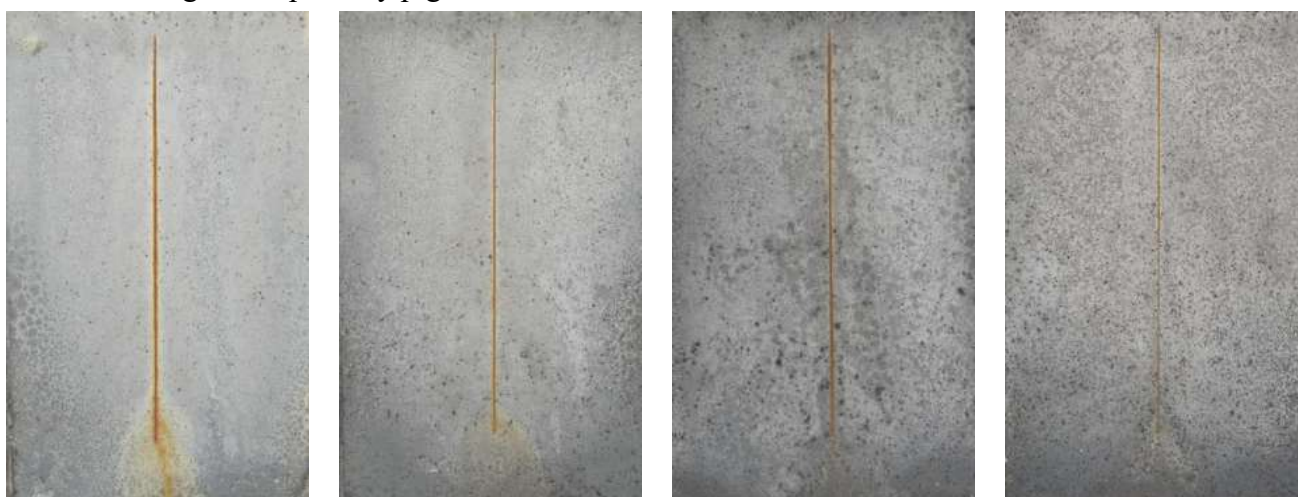
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR



OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-BENZ



OKP = 1 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-CAR



OKP = 1 %



OKP = 5 %



OKP = 10 %



OKP = 15 %



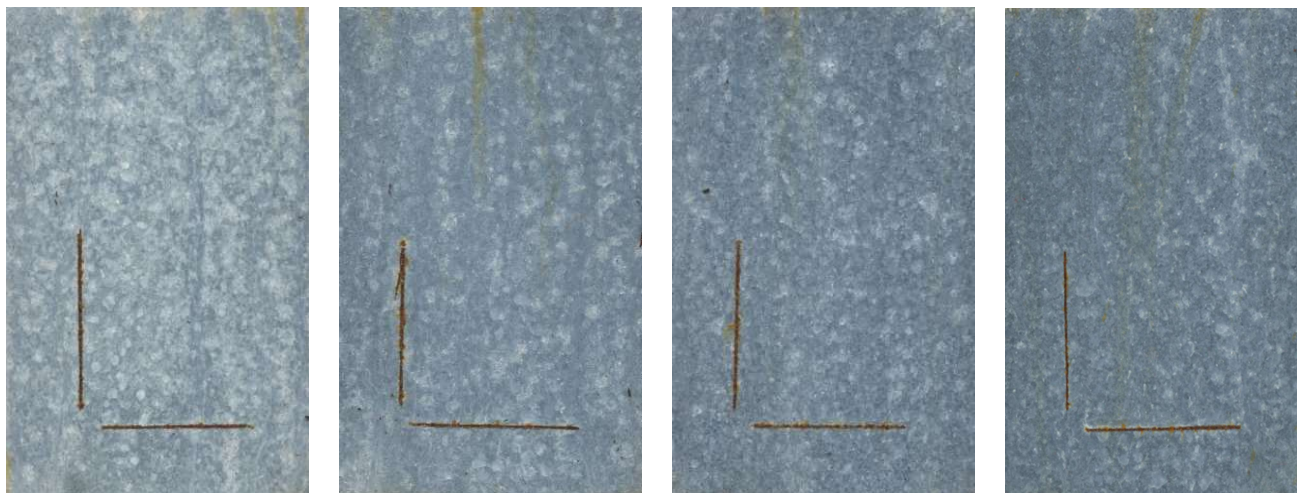
Standardní OP s Zn_{lam.}



Standardní OP s Zn_{sfer.}

Cyklická korozní zkouška v atmosféře modifikované solné mlhy (VDA test) po 1008-hodinové expozici

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



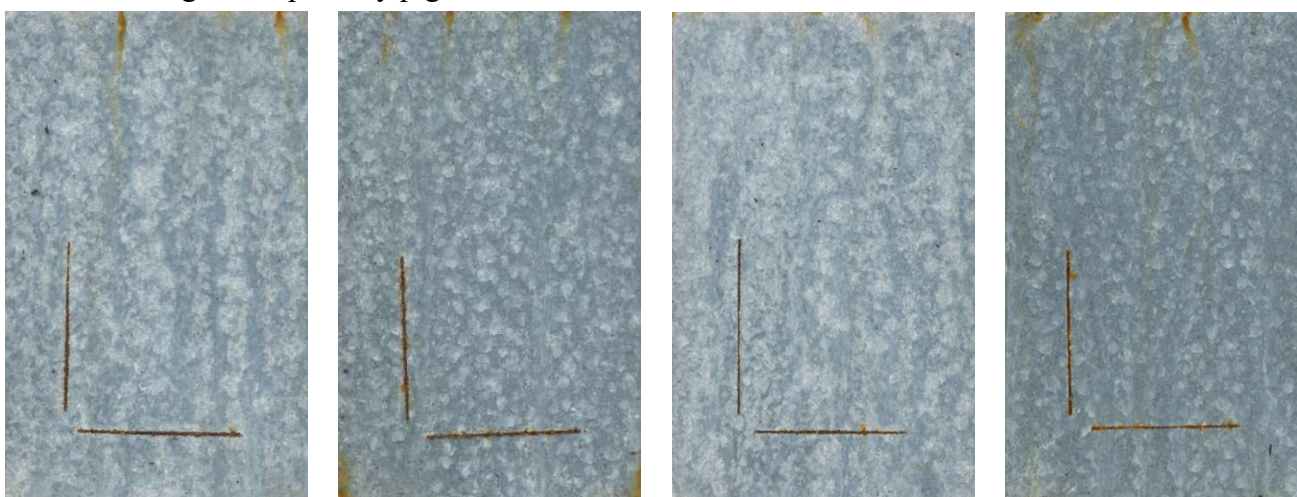
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-BENZ



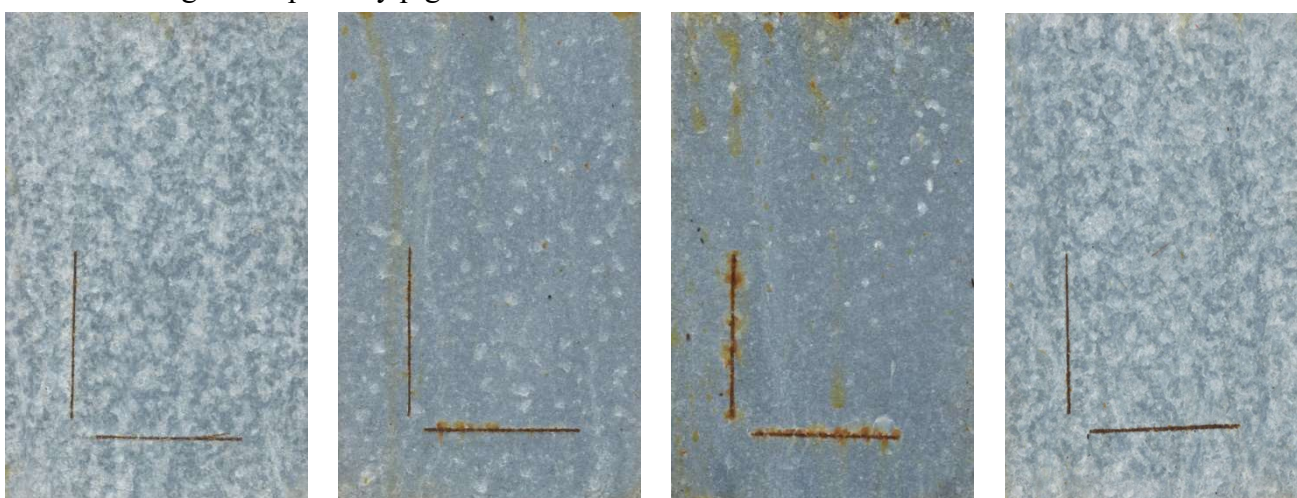
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované lamelárním zinkem s obsahem PANI-CAR



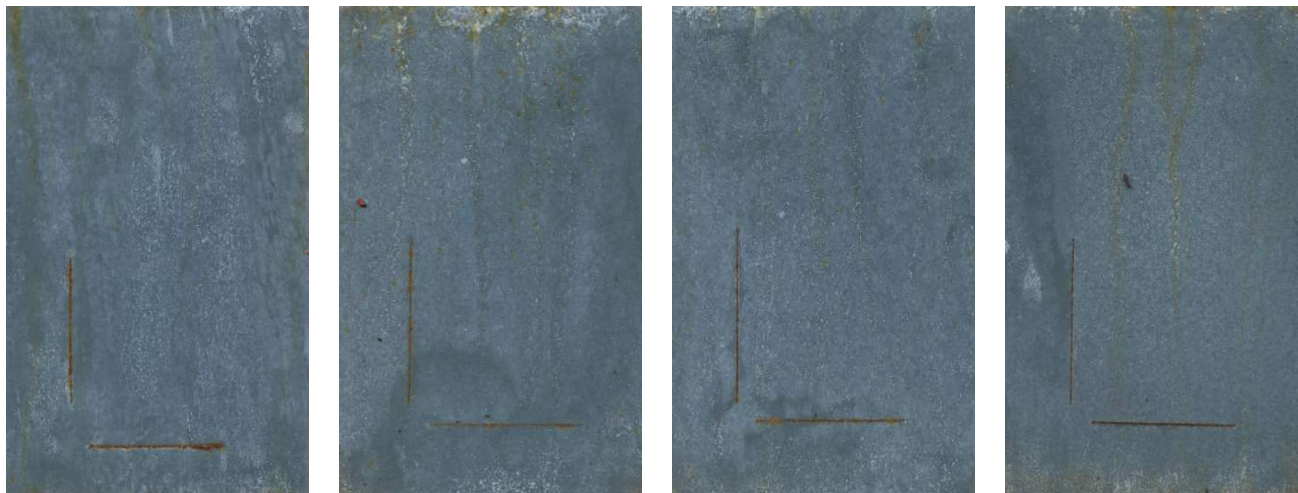
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-H₃PO₄



OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-BENZ



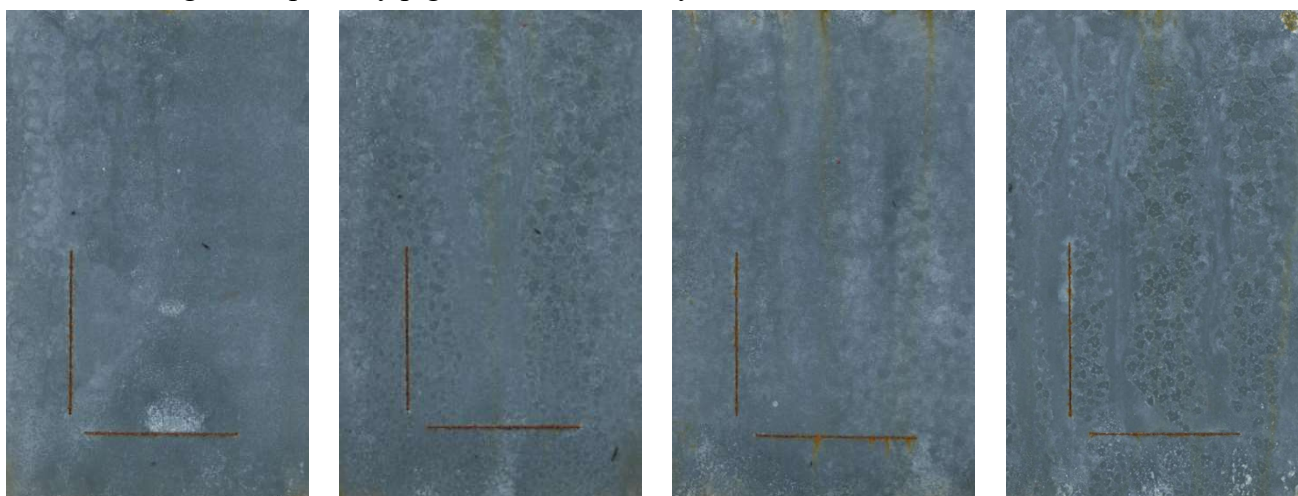
OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %

- Organické povlaky pigmentované sférickým zinkem s obsahem PANI-CAR

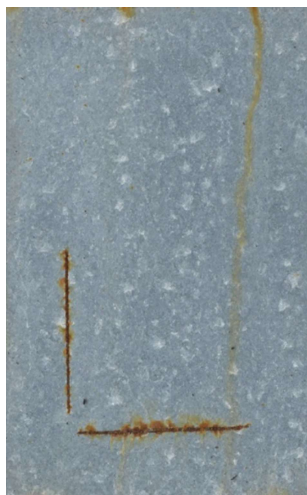


OKP = 1 %

OKP = 5 %

OKP = 10 %

OKP = 15 %



Standardní OP s Zn_{lam} .



Standardní OP s Zn_{sfer} .

Název práce:	Vliv vodivých polymerů a dalších látek na korozně-inhibiční vlastnosti epoxyesterových nátěrů plněných kovovým zinkem.
Autor práce:	Ing. Miroslav Kohl
Obor:	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby:	2020
Vedoucí práce:	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
Anotace:	<p>V rámci této disertační práce s názvem <i>Vliv vodivých polymerů a dalších látek na korozně-inhibiční vlastnosti epoxyesterových nátěrů plněných kovovým zinkem</i> byl studován vliv polyanilinových solí, polypyrrolové soli, poly(p-fenylendiaminové) soli a karbonizovaného polyanilinu na mechanické a korozní vlastnosti zinkem pigmentovaných nátěrových hmot. Cílem práce bylo nalezení možností snížení obsahu zinku v těchto nátěrových hmotách při využití výše uvedených látek. Syntetizované pigmenty byly po jejich přípravě charakterizovány pomocí řady instrumentálních technik a dále byly charakterizovány z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot. Posléze byly formulovány modelové nátěrové hmoty, které byly následně připraveny procesem dispergace. Připravené modelové nátěrové hmoty byly použity pro přípravu organických povlaků, kdy mechanické vlastnosti těchto povlaků byly studovány pomocí normovaných mechanických testů a korozní vlastnosti těchto povlaků byly studovány pomocí cyklických korozních zkoušek a elektrochemické techniky lineární polarizace. Navíc byl v rámci této disertační práce studován mechanismus působení výše uvedených pigmentů v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách s obsahem sférických či lamelárních částic zinku. Na základě výsledků výše uvedených testů byl vyhodnocen vliv testovaných pigmentů na mechanické a korozní vlastnosti připravených organických povlaků, kdy byly nalezeny možnosti snížení obsahu zinku v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách při použití některých typů pigmentů při optimálních hodnotách objemové koncentrace daného pigmentu. Tato skutečnost vede k úspoře zinku v nátěrových hmotách pigmentovaných sférickým či lamelárním zinkem.</p>
Klíčová slova:	organický povlak koroze zinek vodivý polymer polyanilinová sůl antikorozní pigment