

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Využití dopovaných vodivých polymerů v antikoročních nátěrových hmotách

Diplomová práce

2023

Bc. Viktor Peprník

Univerzita Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Use of doped conductive polymers in anticorrosive coatings

Thesis

2023

Bc. Viktor Peprník

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Viktor Peprník**
Osobní číslo: **C21489**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Využití dopovaných vodivých polymerů v antikoročních nátěrových hmotách**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na dané téma, nastudujte postup syntézy dopovaných PANI, popřípadě dalších forem vodivých polymerů (CPs).
2. Připravte vodivé protonované formy PANI v dostatečném množství pro laboratorní experimenty.
3. Charakterizujte práškové PANI z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot (hustota, obsah vodorozpustných látek, spotřeba oleje, hodnota KOKP a další).
4. Zjistěte vliv dopovaných forem PANI na korozní a mechanickou odolnost pigmentovaných filmů na bázi alkydové pryskyřice. Formulujte řadu modelových filmů s různou koncentrací PANI, vyberte vhodné plnivo pro formulace nátěrových hmot a pro posílení ochranného působení vhodné další pigmenty.
5. Připravte postupem dispergace sérii modelových nátěrových filmů s obsahem vybraných antikoročních pigmentů v kombinaci s PANI, při různých hodnotách OKP, s poměrem s OKP/KOKP=konst. v alkydové pryskyřici. Pro vybrané vzorky připravte i modelové nátěrové hmoty v dalším typu pojiva.
6. Stanovte hodnoty povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skle a proveďte vybrané mechanické a korozní zkoušky. Jako zkušební korozní prostředí použijte atmosféru SO₂, 5% vodný roztok NaCl neutrální povahy, popř. další korozní nebo chemické prostředí.
7. Získané výsledky diskutujte podle obsahu PANI v nátěrovém filmu, podle podílu PANI vůči antikoročnímu pigmentu a podle typu korozního prostředí.
8. Stručně popište nové poznatky, závěry, přínosy práce pro vědu a praxi. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012 Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Bc. Viktor Peprník

Poděkování

Děkuji především vedoucímu mé diplomové práce Ing. Miroslavu Kohlovi, Ph.D. a paní prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. za odborné vedení, cenné rady a připomínky při tvorbě této práce. Dále bych chtěl poděkovat také Mgr. Marianu Nieborasovi za korekturu textu. Poděkovat bych chtěl rovněž CEMNATu za provedená měření a poskytnuté fotografie. Poděkování patří také mé rodině a přátelům, kteří mě během celého studia podporovali a pomáhali mi.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. Číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá především vlivem dopovaných forem polyanilinu na korozní a mechanickou odolnost pigmentovaných filmů na bázi alkydové pryskyřice. Byly připraveny modelové nátěrové hmoty s různou koncentrací dopovaného polyanilinu. Pro zjištění synergického efektu v systému byly připraveny také kombinace polyanilinu s komerčně dostupnými pigmenty, jako je oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý a tetrahydrát fosforečnanu zinečnatého. Korozní odolnost byla vyhodnocena na základě metody lineární polarizace, ale také za využití zrychlených korozních zkoušek v simulovaných prostředích. Cílem práce byla snaha o nalezení formulace nátěrové hmoty, která by vykazovala dobré výsledky jak mechanických, tak korozních testů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organický povlak, antikorozní pigment, polyanilin, vodivý polymer, alkydová pryskyřice

ANNOTATION

This thesis is mainly concerned with the effect of doped forms of polyaniline on the corrosion and mechanical resistance of pigmented alkyd resin-based films. Model coatings with different concentrations of doped polyaniline were prepared. Combinations of polyaniline with commercially available pigments such as zinc oxide, zinc sulfide and zinc phosphate tetrahydrate were also prepared to investigate the synergistic effect in the system. Corrosion resistance was evaluated based on the linear polarization method, but also using accelerated corrosion tests in simulated environments. The aim of the work was to try to find a coating formulation that would show good results in both mechanical and corrosion tests.

KEY WORDS

Organic coating, anticorrosive pigment, polyaniline, conductive polymer, alkyd resin

Obsah

1	Úvod	24
2	Teoretická část	25
2.1	Historie vodivých polymerů	25
2.2	Typy vodivých polymerů	26
2.2.1	Vodivé polymery s konjugovanými dvojnými vazbami	26
2.2.2	Iontově-vodivé polymery	27
2.2.3	Redoxní polymery	28
2.3	Aplikace vodivých polymerů	29
2.4	Polyanilin	30
2.4.1	Syntéza polyanilinu	32
2.4.2	Polyanilin jako antikoroziční pigment v organických povlacích	35
2.4.3	Výhody polyanilinu	37
2.5	Polypyrrol	38
2.5.1	Syntéza polypyrrolu	39
2.5.2	Použití a výhody polypyrrolu	41
2.6	Polythiofen	41
2.7	Filmotvorné látky	43
2.7.1	Alkydové pryskyřice	44
2.7.2	Epoxidové pryskyřice	48
2.7.3	Polyurethany	51
3	Experimentální část	55
3.1	Cíl práce	55
3.2	Přehled použitých surovin	55
3.2.1	Látky použité během syntézy pigmentů	55
3.2.2	Látky použité pro formulace modelových nátěrových hmot	56

3.3	Přístroje a zařízení.....	56
3.3.1	Přístroje používané pro charakterizaci a přípravu pigmentů a plniv	56
3.3.2	Přístroje používané pro přípravu modelových nátěrových hmot a nátěrových filmů	57
3.3.3	Přístroje používané pro určení fyzikálních, mechanických, optických a elektrických vlastností nátěrových filmů.....	57
3.3.4	Zařízení používané ke stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů.....	57
3.4	Syntéza organických pigmentů	57
3.5	Charakterizace pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin	58
3.5.1	Měření hustoty pigmentů.....	58
3.5.2	Stanovení spotřeby lněného oleje	59
3.5.3	Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu	59
3.5.4	Stanovení obsahu sušiny	60
3.6	Metody pro charakterizaci vlastností pigmentů	60
3.6.1	Stanovení pH vodných výluhů pigmentů a filmů	60
3.6.2	Stanovení měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů a filmů.....	61
3.6.3	Stanovení látek rozpustných ve vodě za studena.....	61
3.6.4	Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů a filmů	61
3.6.5	Skenovací elektronová mikroskopie.....	62
3.7	Příprava modelových nátěrových hmot	62
3.7.1	Příprava formulací modelových nátěrových hmot.....	62
3.7.2	Dispergace	65
3.7.3	Předúprava povrchu skleněných a ocelových panelů	66
3.7.4	Zhotovení nátěrových filmů.....	66
3.8	Metody hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech	67
3.8.1	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla	67
3.8.2	Buchholzova vrypová zkouška	68

3.8.3	MEK test	68
3.8.4	Stanovení lesku nátěrového filmu.....	69
3.9	Metody hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech	69
3.9.1	Stanovení suché tloušťky nátěrového filmu	69
3.9.2	Zkouška hloubením.....	70
3.9.3	Zkouška ohybem.....	70
3.9.4	Odtrhová zkouška přilnavosti	70
3.9.5	Stanovení odolnosti proti úderu	71
3.9.6	Mřížková zkouška.....	71
3.10	Zrychlené korozní zkoušky	72
3.10.1	Zrychlená korozní zkouška v komoře s povšechnou kondenzací.....	72
3.10.2	Zrychlená korozní zkouška v atmosféře NaCl a (NH ₄) ₂ SO ₄	73
3.11	Lineární polarizace	73
3.12	Postupy hodnocení výsledků zrychlených korozních zkoušek	74
3.12.1	Metoda hodnocení stupně koroze v ploše panelu	74
3.12.2	Metoda hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu	75
3.12.3	Metoda hodnocení tvorby puchýřků v ploše nátěru.....	75
3.13	Stanovení stupně korozní agresivity prostředí	76
4	Výsledky měření.....	78
4.1	Charakterizace pigmentů na bázi polyanilinu	78
4.2	Charakterizace anorganických pigmentů a plniv	81
4.3	Charakterizace pojivé složky	81
4.4	Hodnocení vlastností organických a anorganických pigmentů.....	82
4.4.1	Výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti z výluhů volných filmů	82
4.4.2	Výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti z vodných suspenzí pigmentů	86

4.4.3	Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků z výluhů volných filmů.....	86
4.4.4	Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků z vodných suspenzí pigmentů.....	89
4.5	Výsledky měření fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů zhotovených na skleněných panelech	90
4.5.1	Stanovení tvrdosti nátěrových filmů.....	90
4.5.2	Stanovení lesku nátěrových filmů.....	92
4.5.3	Výsledky MEK testu.....	94
4.5.4	Výsledky měření Buchholtzovy vrypové zkoušky	96
4.6	Výsledky měření fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech	98
4.6.1	Výsledky měření odolnosti vůči ohybu, hloubení a padajícímu závaží	98
4.6.2	Výsledky měření odolnosti nátěrového filmu vůči odtrhu a mřížkové zkoušky	100
4.7	Hodnocení zrychlených korozních zkoušek.....	102
4.7.1	Výsledky měření zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro nátěrové filmy se zhotoveným zkušebním řezem	102
4.7.2	Výsledky měření zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro souvislé nátěrové filmy	106
4.7.3	Výsledky měření zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy se zhotoveným zkušebním řezem	108
4.8	Výsledky elektrochemické lineární polarizace	112
5	Diskuse k výsledkům	114
5.1	Diskuse k fyzikálně-chemickým vlastnostem pigmentů.....	114
5.2	Diskuse k vlastnostem organických a anorganických pigmentů.....	115
5.2.1	Diskuse k naměřeným hodnotám pH a měrné elektrické vodivosti z výluhů volných filmů.....	115

5.2.2	Diskuse k naměřeným hodnotám pH a měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí pigmentů.....	117
5.2.3	Diskuse k výsledkům měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozích úbytků z výluhů volných filmů	118
5.2.4	Diskuse k výsledkům měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozích úbytků z vodných suspenzí pigmentů	121
5.3	Diskuse k fyzikálně-mechanickým vlastnostem povlaků zhotovených na skleněných panelech	122
5.3.1	Stanovení tvrdosti na kyvadle	122
5.3.2	Měření lesku	125
5.3.3	MEK test	127
5.3.4	Buchholzova vrypová zkouška	129
5.4	Diskuse k fyzikálně-mechanickým vlastnostem povlaků zhotovených na ocelových panelech	131
5.4.1	Diskuse k výsledkům odolnosti vůči ohybu, hloubení a úderu tělesa	131
5.4.2	Diskuse k výsledkům mřížkové zkoušky a odolnosti povlaků vůči odtrhu.....	133
5.5	Diskuse k výsledkům zrychlených korozních zkoušek.....	136
5.5.1	Diskuse k výsledkům zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro nátěrové filmy se zhotoveným zkušebním řezem	136
5.5.2	Diskuse k výsledkům zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro souvislé nátěrové filmy	138
5.5.3	Diskuse k výsledkům zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s povšechnou kondenzací	139
5.6	Diskuse k výsledkům elektrochemické lineární polarizace	141
5.7	Určení stupně korozní agresivity prostředí	143
6	Přínosy diplomové práce	145
7	Závěr	151
8	Seznam použité literatury	152
9	Přílohy.....	160

Seznam tabulek

Tabulka 1: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivých polyanilinových pigmentů při OKP = 3, 5 a 10 % a TiO ₂ při Q = 35 %.	63
Tabulka 2: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivého polyanilinového pigmentu v kombinaci se ZnO při různých hodnotách OKP a TiO ₂ při Q = 35 %.	64
Tabulka 3: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivého polyanilinového pigmentu v kombinaci se ZnS při různých hodnotách OKP a TiO ₂ při Q = 35 %.	64
Tabulka 4: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivého polyanilinového pigmentu v kombinaci se ZnP při různých hodnotách OKP a TiO ₂ při Q = 35 %.	65
Tabulka 5: Formulace nátěrových hmot na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a formulace na bázi alkydové pryskyřice obsahující pouze TiO ₂ při Q = 35 %.	65
Tabulka 6: Tabulka znázorňující odolnost nátěrového filmu ve stupních vůči methyl(ethyl)ketonu.	69
Tabulka 7: Tabulka pro vyhodnocení lomů odtrhové zkoušky.	71
Tabulka 8: Stupnice přilnavosti k podkladu pro vyhodnocení mřížkové zkoušky.	72
Tabulka 9: Tabulka pro vyhodnocení stupně korozní agresivity prostředí podle normy ČSN EN ISO12944-2.	77
Tabulka 10: Tabulka pro určení stupně korozní agresivity prostředí podle normy ČSN EN ISO12944-6.	77
Tabulka 11: Výsledky měření hustoty, olejového čísla, KOKP a látek rozpustných ve vodě za studena pro organické pigmenty.	78
Tabulka 12: Výsledky měření hustoty, olejového čísla, KOKP a látek rozpustných ve vodě za studena pro anorganické pigmenty.	81
Tabulka 13: Hodnoty obsahu sušiny a hustoty pro použitá pojiva.	81
Tabulka 14: Výsledky měření pH pro výluhy volných filmů pigmentovaných pouze PANi solemi.	82
Tabulka 15: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro výluhy volných filmů pigmentovaných pouze PANi solemi.	82
Tabulka 16: Výsledky měření pH pro výluhy volných filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných Zn ₃ (PO ₄) ₂ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO ₂ při Q = 35 %.	83

Tabulka 17: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro výluhy volných filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %.	83
Tabulka 18: Výsledky měření pH pro destilovanou a redestilovanou vodu.	83
Tabulka 19: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro destilovanou a redestilovanou vodu.	83
Tabulka 20: Výsledky měření pH po výluhy volných filmů pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.	84
Tabulka 21: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro výluhy volných filmů pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.	85
Tabulka 22: Výsledky měření pH pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů.	86
Tabulka 23: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů.	86
Tabulka 24: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z výluhů volných filmů pigmentovaných pouze PANi solemi.	87
Tabulka 25: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků pro výluhy volných filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %.	87
Tabulka 26: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytku pro destilovanou a redestilovanou vodu.	87
Tabulka 27: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků pro výluhy volných filmů pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.	88
Tabulka 28: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů.	89
Tabulka 29: Naměřené hodnoty povrchové tvrdosti nátěrových filmů pigmentovaných pouze PANi solemi v závislosti na čase. DFT $50 \pm 10 \mu m$	90
Tabulka 30: Naměřené hodnoty povrchové tvrdosti pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu m$	90
Tabulka 31: Naměřené hodnoty povrchové tvrdosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu m$	91

Tabulka 32: Naměřené hodnoty lesku pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	92
Tabulka 33: Naměřené hodnoty lesku pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	92
Tabulka 34: Naměřené hodnoty lesku pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	93
Tabulka 35: Hodnoty chemické odolnosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	94
Tabulka 36: Hodnoty chemické odolnosti pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	94
Tabulka 37: Hodnoty chemické odolnosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	95
Tabulka 38: Hodnoty průměrných délek vrypů v nátěrových filmech pigmentovaných pouze PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	96
Tabulka 39: Hodnoty průměrných délek vrypů v nátěrových filmech na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$...	96
Tabulka 40: Hodnoty průměrných délek vrypů v jednotlivých nátěrových filmech pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$	97
Tabulka 41: Výsledky zkoušek mechanické odolnosti nátěrových filmů pigmentovaných pouze PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$	98
Tabulka 42: Výsledky zkoušek mechanické odolnosti nátěrových filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$	98
Tabulka 43: Výsledky zkoušek mechanické odolnosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$	99
Tabulka 44: Výsledky měření přilnavosti a odolnosti vůči odtrhu nátěrových filmů pigmentovaných pouze PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$	100
Tabulka 45: Výsledky měření přilnavosti a odolnosti vůči odtrhu nátěrových filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$	100

Tabulka 46: Výsledky měření přilnavosti a odolnosti vůči odtrhu pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$	101
Tabulka 47: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	102
Tabulka 48: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	102
Tabulka 49: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	103
Tabulka 50: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	104
Tabulka 51: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	104
Tabulka 52: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	105
Tabulka 53: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	106
Tabulka 54: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	106
Tabulka 55: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	107
Tabulka 56: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$	108
Tabulka 57: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-	

SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO ₂ při Q = 35 %. DFT 95 ± 10 μm	108
Tabulka 58: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm	109
Tabulka 59: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm	110
Tabulka 60: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované Zn ₃ (PO ₄) ₂ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO ₂ při Q = 35 %. DFT 95 ± 10 μm	110
Tabulka 61: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm	111
Tabulka 62: Výsledky elektrochemické lineární polarizace pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi.	112
Tabulka 63: Výsledky elektrochemické lineární polarizace pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované Zn ₃ (PO ₄) ₂ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO ₂ při Q = 35 %	112
Tabulka 64: Výsledky elektrochemické lineární polarizace pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.	113

Seznam obrázků

Obrázek 1: Graf znázorňující přibližnou vodivost dopovaných forem PANi, PPy, PEDOT a vybraných kovů, polovodičů a izolantů. [44]	25
Obrázek 2: Příklad konjugovaného systému dvojných vazeb a překryvu p orbitalů za vzniku delokalizovaného oblaku elektronů. [45].....	26
Obrázek 3: Příklady vodivých polymerů, postupně: redoxní polymery, iontově vodivé polymery, polymery s konjugovanými dvojnými vazbami a nevodivé polymery. [15].....	29
Obrázek 4: Polyanilin obsahující bloky oxidovaných a redukovaných monomerních jednotek. [22].....	31
Obrázek 5: Různé formy PANi v závislosti na oxidačním stavu. [23]	32
Obrázek 6: Oxidace anilinu peroxodisíranem amonným v přítomnosti vhodné kyseliny za vzniku polyanilinové soli. [46]	33
Obrázek 7: Mechanismus vzniku polyanilinu vzájemnými reakcemi kation-radikálů. [27] ..	35
Obrázek 8: Znázornění chemických pochodů PANi spojených s ochranou železa proti korozi prostřednictvím různých mechanismů. [47]	36
Obrázek 9: Chemická struktura polypyrrolu. [48]	38
Obrázek 10: Grafické znázornění oxidativní polymerace polypyrrolu. [34]	40
Obrázek 11: Chemická struktura neutrálních a nabitých polythiofenových řetězců (a) pro neutrální benzenový tvar, (b) chinonový tvar, (c) polaron, (d) bipolaron. [52]	42
Obrázek 12: Chemický vzorec PEDOT. [19].....	43
Obrázek 13: Polymerační reakce přípravy alkydové pryskyřice jednostupňovým procesem. [59].....	45
Obrázek 14: Chemický strukturální vzorec typicky používaných polyalkoholů během přípravy alkydu. [58].....	46
Obrázek 15: Vznik hydroperoxidu. [61]	46
Obrázek 16: Rozklad hydroperoxidu na radikály. [61].....	46
Obrázek 17: Chemické vzorce kobaltových katalyzátorů používaných pro urychlení zasychání alkydových nátěrových hmot. [62]	47
Obrázek 18: Souhrn reakcí probíhajících během vytvrzování alkydů v kombinaci s kobaltovými katalyzátory. [60]	47
Obrázek 19: Kondenzace dianu s epichlorhydrinem za vzniku diandiglycidyletheru. [58] ...	48
Obrázek 20: Struktura výšemolekulární epoxidové pryskyřice. [58]	49

Obrázek 21: Reakce aminové skupiny polyaminu a epoxidové skupiny EP během vytvrzování. [58].....	49
Obrázek 22: Typicky používaná tvrdidla, zleva diethylentriamin a zprava isoforondiamin. [58]	50
Obrázek 23: Reakce nízkomolekulární EP s přebytkem polyaminu za vzniku aduktu. [58]..	50
Obrázek 24: Tvrdidla na bázi anhydridů, zleva Nadic anhydrid a zprava HET-anhydrid. [58]	51
Obrázek 25: Reakce isokyanátové a hydroxylové skupiny za vzniku urethanové vazby. [58]	52
Obrázek 26: Příklady typicky používaných polyisokyanátů pro přípravu polyurethanů. [58]	53
Obrázek 27: Struktura výšemolekulárního netěkavého polyisokyanátu vycházejícího z 2,4-toluendiisokyanátu. [70]	54
Obrázek 28: Standardy pro vyhodnocení stupně koroze v ploše panelu. [80].....	75
Obrázek 29: Standardy pro vyhodnocení puchýřků v ploše nátěru. [80].....	76
Obrázek 30: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi–FOSF.....	78
Obrázek 31: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi–CITR	79
Obrázek 32: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi–BENZ.....	79
Obrázek 33: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi–SULF.....	80
Obrázek 34: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi–PTSA.....	80
Obrázek 35: Grafické znázornění hodnot měrné elektrické vodivosti závislých na době měření pro výluhy volných filmů obsahujících PANi–FOSF při OKP = 5 % a daný anorganický pigment při OKP = 5 % a standard (film obsahující pouze alkydovou pryskyřici a TiO ₂). ...	116
Obrázek 36: Grafické znázornění hodnot měrné elektrické vodivosti pro jednotlivé vodné suspenze pigmentů dosažené v 28. dnu měření.	118
Obrázek 37: Grafické znázornění hodnot hmotnostních korozních úbytku pro výluhy volných filmů s obsahem PANi pigmentu při OKP = 5 % a ZnO (modrý), ZnS (oranžový) a Zn ₃ (PO ₄) ₂ (šedý) při OKP = 5 %.	120

Obrázek 38: Grafické znázornění hodnot hmotnostního korozního úbytku pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů a pro destilovanou vodu, která sloužila jako standard.	121
Obrázek 39: Grafické znázornění hodnot počtu kyvů závislých na době měření pro tři různá pojiva při stejné koncentraci pigmentů (PANi-SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %), alkydová pryskyřice (modrá), epoxyesterová pryskyřice (oranžová) a epoxidová pryskyřice (šedá) a standard (zelená).	124
Obrázek 40: Grafické znázornění hodnot počtu kyvů závislých na době měření pro povlak obsahující pouze PANi-PTSA při OKP = 5 % (modrá), a PANi-PTSA při OKP = 5 % s obsahem ZnO (zelená), ZnS (šedá) a $Zn_3(PO_4)_2$ (oranžová) při OKP = 5 %.....	124
Obrázek 41: Grafické znázornění chemické odolnosti povlaků závislé na době měření, pro povlak obsahující pouze PANi-CITR při OKP = 5 % a pro celou koncentrační řadu PANi-CITR v kombinaci se ZnO.....	128
Obrázek 42: Grafické znázornění hodnot odolnosti proti vrypu pro jednotlivé povlaky obsahující PANi pigment při OKP = 3, 5 nebo 10 %.....	130
Obrázek 43: Výsledky po zkoušce hloubením, zleva povlaky pigmentované PANi-SULF při OKP = 3 a 5 %. Dále povlaky pigmentované PANi-PTSA v kombinaci s $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 %.....	132
Obrázek 44: Výsledky po zkoušce padajícím závažím, zleva povlaky pigmentované PANi-BENZ při OKP = 3 a 5 %. Dále povlaky pigmentované PANi-PTSA v kombinaci s $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 %.....	132
Obrázek 45: Výsledky odtrhové zkoušky pro různé typy organických povlaků. První tři zleva představují celou koncentrační řadu pro PANi-PTSA a $Zn_3(PO_4)_2$, dále standard a povlaky na bázi alkydové, epoxyesterové a epoxidové pryskyřice pigmentované PANi-SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %.....	134
Obrázek 46: Výsledky mřížkové zkoušky při vzdálenosti ostří 1 mm, zleva povlak pigmentovaný PANi-PTSA při OKP = 5 a 10 %, povlak pigmentovaný PANi-FOSF při OKP = 10 % a povlak obsahující PANi-PTSA při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %.....	135

Seznam zkratek a symbolů

Anorg. pigm.	Anorganický pigment
AP	Alkydová pryskyřice
ASTM	Americká technická norma
CEMNAT	Centrum materiálů a nanotechnologií
C_R	Rychlost koroze [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$]
ČSN	Česká technická norma
d	Délka vrypu [mm]
D	Vysoká hustota puchýřků
DFT	Tloušťka suchého filmu
E_{kor}	Korozní potenciál [mV]
EP	Epoxidová pryskyřice
eV	elektronvolt
EX	Epoxyesterová pryskyřice
F	Nízká hustota puchýřků
hm. %	Hmotnostní procenta
I_{kor}	Korozní proudová hustota [μA]
K_m	Hmotnostní korozní úbytek [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]
KOKP	Kritická objemová koncentrace pigmentu
m	Hmotnost [g]
M	Střední hustota puchýřků
MD	Středně vysoká hustota puchýřků
MEK	Methy(ethyl)keton
O. č.	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]
OKP	Objemová koncentrace pigmentu
OKP PANi/A. p.	Objemová koncentrace polyanilinu ku objemové koncentraci anorganického pigmentu
OP	Organický povlak
ot/min.	Otáčky za minutu
PANi	Polyanilin
PANi-FOSF	Polyanilin dopovaný kyselinou orto-fosforečnou
PANi-CITR	Polyanilin dopovaný kyselinou citronovou
PANi-BENZ	Polyanilin dopovaný kyselinou benzoovou
PANi-SULF	Polyanilin dopovaný kyselinou sulfamovou
PANi-PTSA	Polyanilin dopovaný kyselinou p-toluensulfonovou
PANi pigm.	Polyanilinový pigment
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiofen)
Poj.	Pojivo
PPy	Polypyrrol
PTh	Polythiofen
PUR	Polyurethan
R_p	Polarizační odpor [Ω]

Q	Kvocient, který udává poměr mezi OKP a KOKP systému
S	Plocha [cm ²]
UV záření	Ultrafialové záření
V	Objem [ml]
VOC	Těkavá organická rozpouštědla
W	Obsah látek rozpustných za studena [hm. %]
X _h	Hmotnostní korozní úbytek vztažený k destilované vodě [%]
2-EH	2-ethylhexanoát
Δm	Změna hmotnosti
α _B	Odolnost proti vrypu
β _a , β _c	Tafelové směrnice [mV]
δ	Měrná elektrická vodivost [μS·cm ⁻¹]
ρ	Hustota [g·cm ⁻³]
σ	Odrhová pevnost [MPa]

1 Úvod

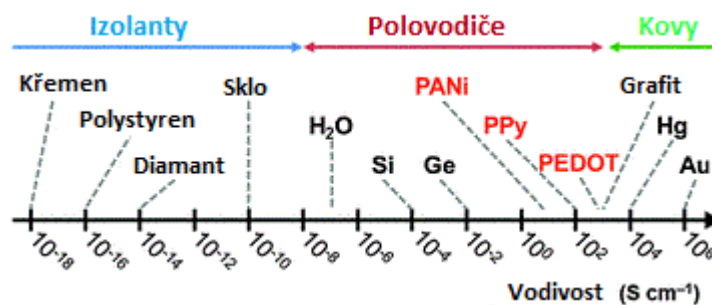
První nátěry a barvy byly lidmi používány už dávno v době kamenné před 25 000 lety. Komerční využití a výroba nátěrových hmot nicméně započala až v 19. století, v období průmyslové revoluce. Stále častější používání oceli jako konstrukčního materiálu vyústilo v potřebu použití ochranných povlaků, které by zpomalily nebo zabránily vzniku koroze. [1] Ve 20. století byly s oblibou používány pro ochranu kovů proti korozi rozpouštědlové nátěrové hmoty, pro které byla charakteristická přijatelná cena a dobrý ochranný účinek. Při jejich zasychání nicméně dochází k uvolňování těkavých organických rozpouštědel (VOC) do okolního prostředí, která jsou toxická pro většinu živých organismů. S přihlédnutím k této problematice došlo v posledních desetiletích k velkému rozmachu vodou ředitelných, práškových a dalších nových typů nátěrových hmot. Tyto nátěrové hmoty neobsahují těkavá organická rozpouštědla vůbec, nebo jen v malém množství a jeví se tak v současné době jako ideální volba pro ochranu kovů proti korozi, kdy je kladen vysoký důraz na ochranu životního prostředí.

Nátěrové hmoty obsahují ve své formulaci nejčastěji pestrou škálu aditiv a plniv, které různými způsoby ovlivňují výsledné mechanické, fyzikální a optické vlastnosti nátěrových filmů. Mezi tato aditiva lze neodmyslitelně zařadit i pigmenty, které zajišťují především barevnost a kryvost nátěrové hmoty a některé zajišťují také antikorozi ochranu. K ochraně kovů proti korozi byly ve 20. století používány vysoce účinné pigmenty na bázi olova a šestimocného chromu. Tyto sloučeniny nicméně představovaly velkou zátěž pro životní prostředí a v posledních desetiletích se proto od nich začalo postupně upouštět. Snaha nahradit tyto pigmenty vyústila v usilovný výzkum nových látek, které by se svými vlastnostmi přiblížily pigmentům na bázi olova a chromu. Jako nadějně se jeví zejména anorganické pigmenty na bázi perovskitů nebo organické pigmenty na bázi vodivých polymerů, jako jsou polyanilin, polypyrrol nebo polyparafenyldiamin.

2 Teoretická část

2.1 Historie vodivých polymerů

První vodivé polymery byly připraveny v druhé polovině 20. století (1977), kdy byla také poprvé objevena Shirakawou, MacDiarmidem a Heegerem vodivost u polymerů. Vodivé polymery v sobě spojují určité vlastnosti kovů a polymerů, mezi které lze zařadit např. schopnost přenášet elektrický náboj, dobré optické vlastnosti, odolnost vůči korozi a jednoduchost přípravy a následného zpracování. První větší zájem o vodivé polymery vzbudily výsledky výzkumu, ve kterém se vodivost polyacetyleny, který je za běžných podmínek nanejvýš polovodivý, zvýšila až o sedm řádů. Tohoto fenoménu bylo dosaženo oxidací polyacetyleny v parách jodu. Tento proces byl později nazván jako dopování a je nezbytný pro pozorování vodivosti u polymerů, jelikož pouze skrze tento postup nabývají polymery vysokých hodnot vodivosti, podobných jako u polovodičů nebo vodičů. [2-4]. Polyacetylen, u kterého byla měřena vodivost, byl připraven ve formě tenkého filmu. Vodivost silně závisela na jeho struktuře a poměru vazeb v pozici cis-trans, jelikož polyacetylen, který obsahoval 76 % trans, dosahoval vodivosti $1,3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a film s obsahem 15 % trans nabýval hodnot $6,0 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro zvýšení měrné vodivosti polymeru bylo použito dopantu na bázi jodu, který zvýšil hodnotu vodivosti až na $38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hodnoty $560 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bylo dosaženo dopováním filmu s vyšším obsahem cis struktur sloučeninou AsF_5 . Opravdu vysokých hodnot vodivosti bylo dosaženo až v pozdějších výzkumech, ve kterých byly použity organokovové katalyzátory. Výsledný polyacetylenový film nabýval měrné elektrické vodivosti až $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. [5] Jelikož bylo obtížné polyacetylen syntetizovat, byl nestabilní na vzduchu, započalo hledání nových a lepších vodivých polymerů. V následujících letech začali vědci věnovat stále více pozornosti polyheterocyklickým sloučeninám, které vykazují dobrou stabilitu a vysokou vodivost. Známými představiteli této kategorie jsou např. polyanilin, polypyrrol nebo skupina polymerů na bázi polythiofenu. [3]



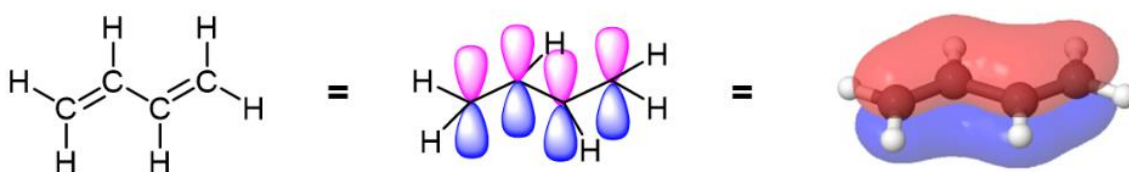
Obrázek 1: Graf znázorňující přibližnou vodivost dopovaných forem PANi, PPy, PEDOT a vybraných kovů, polovodičů a izolantů. [44]

2.2 Typy vodivých polymerů

Vodivé polymery lze v podstatě rozdělit do tří základních skupin v závislosti na mechanismu transportu nabitých částic řetězcem polymeru: iontově vodivé polymery, polymery obsahující konjugovaný systém dvojných vazeb a redoxní polymery. [7]

2.2.1 Vodivé polymery s konjugovanými dvojnými vazbami

Největší pozornost je věnována právě této skupině vodivých polymerů, ve které je pohyb nabitých částic, v tomto případě elektronů, realizován skrze konjugovaný systém dvojných vazeb. Tento systém lze jednoduše popsat jako soustavu, ve které se za sebou pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby v řetězci. V případě vodivých polymerů dochází při konjugaci k překryvu p orbitalů, a tudíž k delokalizaci π -elektronů. Takové uspořádání poskytuje zdroj vysoce pohyblivých π -elektronů, které se mohou volně pohybovat mezi jednotlivými delokalizovanými orbitaly po řetězci. [7] Na podobném způsobu je založena také elektrická vodivost v kovech nebo polovodičích. [9] Samotná přítomnost konjugovaného systému vazeb nicméně nezajišťuje polymerům žádané hodnoty elektrické vodivosti. Pro dosažení vysoké vodivosti je potřeba tyto polymery podrobit procesu dopování, po kterém přecházejí do vodivého stavu. [6] Důležité je také zvolit optimální molární hmotnost pro každý typ polymeru, jelikož tato vlastnost může výrazným způsobem ovlivnit výslednou vodivost. [7]



Obrázek 2: Příklad konjugovaného systému dvojných vazeb a překryvu p orbitalů za vzniku delokalizovaného oblaku elektronů. [45]

Dopování je v případě polymerů nejčastěji spojeno s injektáží elektronů do delokalizovaného systému, nebo s odstraněním elektronů, po kterých zůstanou kladně nabitě „díry“. [9] Existují v podstatě dva typy dopování:

Dopování typu p : jedná se o částečnou oxidaci neutrálního řetězce polymeru, při které dochází ke vzniku polykationtů. Tyto kladně nabitě „díry“, které na řetězci zůstaly po elektronech, jsou zodpovědné za elektrickou vodivost v p -dopovaných polymerech. Aby

současně došlo k zachování elektroneutrality systému, jsou vzniklé kladné náboje vykompenzovány dodanými anionty. [6, 13]

Dopování typu n: jedná se o částečnou redukci neutrálního řetězce polymeru, při které dochází ke vzniku polyaniontů. Jelikož redukce je spojena se zvýšením počtu elektronů v systému, v n-dopovaných polymerech jsou za elektrickou vodivost zodpovědné elektrony. Aby současně došlo k zachování elektroneutrality systému, jsou vzniklé záporné náboje vykompenzovány dodanými kationty. [6, 13]

Závěrem lze konstatovat, že typ mechanismu dopování, povaha zavedených iontů a jejich difuze během procesu dopování bude mít největší vliv na výsledné elektrické a fyzikální vlastnosti a také na způsob použití těchto vodivých polymerů v různých odvětvích průmyslu. [6]

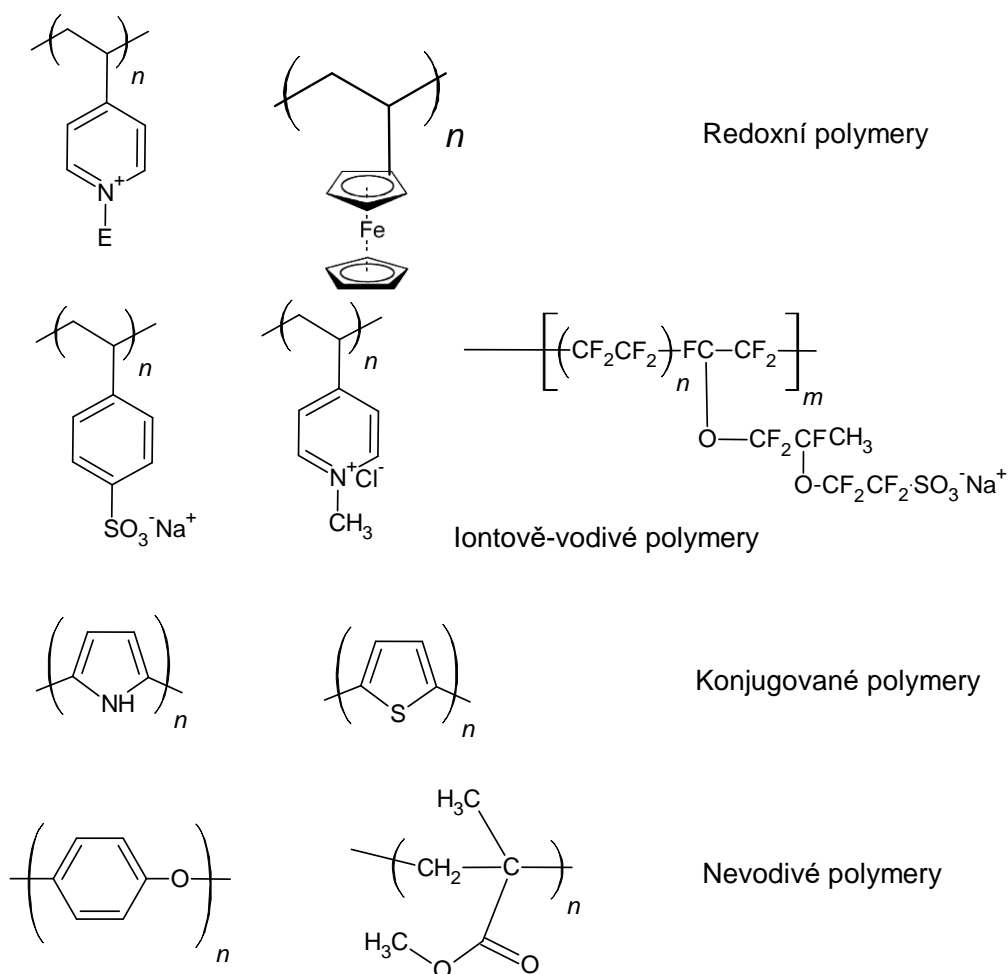
2.2.2 Iontově-vodivé polymery

V případě iontově-vodivých polymerů jsou pohybujícími se nabitými částicemi ionty, které odpovídají za elektrickou vodivost systému. V porovnání s elektrony jsou ionty většími částicemi, a mají proto i menší pohyblivost. Tyto faktory se negativně promítají na výsledné hodnotě vodivosti, která je ve srovnání s ostatními typy vodivých polymerů menší. [7] Aby bylo možné považovat polymer za iontově vodivý, je potřeba, aby došlo ke vzniku koordinační sloučeniny na bázi polárního polymeru s ionty kovu. Ve srovnání s běžnými kapalnými roztoky nebo taveninami solí je transport iontů v polymerních elektrolytech zcela odlišný. Iontová vodivost je spojena s místními strukturními relaxacemi polymerního řetězce. Polymer musí splňovat určitá kritéria, bez kterých by vytvoření komplexu polymer-sůl nebylo tak jednoduché. Mezi tyto podmínky lze zařadit např.: přítomnost dostatečného množství elektron-donorních skupin schopných solvatovat kationty, dostatečné vzdálenosti mezi jednotlivými koordinačními centry za účelem vzniku většího množství intrapolymerních iontových vazeb a v neposlední řadě by měl být polymerní řetězec za pokojové teploty dostatečně pohyblivý tak, aby mohlo dojít ke snadnému přesunu iontů prostřednictvím volného objemu v soustavě. [12] Příprava iontově-vodivého polymeru je v podstatě jednoduchá. Nejdříve se zhotoví dva oddělené roztoky, polymer ve vhodném rozpouštědle a sůl ve vhodném rozpouštědle. Následně dojde ke smíchání obou roztoků a odpaření rozpouštědla za vzniku filmu na bázi polymer-sůl. Tyto polymerní elektrolyty jsou používány zejména při výrobě nabíjecích lithiových baterií. [9] Mezi typické příklady iontově-vodivých polymerů lze zařadit např. poly(ethylenoxid) obsahující chloristan litný (LiClO_4), který se používá jako elektrolyt v pevné fázi pro výrobu baterií nebo

Nafion a směs polyvinylalkoholu (PVA) s kyselinou orto-fosforečnou (H_3PO_4). [10, 11]
V současné době stále probíhají výzkumy týkající se mechanismu iontové vodivosti v polymerech, který stále není plně pochopen. [9]

2.2.3 Redoxní polymery

Dalším typem vodivých polymerů jsou redoxní polymery, ve kterých je transfer elektronů umožněn zásluhou tunelového jevu. Tento jev dovoluje přenos elektronů skrze nevodivou vrstvu mezi jednotlivými nepohyblivými redoxními centry. [7] Ze znalostí klasické fyziky vyplývá, že pokud by elektron neměl dostatečnou energii k překonání bariéry, zůstal by před touto bariérou. Tunelový jev je nicméně vysvětlován podle zákonů kvantové fyziky, ve které mikročástice mohou proniknout bariérou, aniž by k tomu měly dostatečnou energii – může dojít k jejich „protunelování“ a objevení se za touto překážkou. [16] Redoxně aktivní molekuly jsou spojeny kovalentními vazbami s řetězcem polymeru. [15] Základním předpokladem vysoké vodivosti systému je přítomnost velkého množství redoxně aktivních molekul v polymerní matici. S rostoucím počtem redoxních center se zvyšuje i pravděpodobnost, že dojde k tunelovému jevu. [14]



Obrázek 3: Příklady vodivých polymerů, postupně: redoxní polymery, ionově vodivé polymery, polymery s konjugovanými dvojnými vazbami a nevodivé polymery. [15]

2.3 Aplikace vodivých polymerů

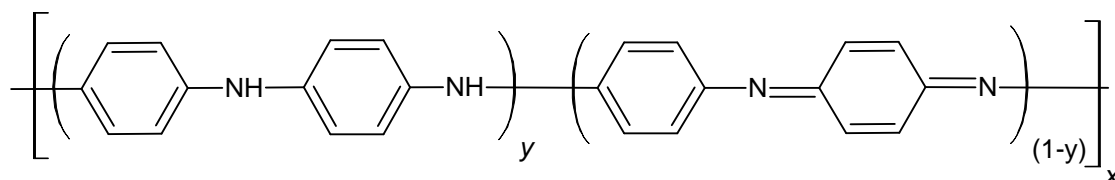
Mezi nesporné výhody vodivých polymerů patří jejich schopnost měnit elektrickou vodivost, barvu, objem, tuhost atd. při změně oxidačního stavu. [6, 8] Tato skutečnost byla využita odlišnými způsoby v různých odvětvích průmyslu. (1) Možnost reverzibilní oxidace/redukce předurčuje použití těchto materiálů jako elektrod v dobíjecích bateriích. (2) V důsledku jejich pórovitosti a schopnosti měnit svou selektivitu lze tyto vodivé polymery použít pro výrobu selektivních membrán pro filtrace. (3) Mnoho studií naznačuje možné použití vodivých polymerů jako organických pigmentů s antikorozními vlastnostmi v nátěrových hmotách. Mezi tyto polymery lze zařadit např. polyanilin (PANi), polypyrrol (PPy), polythiofen (PT) a jeho deriváty a několik dalších sloučenin. [6] (4) V praxi jsou používány nátěry jak s nízkou, tak vysokou vodivostí. Mezi aplikace povlaků s nízkou vodivostí lze zařadit jejich použití jako antistatických vrstev. Hlavní funkcí je především snížení nebo zabránění vzniku

statické elektřiny na povrchu materiálu. Jsou využívány např. jako ochrana plastových obalových materiálů nebo optických čoček. [17] (5) Povlaky s vysokou vodivostí obsahující vodivé polymery ve formě pigmentu lze používat pro ochranu kovových podkladů proti korozi. Nátěr poskytuje bariérovou ochranu vůči agresivnímu prostředí a zároveň může působit jako katodická ochrana kovu. Další nespornou výhodou nátěrů obsahujících vodivé polymery je jejich schopnost obětovat se, pokud dojde k poškození vrstvy nátěru až na kov. Je uplatněna schopnost reverzibilní oxidace a redukce těchto pigmentů, které budou přednostně reagovat s korozním prostředím a oddálí tím korozi kovového podkladu. [18] (6) Mezi další aplikace lze zařadit použití v mikroelektronice, jako materiál pro elektrody při výrobě superkapacitorů atd. [6]

2.4 Polyanilin

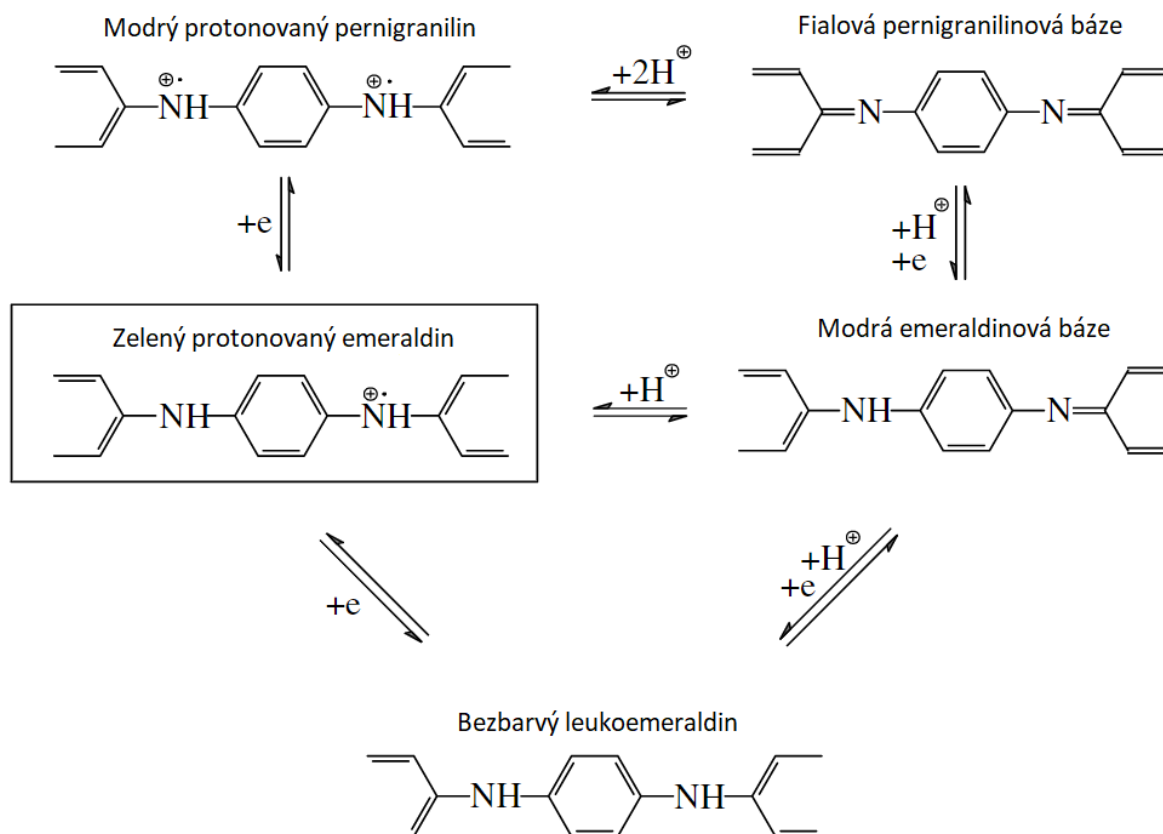
Prvním vodivým polymerem, který byl připraven už v roce 1862 anodickou oxidační reakcí v kyselině sírové, byl polyanilin (PANi). [19] Jelikož v 19. století vědecká komunita ještě plně nechápala podstatu polymerů, nebyl zájem studovat strukturu této látky, natož pak zkoumat její elektrické vlastnosti. O více jak 40 let později bylo objeveno, že PANi existuje v různých oxidačních formách. Vodivost byla u polyanilinu poprvé popsána roku 1968, nicméně samotný mechanismus vodivosti v polymerním materiálu byl vysvětlen až v pozdějších letech. [53] V současné době jsou zkoumány především různé typy dopantů na bázi jak organických, tak anorganických kyselin a jejich vlivu na výslednou vodivost polyanilinu. Samotný proces dopování je velmi důležitou součástí přípravy vodivého polyanilinu, jelikož během tohoto pochodu dochází ke zvýšení hodnoty elektrické vodivosti látky o několik řádů, čímž PANi přechází z oblasti izolantů do oblasti polovodičů. Dopant se nachází v těsné blízkosti polymerního řetězce, avšak nijak neovlivňuje chemické vlastnosti polyanilinu ani nedochází k vytvoření chemické vazby mezi dopantem a dílčími atomy v makromolekule. [24] Nutno také připomenout, že PANi je jedním z vodivých polymerů, ve kterých dochází k transferu elektronů po řetězci prostřednictvím konjugovaného systému dvojných vazeb. Z chemického hlediska se jedná o polymer na bázi derivátu fenylenu. V řetězci makromolekuly jsou aminové skupiny spojeny kovalentními vazbami s benzenovými kruhy, které poskytují vysokou chemickou flexibilitu. Právě aminové skupiny –NH– přítomné v řetězci polyanilinu umožňují snadnou oxidaci a redukci, přičemž mají vliv také na různé fyzikálně-chemické vlastnosti látky. [11, 19]

Polyanilin existuje v různých formách v závislosti na stupni oxidace. Základními formami jsou leukoemeraldinová báze, emeraldinová báze a pernigranilinová báze, přičemž leukoemeraldin představuje plně redukovanou formu, emeraldinová báze je částečně oxidovanou formou a pernigranilinová báze je považována za plně oxidovanou formu polyanilinu. [21] Pokud se PANi vyskytuje v plně oxidované formě, chová se jako izolant. Za účelem získání vodivého polymeru je proto potřeba připravit protonovanou emeraldinovou sůl, která je částečně oxidovanou formou PANi, tzn. že v řetězci obsahuje jak oxidované iminové skupiny, tak aminové skupiny v základním oxidačním stavu. [21] Polyanilin se skládá z monomerních jednotek uspořádaných do bloků buď redukované formy (y) anilinu nebo jeho oxidované formy ($1-y$). [22]



Obrázek 4: Polyanilin obsahující bloky oxidovaných a redukovaných monomerních jednotek. [22]

Poměr redukované složky vyjadřuje hodnota y , která může nabývat hodnot 0 až 1. Pernigranilin odpovídá plně oxidované formě a vyskytuje se při hodnotě $y = 0$, emeraldin je částečně oxidovanou formou PANi s hodnotou $y = 0,5$ a leukoemeraldin odpovídá plně redukované formě a vyskytuje se při hodnotě $y = 1$. [22, 28]



Obrázek 5: Různé formy PANi v závislosti na oxidačním stavu. [23]

Jednotlivé formy, ve kterých se může polyanilin vyskytovat, se liší barvou, stabilitou nebo vodivostí. První z těchto forem je bezbarvý leukoemeraldin, který ve své struktuře obsahuje pouze benzenové kruhy a aminové skupiny, to znamená že není vodivý a na vzduchu dochází k jeho pomalé oxidaci. Vznik vodivé emeraldinové soli lze docílit oxidací leukoemeraldinu v kyselém prostředí. Naproti tomu strukturu modrého pernigranilinu si lze představit jako pravidelně se střídající aminobenzenové a chinondiiminové skupiny. Jedním z důvodů snadného rozkladu pernigranilinu a jeho solí na vzduchu je velmi malá stabilita chinondiiminových skupin v přítomnosti nukleofilů, konkrétně vody. Další charakteristickou formou PANI je zelená emeraldinová sůl, která vzniká během protonace emeraldinové báze organickými nebo anorganickými kyselinami. [22]

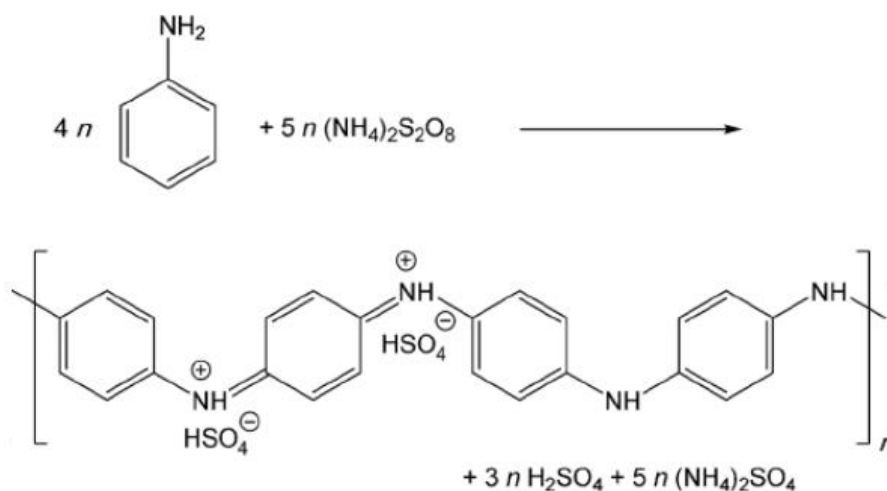
2.4.1 Syntéza polyanilinu

Polyanilin lze syntetizovat dvěma základními postupy, chemickou, nebo elektrochemickou polymerizací v přítomnosti dopantů. [20-22, 26-28] Správně zvolenou metodou přípravy, reakční dobou, teplotním režimem reakce, typem oxidačního činidla,

dopantů a rozpouštědla lze připravit PANi lišící se výslednými vlastnostmi, jmenovitě strukturou, morfologií, elektrickou vodivostí nebo oxidačními stavy. [22]

Oxidativní polymerace

Jedná se o snadnou a často využívanou metodu přípravy PANi, která zahrnuje reakci monomeru anilinu s oxidačním činidlem v přítomnosti vhodné kyseliny, která působí jako dopant. Jako většina polymeračních reakcí spadá výroba PANi do exotermních reakcí, při kterých dochází k vývinu tepla. Proces přípravy polyanilinu lze nicméně provádět za pokojové teploty při dosažení vysokého výtěžku (90 %). [22, 24, 27] Dopanty vhodnými pro tuto reakci jsou v podstatě všechny protonové kyseliny, avšak na výslednou elektrickou vodivost PANi bude mít vliv síla kyseliny, její chemická struktura atd. Nejčastěji používaným oxidačním činidlem je peroxodisíran amonný, ale lze použít i jiné látky, jako např. dusičnan ceritý, síran ceřičitý, dichroman draselný, peroxid vodíku, vanadičnan sodný atd. [24, 27]



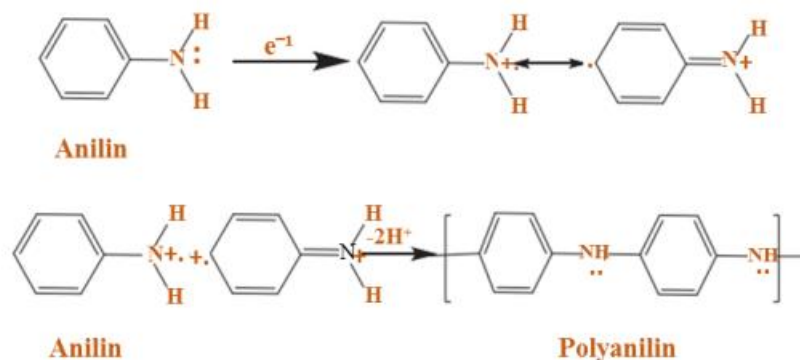
Obrázek 6: Oxidace anilinu peroxodisíranem amonným v přítomnosti vhodné kyseliny za vzniku polyanilinové soli. [46]

Nejdříve probíhá reakce anilinu s kyselinou, který v tomto případě působí jako neutralizační činidlo, přičemž samotná polymerace se rozbíhá až po přidavku vhodného oxidačního činidla za současného vývinu tepla do okolí. Po dopolymerování je pevný polyanilin oddělen ze směsi filtrací. Pro dokonalé oddělení nízkomolekulárních látek a oligomerů z reakčního roztoku se nejdříve provádí několikanásobné promytí mírně okyseleným vodným roztokem a následně je filtrační koláč ještě několikrát promyt alkoholem, nebo acetonem do získání bezbarvého filtrátu. [27] Volba reakčních podmínek a výchozích surovin ve velké míře ovlivňuje, v jaké formě bude PANi v roztoku přítomný. Pokud je PANi

ve formě emeraldinové báze vystaven působení kyseliny, v první řadě dojde k interakci protonů s iminovými skupinami v řetězci polymeru. Touto protonací iminových skupin vznikají polykationty. Přítomnost kladných nábojů na dusíkových atomech v řetězci polymeru způsobuje zvýšení celkové energie polymerního systému. Za účelem dosažení vyšší stability systému probíhá přerozdělení elektronové hustoty, jejímž výsledkem je rozpad nevazebného elektronového páru dusíku na jednotlivé elektrony beze změny celkového počtu elektronů v systému. Během tohoto procesu vznikají v polymeru kation radikály neboli polarony. Přítomnost polaronů umožňuje volný pohyb elektronů po řetězci v důsledku jejich delokalizace v určitém úseku konjugovaných vazeb. [22] Pravděpodobně nejdůležitější vlastností, na kterou je u PANi brán ohled, je elektrická vodivost, která bude záviset především na poměru oxidační a protonační reakce, ale také na chemické struktuře nebo morfologii polymeru, kterou definuje použitý dopant, oxidační činidlo, reakční podmínky atd. [11]

Elektrochemická polymerace

Jedná se u druhou nejčastěji používanou metodu přípravy polyanilinu. Oxidativní polymerace anilinu probíhá na anodě zhotovené z inertního vodivého materiálu v přítomnosti kyselého elektrolytu. [21] Velkou výhodou elektrochemické metody v porovnání s oxidativní polymerací je získání velmi čistého produktu, který nevyžaduje speciálních separačních metod pro očištění od rozpouštědla a nízkomolekulárních látek. [22] Pro přípravu PANi elektrochemickým procesem jsou nejčastěji používány potenciostatické, potenciodynamické nebo galvanostatické metody, přičemž samotný proces je velmi podobný galvanickému pokovování, kdy v tomto případě se na povrchu elektrody vytvoří povlak vodivého polymeru. [21, 27] Mechanismus vzniku polymeru lze popsat v několika krocích. Nejdříve nastává oxidace anilinu, to znamená, že dochází k odtržení jednoho elektronu z nevazebného elektronového páru dusíku za vzniku kation radikálu. U tohoto kation radikálu existují tři rezonanční struktury, avšak nejčastěji se bude molekula vyskytovat ve své nejreaktivnější formě, kdy radikál je na uhlíkovém atomu benzenu v para poloze vůči aminoskupině. Následuje vznik dimeru reakcí dvou kation radikálů (ve formě reaktivnější rezonanční struktury) připojením hlava k patě. Ve směsi nakonec dochází ke spojování vzniklých dimerů a monomerů na trimery, tetramery a další oligomery, jejichž finálním pospojováním vzniká polymer. [27] V souvislosti s elektrochemickou depozicí PANi bylo také prokázáno, že se jedná o autokatalytickou reakci, tzn. že vznikající polyanilin urychluje vylučování dalšího polyanilinu na elektrodě. [21]



Obrázek 7: Mechanismus vzniku polyanilinu vzájemnými reakcemi kation-radikálů. [27]

Další metody umožňující syntetizovat PANi

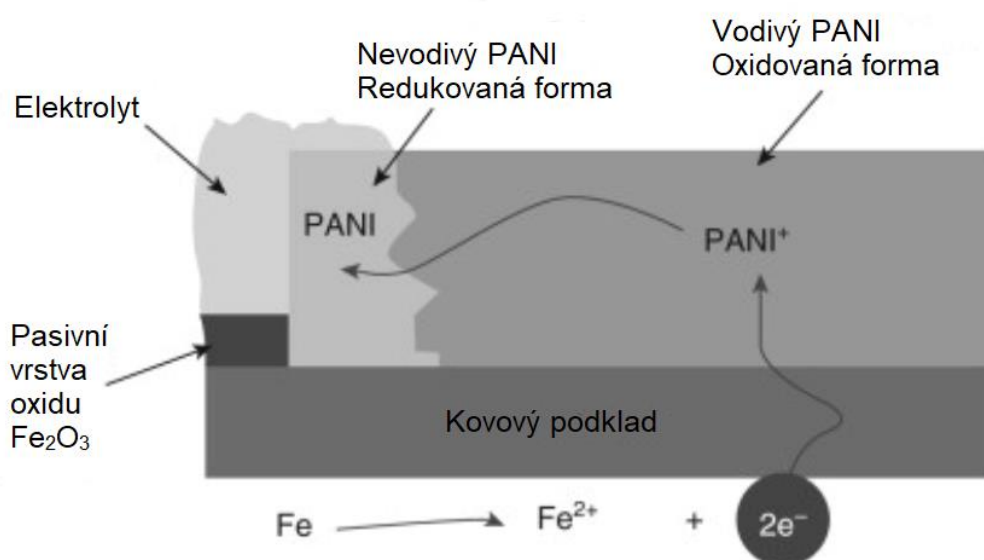
Mezifázová polymerace – jedná se o typ reakce, během které se anilin rozpouští v organickém rozpouštědle, např. v toluenu. Druhý roztok je připraven smísením oxidačního činidla a dopující kyseliny ve vodném prostředí. Po smíchání obou roztoků probíhá polymerace na fázovém rozhraní těchto dvou nemísitelných kapalin. Mikroemulzní polymerace – technika přípravy polyanilinu, která opět vychází z reakce na mezifázovém rozhraní, ale rozdíl je v použité povrchově aktivní látce. [24]

2.4.2 Polyanilin jako antikoroziční pigment v organických povlacích

V posledních několika letech vzrostl zájem o výzkum vodivých polymerů jako organických pigmentů přidávaných do nátěrových hmot. Hlavním důvodem je odhalení případných antikorozičních vlastností těchto vodivých polymerů, které jsou netoxické, a jejich případné nahrazení současně používaných škodlivých pigmentů a plniv, které jsou složkami nátěrových systémů. Vodivé polymery mají porézní strukturu a také vysokou propustnost pro plyny a kapaliny v porovnání s ostatními polymerními sloučeninami, které se používají v povlacích pro svůj bariérový účinek. V nátěrových systémech se proto vodivé polymery nejčastěji používají v kombinaci s povlakem s bariérovými vlastnostmi buď ve formě základních nátěrů, nebo jako složka bariérové vrstvy. [18]

Mechanismus antikoroziční ochrany polyanilinových solí je založen na elektrochemickém působení. Polyanilin pasivuje povrch kovu a také zmírňuje působení katodické reakce, která za přítomnosti PANi probíhá na rozhraní polymer–elektrolyt, namísto aby probíhala reakce mezi kovem a elektrolytem. Pasivaci kovu, kterou způsobuje emeraldinová forma soli, lze chápat jako oxidaci kovu na stabilnější oxidační produkty. [18, 29]

Současně dochází také k redukci emeraldinové soli na leukoemeraldin. Na vzduchu pak nastává opětovná oxidace leukoemeraldinu kyslíkem zpět na emeraldinovou sůl. Studie prokázaly, že za běžných podmínek se polyanilin ve formě emeraldinové soli vyskytuje v krátkých úsecích řetězce v různých oxidačních stavech, jmenovitě ve formě pernigranilinu, emeraldinu nebo leukoemeraldinu. Schopnost PANi existovat současně v různých oxidačních stavech a možnost reverzibilní oxidace/redukce přispívá k výsledné ochraně kovu vůči koroznímu prostředí jak anodickou pasivací povrchu kovu, tak zároveň katodickou ochranou, kdy přednostně bude s elektrolytem reagovat vodivý polymer. [18]



Obrázek 8: Znázornění chemických pochodů PANi spojených s ochranou železa proti korozi prostřednictvím různých mechanismů. [47]

Další důležitou vlastností PANi je schopnost vyplňovat mikroskopické defekty, které vznikají v objemu organických pojiv a tím přispívají ke zvýšení kompaktnosti nátěrového filmu. Je potřeba také zmínit, že výsledné ochranné vlastnosti polyanilinového nátěrového filmu jsou ve velké míře ovlivněny kyselinou použitou během procesu dopování. Zhang a kol. prováděli studii, která se zabývala ochrannými účinky epoxidových povlaků na různých typech kovů vystavených koroznímu prostředí, přičemž byla použita nedopovaná forma PANi, ale také PANi dopovaný různými kyselinami. Na ocelovém povrchu vykazoval nejlepší antikorozi vlastnosti epoxidový povlak pigmentovaný PANi dopovaný kampforsulfonovou kyselinou (10-CSA), zatímco pro slitiny na bázi hořčíku měl nejlepší antikorozi vlastnosti epoxidový povlak pigmentovaný PANi dopovaný kyselinou fluorovodíkovou. Výsledkem studie bylo,

že povlaky pigmentované PANi měly vždy vyšší antikoroziční odolnost v porovnání s nepigmentovanými nátěrovými hmotami. Další studie prováděna Ogurtsovem a kol. odhalila zcela protichůdné výsledky, kdy slitina hliníku opatřena epoxidovým povlakem pigmentovaným nedopovaným PANi dosahovala vyšší korozní odolnosti v porovnání s povlaky pigmentovanými PANi dopovaným kyselinou p-toluensulfonovou nebo dodecylbenzensulfonovou. [29]

Výsledky četných zkoušek prováděných na nátěrových filmech pigmentovaných výhradně polyanilinem odhalily jejich špatné mechanické vlastnosti a nízkou adhezi povlaku k chráněnému kovu. Snaha zredukovat tyto nedostatky vedla výzkumníky k formulaci nátěrových hmot obsahujících směs různých pigmentů a plniv, které by nejen zlepšovaly mechanickou odolnost filmu, ale také by přispívaly svými vlastnostmi k vyšší antikoroziční účinnosti povlaku za vzniku synergického efektu mezi těmito aditivy. Jako příklad lze uvést přídavek vrstvy oxidu grafenu o tloušťce jednoho uhlíkového atomu do organických povlaků, které tím získávají vyšší korozní odolnost, nebo přídavek samotného grafenu, který působí jako pasivační a inhibiční vrstva kovu. [30] Mezi další aditiva kombinovaná s práškovým PANi lze zařadit např. uhlíkové nanotrubičky, oxid křemičitý, zinek, polyfosforečnan zinečnatý a jiné. Deshpande a kol. prováděli studii, jejímž cílem bylo připravit nanočástice fosforečnanu zinečnatého povrchově upravené vrstvou polyanilinu, kdy jako dopant byla použita kyselina ortofosforečná. Dále byly prováděny testy korozní odolnosti nátěrového systému, který se skládal z epoxidové pryskyřice pigmentované nanočásticemi fosforečnanu zinečnatého a nanočásticemi $Zn_3(PO_4)_2$ povrchově upravenými polyanilinem. Tento hybridní systém vykazoval vynikající korozní odolnost, kterou lze připisovat působení několika různých ochranných mechanismů najednou: zvýšená bariérová ochrana, anodická ochrana a uvolňování inhibičních fosforečnanových iontů. [31]

2.4.3 Výhody polyanilinu

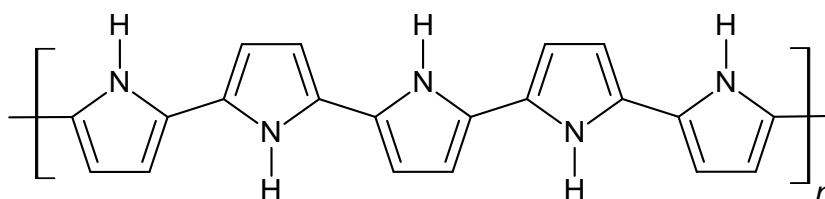
V současnosti je známo několik desítek vodivých polymerů, mezi kterými se PANi vyznačuje určitými charakteristickými rysy, které nejsou u většiny vodivých polymerů pozorovatelné. Typickými znaky jsou, např. (1) snadná dostupnost a nízká cena monomeru anilinu, (2) jednoduchá syntéza chemickými nebo elektrochemickými postupy, (3) stabilita v životním prostředí (nedochází k rozkladu na monomer), (4) jednoduchý proces dopování protonovými organickými nebo anorganickými kyselinami, (5) vysoký výtěžek reakce přeměny monomeru na polymer, (6) vzniklá polyanilinová sůl má vysokou stabilitu a elektrickou

vodivost srovnatelnou s polovodiči, (7) reakcí vodivé emeraldinové soli se zásadami (roztok NaOH, KOH apod.) vzniká nevodivá emeraldinová báze, kterou je možné opětovně reprotonovat přidáním kyseliny na vodivou emeraldinovou sůl. Další zvýšení stability a možnosti použití PANi lze dosáhnout vytvářením kompozitů s jinými polymery nebo vlákny. [11, 25-27]

V porovnání s ostatními konjugovanými vodivými polymery se PANi liší v několika aspektech. Dusíkové atomy a fenolenové kruhy se podílejí na vytvoření konjugovaného systému mezi monomerními jednotkami. Naproti tomu v polypyrrolu (PPy) se vyskytuje zcela odlišný způsob konjugace, kdy heteromolekuly v PPy nepřispívají k utváření π -vazeb. Dalším odlišným aspektem je možnost měnit elektrickou strukturu PANi v závislosti na měnícím se počtu protonů nebo elektronů v řetězci. [11]

2.5 Polypyrrol

Jedná se o heterocyklickou organickou sloučeninu, kterou lze připravit ve formě prášku, tenkého filmu nebo povlaku. První zmínky o přípravě polypyrrolu oxidativní polymerací jsou datovány zpět do 1888 roku a elektrochemickým způsobem do roku 1957. Polypyrrol (PPy) je dalším z vodivých polymerů, ve kterém je náboj přenášen po řetězci prostřednictvím konjugovaného systému dvojných vazeb. [34] Většina monomerních jednotek v makromolekule PPy je spojena skrze α polohy, nicméně pár pyrrolových jednotek je spojeno také v polohách α - β a β - β . [35] Hlavními charakteristikami PPy je vysoká chemická, mechanická a environmentální stabilita, je netoxický, rozpustný ve vodě biokompatibilní a v dopované formě vykazuje vysokou vodivost. [19, 34-35] Na výsledných vlastnostech polymeru se nicméně velkou mírou podílí charakter protiiontu, jeho velikost, náboj, tvar atd., přičemž množství přítomných protiiontů bude záviset na reakčních podmínkách. [26, 35] Jako příklad demonstrující důležitost vybraného aniontu lze uvést použití chloristanu, namísto šřavelanu, který zvyšuje vodivost PPy filmu desetinásobně. Podobně jako polyanilin je polypyrrol v dopované formě vodivým polymerem, nicméně nedopovanou formu lze považovat za izolant. [35]



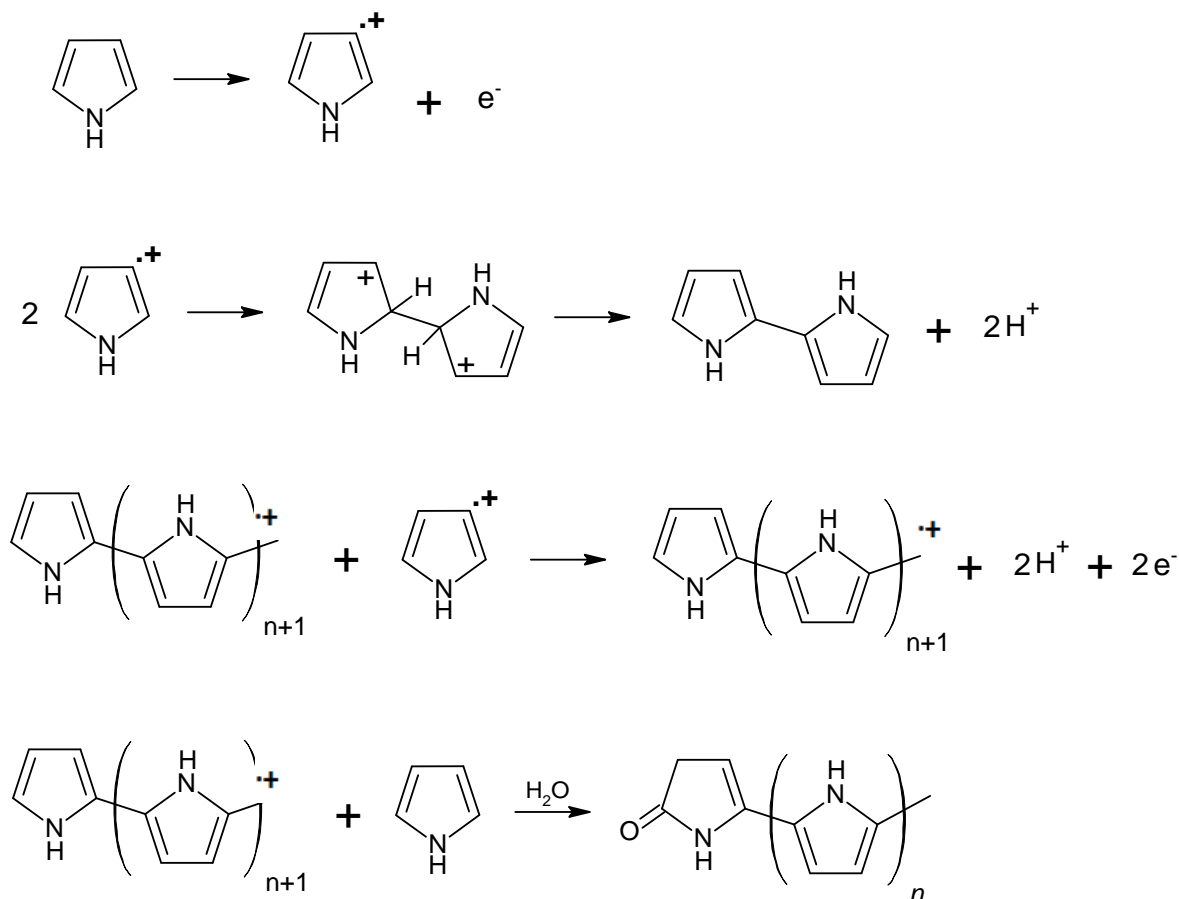
Obrázek 9: Chemická struktura polypyrrolu. [48]

2.5.1 Syntéza polypyrrolu

Dvěma hlavními technikami používanými k přípravě polypyrrolu jsou oxidativní polymerace a elektrochemická polymerace, přičemž oxidativní reakce poskytuje produkt ve formě prášku, zatímco elektrochemickou syntézou dochází k vyloučení filmu polypyrrolu na pracovní elektrodu. [39] Produkce PPy ve velkém množství je nicméně jednodušší za využití oxidativní polymerace. Dalšími metodami spojenými se syntézou PPy, o které je v posledních letech stále větší zájem, jsou emulzní a mikroemulzní polymerace, fotopolymerace a další. Hlavní přednosti těchto emulzních technik lze shrnout do několika bodů: povaha emulzního systému umožňuje snadnější kontrolu procesu přípravy PPy, efektivnější odvod tepla a nižší viskozitu systému v porovnání s blokovou polymerací, v mnoha případech lze produkty emulzní polymerace využít přímo bez potřeby zapojení separačních metod. [36]

Oxidativní polymerace

Jedná se o jednu z nejstarších, ale v současnosti stále často používaných, metod syntézy PPy, která se vyznačuje především jednoduchostí a rychlostí. Polymerace probíhá podle pseudopolykondenzačního mechanismu. Polymerace nejčastěji probíhá ve vodném prostředí za nízkých hodnot pH, avšak reakci lze uskutečnit i v organických rozpouštědlech. [37] Nejdříve jsou připraveny dva oddělené roztoky (monomeru a oxidovadla), které jsou následně smíchány. [35] Typicky používanými oxidačními činidly jsou např. chlorid železitý, chloristan mědnatý, síran železitý, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ a další. [36] Prvním krokem polymerační reakce je oxidace pyrrolové jednotky za vzniku kation-radikálu. Vzniklé kation-radikály se následně spojují do rozpustných bipyrolů, které jsou následně opět oxidovány a reagují s ostatními kation-radikály na výšemolekulární sloučeniny. Růst řetězce je ukončen ve chvíli, kdy makromolekula je už dále nerozpustná ve vodném prostředí a dojde tak k jejímu vysrážení. [35]



Obrázek 10: Grafické znázornění oxidativní polymerace polypyrrolu. [34]

Je známo, že PPy není příliš rozpustný v běžně používaných rozpouštědlech, avšak dopováním vhodnými sloučeninami lze jeho rozpustnost zvýšit. [38] Polypyrrol vzniklý oxidativní polymerací dopovaný vhodnou kyselinou dosahuje vodivosti ($\sigma = 1\text{--}100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), zatímco plně redukováná forma dosahuje vodivosti ($\sigma \sim 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). [39] Přejídem mezi jednotlivými oxidačními a redukčními stavy PPy dochází také ke změně jeho elektrických, chemických a mechanických vlastností. [43]

Elektrochemická polymerace

Běžně se provádí v roztoku elektrolytů, přičemž polymer se postupně vylučuje na anodě. Za účelem dosažení vyšší čistoty vznikajícího PPy není během elektrochemické polymerace používáno oxidační činidlo. Oxidační reakce probíhá zásluhou přiloženého proudu nebo zavedením kladného potenciálu. Vlastnosti výsledného polymerního filmu jsou ve velké míře ovlivněny vybraným rozpouštědlem a povahou dopantu, resp. jeho aniontem. Průběh vzniku PPy je v podstatě podobný jako v případě oxidativní polymerace, nejdříve dojde na

anodě ke vzniku kation-radikálů, které následnými reakcemi mezi sebou vytvářejí postupně oligomery až výsledný polymer. Materiálem elektrod jsou nejčastěji platina, zlato, grafit atd. [40] Za jednu z nevýhod elektrochemické polymerace lze považovat použití organických rozpouštědel, v kombinaci s elektrolyty, které nejsou recyklovatelné, mají nízkou tenzi par, jsou toxické pro životní prostředí atd. Slibnou náhradou, na které se v posledních letech upírají zraky vědců, jsou iontové kapaliny, které v mnohých vlastnostech převyšují běžně používaná organická rozpouštědla. Jedná se o iontové sloučeniny, které se za pokojové teploty chovají jako nehořlavé a netěkavé kapaliny a jsou schopné rozpouštět řadu organických i anorganických sloučenin. Nelze opomenout také vysokou elektrochemickou stabilitu a s tím spojené rozsáhlé potenciálové okno. Typickými představiteli iontových kapalin, používaných pro syntézu konjugovaných polymerů, jsou 1-butyl-3-methylimidazol hexafluoro-fosfát (bmimPF₆) nebo 1-butyl-3-methylimidazol tetrafluoroborát (bmimBF₄). [41-42] Jistou zajímavostí spojenou s přípravou polypyrrolového filmu elektrochemickou polymerací, kdy jako dopující látka je použita kyselina sírová, je, že vzniklý černý film je stabilní za běžných podmínek, ale i při teplotách nad 200 °C. [26]

2.5.2 Použití a výhody polypyrrolu

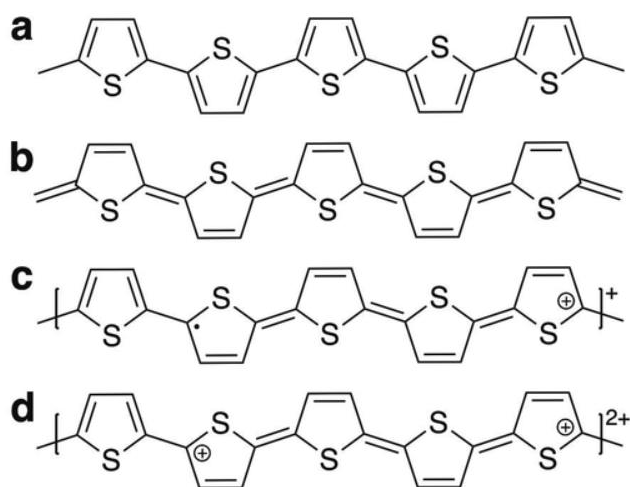
Nízká cena a dobrá elektrická vodivost předurčuje využití PPy v různých odvětvích průmyslu. Používá se v oblasti výroby senzorů, aktuátorů, nabíjecích baterií, ale také v biomedicíně, jelikož vykazuje rovněž mikrobicidní a antioxidační vlastnosti, které jsou přisuzovány především přítomnosti kladných nábojů na polymerním řetězci, jež vznikají během syntézy. [49] Vodivý prášek PPy lze použít jako plnivo do termoplastických matric, z kterých lze následně vyrábět nosiče čipů. V současné době stále probíhají studie, které zkoumají možné použití polypyrrolových filmů/fólií jako flexibilních vodivých drah v tištěných obvodech nebo využití práškového PPy jako pigmentu v antikoročních nátěrových hmotách. [34]

2.6 Polythiofen

První polymerace thiofenu proběhla už koncem 19. století v roce 1883, nicméně vodivé vlastnosti a větší zájem o využití látky nastaly až mnoho desítek let později. V současné době se jeví výzkum polythiofenu (PTh) stále větší oblibě, jelikož thiofen v atmosféře vykazuje větší stabilitu vůči kyslíku než pyrrol a umožňuje také snadnou syntézu substituovaných monomerů, které vytvářejí rozpustné polymery. [34] Stejně jako i v případě dvou předchozích vodivých

polymerů má i polythiofen konjugovaný systém dvojných vazeb, který umožňuje přenášet elektricky nabitě částice po řetězci. [19] Elektrickou vodivost PTh lze zvýšit dopováním látkami typu *n* nebo *p*. Jedná se o snadno zpracovatelný polymer, který má vysokou environmentální stabilitu, dobrou tepelnou stabilitu a má nižší hodnotu energie zakázaného pásu. [50] Elektronová struktura a elektrické vlastnosti byly zkoumány podrobněji v několika studiích, které se zaměřovaly především na vliv množství a typu dopantů nebo přítomnosti vedlejších řetězců na hodnotu energie zakázaného pásu, přičemž tato energie ve výsledku nabývala hodnot od 3 do 1 eV. Dále bylo zjištěno, že změnou morfologie vedlejších řetězců na polymeru dochází ke změně optických vlastností a šířky zakázaného pásu ve filmech na bázi polythiofenu. [52]

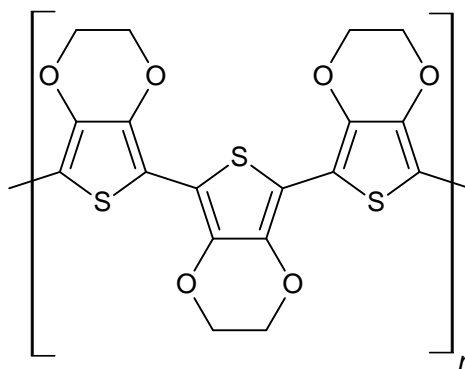
V porovnání s ostatními vodivými polymery nicméně vykazuje určité specifické vlastnosti – je stabilní vůči vzdušné vlhkosti i kyslíku jak v dopované, tak nedopované formě. Polythiofen lze také zařadit mezi elektrochromní a termochromní látky, jelikož dokáže měnit svou barvu v závislosti na procházejícím elektrickém proudu nebo měnící se teplotě, ale také na měnícím se okolním tlaku. [51]



Obrázek 11: Chemická struktura neutrálních a nabitých polythiofenových řetězců (a) pro neutrální benzenový tvar, (b) chinonový tvar, (c) polaron, (d) bipolaron. [52]

V chemii polythiofenu hrají důležitou roli také jeho deriváty. Mezi tyto sloučeniny lze zařadit např. thiofen substituovaný alkyly, přičemž alkyly do 18 uhlíků poskytují polymery rozpustné v běžných organických rozpouštědlech, s elektrickou vodivostí dosahující hodnot až $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. [34] Tyto substituované thiofeny byly zkoumány především s nadějí získání látek s vyšší vodivostí a stabilnějšími volnými radikály v porovnání se standardním thiofenem. Skupina látek na bázi poly(cykloalkylendioxythiofenu) se po určité době bádání jevila jako

nejlepší varianta, jelikož vykazovala nejlepší kombinaci vodivosti a environmentální stability. Prvním připraveným polymerem z této skupiny byl PEDOT, neboli poly(3,4-ethyldioxythiofen), který je běžně syntetizován a následně i stabilizován poly(styren sulfonovou kyselinou), také PSS, a je dostupný ve formě vodné disperze. [53]



Obrázek 12: Chemický vzorec PEDOT. [19]

K syntéze polythiofenu lze využít několik technik, nicméně nejčastěji používanými jsou chemická oxidace, elektrochemická polymerace nebo reakce s Grignardovými nebo jinými organokovovými činidly. Příprava prášků, povlaků nebo filmů je v podstatě stejná jako v případě polypyrrolu, nicméně v případě thiofenu je vyžadováno použití silnějšího oxidačního činidla k polymeraci ve srovnání s pyrrolem nebo jinými heterocyklickými sloučeninami. [34]

Možné použití polythiofenu a jeho derivátů jako antikoročních pigmentů v organických povlacích je v současné době stále zkoumáno, nicméně mnohé studie naznačují dobrou až velmi dobrou korozní odolnost, ale také dobrou přilnavost ke kovovému podkladu. Získané údaje jsou výsledkem zrychlených korozních testů, nicméně chování v reálném prostředí může být ve srovnání s laboratorními testy odlišné a bude potřeba ho ještě ověřit. [54-55]

2.7 Filmotvorné látky

Mezi základní složky nátěrové hmoty lze zařadit pigmenty, plniva a další aditiva, která zastupují nespojitou fázi a dále pojivo, které zastupuje funkci spojité fáze, ve které jsou jednotlivá aditiva rozptýlena. Filmotvornou látku si lze představit jako netěkavou látku, která je schopna tvořit souvislý film definované tloušťky, zatímco pojivo lze chápat jako směs filmotvorné látky s aditivou a plnivem, které jsou v ní dispergovány. Filmotvorné látky lze rozdělit podle původu na přírodní nebo syntetické. V další části práce bude pozornost věnována

především několika typům syntetických filmotvorných látek, které se v současné době používají v daleko širším měřítku v porovnání s látkami přírodního původu. [56]

2.7.1 Alkydové pryskyřice

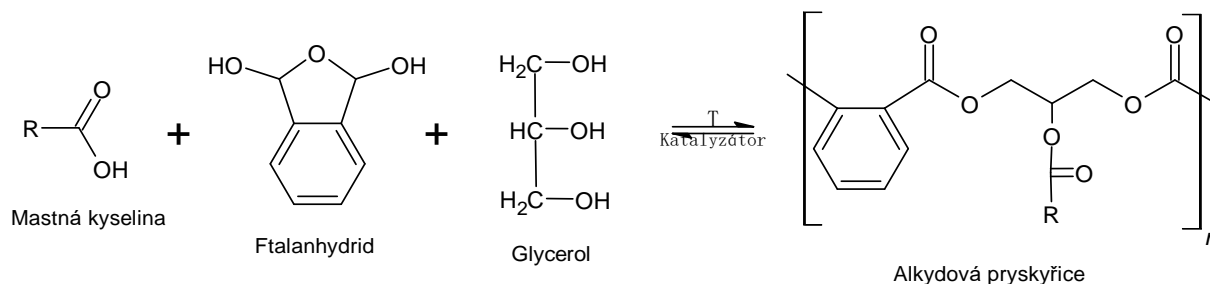
Jedná se o polyesterové pryskyřice modifikované mastnými kyselinami, mezi které lze započítat nejčastěji kyseliny vysychavých a nevysychavých olejů. Alkydy modifikované těmito typy kyselin vykazují dobrou rozpustnost v levných lakařských rozpouštědlech, výborné filmotvorné vlastnosti, ale také možnost rychlého zesítnění struktury alkydu. [58] Modifikované alkydy ředitelné organickými rozpouštědly byly poprvé syntetizovány na počátku 30. let 20. století, přičemž přibližně o deset let později byly na trh uvedeny také vodou ředitelné alkydy. Oba typy alkydů se dodnes hojně využívají jako pojiva pro nátěrové hmoty. [57] Důležitým parametrem, který je charakteristický především pro modifikované alkydové pryskyřice, je tzv. olejová délka, které vyjadřuje obsah mastných kyselin nebo modifikujícího oleje. Alkydy obsahující pod 40 % oleje jsou označovány jako krátké, s obsahem 40 až 60 % jako střední a obsahující nad 60 % oleje jako dlouhé. [58]

Možnosti přípravy

Modifikované alkydy jsou nejčastěji připravovány dvěma způsoby, jednostupňovým procesem z mastných kyselin nebo dvoustupňovým procesem z monoglyceridů.

Jednostupňový proces

Všechny výchozí suroviny jsou už na začátku přítomny v reaktoru společně. Reakce polyalkoholu, mastné kyseliny a dikarboxylové kyseliny probíhá při 200 až 230 °C tak dlouho, až je dosaženo žádoucí viskozity a čísla kyselosti produktu. Jedná se o poměrně jednoduchý a rychlý postup přípravy, který má širší možnosti modifikací v porovnání s monoglyceridovým postupem. Jednou z velkých nevýhod jednostupňového procesu je nutnost použití destilovaných mastných kyselin připravených štěpením olejů, které jsou ve srovnání s oleji dražší. [58]



Obrázek 13: Polymerační reakce přípravy alkydové pryskyřice jednostupňovým procesem. [59]

Dvoustupňový proces (monoglyceridový)

V prvním stupni probíhá reakce triglyceridů s polyalkoholem, přičemž žádoucí směs produktů by měla obsahovat co největší množství monoglyceridů a minimální množství nezreagovaného polyalkoholu a triglyceridu. Reakce probíhá při 200 až 260 °C, přičemž složení výsledné směsi produktů bude záviset na reakčních podmínkách a přebytku polyalkoholu. Pro zvýšení reakční rychlosti je v některých případech reakce vedena v přítomnosti malého množství katalyzátoru, např. 0,005 až 0,05 % PbO. V následujícím druhém stupni výrobního procesu dochází k esterifikaci monoglyceridů ftalanhydridem nebo jinou dikarboxylovou kyselinou za vzniku samotného alkydu.

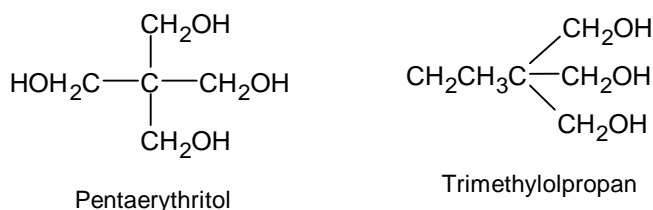
Jednotlivé reakce přípravy alkydu jsou vždy vedeny v přítomnosti inertní atmosféry, typicky dusíku, nebo oxidu uhličitého. Dlouhé alkydy vznikající dvoustupňovým procesem mají obvykle hydroxylové číslo mezi 25 a 50, zatímco střední dosahují hodnot 50 až 80, a krátké alkydy ještě vyšších. [58]

Suroviny pro přípravu modifikovaných alkydů

Z polykarboxylových kyselin je nejčastěji používán ftalanhydrid, nicméně v nedávné době nabyl na významu i maleinhydrid nebo kyselina isoftalová, která se používá v kombinaci s ftalanhydridem a poskytuje tak nátěrům vyšší lesk, tvrdost a odolnost vůči oděru.

Za nejvýznamnějšího představitele polyalkoholů pro přípravu alkydů lze jednoznačně označit glycerol, který dává nátěrovým filmům pevnost a vláčnost. Z dalších alkoholů bývá používán také pentaerythritol nebo trimethylolpropan.

Nejčastěji používanými typy olejů jsou lněný olej, sójový, světlicový, bavlníkový, ricinový, kokosový, talový a další, přičemž žádoucí je vysoký obsah především kyseliny olejové, linolové, linolenové, eleostearové nebo ricinolejové, které významně urychlují zasychání alkydů. [58]

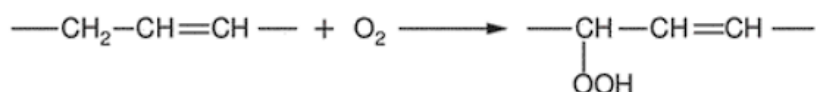


Obrázek 14: Chemický strukturní vzorec typicky používaných polyalkoholů během přípravy alkydu. [58]

Mechanismus zasychání

Alkydové pryskyřice zasychají jak fyzikální, tak chemickou cestou, nejčastěji v přítomnosti vhodného katalyzátoru. V prvním případě dochází k postupnému uvolňování rozpouštědla (vody nebo organického rozp.) po nanesení nátěrové hmoty na povrch. Současně probíhá také chemická reakce mezi vzdušným kyslíkem a modifikujícími mastnými kyselinami. [60] Výsledný čas zasychání, tvrdost, citlivost vůči vzdušné vlhkosti a barva nátěrového filmu bude záležet především na typu použitého oleje, a obsahu jednotlivých mastných kyselin, ale také na funkčnosti polyalkoholu zabudovaného v řetězci. [61]

Zesítnění jednotlivých makromolekul je spojeno s úbytkem nenasycených dvojných vazeb (-C=C-) přítomných v molekulách mastných kyselin. Po nanesení nátěrové hmoty na povrch nastává tzv. auto-oxidační reakce. V prvním kroku dochází k začlenění molekuly kyslíku do uhlovodíkového řetězce, nejčastěji do vazby C-H, za vzniku hydroperoxidů, které se následně rozpadají na radikály. [61]



Obrázek 15: Vznik hydroperoxidu. [61]

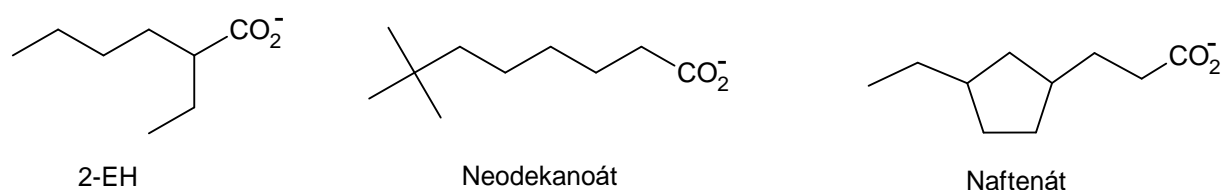


Obrázek 16: Rozklad hydroperoxidu na radikály. [61]

Auto-oxidační reakce probíhá nejrychleji ihned po aplikaci barvy, nicméně nižší rychlostí se reakce uskutečňuje po celou dobu životnosti nátěrového filmu. Přítomnost hydroperoxidů na začátku vytvrzování je velmi důležitá pro účinné zesítnění a vytvrzení celého

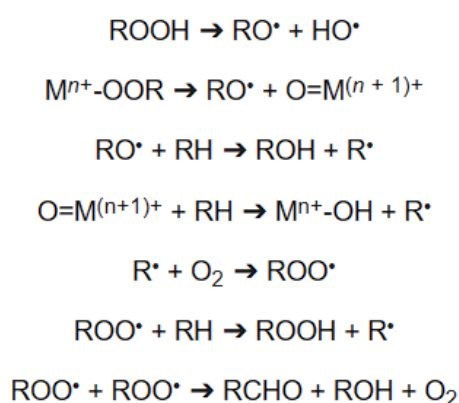
filmu, avšak hydroperoxydy vytvořené v pozdějších fázích zasychání filmu se můžou přeměňovat v karboxylové skupiny. Tyto hydroperoxydy můžou způsobovat znehodnocení nátěrového filmu. [61]

Auto-oxidační reakce probíhá za normálních podmínek bez přídavku katalyzátoru velmi pomalu. Do formulací barev se proto začaly přidávat různé urychlovače síťování (tzv. sikativa), které výrazně zkracovaly dobu zasychání nátěrových hmot na bázi vysychavých olejů. Jedná se většinou o karboxyláty přechodných kovů, nejčastěji na bázi kobaltu, nebo manganu. [60]



Obrázek 17: Chemické vzorce kobaltových katalyzátorů používaných pro urychlení zasychání alkydových nátěrových hmot. [62]

Samotné sikativum nemůže zahájit proces síťování, ale usnadňuje oxidačně-redukční reakce probíhající v nátěrovém filmu. Ve výsledku se vzniklé hydroperoxydy rozpadají na dva radikály, které následně reagují s uhlovodíkovým řetězcem, kyslíkem nebo dalšími molekulami za vzniku různých typů radikálů. Zesítnění systému (terminace radikálů) je docíleno vzájemnou reakcí mezi radikály. [60-61]



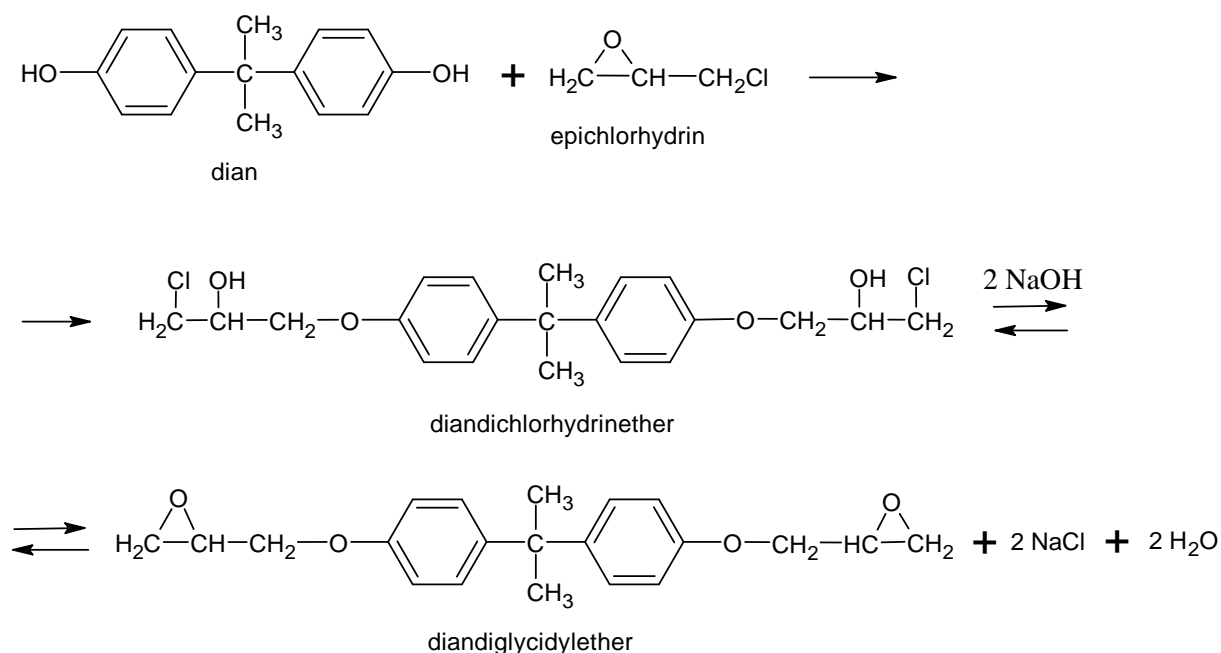
Obrázek 18: Souhrn reakcí probíhajících během vytvrzování alkydů v kombinaci s kobaltovými katalyzátory. [60]

2.7.2 Epoxidové pryskyřice

Komerčně dostupnými se epoxidové pryskyřice (EP) staly v polovině 40. let 20. století, nicméně první epoxidy vycházející z bisfenolu A a epichlorhydrinu byly připraveny už v roce 1936. V průmyslu nacházejí epoxidové pryskyřice nejčastěji využití jako pojiva pro nátěrové hmoty, dále jako výchozí suroviny pro výrobu kompozitů, laminátů, lepidel, adheziv nebo lisovacích hmot. [63] Nespornou výhodou epoxidů v porovnání s jinými typy pryskyřic je, že během vytvrzování nedochází k odštěpování vedlejších nízkomolekulárních produktů a zároveň dochází jen k malému smrštění. Vytvrzené produkty vykazují velmi dobrou adhezi ke kovovým, skleněným, keramickým nebo dřevěným podkladům. Mají také dobrou chemickou odolnost a elektroizolační vlastnosti v širokém rozmezí teplot. Epoxidové pryskyřice lze v podstatě rozdělit do dvou hlavních skupin, typy obsahující glycidylové skupiny (připravené reakcí s epichlorhydrinem) nebo typy obsahující epoxidové skupiny (připravené epoxidací nenasycených sloučenin). [58]

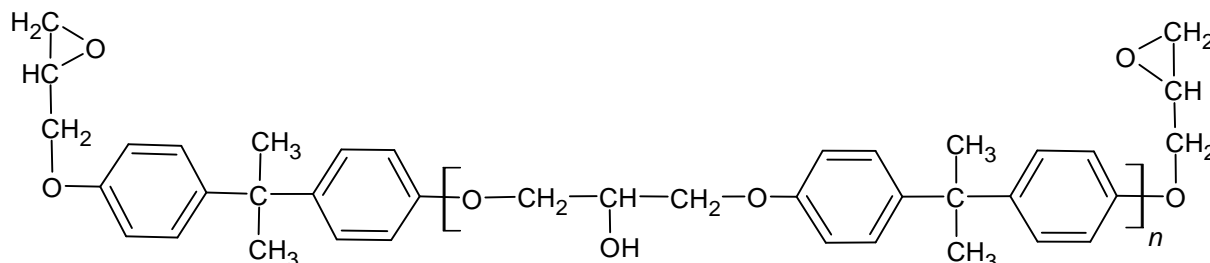
Příprava pryskyřic glycidylového typu

Přibližně 85 % světové produkce EP glycidylového typu představují produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A. Přípravu pryskyřice lze rozdělit do dvou základních kroků: adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl v přítomnosti alkalického katalyzátoru a následné odštěpení chlorovodíku ze vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku diandiglycidyletherů, obsahujících epoxidové skupiny. [58]



Obrázek 19: Kondenzace dianu s epichlorhydrinem za vzniku diandiglycidyletheru. [58]

V následujícím kroku mohou epoxidové skupiny reagovat s hydroxylovými skupinami molekul dianů za vzniku epoxidových pryskyřic s vyšší molekulovou hmotností. Většina EP připravených kondenzací dosahuje molekulové hmotnosti v rozmezí 340 až 3800, v závislosti na použitém molárním poměru monomerů. Za normální teploty lze EP skladovat po téměř neomezenou dobu. [58]



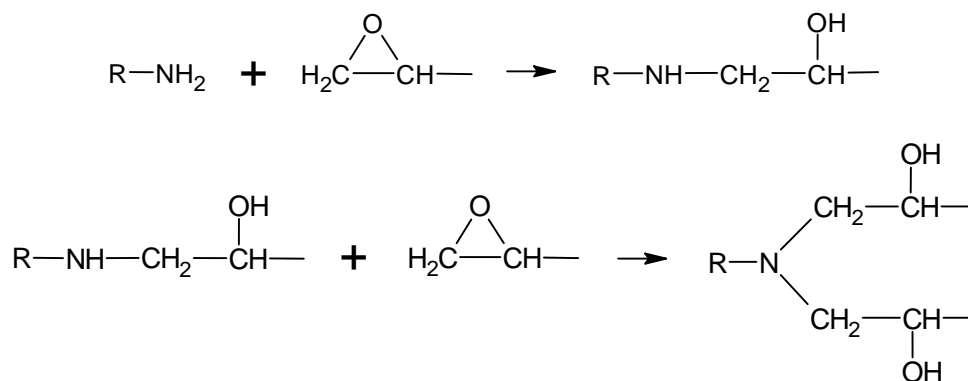
Obrázek 20: Struktura výšemolekulární epoxidové pryskyřice. [58]

Vytvrzování

Zesítnění EP lze uskutečnit několika různými způsoby: (1) polyadiční reakcí epoxidových skupin s látkami obsahujícími aminové skupiny, (2) polykondenzační reakcí na přítomných hydroxylových skupinách, (3) polymerací epoxidových skupin.

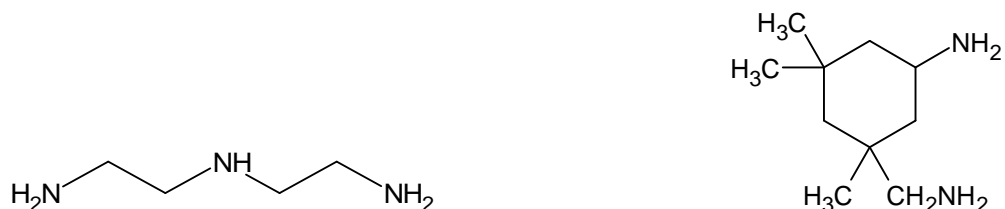
Reakce s polyaminy

Pro vytvrzování epoxidů za normální teploty lze použít primární nebo sekundární alifatické polyaminy. Reakce aminové skupiny s epoxidovou skupinou probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminové skupiny, která může v dalším kroku reagovat s jinou epoxidovou skupinou, přičemž dojde k vytvoření terciární aminoskupiny. [58]



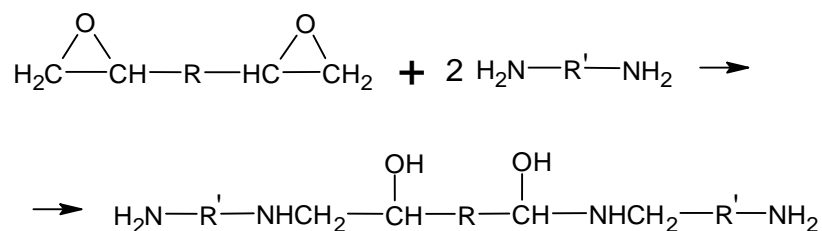
Obrázek 21: Reakce aminové skupiny polyaminu a epoxidové skupiny EP během vytvrzování. [58]

Pro tyto účely jsou často používanými polyaminy např. diethylentriamin, triethylentetramin, isoforondiamin a další. Alifatické a cykloalifatické aminy jsou schopny vytvrdit EP za laboratorní teploty v poměrně krátké době. Uplatnění nacházejí nejčastěji v oblasti nátěrových hmot, dále pro vytvrzování lepidel, tmelů nebo plastbetonů. [58]



Obrázek 22: Typicky používaná tvrdidla, zleva diethylentriamin a zprava isoforondiamin. [58]

K vytvrzování se často používají také adukty, které jsou v porovnání s alifatickými polyaminy netěkavé a méně zapáchají a jsou tak šetrnější vůči okolí. Obsahují nicméně nižší koncentraci aminových vodíků než polyaminy, a je proto nutné používat tyto látky k vytvrzování ve větších množstvích. [58]



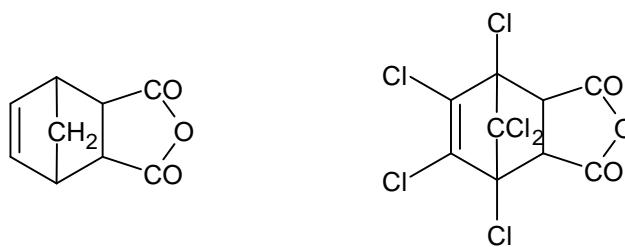
Obrázek 23: Reakce nízkomolekulární EP s přebytkem polyaminu za vzniku aduktu. [58]

Jako tvrdidla EP slouží celá řada dalších látek. Lze jmenovat např. aromatické polyaminy, které poskytují vytvrzené produkty s vyšší tvarovou stálostí za tepla nebo dikyandiamid, který se zdá být hygienicky nezávadným tvrdidlem a používá se ku příkladu k vytvrzování práškových nátěrových hmot. [58]

Vytvrzování anhydridy

Vytvrzování anhydridy slouží pro vytvrzování pryskyřic používaných v elektrotechnice, ale také pro práškové nátěrové hmoty v kombinaci s výšemolekulárními typy pryskyřic. Samotnými tvrdidly jsou nejčastěji anhydridy polykarboxylových kyselin. Souhrn reakcí probíhajících během síťování je poměrně složitý, nicméně může probíhat reakce anhydridu s hydroxylovou skupinou nebo oxiranovou skupinou epoxidové pryskyřice

za vzniku esterových vazeb a v menší míře také reakce mezi hydroxylovými skupinami a epoxidovými skupinami za vzniku etherových vazeb.



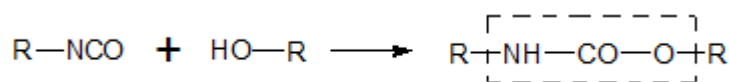
Obrázek 24: Tvrdivla na bázi anhydridů, zleva Nadic anhydrid a zprava HET-anhydrid. [58]

Pro oblast nátěrových hmot je charakteristické také vytvrzování EP v kombinaci s jinými pryskyřicemi, které obsahují reaktivní alkoxy-methylové skupiny, jako jsou např. fenolformaldehydové, močovinoformaldehydové nebo melaminformaldehydové pryskyřice. Síťovací reakce směsi pryskyřic probíhá nejčastěji za zvýšené teploty (120 až 200 °C), přičemž jednotlivé typy pryskyřic jsou spojeny skrze etherové můstky, které vznikají reakcí alkoxy-methylových skupin s hydroxylovými nebo epoxidovými skupinami EP. Kombinace různých druhů pryskyřic poskytuje především lepší mechanické a chemické vlastnosti výsledného vytvrzeného systému. [58]

2.7.3 Polyurethany

Polyurethany (PUR) byly poprvé syntetizovány v meziválečném období roku 1937, kdy Heinrich Rinke připravil 1,6-hexymethylendiisokyanát a německý vědec Otto Bayer navrhl postup polyadice diisokyanátů. Ve 40. letech byly následně připraveny první syntetická vlákna a pěny na bázi polyurethanů. Nicméně využití PUR v oblasti nátěrových hmot doznalo většího rozmachu až o padesát let později. [64-65] Větší rozvoj PUR povlaků je spojen zejména s vyšší dostupností levných polyetheralkoholů, které jsou v současné době jedněmi ze základních stavebních jednotek polyurethanových makromolekul, spolu s polyesteralkoholy, extendery a polyisokyanáty. [66]

Mezi hlavní výhody PUR povlaků patří především výborné mechanické vlastnosti, odolnost vůči oděru nebo výborná odolnost vůči vodě, chemicky agresivním prostředím a povětrnosti. Díky těmto vlastnostem nacházejí polyurethanové povlaky využití v různých odvětvích, jako např. ve stavebnictví, elektronice, automobilovém nebo textilním průmyslu. [66-68]



Obrázek 25: Reakce isokyanátové a hydroxylové skupiny za vzniku urethanové vazby. [58]

Příprava a vytvrzování

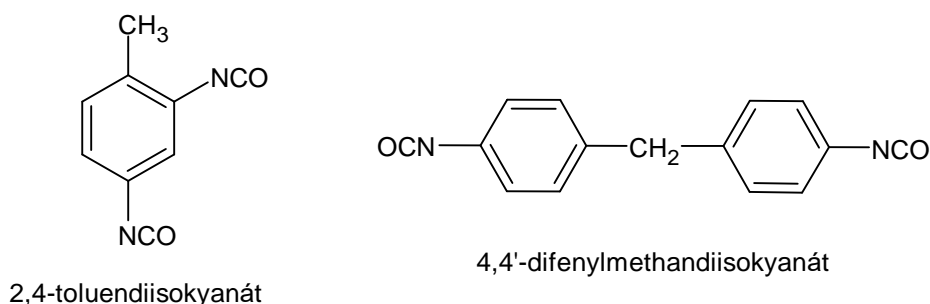
Polyurethany patří do skupiny polymerů, které ve své struktuře obsahují urethanvé vazby. Ty vznikají reakcí hydroxylové a isokyanátové skupiny. Z polyurethanů je vyráběna široká paleta různých výrobků, jako jsou tvrdé nebo měkké pěny, lepidla, vlákna, PUR elastomery, nátěrové hmoty a mnoho dalších. Jednotlivé skupiny PUR se připravují odlišnými způsoby za využití různých výchozích látek. V další části bude tedy popsána pouze příprava pojiv pro nátěrové hmoty na bázi PUR. Postupně byly vyvíjeny jednosložkové a dvousložkové systémy, které se liší postupem přípravy a výslednými vlastnostmi. Přibližně 90 % všech PUR nátěrových hmot se nicméně řadí mezi jednosložkové systémy. [58, 66]

Urethanové alkydy

Připravují se obdobným způsobem jako modifikované alkydy, avšak s tím rozdílem, že namísto dikarboxylové kyseliny je používám diisokyanát. V prvním stupni opět probíhá transesterifikace vysychavých olejů glycerolem, nebo pentaerythritolem. Monoglyceridy následně reagují s toluendiisokyanátem za vzniku finálního produktu. Vytvrzení pojiva probíhá obdobným způsobem jako v případě alkydových pryskyřic – oxypolymeračním mechanismem za přítomnosti vhodných urychlovačů. Charakteristickým znakem urethanových alkydů je vyšší rychlost zasychání na vzduchu, avšak také větší náchylnost ke žloutnutí na světle. [58, 69]

Jednosložkové polyurethany vytvrzované vlhkostí

V prvním kroku se v přebytku polyisokyanátů připravují předpolymery terminované isokyanátovými skupinami. Jako výchozí látky lze použít např. polypropylenglykol, trimethylolpropan a toluendiisokyanát ve vhodném poměru. Následného zesítnění struktury je docíleno reakcí isokyanátových skupin se vzdušnou vlhkostí nebo vlhkostí podkladu, přičemž voda působí jako čtyřfunkční síťující složka. Během reakce vytvrzování dochází rovněž k uvolňování oxidu uhličitého, který následně uniká i s použitým rozpouštědlem. Výsledné vlastnosti povlaků závisí především na použitém polyolu a jeho molekulové hmotnosti. [58]



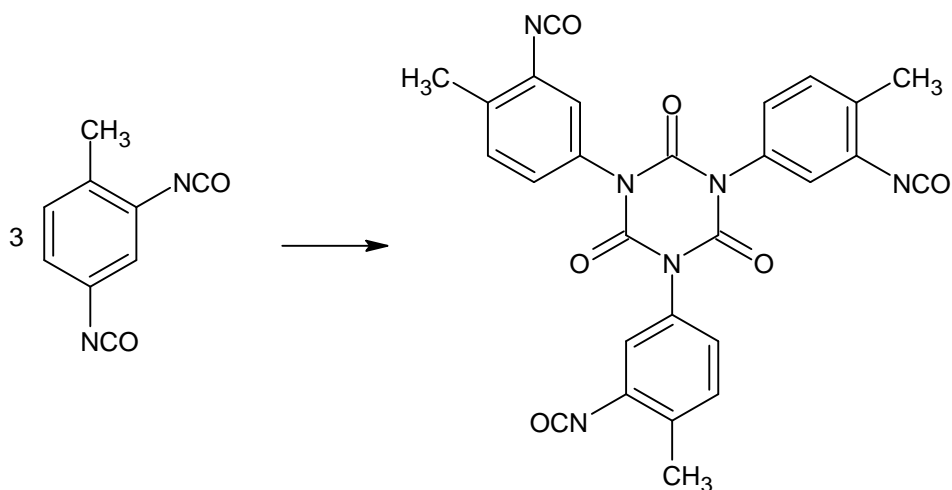
Obrázek 26: Příklady typicky používaných polyisokyanátů pro přípravu polyurethanů. [58]

Jednosložkové vypalovací laky

Základními složkami vypalovacích laků jsou velmi často maskované isokyanáty. Tyto látky obsahují ve své struktuře urethanové skupiny, které vznikly reakcí isokyanátových skupin s nízkomolekulárními alkoholy. Takto vzniklé urethanové vazby jsou stabilní za normální teploty a zaručují, že nenastane nežádoucí reakce isokyanátových skupin se vzdušnou vlhkostí za vzniku aminů, a nedojde tak ke znehodnocení pojiva. K vytvrzování dochází za teplot nad 150 °C, kdy nejdříve dochází k odpaření přítomných rozpouštědel a vody a až potom k rozkladu maskovaného isokyanátu a jeho reakci s polyhydroxysloučeninami za vzniku trojrozměrné zesítené struktury. [58]

Dvousložkové polyurethanové laky

Hlavními složkami jsou především výšemolekulární netěkavé isokyanáty, jako např. trimer, který vzniká ze tří molekul 2,4-toluendiisokyanátu. Lak se skládá ze dvou základních složek. Jednou je roztok vhodného netěkavého polyisokyanátu a druhou nejčastěji roztok rozvětveného polyesteru s volnými hydroxylovými skupinami, který lze snadněji pigmentovat a vykazuje vyšší odolnost na povětrnosti v porovnání s roztokem polyetheru, který se občas také používá. Během přípravy je vždy potřeba zaručit, že bude použito rozpouštědlo neobsahující vlhkost. Vlastnosti dvousložkových nátěrových hmot jsou dány především volbou výchozích surovin. Dvousložkové polyurethany poskytují obvykle povlaky s vysokou odolností proti světlu, povětrnosti a chemikáliím. [58]



Obrázek 27: Struktura výšemolekulárního netěkavého polyisokyanátu vycházejícího z 2,4-toluendiisokyanátu. [70]

V současné době je stále větší důraz kladen na ochranu životního prostředí. S tím souvisí především vývoj a následné použití vodou ředitelných PUR barev v průmyslu. Pro zlepšení výsledných vlastností jsou vodou ředitelné PUR kombinovány s akrylátovými monomery. K vytvrzení systému následně dochází působením UV záření, které iniciuje řetězovou polymeraci. Přítomnost příčných vazeb mezi řetězci zaručuje vysokou chemickou odolnost, zvýšenou pevnost v tahu nebo odolnost vůči abrazi výsledného nátěrového filmu. [71]

3 Experimentální část

3.1 Cíl práce

Cílem této diplomové práce bylo zjistit antikorozi vlastnosti vodivých pigmentů na bázi polyanilinu a jejich působení v organických pojivech různého typu. V laboratořích bylo syntetizováno pět druhů organických pigmentů, které se lišily použitým dopantem – kyselinou. Pro syntézu pigmentů byla jako dopant použita kyselina orto-fosforečná, citronová, benzoová, sulfamová a p-toluensulfonová. Předpokládá se, že síla jednotlivých kyselin, jejich chemická struktura a další parametry ovlivní odlišným způsobem výsledné vlastnosti pigmentů, jako např. elektrickou vodivost, oxidační stav, rozpustnost v různých rozpouštědlech, antikorozi vlastnosti nebo morfologii.

Kromě antikorozi vlastností bylo důležité také určit optimální koncentraci pigmentů na bázi vodivých polymerů v testovaných typech pojiv. Byly připraveny nátěrové hmoty s obsahem organických pigmentů při hodnotách OKP 3, 5 a 10 %. V nátěrovém filmu by pigmenty na bázi PANi měly přispívat k výsledné ochraně kovu proti koroznímu prostředí jak anodickou pasivací kovu, tak zároveň katodickou ochranou, kdy by měl vodivý polymer reagovat s elektrolytem přednostně. Dále byly připraveny také nátěrové hmoty obsahující jak pigmenty na bázi PANi tak anorganické pigmenty, při různých koncentracích, přesněji oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý a fosforečnan zinečnatý, za účelem zjištění případného synergického efektu, který by vedl ke zlepšení mechanických, chemických nebo antikorozi vlastností.

Po zhotovení nátěrových filmů na ocelových panelech byly tyto panely vestaveny působení zrychlených korozních testů. Jako korozní prostředí byla vybrána kontinuální kondenzace a cyklická korozní zkouška v prostředí síranu amonného a chloridu sodného. Současně byly také prováděny zkoušky chemické a mechanické odolnosti nátěrových filmů.

Na závěr byly jednotlivé výsledky všech zkoušek vyhodnoceny a bylo doporučeno do jakého korozního prostředí by bylo nejvhodnější použít odlišné formulace nátěrových systémů.

3.2 Přehled použitých surovin

3.2.1 Látky použité během syntézy pigmentů

Pro přípravu PANi solí byla použita kyselina orto-fosforečná (85 % p.a.) a peroxidisíran amonný od výrobce Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika), kyselina benzoová od výrobce Lachema a.s. (Česká republika), kyselina sulfamová a monohydrát kyseliny

p-toluensulfonové od výrobce Sigma-Aldrich s.r.o. (Německo), a také anilin a kyselina citronová od výrobce PENTA, s.r.o. (Česká republika).

3.2.2 Látky použité pro formulace modelových nátěrových hmot

Pro formulace modelových nátěrových hmot byl z anorganických pigmentů použit oxid zinečnatý od výrobce Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika), sulfid zinečnatý od výrobce Sigma-Aldrich s.r.o. (Německo), tetrahydrát fosforečnanu zinečnatého od výrobce Dr. Hans Heubach GmbH (Německo), z plniv byl použit oxid titaničitý AV 01 SF od výrobce Precheza a.s. (Česká republika). Z pojiv byla použita alkydová pryskyřice CHS ALKYD TU 497 X 55 ředitelná xylenem od výrobce DETECHA (Česká republika), 60% roztok epoxyesterové pryskyřice WORLEÉ DUR D46 ředitelné xylenem od výrobce Worleé – Chemie GmbH (Německo), a také roztok epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A a epichlorhydrinu CHS EPOXY 210 X 75 ředitelné směsí xylen-butanol v poměru 4:1 od výrobce Spolchemie a.s. (Česká republika). Jako tvrdidlo pro dvousložkovou epoxidovou pryskyřici byl použit Telalit 3509 IX 50, při poměru tužení 100:40, od výrobce SYNPO a.s. (Česká republika). Pro urychlení zasychání alkydových pryskyřic a epoxyesteru bylo použito sikativum Valirex Mix 26 D60 na bázi karboxylátů kobaltu s obsahem zirkonu a vápníku od výrobce Umicore s.r.o. (Belgie). Do nátěrových hmot bylo navíc přidáváno také aditivum na bázi oximu Exkin, které zabraňuje tvorbě škraloupů, od výrobce Rockwood Pigments (Velká Británie). Z dalších látek byl používán ještě xylen (směs izomerů), chloroform a ethyl(methyl)keton od výrobce PENTA, s.r.o. (Česká republika), a také destilovaná a redestilovaná voda, kterou si připravuje sama fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice.

3.3 Přístroje a zařízení

3.3.1 Přístroje používané pro charakterizaci a přípravu pigmentů a plniv

Laboratorní váhy (předvážky) KERN 440-47 N (Německo); analytické váhy OHAUS (Švýcarsko); laboratorní sušárna Memmert (Německo); heliový pyknometr AccuPyc II 1340, Micromeritics (USA); planetární mlýn Pulversitte, FRITSCH (Německo), míchadlo Eurostar 40 digital, IKA (Německo).

3.3.2 Přístroje používané pro přípravu modelových nátěrových hmot a nátěrových filmů

Dispergátor Dispermat Doventa AG (Švýcarsko); nanášecí pravítka se šterbinou 150–300 μm ; polyamidová tkanina Uhelon 45S s velikostí oka 162 μm (Česká republika).

3.3.3 Přístroje používané pro určení fyzikálních, mechanických, optických a elektrických vlastností nátěrových filmů

Přenosný pH metr WTW 320 (Německo); konduktometr Handylab LF1, Schott (Německo); kyvadlo TQC SP0500 typu Persoz (Nizozemsko); přístroj pro Buchholzovu zkoušku BYK, Gardner GmbH (Německo); leskoměr micro-TRI-gloss, BYK Additives & Instrumnets (Německo); tloušťkoměr MINITEST 1100, ElektroPhysik (Německo); optický mikroskop, NIKON (Česká republika); přístroj na stanovení odolnosti proti úderu Elcometr K1542, Impact tester (Velká Británie); Erichsenův přístroj Erichsen (Německo); odtrhový přístroj COMTEST OP3P, Coming plus a.s. (Česká republika); přístroj na stanovení odolnosti proti ohybu Elcometer 1506 Cylindrical Mandrels; řezací nůž Cross cut, Elcometr.

3.3.4 Zařízení používané ke stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů

Korozní komora s kondenzací solné mlhy, Liebisch (Německo); kondenzační komora KB-400-MTR-K, Liebisch (Německo).

3.4 Syntéza organických pigmentů

Příprava práškových pigmentů na bázi PANi je poměrně jednoduchá, nicméně pro získání čistého produktu je nutné přesně dodržovat postup, který se skládá z několika základních kroků. Nejdříve byla připravena polyanilinová sůl oxidativní polymerací ve vodném prostředí. V první kádince bylo smícháno 250 ml vody a 250 ml 0,8 M příslušné kyseliny. Za stálého míchání elektrickým míchadlem bylo následně do této kádinky přidáno 9,1 ml monomeru anilinu, který dočasně změnil barvu roztoku na světle žlutou. V druhé kádince bylo naváženo 28,5 g peroxodisíranu amonného, který zastupuje funkci oxidačního činidla, a následně bylo přilito 250 ml vody. Samotná oxypolymerační reakce započala po přidávku roztoku oxidačního činidla k roztoku anilinu. Polymerace probíhala hodinu za laboratorních podmínek, následně bylo míchání přerušeno, kádinky byly přikryty filtračním papírem a dalších 24 hodin bylo ponecháno reakčním roztokům pro dopolymerování. Průběh reakce doprovázely změny barvy reakční směsi, roztok přecházel z bezbarvé, přes tmavě modrou až po tmavě

zelenou barvu. Polyanilin vznikl ve formě sraženiny, ale také tenkého filmu, který pokrýval stěny reakční nádoby. Následující den byla směs zfiltrována na Büchnerově nálevce přes filtrační papír s modrou páskou. Vzniklý filtrační koláč byl promyt 1000 ml 0,1 M příslušné kyseliny a poté 1000 ml acetonu. Produkt byl nejdříve sušen 24 hodin při laboratorní teplotě a následně 3 hodiny při 105 °C v sušárně. Před vložením do sušárny byl PANi rozetřen tloučkem v misce. V exsikátoru následně probíhalo ochlazení produktu na laboratorní teplotu. Případně vzniklé shluky částic po vyjmutí z exsikátoru bylo potřeba rozrušit mletím produktu v planetárním mlýnu 60 minut při 300 ot/min. [33] Mlecí soustavu tvořila nádoba z oxidu zirkoničitého a 36 zirkonových kuliček různé velikosti. Produkt byl následně opět promýván na Büchnerově nálevce, ale tentokrát byl vzniklý filtrační koláč promýván v 10 cyklech, přičemž jeden cyklus se skládal z promytí nejdříve 200 ml 0,1 M příslušnou kyselinou a poté 400 ml acetonu. Jedním z hlavních důvodů promývání v cyklech bylo dokonalejší odstranění nízkomolekulárních látek vzniklých v průběhu syntézy daného vodivého polymeru. Další postup je už opakováním předchozích kroků. Následovalo sušení produktu při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin, poté jeho rozetření v misce pomocí tloučku, dále sušení 3 hodiny v sušárně při 105 °C a na závěr proběhlo ochlazení látky na teplotu okolí v exsikátoru. Jako poslední zpracovatelskou operací bylo opětovné namletí pigmentu v planetárním mlýnu po dobu 60 minut při 300 ot/min.

3.5 Charakterizace pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin

3.5.1 Měření hustoty pigmentů

Hustota práškových pigmentů byla naměřena na přístroji AccuPyc II 1340. Jedná se o fyzikální veličinu, která určuje hmotnost látky připadající na jednotkový objem. Před začátkem měření byla nejprve provedena kalibrace přístroje pomocí dvou ocelových kuliček o celkovém definovaném objemu 6,3719 cm³. Metoda je založena na přesném měření objemu kalíšku naplněného práškovým pigmentem. Důležitou funkci plní inertní plyn, v případě používaného pyknometru se jedná o hélium, který je do kalíšku vpouštěn, přičemž vyplňuje všechny volné prostory. Z inertních plynů je používán buď dusík nebo hélium, jelikož jsou pro ně charakteristické malé molekuly, které snadno vyplňují všechny póry o velikosti od 0,1 nm. Plyn ve válečku je vytěsňován pouze přítomnou pevnou fází. Vydělením vytěsněného objemu plynu hmotností vzorku je získána hustota vytěsněného plynu, která je ekvivalentní hustotě pevné fáze. Bylo provedeno 10 měření, z kterých byla následně vypočtena průměrná hodnota hustoty, která byla dále používána ve výpočtech. [22]

3.5.2 Stanovení spotřeby lněného oleje

Stanovení bylo provedeno metodou tlouček – miska. Přibližně 1-1,5 gramu práškového vodivého polymeru bylo naváženo do glazurované třecí misky. V případě, že k měření byly použity pigmenty na bázi zinku nebo vápence, navážka činila 4-5 g s přesností $\pm 0,001$ g. Po naplnění byrety o celkovém objemu 10 ml lněným olejem následovalo přikapávání oleje po kapkách do glazurované třecí misky za současného tření směsi pigmentu s lněným olejem neglazovaným tloučkem. Stanovení bylo ukončeno ve chvíli, kdy došlo k nabalení veškerého pigmentu na tlouček a v misce nezůstala žádná část vzniklé pastovité hmoty. Spotřeba oleje byla odečtena z byrety. Celkově byla provedena tři měření pro každý pigment, přičemž výsledná hodnota olejového čísla byla vypočítána podle rovnice:

$$o. \check{c}. = \frac{100 \cdot V_{oleje} \cdot \rho_{oleje}}{m_{vz.}}$$

Kde *o.č.* je olejové číslo [g/100 g pigmentu], V_{oleje} je spotřeba lněného oleje [ml], ρ_{oleje} je hustota lněného oleje [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] a $m_{vz.}$ je navážka vzorku pigmentu [g].

3.5.3 Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu

Kritická objemová koncentrace pigmentu (KOKP) je velmi důležitou veličinou pro formulaci nátěrové hmoty, jelikož určuje poměr celkového objemu pigmentů, plniv a jiných pevných částic k celkovému objemu netěkavých látek vyjádřený v procentech. Pod hodnotou KOKP pojivo odděluje jednotlivé pevné částice od sebe, tzn. že se vzájemně nedotýkají. Bude-li překročena hodnota KOKP, částice pigmentů a plniv již nebudou zcela obaleny pojivem a budou se vzájemně dotýkat. S překročením hodnoty KOKP dochází rovněž ke změně vlastností nátěrových filmů, konkrétně lesku, tvrdosti, kryvosti atd. Hodnotu KOKP lze vypočítat podle vzorce:

$$KOKP = \frac{10\,000}{\frac{\rho_{pig.}}{\frac{100}{\rho_{pig.}} + \frac{o. \check{c}.}{\rho_{oleje}}}}$$

Kde *KOKP* je kritická objemová koncentrace pigmentu, *o.č.* je olejové číslo [g/100 g pigmentu], ρ_{oleje} je hustota lněného oleje: $0,93$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] a $\rho_{pig.}$ je hustota pigmentu [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$].

3.5.4 Stanovení obsahu sušiny

Sušina udává obsah těkavých, respektive netěkavých látek přítomných v příslušném organickém pojivu. Těmito těkavými látkami mohou být např. zbytková rozpouštědla, vlhkost, nezreagované nízkomolekulární látky, organická ředidla a jiné sloučeniny s nízkým bodem varu. Na analytických vahách bylo nejdříve zváženo samotné plechové víčko vyložené alobalem a následně také víčko s 2–3 g pryskyřice, s přesností na 4 desetinná místa. Víčko i s pryskyřicí bylo vloženo do sušárny vyhřáté na požadovanou teplotu po dobu 3 hodin. Po uplynutí stanovené doby bylo víčko ze sušárny vyjmuto a vloženo do exsikátoru pro dochlazení na laboratorní teplotu. Pro každý vzorek byla provedena tři měření. Obsah netěkavých složek byl stanoven podle vzorce:

$$S = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100 [\%]$$

Kde a je hmotnost samotného víčka s alobalem [g], b je hmotnost víčka s pryskyřicí před sušením [g], c je hmotnost víčka s pryskyřicí po vysušení [g].

3.6 Metody pro charakterizaci vlastností pigmentů

3.6.1 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů a filmů

Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787-9. Metoda slouží především pro určení čistoty pigmentů, které mohou obsahovat látky rozpustné ve vodě. Ve vodě může v průběhu času docházet k vyluhování těchto látek, které budou mít vliv na výslednou hodnotu pH roztoku. Z anorganických pigmentů, či plniv, TiO_2 , ZnO , ZnS a $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ byly vytvořeny 10% suspenze ve redestilované vodě (10 g pigmentu a 90 ml vody), nicméně z organických pigmentů na bázi polyanilinu byly vytvořeny pouze 0,5% suspenze, jelikož mají nízké hodnoty hustoty a vykazují silně kyselý charakter i při nízkých koncentracích. Před zahájením měření byl pH metr zkalibrován pomocí pufrů o známé hodnotě pH.

Stanovení pH vodných výluhů filmů bylo provedeno obdobným způsobem. Nejdříve bylo na polyethylenovou fólii naaplikováno přibližně 15–20 g modelové nátěrové hmoty, která byla následně rozetřena tak, aby se vytvořil povlak souvislé tloušťky. Po čtyřech týdnech zrání byla zaschlá vrstva modelové nátěrové hmoty sloupnuta a nastříhána na čtverečky o velikosti 1x1 mm. Ze čtverečků bylo odváženo 10 g a doplněno 90 g redestilované vody.

3.6.2 Stanovení měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů a filmů

Stanovení bylo provedeno pomocí normy ČSN EN ISO 787-14. Na hodnotu měrné elektrické vodivosti má největší vliv chemická povaha pigmentu, ale také jak snadno dochází k vyluhování nízkomolekulárních látek z pigmentu v průběhu času. Platí, že čím větší množství látek se z částic pigmentů vyluhuje, tím vyšší hodnotu vodivosti bude mít připravená suspenze. Suspenze připravené z anorganických pigmentů obsahovaly 10 g pigmentu a 90 ml redestilované vody, nicméně z organických pigmentů byly připraveny pouze 0,5% suspenze. V případě stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů filmů byly opět připraveny suspenze stejným způsobem jako pro stanovení pH vodných výluhů filmů.

3.6.3 Stanovení látek rozpustných ve vodě za studena

Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787-8. Podstatou zkoušky je stanovení hmotnostních procent látek rozpustných ve vodě za studena obsažených ve vzorcích pigmentů a plniv. Před vlastním stanovením byly keramické odpařovací misky vyžehány při teplotě 130 °C do konstantní hmotnosti a zváženy na analytických vahách. Z anorganických pigmentů bylo do kádinek odváženo vždy 5 g vzorku a přilito 200 ml redestilované vody. Z organických pigmentů na bázi PANi byl nicméně navážen pouze 1 g a doplněn 200 ml redestilované vody. Směs byla dále důsledně promíchána po dobu 1 hodiny, převedena do 250 ml odměrné baňky a doplněna po rysku. Jednotlivé suspenze byly následně zfiltrovány a 100 ml čirého filtrátu bylo odpipetováno do předem zvážených odpařovacích misek. Obsah látek rozpustných ve vodě byl vypočítán podle vzorce:

$$W = \frac{m_1 \cdot 2,5}{m_0} \cdot 100 [\%]$$

Kde W je obsah látek rozpustných ve vodě za studena [hmot. %], 2,5 je konstanta ředění, m_1 je hmotnost vyžehnaného zbytku [g] a m_0 je hmotnost navážky testovaného pigmentu [g].

3.6.4 Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů a filmů

Stanovení korozních úbytků bylo odvozeno z normy ČSN EN ISO 9226. Tato zkouška poukazuje na odolnost kovu proti korozi, který se nachází ve vodném výluhu pigmentu nebo filmu, ve kterém jsou přítomny ionty pasivující povrch kovu. Jako vodné výluhy byly použity zfiltrované suspenze, které byly dříve použity pro stanovení pH a měrné elektrické vodivosti. Korozní úbytky byly stanoveny tak, že ocelové plíšky byly nejdříve přesně změřeny digitálním

posuvným měřítkem, odmaštěny chloroformem a zváženy na analytických vahách. Před vložením do vodných výluhů bylo ještě stanoveno jejich pH a měrná elektrická vodivost. Po uplynutí šesti dnů byly plíšky z výluhů vyndány a vloženy do mořícího roztoku, aby došlo k odstranění korozních zplodin z povrchu kovu. Plíšky byly následně opláchnuty destilovanou vodou, odmaštěny chloroformem, osušeny a opět zváženy na analytických vahách. Hmotnostní korozní úbytek byl vypočítán podle rovnice:

$$K_m = 10^4 \cdot \frac{(m_1 - m_2)}{2 \cdot S}$$

Kde K_m je hmotnostní korozní úbytek [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$], m_1 je hmotnost plíšku před vložením do vodného výluhu [g], m_2 je hmotnost plíšku po vyjmutí z vodného výluhu [g], S je plocha plíšku [cm^2].

3.6.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je založena na interakci elektronů se zkoumaným materiálem, kdy dochází ke skenování povrchu vzorku elektronovým paprskem. Ve srovnání s optickou mikroskopií, která využívá fotony, se musí během SEM pracovat ve vakuu, aby nedocházelo k nežádoucím interakcím elektronů s ostatními částicemi. Informace o materiálu poskytují především sekundární elektrony a zpětně odražené elektrony. [81]

Měření na skenovacím elektronovém mikroskopu bylo provedeno v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT). Autor si váží finanční podpory grantu LM2023037 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

3.7 Příprava modelových nátěrových hmot

3.7.1 Příprava formulací modelových nátěrových hmot

Jednotlivé formulace modelových nátěrových hmot byly provedeny na počítači v programu „Formul“. Ve formulacích byla zahrnuta tři organická pojiva – alkydová pryskyřice, epoxid a epoxyesterová pryskyřice. Z pigmentů byly použity tři komerčně dostupné anorganické pigmenty – oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý a fosforečnan zinečnatý. Dále byly použity také pigmenty připravené vlastní syntézou v laboratoři, jmenovitě polyanilinová sůl dopovaná kyselinou trihydrogenfosforečnou, citrónovou, benzoovou, sulfamovou a paratoluensulfonovou. Kombinací polyanilinových pigmentů s anorganickými pigmenty byly připraveny koncentrační řady, ve kterých poměr objemové koncentrace PANi pigmentu ku objemové koncentraci anorganického pigmentu byl roven 2/8, 5/5 a 8/2. Celková objemová

koncentrace polyanilinové soli a anorganického pigmentu byla tedy rovna 10 %. Důvodem zvolení právě této hodnoty OKP je, že antikorozi pigmenty jsou běžně přidávány do nátěrových hmot při této koncentraci. Jednotlivé formulace nátěrových hmot jsou uvedeny v tabulkách níže.

Tabulka 1: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivých polyanilinových pigmentů při OKP = 3, 5 a 10 % a TiO₂ při Q = 35 %.

Vzorek	OKP PANi [%]	Vodivý polymer [hm. %]	TiO ₂ [hm. %]	Alkyd [hm. %]
PANi-FOSF	3	1,81	28,5	69,69
	5	3,15	25,69	71,16
	10	7,04	17,51	75,45
PANi-CITR	3	1,7	28,43	69,86
	5	2,97	25,63	71,4
	10	6,68	17,26	76,06
PANi-BENZ	3	1,68	28,79	69,54
	5	2,91	26,17	70,92
	10	6,47	18,71	74,82
PANi-SULF	3	1,76	27,97	70,27
	5	3,08	24,75	72,17
	10	7,02	15,11	77,87
PANi-PTSA	3	1,64	28,8	69,56
	5	2,85	26,19	70,97
	10	6,35	18,73	74,92

Tabulka 2: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivého polyanilinového pigmentu v kombinaci se ZnO při různých hodnotách OKP a TiO₂ při Q = 35 %.

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/ A. p. [%]	PANi sůl [hm. %]	ZnO [hm. %]	TiO ₂ [hm. %]	Alkyd [hm. %]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	1,10	19,07	15,56	64,28
		5/5	3,00	12,96	16,21	67,83
		8/2	5,26	5,70	16,94	72,10
	PANi-CITR	2/8	1,04	19,09	15,51	64,36
		5/5	2,83	13,01	16,07	68,09
		8/2	4,99	5,73	16,69	72,58
	PANi-BENZ	2/8	1,02	19,04	15,73	64,21
		5/5	2,77	12,93	16,94	67,65
		8/2	4,85	5,66	17,78	71,70
	PANi-SULF	2/8	1,07	19,14	15,18	64,60
		5/5	2,94	13,15	15,13	68,78
		8/2	5,21	5,85	15,13	73,81
	PANi-PTSA	2/8	1,00	19,05	15,73	64,22
		5/5	2,71	12,94	16,65	67,69
		8/2	4,76	5,65	17,86	71,73

Tabulka 3: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivého polyanilinového pigmentu v kombinaci se ZnS při různých hodnotách OKP a TiO₂ při Q = 35 %.

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/ A. p. [%]	PANi sůl [hm. %]	ZnS [hm. %]	TiO ₂ [hm. %]	Alkyd [hm. %]
ZnS	PANi-FOSF	2/8	1,15	14,05	17,39	67,40
		5/5	3,09	9,40	17,50	70,00
		8/2	5,33	4,06	17,54	73,07
	PANi-CITR	2/8	1,09	14,07	17,35	67,49
		5/5	2,92	9,43	17,36	70,28
		8/2	5,05	4,08	17,29	73,57
	PANi-BENZ	2/8	1,07	14,03	17,57	67,33
		5/5	2,86	9,39	17,94	69,81
		8/2	4,92	4,04	18,38	72,66
	PANi-SULF	2/8	1,12	14,11	17,01	67,76
		5/5	3,03	9,56	16,34	71,06
		8/2	5,29	4,17	15,59	74,95
	PANi-PTSA	2/8	1,05	14,04	17,58	67,34
		5/5	2,80	9,39	17,95	69,86
		8/2	4,82	4,03	18,40	72,74

Tabulka 4: Formulace alkydových nátěrových hmot s obsahem vodivého polyanilinového pigmentu v kombinaci se ZnP při různých hodnotách OKP a TiO₂ při Q = 35 %.

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/A. p. [%]	PANi sůl [hm. %]	Zn ₃ (PO ₄) ₂ [hm. %]	TiO ₂ [hm. %]	Alkyd [hm. %]
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	1,20	11,65	16,75	70,39
		5/5	3,19	7,69	17,02	72,11
		8/2	5,40	3,26	17,32	74,02
	PANi-CITR	2/8	1,14	11,66	16,71	70,50
		5/5	3,01	7,72	16,87	72,40
		8/2	5,12	3,28	17,13	74,48
	PANi-BENZ	2/8	1,12	11,64	16,89	70,36
		5/5	2,95	7,66	17,48	71,92
		8/2	4,98	3,24	18,18	73,60
	PANi-SULF	2/8	1,18	11,71	16,29	70,83
		5/5	3,13	7,80	15,88	73,19
		8/2	5,36	3,34	15,41	75,90
	PANi-PTSA	2/8	1,09	11,63	16,89	70,38
		5/5	2,89	7,67	17,49	71,96
		8/2	4,88	3,24	18,20	73,68

Tabulka 5: Formulace nátěrových hmot na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných Zn₃(PO₄)₂·4H₂O při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a formulace na bázi alkydové pryskyřice obsahující pouze TiO₂ při Q = 35 %.

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	PANi sůl [hm. %]	Zn ₃ (PO ₄) ₂ [hm. %]	TiO ₂ [hm. %]	Pojivo [hm. %]	Telalit [hm. %]
EP	Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-SULF	3,38	8,15	18,02	50,32	20,13
EX		PANi-SULF	3,26	8,13	16,57	72,05	-
AP	TiO ₂	-	-	-	32,25	67,75	-

3.7.2 Dispergace

Po zhotovení formulací následovala příprava jednotlivých typů modelových nátěrových hmot. V prvním kroku byly na předvázkách naváženy požadované hmotnosti pigmentů a plniva pro jednotlivé formulace. Směs pigmentů byla následně zhomogenizována pomocí třecí misky a tloučku až do vzniku jemného prášku definované barvy. Po dokončení homogenizace bylo do plechového kelímku odváženo pojivo a poté už za míchání byla postupně přidávána směs pigmentů. Předdispergace trvala 20 minut při 2000 ot/min. Během dispergace byla podle potřeby modelová nátěrová hmota ředěna příslušným typem rozpouštědla. Pro zvýšení efektivity homogenizace pojiva a pigmentů bylo do směsi přidáno 40 g skleněných kuliček o průměru 3 mm. Následovala dispergace i s kuličkami na zařízení Dispermat Doventa AG po

dobu 30 minut při 1800 ot/min. Po uplynulé době byly kuličky od směsi odděleny s pomocí síta a nátěrová hmota byla přelita do přichystané nádoby. Do nátěrových hmot obsahujících jako pojivo alkydovou nebo epoxyesterovou pryskyřici bylo před uzavřením přidáno ještě 0,3 hm. % exkinu (zabraňuje vzniku škaloupu) a 0,1 hm. % sikativa a vzniklá směs byla míchána 5 minut při 1000 ot/min. Nádoby s barvami byly po celou dobu pevně uzavřeny zátkou s gumou a uchovávány za laboratorní teploty.

3.7.3 Předúprava povrchu skleněných a ocelových panelů

Neodpovídající předúprava natíraného povrchu má ve většině případů negativní efekt na výslednou životnost nátěrového filmu, ale také na jeho mechanické a antikorozi vlastnosti. Úprava jakéhokoliv povrchu před samotným nanesením barvy je proto jedním ze zásadních kroků. Předúprava byla provedena jak pro ocelové plechy, tak pro skleněné destičky. Ocelové povrchy bývají zpravidla znečištěny mastnotami, rzi, prachem, okujemi nebo solemi, které především snižují dobrou přilnavost nátěru k podkladu. U skleněných povrchů lze nejčastěji předpokládat znečištění mastnotami nebo prachem. Pro očištění ocelových i skleněných povrchů byl v laboratoři použit chloroform. Bezprostředně před aplikací modelové nátěrové hmoty bylo na papírovou utěrku naneseno malé množství rozpouštědla, následnými táhlými pohyby byl ocelový/skleněný povrch očištěn od mastnot.

3.7.4 Zhotovení nátěrových filmů

K přípravě nátěrových filmů byly použity odmaštěné ocelové a skleněné panely různých velikostí. Ke korozním zkouškám byly pro každou formulaci použity tři ocelové panely S46 o rozměrech 152 x 102 x 0,81 mm. Ke zkouškám mechanické odolnosti byly vybrány tři panely typu DC01 o rozměrech 215 x 45 x 0,81 mm. Jak panely typu S46, tak DC01 mají jednu stranu broušenou a druhou hladkou. Pro zvýšení přilnavosti nátěrů k podkladu se filmy zhotovují na broušené straně. Ke stanovení lineární polarizace světla byly použity ocelové panely typu QD-24 o rozměrech 102 x 51 x 0,51 mm, které jsou v porovnání s panely S46 zcela hladké. Všechny použité ocelové panely byly zhotoveny z oceli třídy 11, přičemž vyhovují normě ISO 1514. Dále byly nátěrové filmy zhotoveny ještě na dva skleněné panely o rozměrech 200 x 100 x 3 mm, na kterých byla následně zkoumána tvrdost nebo chemická odolnost filmů v pravidelných časových intervalech. Samotné nanášení barev na panely bylo provedeno s pomocí nanášecího pravítka. Pro skleněné panely bylo použito nanášecí pravítka se štěrbinou 150 μm , panely QD-24 a DC01 byly natřeny pravítkem se štěrbinou 250 μm . Panely určené ke

korozním testům byly přetírány více vrstvami. První vrstva byla na všech panelech zhotovena pravítkem se šterbinou 250 μm . Druhá vrstva byla nanášena po 14 dnech a podle potřeby byla použita tloušťka šterbiny 200 nebo 250 μm . V důsledku velmi nízké tloušťky suchého filmu byla na několik panelů nanášena i třetí vrstva pravítkem se šterbinou 150 μm .

3.8 Metody hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech

Tyto zkoušky poskytují důležité informace o vlastnostech nátěrového filmu. Jedná se o komplexní systém, ve kterém výsledné vlastnosti nátěru budou ovlivněny především volbou pojiva, druhem pigmentů a jejich kombinacemi, ale také jejich koncentrací v nátěrovém systému. Pigmenty mohou mít jak pozitivní, tak negativní vliv na výsledné vlastnosti nátěrů, nicméně dosažení vysoké mechanické odolnosti je předpokladem pro dosažení dobrých antikoročních vlastností.

3.8.1 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla

Stanovení tvrdosti nátěrových filmů bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 1522. Pro měření byla použita Persozova metoda, která je vhodnější pro měkčí povlaky. K měření bylo užíváno kyvadla TQC Pendulum damping tester. Před začátkem každého měření byla provedena kalibrace zařízení prostřednictvím standardu, kterým je leštěná skleněná deska. Pokud čas útlumu kyvadla pro standard vyjde (430 ± 15) s, lze pokračovat s proměřováním vzorků. První měření bylo vždy provedeno až po 48 hodinách, jelikož po 24 hodinách byly nátěrové filmy stále měkké a lepivé.

Nátěrový film zhotovený na skleněném podkladu byl těsně přiblížen ke dvěma kovovým kuličkám kyvadla tak, aby se přímo dotýkaly povrchu a kyvadlo bylo uvedeno do pohybu. Měřenou veličinou je doba, za kterou se zmenší amplituda výkyvu z původních 12° na 4° , přičemž platí, že čím kratší je doba útlumu, tím nižší je tvrdost materiálu. V případě kyvadla TQC byl čas v sekundách zaznamenáván automaticky a po dokončení měření byl zobrazen na digitálním displeji. Pro každý vzorek byla provedena tři měření, z kterých byla vypočtena průměrná hodnota zaokrouhlená na celé sekundy. Výsledky lze uvádět buď v absolutní hodnotě doby útlumu kyvadla v sekundách, nebo jako relativní hodnotu, kdy je doba útlumu vzorku vztažena ke standardu. [72]

3.8.2 Buchholzova vrypová zkouška

Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 2815. Buchholzova vrypová zkouška dává informaci o tvrdosti nátěrového filmu. Zkouška spočívá v samovolném vtlačování ostří přístroje do nátěru po dobu 30 sekund. Dvěma nožičkami se přístroj opírá o podklad a ostřím je opatrně přiložen na nátěrový film. Po 30 sekundách se ostří nadzvedne a provedou se ještě dvě další měření na odlišných místech. Délka vzniklých vtisků byla následně vyhodnocována pod optickým mikroskopem. Výsledky pro jednotlivé vzorky byly zprůměrovány a zapsány do tabulky. Měření bylo provedeno druhý den po natření panelů a následně každý týden jednou. Délky vrypů z 63. dne měření byly přepočteny na odolnost proti vrypu α_B podle vzorce:

$$\alpha_B = \frac{100}{d}$$

Kde α_B je odolnost proti vrypu a d je nominální hodnota délky vrypu [mm].

3.8.3 MEK test

Jedná se o zkoušku chemické odolnosti nátěrového filmu vůči organickému rozpouštědлу methylethylketon (MEK). Stanovení bylo provedeno na nátěrových filmech aplikovaných na skleněném podkladu. Jeden konec vatové tyčinky byl ponořen do methyl(ethyl)ketonu. Tímto zvlhčeným koncem byly na nátěru prováděny dlouhé rovnoběžné tahy (jeden dvojtah za sekundu). Vatová tyčinka byla opakovaně vlhčena vždy po 15 až 20 sekundách testování. Vyhodnocení zkoušky bylo provedeno podle normy ASTM D 4752-10. Zkouška je ukončena, pokud dojde k odhalení podkladu. Po 50 sekundách od zahájení zkoušky došlo vždy k vyhodnocení stavu nátěru podle tabulky uvedené v normě (stupeň 0–5). Pokud došlo k odhalení podkladu před dosažením 50 sekund, byl tento čas zaznamenán a k němu přiřazeno poškození nátěru stupně 0. V případě, že nedošlo k odhalení podkladu, zkouška probíhala dále až do dosažení 300 sekund a bylo provedeno finální zhodnocení stavu nátěrového filmu. Stanovení bylo provedeno druhý den po nanesení barvy a následně každý týden jednou.

Tabulka 6: Tabulka znázorňující odolnost nátěrového filmu ve stupních vůči methyl(ethyl)ketonu.

Stupeň 0	Úplné obnažení podkladu
Stupeň 1	Značné hluboké narušení nátěrového filmu, ale již ne k podkladu.
Stupeň 2	Zřetelné poškození (poškrábání) nátěrového filmu.
Stupeň 3	Lehké poškození (poškrábání) nátěrového filmu.
Stupeň 4	Povrch nátěru není poškozený, pouze vyleštěný a nepatrné množství pigmentu uvolněného z nátěru je patrné na otěrové gáze.
Stupeň 5	Povrch nátěru není nijak poškozen, ani nejsou zbytky pigmentu na otěrové gáze.

3.8.4 Stanovení lesku nátěrového filmu

Stanovení lesku bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 2813. Lesk patří mezi optické vlastnosti povrchu filmu. Vyjadřuje schopnost nátěru odrážet dopadající záření. Lesk byl naměřen s využitím leskoměru, který byl vždy před zahájením prvního měření zkalibrován pomocí černého standardu. Samotné měření pak bylo prováděno na třech různých místech pro každý vzorek pod úhly 20°, 60° a 85°. Leskoměr vždy automaticky vypočítal průměrnou hodnotu ze tří provedených měření.

3.9 Metody hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech

Zkoušky na ocelových panelech poskytují především informace o pružnosti, elasticitě nebo pevnosti nátěrového filmu, který je vystaven statickému, a v některých případech i dynamickému působení deformační síly. Zrychlené zkoušky v korozních komorách dále poskytují informace o stálosti/degradaci nátěrového filmu v různých prostředích, které dále slouží ke komplexnímu zhodnocení efektivity nátěrových systémů.

3.9.1 Stanovení suché tloušťky nátěrového filmu

Stanovení tloušťky nátěrových filmů bylo stanoveno na základě normy ČSN EN ISO 2808. Pro povlak nanesený na skleněném podkladu byla stanovena tloušťka suchého filmu s pomocí číselníkového hloubkoměru (tzv. měřicí hodinky). Měření bylo provedeno analogovým hloubkoměrem, který měřil s přesností na 5 μm . Pro nastavení nulové hodnoty přístroje byla použita plochá leštěná skleněná deska. Samotné měření tloušťky vzorků bylo provedeno tak, že kontaktní prvek hloubkoměru byl umístěn na obnažený podklad a kontaktní kolíky na povlak. Tloušťka povlaku byla pak přímo odečtena jako hloubka. [74]

Tloušťka povlaků nanesených na kovový podklad byla stanovena pomocí magnetického tloušťkoměru. Nejdříve byla provedena kalibrace přístroje na ocelovém standardu a následně byla na deseti různých místech nátěru naměřena tloušťka s přesností na 1 μm . Výsledná hodnota tloušťky nátěrového filmu byla vypočtena jako aritmetický průměr z deseti měření. [74]

3.9.2 Zkouška hloubením

Zkouška hloubením byla odvozena z normy ČSN EN ISO 1520, přičemž měření bylo prováděno na Erichsenově přístroji. Principem zkoušky je vtlačování ocelové kuličky o průměru 20 mm do nenatřené strany ocelového panelu. Pod lupou pak bylo sledováno kdy poprvé došlo ke vzniku prasklinek na povrchu povlaku a následně byly zaznamenány milimetry prohloubení ocelového panelu. [75] Jelikož povlaky vykazovaly vysokou elasticitu a nedocházelo k poškození povrchu povlaků ani při 10 mm, před započítáním hloubení byly do povrchu povlaků zhotoveny křížové řezy, pro lepší rozlišení mechanické odolnosti.

3.9.3 Zkouška ohybem

Odolnost nátěrových filmů vůči ohybu byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 1519. Podstatou metody je, že vzorek s naneseným nátěrem se upne do zkušebního zařízení a pak se ohýbá kolem válcového trnu. Ohnutý vzorek s nátěrem se dále vizuálně zkoumá, jestli na něm nedošlo ke vzniku prasklin, trhlin nebo nedošlo k odlupování nátěru od podkladu. Prohlídku lze provádět prostým okem nebo lupou s desetinásobným zvětšením. K měření byl použit trn o velikosti 4 mm. Podle normy byla pro dané zkušební zařízení zachována tloušťka podkladového materiálu pod 1 mm. Samotné měření lze provádět dvěma různými způsoby. Všechny vzorky jsou ohýbány na trnu stejné velikosti a zkoumá se, jestli došlo k popraskání nátěru (zkouška „vyhověl/nehověl“). V druhém případě se pro každý vzorek zaznamenává průměr prvního trnu, při jehož použití nátěr praskl nebo se oddělil od podkladu. [73]

3.9.4 Odrhová zkouška přilnavosti

Stanovení přilnavosti nátěrových filmů bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 4624. Po natření a vytvrzení barvy byla zkušební tělíska o průměru 2 cm připevněna (epoxidovým) lepidlem přímo na vytvrzený podklad. Vzorky byly ponechány 24 h odstát pro dokonalé vytvrzení lepidla. Po uplynutí 24 h byly provedeny odtrhy panenek. Každá panenka byla vždy uchycena do odtrhového zařízení, které působilo rovnoměrným tahovým namáháním

na vzorek rychlostí nepřevyšující 1 MPa/s. Cílem zkoušky bylo určit tahové napětí nezbytné k rozlomení nejslabšího rozhraní (adhezní porušení) nebo nejslabší složky (kohezní porušení) zkoušené sestavy, přičemž mohou nastat i smíšená porušení. Odtrhová pevnost σ v megapascálech byla pro jednotlivé vzorky vypočtena podle vzorce:

$$\sigma = \frac{F}{314}$$

Kde F je odtrhová síla [N] a σ je odtrhová pevnost [MPa].

Jednotlivé výsledky pro daný nátěrový systém byly zprůměrovány a výsledná hodnota byla zaokrouhlena na nejbližší celé číslo. [76]

Tabulka 7: Tabulka pro vyhodnocení lomů odtrhové zkoušky.

Symbol	Typ lomu
A	Kohezní lom v podkladu
A/B	Adhezní lom mezi podkladem a 1. nátěrem
B	Kohezní lom 1. nátěru
B/C	Adhezní lom mezi 1. a 2. nátěrem
C	Kohezní lom 2. nátěru
-/Y	Adhezní lom mezi posledním nátěrem a lepidlem
Y	Kohezní lom v lepidle
Y/Z	Adhezní lom mezi lepidlem a zkušebním válečkem

3.9.5 Stanovení odolnosti proti úderu

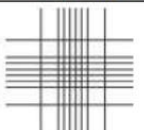
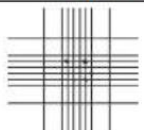
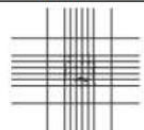
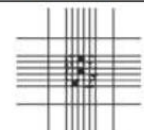
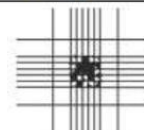
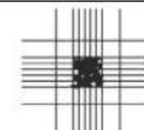
Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 6272-2. Zkoušku lze provádět dvěma různými metodami. Zkouška typu „vyhověl/nehověl“, při které je použita stejná výška padajícího závaží pro všechny vzorky, nebo se v druhém případě určuje přesná výška padajícího závaží, při které dojde k prvnímu popraskání nátěrového filmu. Vzorek s vytvrzeným a vysušeným nátěrem byl uchycen do podpěr. Padající závaží o hmotnosti (1000 ± 10) g lze spouštět z výšky 1 až 100 cm. Padající závaží bylo volně spouštěno (přímo na nátěrový film nebo na nenatřenou stranu ocelového panelu), přičemž bylo sledováno, jestli došlo ke vzniku prasklinek nebo odlupování nátěru. [77]

3.9.6 Mřížková zkouška

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 2409. Podstata zkoušky spočívá ve stanovení odolnosti nátěru proti oddělení od podkladu, jestliže je nátěr proříznut pravouhlou mřížkou až k podkladu. Řezy byly do nátěru zhotoveny ručním řezným nástrojem s šesti

ostřími, přičemž vzdálenost mezi jednotlivými řezy byla (1-2 mm). Nejdříve bylo pomocí rezného nástroje vytvořeno šest rovnoběžných řezů a kolmo na ně dalších šest řezů. Následně byly odstraněny všechny uvolněné částičky nátěrového filmu a plocha řezů byla vizuálně zhodnocena a porovnána s šestistupňovou tabulkou uvedenou v normě. [79]

Tabulka 8: Stupnice přilnavosti k podkladu pro vyhodnocení mřížkové zkoušky.

Tabulka 4	Stupnice přilnavosti k podkladu a popis dle normy ČSN EN ISO 2409					
Vzhled povrchu mřížky						
Poškozená plocha	0 %	< 5 %	5 – 15 %	15 – 35 %	35 – 65 %	> 65 %
Klasifikace [st.]	0	1	2	3	4	5

3.10 Zrychlené korozní zkoušky

Testování korozní odolnosti nátěrových filmů v reálných korozních prostředích poskytuje pravděpodobně nejprůkaznější informace týkající se odolnosti nátěrů. Tento typ testování nicméně vyžaduje extrémně dlouhou dobu expozice, a proto bývá testování prováděno v korozních komorách, jejichž hlavním účelem je zintenzivnění nejdůležitějších faktorů, které mají vliv na výslednou životnost nátěru. Panely s nátěrovými filmy umístěnými v komoře jsou v pravidelných cyklech vystaveny působení vybraného korozního prostředí, které má svou povahou napodobit např. přímořské oblasti nebo průmyslové atmosféry ve městech.

Pro rozlišení antikorozi odolnosti jednotlivých povlaků byla namísto cyklické korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého zvolena zrychlená korozní zkouška s povšechnou kondenzací, dle postupu uvedeného v kapitole 3.10.1, a namísto zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s obsahem 5 % solné mlhy byla vybrána cyklická korozní zkouška v atmosféře solného elektrolytu, dle postupu uvedeného v kapitole 3.10.2.

3.10.1 Zrychlená korozní zkouška v komoře s povšechnou kondenzací

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 6270-2. Po celou dobu, kdy byly vzorky umístěny v komoře, byly vystaveny působení 100 % relativní vlhkosti při teplotě 38 ± 2 °C. Jednalo se o nepřetržitě 24hodinové cykly, kdy na povlacích/panelech docházelo ke

kondenzaci destilované vody. Hlavním účelem této zrychlené korozní zkoušky bylo zjistit odolnost povlaků vůči působení vzdušné vlhkosti.

3.10.2 Zrychlená korozní zkouška v atmosféře NaCl a (NH₄)₂SO₄

Korozní zkouška byla provedena podle normy ASTM G85-A. Vzorčky byly vloženy do komory, ve které byla mlha 0,05 % hmot. chloridu sodného a 0,4 % hmot. síranu amonného. V tomto případě se na korozi podílejí především síranové, amoniové a chloridové ionty. Zkouška je prováděna ve 12hodinových cyklech, kdy prvních 10 hodin jsou panely vystaveny působení mlhy solného elektrolytu při teplotě 38 ± 2 °C, dále probíhá kondenzace po dobu 1 hodiny při stejné teplotě a následně jsou panely hodinu sušeny při teplotě 23 ± 2 °C. Komora simuluje mírnější korozní prostředí, jako např. dešťovou vodu a jí podobné elektrolyty.

3.11 Lineární polarizace

Metoda lineární polarizace je používána především pro určení polarizačního odporu a zjištění průběhu a rychlosti koroze na ocelových panelech opatřených nátěrovým filmem. Prostředí v měřicí cele bylo tvořeno 1M roztokem chloridu sodného. Ocelové panely typu QD s naneseným a vysušeným nátěrovým filmem sloužily jako pracovní elektroda. Pomocná elektroda byla platinová a referenční byla kalomelová. Cílem lineární polarizace bylo určení samovolného korozního potenciálu E_{kor} , proudové hustoty I_{kor} , tafelové směrnice β_a a β_c , polarizačního odporu R_p a rychlosti koroze pro jednotlivé nátěrové filmy.

$$I_{kor} = \frac{B_k}{R_p}$$

Kde I_{kor} je korozní proudová hustota [μA], B_k je Stern – Gearyho koeficient a R_p je proudový odpor [Ω].

$$B_k = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

Kde β_a a β_c jsou sklony tafelových oblastí [mV].

$$C_R = \frac{I_{kor} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A}$$

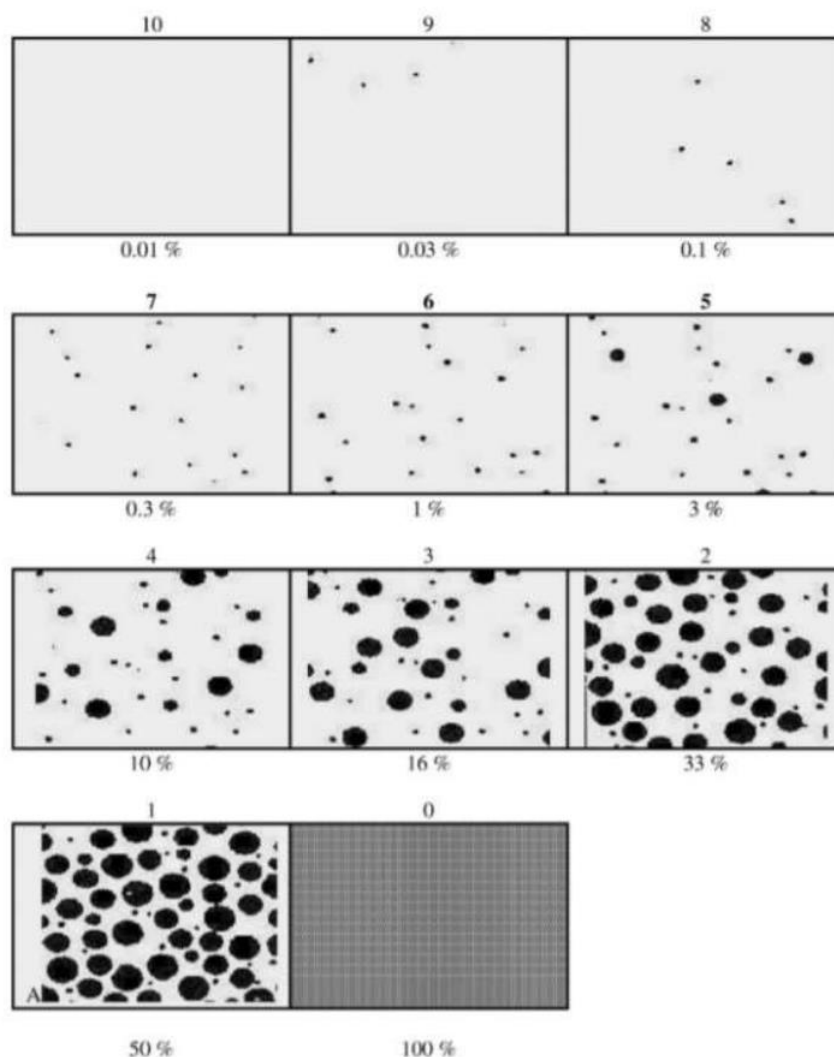
Kde C_r je rychlost koroze [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$], I_{kor} je korozní proudová hustota [μA], K je konstanta [$3272 \text{ mm} \cdot \text{A}^{-1} \text{ cm za rok}$], ρ je hustota panelu [ocel $7,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$], EW je ekvivalentní hmotnost [g] a A je plocha vzorku [cm^2].

3.12 Postupy hodnocení výsledků zrychlených korozních zkoušek

Korozní projevy na ocelových panelech opatřených nátěrovými filmy byly hodnoceny vždy v pravidelných intervalech. Na zkušebních vzorcích byla hodnocena koroze v ploše a množství puchýřků v ploše a u nátěrů s řezem byla hodnocena také koroze v okolí zkušebního řezu a množství a velikost puchýřků v okolí řezu. Po ukončení expozice byla také vyhodnocena koroze v ploše ocelového panelu a koroze v řezu.

3.12.1 Metoda hodnocení stupně koroze v ploše panelu

Vyhodnocení koroze panelů bylo provedeno podle normy ASTM D 610-85. Podstatou metody je vizuální zhodnocení prokorodování povrchu panelu a rozšíření korozních produktů na povrch nátěrového filmu, a vyjádření stupně koroze plochy podkladu v procentech. Vyhodnocení probíhalo tím způsobem, že vzorky byly jeden po druhém porovnávány se standardy uvedenými v normě. Tato zkouška může poukazovat na schopnost pigmentů působit inhibičně proti působícímu koroznímu prostředí, ale odhaluje také bariérové vlastnosti daného nátěrového systému. Hodnocení bylo provedeno podle tabulky uvedené níže.



Obrázek 28: Standardy pro vyhodnocení stupně koroze v ploše panelu. [80]

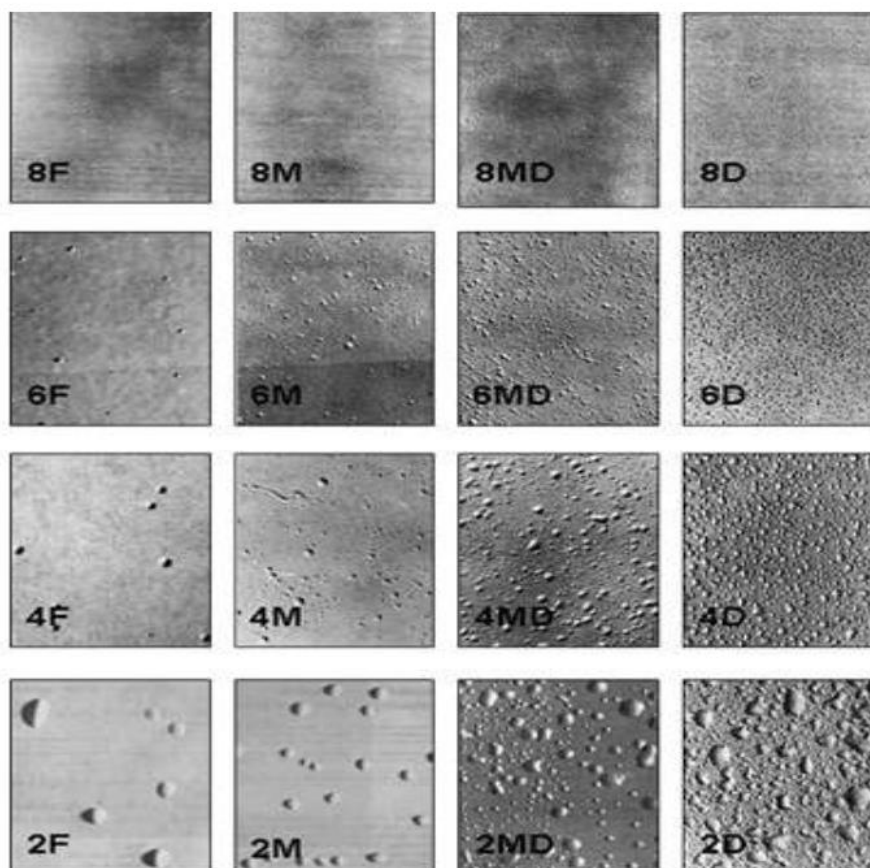
3.12.2 Metoda hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu

Vyhodnocení bylo provedeno podle normy ASTM D 1654-92. Funkcí řezu v nátěrovém filmu až k podkladu je posouzení schopnosti složek povlaku účinně bránit šíření koroze pod nátěrem od místa zhotovení zkušebního řezu. Na deseti místech zkušebního řezu byla změřena vzdálenost, do které pronikla koroze. Výsledná hodnota byla získána zprůměrováním deseti měření.

3.12.3 Metoda hodnocení tvorby puchýřků v ploše nátěru

Vyhodnocení množství a velikosti puchýřků bylo provedeno podle normy ASTM D 714-87. Tato zkouška poskytuje informace o odolnosti nátěrového filmu vůči vzniku povrchových defektů, které vznikají především působením fyzikálně-chemických pochodů.

Vznik puchýřků lze nejčastěji přisuzovat difuzi okolního prostředí do nátěru nebo až k podkladu. Takto vzniklé defekty poukazují na místa, kde nátěrový film ztratil přilnavost ke kovovému podkladu. Velikosti puchýřků jsou označeny čísly 2, 4, 6, 8, přičemž 2 označuje největší puchýřky a číslo 8 nejmenší. Četnost puchýřků je vyjádřena zkratkami F (nízká hustota), M (střední hustota), MD (středně vysoká hustota) a D (vysoká hustota puchýřků v ploše nátěru).



Obrázek 29: Standardy pro vyhodnocení puchýřků v ploše nátěru. [80]

3.13 Stanovení stupně korozní agresivity prostředí

Po vyhodnocení výsledků zrychlených korozních zkoušek je vhodné přiřadit jednotlivé nátěry ke korozním prostředím, ve kterých by nejlépe plnily svoji funkci při odpovídající životnosti. Pro tyto potřeby byly vytvořeny normy, které přesně přiřazují jednotlivým venkovním nebo vnitřním prostorům jim odpovídající stupeň korozní agresivity.

Tabulka 9: Tabulka pro vyhodnocení stupně korozní agresivity prostředí podle normy ČSN EN ISO12944-2.

Stupeň korozní agresivity	Příklady typického venkovního prostředí	Příklady typického vnitřního prostředí
C1 velmi nízká	-	Vytápěné budovy s čistou atmosférou, např. kanceláře, školy, obchody, hotely
C2 nízká	Atmosféra s nízkou úrovní znečištění, venkovské prostředí	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci, např. sklady, sportovní haly
C3 střední	Městské průmyslové atmosféry s mírným znečištěním SO ₂ ; přímořské prostředí	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výrobní potravin, pivovary, mlékárny
C4 vysoká	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s nízkou salinitou	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží
C5 velmi vysoká (průmyslová)	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší
CX extrémní	Přimořské prostředí s vysokou salinitou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší

Tabulka 10: Tabulka pro určení stupně korozní agresivity prostředí podle normy ČSN EN ISO12944-6.

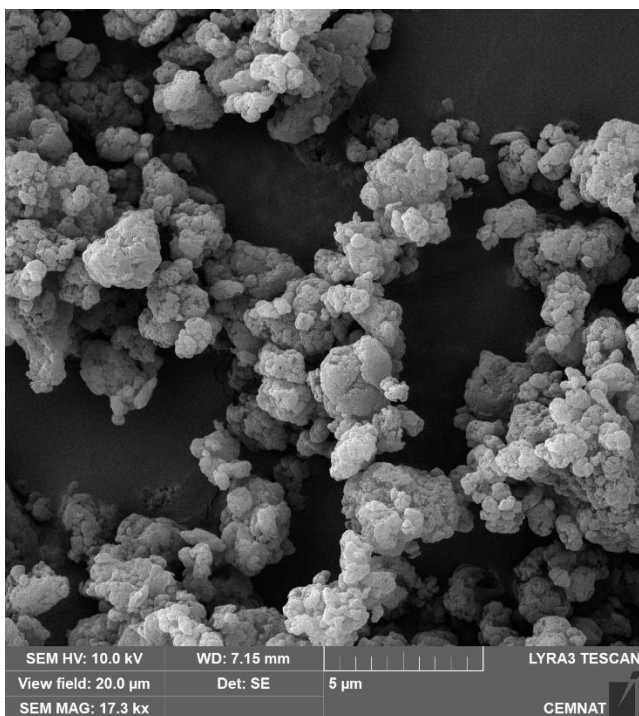
Stupeň korozní agresivity	Životnost	ISO 6270 kondenzace vody [h]	ISO 9227 neutrální solná mlha [h]
C2 nízká	Nízká	48	-
	Střední	48	-
	Vysoká	120	-
	Velmi vysoká	240	480
C3 střední	Nízká	48	120
	Střední	120	240
	Vysoká	240	480
	Velmi vysoká	480	720
C4 vysoká	Nízká	120	240
	Střední	240	480
	Vysoká	480	720
	Velmi vysoká	720	1440
C5 velmi vysoká	Nízká	240	480
	Střední	480	720
	Vysoká	720	1440
	Velmi vysoká	-	-

4 Výsledky měření

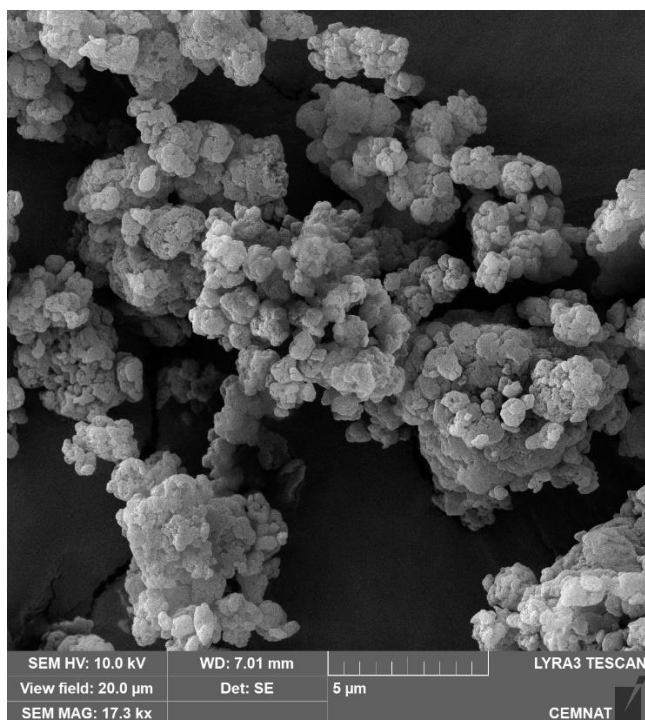
4.1 Charakterizace pigmentů na bázi polyanilinu

Tabulka 11: Výsledky měření hustoty, olejového čísla, KOKP a látek rozpustných ve vodě za studena pro organické pigmenty.

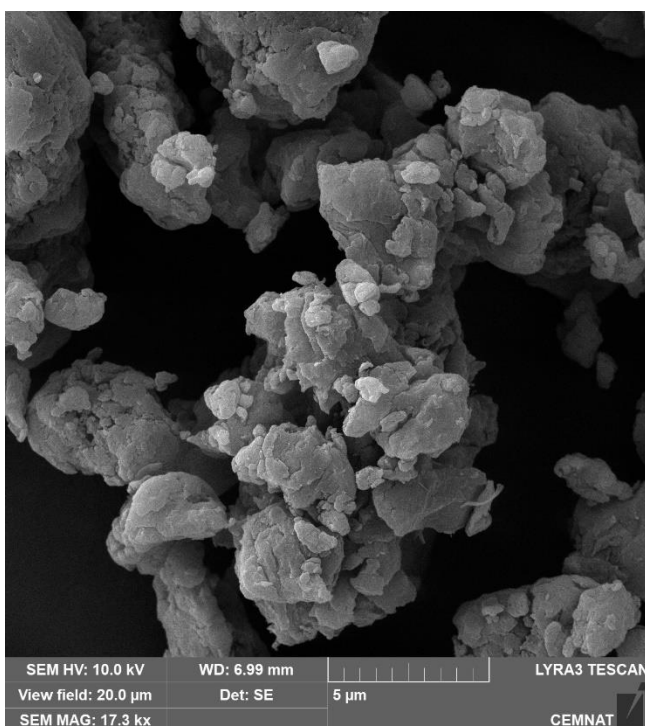
Pigment	Hustota [g·cm ⁻³]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	KOKP	W [hm. %]
PANi- FOSF	1,52 ± 0,02	59,3	50,8	12,90
PANi- CITR	1,43 ± 0,02	66,2	49,6	3,76
PANi- BENZ	1,41 ± 0,02	55,2	54,5	4,51
PANi- SULF	1,47 ± 0,02	77,4	45,0	7,62
PANi- PTSA	1,38 ± 0,02	57,1	54,2	4,08



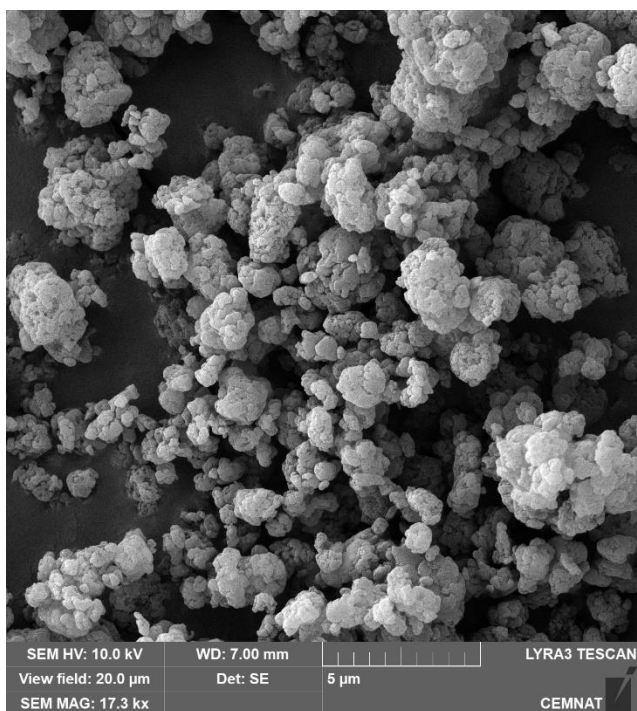
Obrázek 30: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi-FOSF



Obrázek 31: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi-CITR



Obrázek 32: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi-BENZ



Obrázek 33: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi-SULF



Obrázek 34: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující strukturu částic PANi-PTSA

4.2 Charakterizace anorganických pigmentů a plniv

Tabulka 12: Výsledky měření hustoty, olejového čísla, KOKP a látek rozpustných ve vodě za studena pro anorganické pigmenty.

Anorganický pigment	Chemický vzorec	Hustota [g·cm ⁻³]	Olejové číslo [g/100 g pigm.]	KOKP	W [hm. %]
Oxid zinečnatý	ZnO	5,92 ± 0,02	14,0	52,9	0,31
Sulfid zinečnatý	ZnS	4,16 ± 0,02	16,8	57,0	0,50
Oxid titaničitý	TiO ₂	3,97 ± 0,02	22,6	50,9	0,21
Tetrahydrát fosforečnanu zinečnatého*	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	3,30 ± 0,02	25,6	52,4	0,41

*Dále v textu bude tetrahydrát fosforečnanu zinečnatého zmiňovány pouze jako fosforečnan zinečnatý.

4.3 Charakterizace pojivé složky

Tabulka 13: Hodnoty obsahu sušiny a hustoty pro použitá pojiva.

Pojivo	Obsah sušiny [%]	Hustota [g·cm ⁻³]
Alkydová pryskyřice	57,5	1,01
Epoxyesterová pryskyřice	60	0,98
Epoxidová pryskyřice	75	1,06

4.4 Hodnocení vlastností organických a anorganických pigmentů

4.4.1 Výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti z výluhů volných filmů

Měrná elektrická vodivost a pH byly měřeny současně vždy jednou týdně po dobu jednoho měsíce. Výsledky hodnot pH a měrné elektrické vodivosti jsou uvedeny v oddělených tabulkách 14 až 21.

Tabulka 14: Výsledky měření pH pro výluhy volných filmů pigmentovaných pouze PANi solemi.

PANi pigment	OKP PANi [%]	Hodnota pH				
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
PANi-FOSF	3	3,91	3,70	3,43	3,37	3,29
	5	3,87	3,47	3,24	3,17	3,11
	10	3,80	3,70	3,46	3,41	3,33
PANi-CITR	3	4,39	5,02	5,09	5,26	5,24
	5	4,59	5,05	5,13	4,81	4,44
	10	4,52	4,95	5,17	5,26	5,00
PANi-BENZ	3	4,47	5,01	5,18	5,48	5,78
	5	4,48	4,80	4,89	5,19	5,49
	10	4,44	4,69	4,65	4,91	5,02
PANi-SULF	3	4,02	4,27	4,23	4,18	4,12
	5	4,12	4,27	4,23	4,23	4,17
	10	4,00	4,10	4,06	4,06	4,02
PANi-PTSA	3	4,09	4,32	4,25	4,28	4,26
	5	4,15	4,47	4,51	4,66	4,78
	10	4,19	4,42	4,40	4,35	4,38

Tabulka 15: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro výluhy volných filmů pigmentovaných pouze PANi solemi.

PANi pigment	OKP PANi [%]	Měrná elektrická vodivost δ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
PANi-FOSF	3	160	438	668	811	982
	5	141	557	825	993	1097
	10	164	281	381	470	540
PANi-CITR	3	59,4	80,1	170	268	348
	5	42,7	46,4	81,1	162	297
	10	40,4	30,5	24,7	55,4	98,6
PANi-BENZ	3	56,7	59,0	89,2	139	193
	5	46,7	44,9	44,7	57,8	63,2
	10	45,7	38,1	38,7	33,1	31,1
PANi-SULF	3	119	114	130	174	238
	5	99,4	92,4	101	121	154
	10	120	118	124	144	159
PANi-PTSA	3	91,3	70,1	78,7	86,2	93,1
	5	80,4	66,3	76,3	97,2	120
	10	73,2	72,2	83,5	94,7	98,8

Tabulka 16: Výsledky měření pH pro výluhy volných filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %.

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Hodnota pH				
			1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
EP	$Zn_3(PO_4)_2$	PANi-SULF	6,47	6,57	6,53	6,52	6,53
EX		PANi-SULF	6,11	6,15	6,10	6,36	6,31
AP	TiO_2	-	4,43	4,60	4,66	4,84	5,03
AP	-	-	4,31	4,02	3,96	4,20	4,15

Tabulka 17: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro výluhy volných filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %.

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Měrná elektrická vodivost δ [$\mu S \cdot cm^{-1}$]				
			1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
EP	$Zn_3(PO_4)_2$	PANi-SULF	40,1	60,1	67,9	69,1	72,3
EX		PANi-SULF	42,1	65,1	89,1	89,1	95,7
AP	TiO_2	-	65,2	63,1	71,7	87,8	82,3
AP	-	-	64,6	128	180	129	138

Tabulka 18: Výsledky měření pH pro destilovanou a redestilovanou vodu.

Vzorek	Hodnota pH				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
Destilovaná voda	6,37	6,90	6,98	7,03	6,91
Redestilovaná voda	5,56	5,84	5,78	5,90	5,81

Tabulka 19: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro destilovanou a redestilovanou vodu.

Vzorek	Měrná elektrická vodivost δ [$\mu S \cdot cm^{-1}$]				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
Destilovaná voda	47,0	67,9	66,4	71,4	129
Redestilovaná voda	6,8	20,1	20,5	23,7	29,4

Tabulka 20: Výsledky měření pH po výluhy volných filmů pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/A. p. [%]	Hodnota pH				
			1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
ZnO	PANi-FOSF	2/8	6,67	6,87	6,81	6,78	6,82
		5/5	6,57	6,65	6,51	6,50	6,47
		8/2	5,60	5,54	5,59	5,73	5,84
	PANi-CITR	2/8	6,35	6,41	6,04	6,04	6,12
		5/5	6,06	5,65	5,64	6,61	6,17
		8/2	5,50	5,97	5,94	6,00	6,06
	PANi-BENZ	2/8	6,54	6,72	6,53	6,43	6,40
		5/5	6,44	6,40	6,17	6,12	6,14
		8/2	5,72	5,49	6,08	6,08	6,09
	PANi-SULF	2/8	6,57	6,89	6,88	6,81	6,73
		5/5	6,52	6,77	6,80	6,83	6,77
		8/2	6,15	6,53	6,65	6,77	6,74
PANi-PTSA	2/8	6,58	6,75	6,67	6,64	6,52	
	5/5	6,41	6,29	6,16	6,13	6,17	
	8/2	5,73	5,52	5,65	5,77	6,41	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	3,88	4,40	4,32	4,38	4,41
		5/5	3,97	3,94	3,72	3,65	3,54
		8/2	3,89	3,43	3,10	2,95	2,83
	PANi-CITR	2/8	4,11	4,35	4,33	4,27	4,25
		5/5	4,46	4,54	4,48	4,48	4,46
		8/2	4,63	4,82	4,87	4,95	4,98
	PANi-BENZ	2/8	4,56	4,57	4,41	4,43	4,41
		5/5	5,05	5,28	5,32	5,28	5,20
		8/2	4,73	4,87	4,91	5,11	5,11
	PANi-SULF	2/8	4,12	4,25	4,18	4,17	4,15
		5/5	4,16	4,27	4,23	4,24	4,18
		8/2	4,12	4,16	4,12	4,09	4,00
PANi-PTSA	2/8	4,09	4,29	4,23	4,23	4,23	
	5/5	4,14	4,29	4,22	4,22	4,22	
	8/2	4,03	4,28	4,19	4,19	4,21	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	6,11	5,72	5,61	6,26	6,03
		5/5	5,85	5,21	5,70	5,07	4,78
		8/2	5,01	5,48	4,94	4,93	4,92
	PANi-CITR	2/8	5,74	5,30	5,37	6,01	5,72
		5/5	5,98	6,28	6,48	6,54	6,52
		8/2	5,37	5,93	6,06	6,26	6,28
	PANi-BENZ	2/8	6,07	6,25	6,07	6,05	6,00
		5/5	5,77	6,14	6,17	6,08	5,96
		8/2	5,19	5,96	5,80	5,91	5,79
	PANi-SULF	2/8	5,58	5,25	6,27	6,07	6,08
		5/5	5,23	6,09	6,09	6,15	6,01
		8/2	4,72	5,52	5,50	5,24	4,73
PANi-PTSA	2/8	5,32	5,03	5,68	5,35	5,29	
	5/5	5,06	4,64	5,26	5,15	5,13	
	8/2	4,74	5,03	4,82	4,84	4,92	

Tabulka 21: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro výluhy volných filmů pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/A. p. [%]	Měrná elektrická vodivost δ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				
			1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
ZnO	PANi-FOSF	2/8	71,8	147	194	228	247
		5/5	90,7	168	198	232	255
		8/2	112	205	254	302	328
	PANi-CITR	2/8	48,7	95,8	113	136	147
		5/5	50,5	98,9	123	133	135
		8/2	47,1	82,1	99,1	121	133
	PANi-BENZ	2/8	51,4	114	137	160	173
		5/5	47,6	94,3	118	143	159
		8/2	43,9	93,9	111	136	153
	PANi-SULF	2/8	67,5	155	199	235	302
		5/5	87,2	200	255	325	375
		8/2	104	268	370	460	537
	PANi-PTSA	2/8	45,2	111	136	160	174
		5/5	45,5	96,4	124	164	203
		8/2	52,3	107	148	189	180
ZnS	PANi-FOSF	2/8	164	193	279	339	369
		5/5	123	174	292	397	470
		8/2	144	495	1066	1630	2030
	PANi-CITR	2/8	91,3	72,9	82,5	93,5	97,4
		5/5	45,6	48,9	53,1	64,5	66,7
		8/2	39,1	40,8	40,5	41,9	43,8
	PANi-BENZ	2/8	58,5	64,7	73,5	82,2	86,2
		5/5	24,3	24,5	27,0	29,8	34,3
		8/2	32,6	35,1	35,5	37,0	37,9
	PANi-SULF	2/8	89,8	86,6	98,3	115	128
		5/5	83,1	86,9	95,9	111	124
		8/2	92,6	101	113	134	147
	PANi-PTSA	2/8	85,1	70,0	80,1	114	135
		5/5	78,0	67,8	77,0	94,5	100
		8/2	99,8	73,5	83,5	116	120
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	80,2	149	319	198	210
		5/5	76,1	215	314	453	559
		8/2	88,6	185	249	293	322
	PANi-CITR	2/8	69,1	142	160	152	153
		5/5	38,9	60,1	60,7	67,5	73,8
		8/2	45,5	68,8	69,1	77,5	86,1
	PANi-BENZ	2/8	43,1	72,0	72,6	87,0	113
		5/5	45,5	73,2	74,3	90,8	128
		8/2	57,9	81,5	95,0	122	155
	PANi-SULF	2/8	71,5	142	123	125	128
		5/5	79,3	108	113	137	220
		8/2	77,7	84,3	92,6	138	284
	PANi-PTSA	2/8	71,8	149	150	173	196
		5/5	72,0	135	127	157	197
		8/2	64,2	79,0	94,1	200	203

4.4.2 Výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti z vodných suspenzí pigmentů

Tabulka 22: Výsledky měření pH pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů.

Pigment	Hodnota pH				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
PANi-FOSF	2,41	2,52	2,41	2,47	2,47
PANi-CITR	2,89	3,00	2,89	2,99	3,02
PANi-BENZ	2,64	2,73	2,63	2,70	2,68
PANi-SULF	2,48	2,59	2,48	2,54	2,52
PANi-PTSA	2,77	2,83	2,70	2,76	2,75
ZnO	7,49	7,57	7,65	7,43	7,47
ZnS	7,06	7,04	7,07	7,10	7,00
Zn ₃ (PO ₄) ₂	7,60	7,62	7,71	7,70	7,67
TiO ₂	7,58	7,60	7,56	7,54	7,49

Tabulka 23: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů.

Pigment	Měrná elektrická vodivost δ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den
PANi-FOSF	3675	3812	3796	3875	3864
PANi-CITR	1368	1425	1419	1325	1198
PANi-BENZ	2447	2639	2703	2754	2726
PANi-SULF	3896	4079	4086	4138	4051
PANi-PTSA	1554	1803	1835	1874	1859
ZnO	44,0	86,8	72,9	124	114
ZnS	612	719	720	705	719
Zn ₃ (PO ₄) ₂	60,2	98,3	135	122	156
TiO ₂	906	1030	985	1031	1012

4.4.3 Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků z výluhů volných filmů

Před samotným vložením plíšků do lékovek byla změřena měrná elektrická vodivost a pH vodného výluhu. Po pěti dnech byla vyhodnocena změna hmotnosti plíšku a vypočítán hmotnostní korozní úbytek. Ve stejný den bylo také změřeno pH a měrná elektrická vodivost roztoků.

Tabulka 24: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z výluhů volných filmů pigmentovaných pouze PANi solemi.

PANi pigment	OKP PANi [%]	pH (před)	pH (po)	δ (před) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	δ (po) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Δm [g]	K_m [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	X_h [%]
PANi-FOSF	3	3,22	6,35	1133	567	0,006	1,462	91,3
	5	3,02	6,08	1340	416	0,009	1,973	123,2
	10	3,17	5,42	774	167	0,009	2,019	126,1
PANi-CITR	3	5,01	6,48	480	521	0,008	1,834	114,5
	5	4,04	5,74	517	497	0,006	1,300	81,1
	10	4,50	5,62	135	133	0,009	2,066	129,0
PANi-BENZ	3	6,10	6,46	282	325	0,005	1,207	75,3
	5	5,45	6,36	98,3	152	0,005	1,114	69,6
	10	5,03	5,89	33,5	47	0,004	1,021	63,8
PANi-SULF	3	4,03	5,75	270	295	0,005	1,068	66,7
	5	3,97	5,57	202	162	0,007	1,695	105,8
	10	3,70	5,37	281	162	0,005	1,230	76,8
PANi-PTSA	3	4,26	5,65	95,8	320	0,004	0,998	62,3
	5	4,76	5,89	199	247	0,002	0,487	30,4
	10	4,35	5,80	105	272	0,003	0,812	50,7

Tabulka 25: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků pro výluhy volných filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %.

Poj.	Anorg. pigm.	PANi pigm.	pH (před)	pH (po)	δ (před) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	δ (po) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Δm [g]	K_m [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	X_h [%]
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	6,51	5,72	78,1	86,2	0,006	1,509	94,2
EX		PANi-SULF	6,26	6,63	115	150	0,008	1,834	114,5
AP	TiO_2	-	6,01	5,98	72,9	106	0,007	1,578	98,5
AP	-	-	4,16	5,35	145	147	0,0003	0,070	4,3

Tabulka 26: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytku pro destilovanou a redestilovanou vodu.

Vzorek	pH (před)	pH (po)	δ (před) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	δ (po) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Δm [g]	K_m [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	X_h [%]
Destilovaná voda	6,92	7,99	131	162	0,007	1,602	100,0
Redestilovaná voda	5,98	6,91	30,2	48	0,004	0,998	62,3

Tabulka 27: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků pro vylučky volných filmů pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.

Anorg. pigm.	PANi-pigm.	OKP PANi/A. p. [%]	pH (před)	pH (po)	δ (před) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	δ (po) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Δm [g]	K_m [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	X_h [%]	
ZnO	PANi-FOSF	2/8	6,79	5,91	299	417	0,003	0,743	46,4	
		5/5	6,62	5,51	338	350	0,006	1,509	94,2	
		8/2	6,34	5,80	349	384	0,004	0,882	55,1	
	PANi-CITR	2/8	6,39	5,67	156	270	0,004	0,882	55,1	
		5/5	6,10	5,73	168	208	0,004	0,836	52,2	
		8/2	6,29	5,29	169	165	0,009	2,019	126,1	
	PANi-BENZ	2/8	6,48	5,97	217	320	0,005	1,068	66,7	
		5/5	6,63	5,45	182	172	0,007	1,718	107,2	
		8/2	6,09	5,63	199	233	0,004	0,929	58,0	
	PANi-SULF	2/8	6,65	5,27	372	369	0,008	1,857	115,9	
		5/5	6,73	5,31	465	466	0,006	1,439	89,8	
		8/2	6,69	5,23	683	690	0,007	1,555	97,1	
	PANi-PTSA	2/8	6,39	5,39	216	238	0,005	1,091	68,1	
		5/5	6,26	5,77	261	342	0,004	0,998	62,3	
		8/2	6,24	6,00	250	332	0,0002	0,046	2,9	
	ZnS	PANi-FOSF	2/8	4,45	5,57	439	529	0,003	0,766	47,8
			5/5	3,44	5,57	653	315	0,004	0,836	52,2
			8/2	2,73	5,61	2719	959	0,010	2,391	149,2
PANi-CITR		2/8	4,24	5,41	106	145	0,005	1,045	65,2	
		5/5	4,39	5,78	78,5	119	0,004	0,882	55,1	
		8/2	4,81	5,71	56,7	170	0,005	1,253	78,2	
PANi-BENZ		2/8	4,36	5,70	93,2	121	0,005	1,045	65,2	
		5/5	4,70	5,76	52,8	211	0,003	0,720	44,9	
		8/2	4,85	5,75	50,1	157	0,005	1,161	72,4	
PANi-SULF		2/8	4,14	5,66	143	243	0,004	0,929	58,0	
		5/5	4,02	5,62	171	191	0,004	0,952	59,4	
		8/2	3,73	5,31	274	162	0,004	0,998	62,3	
PANi-PTSA		2/8	4,22	5,45	144	179	0,004	0,998	62,3	
		5/5	4,24	5,54	102	132	0,005	1,137	71,0	
		8/2	4,23	5,55	125	155	0,003	0,743	46,4	
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$		PANi-FOSF	2/8	6,10	5,83	244	267	0,003	0,650	40,6
			5/5	4,63	5,45	727	613	0,007	1,602	100,0
			8/2	4,51	5,88	418	427	0,003	0,789	49,3
	PANi-CITR	2/8	5,39	5,82	172	177	0,003	0,789	49,3	
		5/5	6,44	5,76	93,2	152	0,005	1,277	79,7	
		8/2	6,11	5,94	143	208	0,003	0,696	43,5	
	PANi-BENZ	2/8	5,90	5,92	117	228	0,004	0,905	56,5	
		5/5	6,13	5,70	148	145	0,004	0,859	53,6	
		8/2	5,44	5,58	216	230	0,003	0,789	49,3	
	PANi-SULF	2/8	6,04	6,01	131	174	0,003	0,650	40,6	
		5/5	5,70	6,01	294	341	0,002	0,511	31,9	
		8/2	4,78	5,94	465	486	0,003	0,720	44,9	
	PANi-PTSA	2/8	5,18	5,73	231	239	0,005	1,068	66,7	
		5/5	5,06	5,71	236	252	0,004	0,882	55,1	
		8/2	4,97	5,81	228	256	0,002	0,487	30,4	

4.4.4 Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků z vodných suspenzí pigmentů

Tabulka 28: Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů.

Pigment	pH (před)	pH (po)	δ (před) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	δ (po) [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Δm [g]	K_m [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	X_h [%]
PANi-FOSF	2,47	5,47	4032	838	0,015	3,552	221,7
PANi-CITR	3,20	5,22	844	424	0,005	1,277	79,7
PANi-BENZ	2,67	4,64	2823	1238	0,005	1,253	78,2
PANi-SULF	2,52	5,01	4216	2021	0,006	1,439	89,8
PANi-PTSA	2,74	5,04	1924	575	0,004	0,905	56,5
ZnO	7,48	6,89	177	332	0,005	1,137	71,0
ZnS	7,01	5,88	751	872	0,006	1,370	85,5
Zn ₃ (PO ₄) ₂	7,68	6,89	231	263	0,006	1,393	86,9

4.5 Výsledky měření fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů zhotovených na skleněných panelech

4.5.1 Stanovení tvrdosti nátěrových filmů

Měření tvrdosti nátěrového filmu probíhalo na kyvadle typu Perzos vždy jednou týdně, přičemž závěrečné měření se uskutečnilo po devíti týdnech od zhotovení nátěrů na skle. V tabulkách jsou uvedeny absolutní hodnoty v počtu kyvů, po kterých došlo k utlumení pohybu kyvadla na požadovanou mez.

Tabulka 29: Naměřené hodnoty povrchové tvrdosti nátěrových filmů pigmentovaných pouze PANi solemi v závislosti na čase. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Povrchová tvrdost [počet kyvů]						
		2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den
PANi-FOSF	3	33	36	45	62	72	96	121
	5	32	32	33	40	43	49	73
	10	30	31	32	35	35	36	42
PANi-CITR	3	31	31	32	36	37	42	64
	5	30	30	31	34	35	35	40
	10	28	29	30	32	33	33	37
PANi-BENZ	3	31	32	32	37	40	48	75
	5	30	31	31	34	35	35	41
	10	32	32	33	36	36	36	38
PANi-SULF	3	32	33	33	37	38	41	51
	5	32	32	33	37	37	37	42
	10	32	33	34	37	37	37	41
PANi-PTSA	3	34	35	36	43	46	57	98
	5	34	34	34	41	44	51	72
	10	31	32	32	37	38	41	49

Tabulka 30: Naměřené hodnoty povrchové tvrdosti pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Povrchová tvrdost [počet kyvů]					
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	63. den
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	87	115	159	183	204	220
EX		PANi-SULF	38	42	52	59	76	124
AP	TiO_2	-	49	112	145	150	161	170
AP	-	-	33	36	90	130	156	179

Tabulka 31: Naměřené hodnoty povrchové tvrdosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/ A. p. [%]	Povrchová tvrdost [počet kyvů]						
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den
ZnO	PANi-FOSF	2/8	38	38	41	61	76	96	121
		5/5	38	39	53	86	97	109	132
		8/2	34	35	48	87	101	114	132
	PANi-CITR	2/8	40	42	53	80	94	109	137
		5/5	35	38	53	85	100	111	134
		8/2	33	33	35	53	83	107	135
	PANi-BENZ	2/8	34	44	91	102	113	126	158
		5/5	32	39	73	91	105	120	151
		8/2	30	32	40	50	78	108	145
	PANi-SULF	2/8	33	39	75	93	108	122	155
		5/5	32	35	50	72	89	109	136
		8/2	31	33	41	53	79	100	138
	PANi-PTSA	2/8	34	58	133	144	151	164	195
		5/5	33	52	121	131	142	155	165
		8/2	34	68	140	147	155	170	173
ZnS	PANi-FOSF	2/8	33	38	50	79	100	118	150
		5/5	31	31	32	38	42	50	82
		8/2	30	30	30	36	39	44	57
	PANi-CITR	2/8	31	32	38	53	72	103	129
		5/5	31	31	32	37	39	45	77
		8/2	30	31	32	35	36	37	45
	PANi-BENZ	2/8	29	32	43	51	70	106	148
		5/5	28	30	34	36	37	44	70
		8/2	27	30	35	37	41	48	77
	PANi-SULF	2/8	32	37	52	67	103	135	176
		5/5	28	31	36	37	40	53	115
		8/2	28	32	42	42	45	55	110
	PANi-PTSA	2/8	29	36	76	113	133	153	183
		5/5	27	31	46	58	92	137	176
		8/2	29	33	48	59	90	134	177
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	30	31	32	43	50	71	107
		5/5	31	31	31	36	38	43	59
		8/2	29	30	31	34	35	37	44
	PANi-CITR	2/8	30	41	79	93	108	122	152
		5/5	30	32	37	38	44	50	66
		8/2	30	31	36	36	40	44	58
	PANi-BENZ	2/8	32	37	55	68	83	107	146
		5/5	30	34	44	48	59	88	131
		8/2	29	34	44	50	59	87	131
	PANi-SULF	2/8	30	43	86	110	132	147	180
		5/5	29	32	40	41	47	64	126
		8/2	29	32	40	40	46	54	100
	PANi-PTSA	2/8	31	40	82	111	125	141	170
		5/5	29	36	52	65	91	131	166
		8/2	28	35	50	56	73	115	152

4.5.2 Stanovení lesku nátěrových filmů

Lesk organických povlaků byl stanoven při úhlech měření 20, 60 a 85 °. Měření probíhalo vždy jednou týdně po dobu jednoho měsíce a následně ještě 63. den.

Tabulka 32: Naměřené hodnoty lesku pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT 50 ± 10 μm

PANi pigm.	OKP PANi [%]	Stupeň lesku Úhel [20/60/85°]						
		2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den
PANi-FOSF	3	55/82/88	58/83/89	48/80/87	46/80/86	47/79/85	46/79/85	46/78/84
	5	50/80/85	63/84/90	66/85/91	65/85/92	57/83/90	44/80/88	42/80/88
	10	38/73/78	51/80/84	61/83/87	65/85/89	64/84/89	62/84/89	52/81/88
PANi-CITR	3	59/83/89	72/87/93	77/88/94	77/88/95	73/87/95	54/84/93	42/81/90
	5	55/82/88	69/86/92	76/88/94	78/89/95	79/89/95	77/89/94	69/87/94
	10	44/76/81	58/83/87	67/85/90	71/86/91	71/86/91	71/87/91	70/86/91
PANi-BENZ	3	61/85/90	75/89/94	80/90/95	80/90/95	76/89/95	58/86/93	54/86/93
	5	62/85/91	76/89/94	81/90/95	84/91/96	83/90/96	82/90/95	74/89/95
	10	43/77/83	60/84/89	71/87/92	75/88/93	76/88/93	76/88/92	76/89/93
PANi-SULF	3	50/77/82	61/82/87	67/84/89	69/85/90	69/84/89	64/83/89	54/81/88
	5	43/72/78	53/77/82	60/79/84	62/80/86	62/80/86	60/79/85	56/79/85
	10	28/60/65	36/67/71	41/69/73	43/71/75	44/71/74	44/71/74	42/70/74
PANi-PTSA	3	73/86/92	79/88/94	81/89/95	81/89/96	80/88/95	74/88/94	74/88/94
	5	49/75/82	58/79/86	62/81/88	63/81/88	60/81/88	49/79/87	44/78/86
	10	43/74/79	55/80/84	61/82/86	61/82/87	63/82/87	57/81/87	48/79/85

Tabulka 33: Naměřené hodnoty lesku pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných Zn₃(PO₄)₂ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO₂ při Q = 35 %. DFT 50 ± 10 μm

Poj.	Anorg. pigm.	PANi pigm.	Stupeň lesku Úhel [20/60/85°]					
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	63. den
EP	Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-SULF	72/94/92	62/89/91	56/87/89	53/86/88	55/85/87	51/84/85
EX		PANi-SULF	78/89/95	65/87/94	58/86/92	55/85/92	55/85/91	54/85/89
AP	TiO ₂	-	79/89/95	79/89/95	76/88/94	75/88/95	74/87/95	70/86/92

Tabulka 34: Naměřené hodnoty lesku pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Anorg. pigm.	PANi pigm.	OKP PANi /A. p. [%]	Stupeň lesku Úhel [20/60/85°]							
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den	
ZnO	PANi-FOSF	2/8	55/80/88	67/85/91	72/87/93	73/87/93	72/87/93	72/86/92	71/86/92	
		5/5	34/70/77	46/77/83	46/78/84	45/78/84	45/76/83	44/76/82	43/75/81	
		8/2	25/61/68	36/70/75	42/74/79	41/73/78	41/73/77	39/72/77	37/70/75	
	PANi-CITR	2/8	64/83/90	72/87/92	74/87/93	76/88/93	76/88/93	76/88/93	75/87/92	
		5/5	45/76/83	58/82/88	61/84/89	61/83/89	60/83/88	59/83/87	58/82/87	
		8/2	35/70/76	49/79/84	60/83/88	61/84/88	60/83/88	60/83/87	57/82/86	
	PANi-BENZ	2/8	70/87/93	77/89/95	79/90/95	79/90/95	79/90/95	77/89/94	75/88/93	
		5/5	58/83/89	70/87/93	72/88/94	71/87/94	72/87/93	70/87/92	68/86/92	
		8/2	50/81/87	67/87/92	71/88/93	68/87/94	67/87/93	67/87/92	66/86/92	
	PANi-SULF	2/8	61/82/88	69/85/90	72/86/92	71/85/91	71/85/90	70/85/89	69/85/89	
		5/5	47/75/81	56/80/85	60/81/87	59/81/86	59/81/86	58/80/85	56/79/84	
		8/2	35/68/73	47/76/80	52/78/83	53/79/84	51/78/83	50/77/82	48/76/81	
	PANi-PTSA	2/8	64/84/89	70/86/92	69/86/91	68/85/90	68/85/90	66/84/89	63/83/89	
		5/5	52/78/83	60/81/86	59/81/86	58/80/85	57/80/85	55/79/84	53/78/84	
		8/2	32/65/69	39/70/74	38/69/74	37/68/71	37/69/73	35/67/73	33/66/71	
	ZnS	PANi-FOSF	2/8	63/85/90	69/87/92	67/87/92	68/87/81	67/86/90	68/87/90	67/86/89
			5/5	52/81/86	66/86/91	73/88/93	74/89/94	68/87/93	57/85/92	55/84/90
			8/2	44/76/81	58/83/87	65/85/90	67/85/90	65/84/91	54/82/90	42/79/88
PANi-CITR		2/8	79/90/95	84/91/97	81/90/97	77/90/96	78/90/96	78/90/95	79/90/95	
		5/5	61/84/89	72/88/93	79/89/95	80/90/95	79/89/94	70/88/94	64/87/93	
		8/2	47/78/83	60/83/88	69/86/91	72/87/92	71/86/91	69/86/91	60/84/91	
PANi-BENZ		2/8	83/91/96	86/92/97	84/91/97	71/90/96	63/89/95	68/89/95	71/90/95	
		5/5	73/89/94	82/91/96	84/92/97	78/91/96	66/88/95	49/83/92	33/79/89	
		8/2	65/87/92	78/91/95	80/91/96	72/88/95	60/86/95	44/83/93	36/80/91	
PANi-SULF		2/8	72/86/90	76/87/92	72/86/92	69/86/91	69/86/92	69/86/91	70/86/91	
		5/5	61/82/87	68/85/90	72/86/91	69/85/91	58/83/89	44/80/88	41/78/87	
		8/2	46/75/79	55/79/83	56/79/83	51/78/82	42/74/81	33/72/80	31/71/80	
PANi-PTSA		2/8	80/88/95	82/89/95	77/88/95	77/88/94	77/89/94	77/88/93	76/88/94	
		5/5	69/85/91	75/87/93	74/87/93	62/86/92	61/85/91	61/85/91	59/85/90	
		8/2	60/82/87	66/84/88	65/84/89	57/82/88	55/83/88	54/82/87	52/81/86	
Zn ₃ (PO ₄) ₂		PANi-FOSF	2/8	72/88/93	81/91/95	79/90/96	72/89/95	64/88/94	62/88/93	63/88/92
			5/5	58/84/89	71/88/92	77/90/94	78/90/94	75/89/94	66/87/94	50/84/91
			8/2	54/82/87	71/88/92	77/89/94	79/90/95	78/90/94	73/88/94	55/85/93
	PANi-CITR	2/8	79/90/95	78/90/96	77/90/95	79/90/95	79/90/94	79/90/94	76/89/93	
		5/5	68/87/92	77/89/94	79/90/95	73/88/94	89/85/92	36/78/88	22/67/81	
		8/2	59/84/89	70/87/92	73/87/93	69/87/92	60/85/93	40/80/89	23/70/84	
	PANi-BENZ	2/8	84/92/96	87/93/97	83/92/97	79/91/96	80/92/97	81/92/96	81/92/95	
		5/5	78/90/95	84/92/96	81/91/96	71/89/95	65/88/95	67/89/95	67/89/94	
		8/2	73/89/93	77/90/95	77/90/95	73/89/95	67/88/94	66/88/93	66/88/93	
	PANi-SULF	2/8	76/88/92	76/88/93	75/88/92	74/88/92	74/88/92	75/88/91	74/87/91	
		5/5	67/85/89	74/87/92	75/88/93	67/86/92	52/84/90	41/80/87	41/80/86	
		8/2	47/74/78	53/77/80	56/78/83	53/78/82	44/75/82	33/71/79	27/67/76	
	PANi-PTSA	2/8	82/91/95	84/91/96	82/91/94	82/91/95	82/91/95	82/91/94	81/91/94	
		5/5	69/86/90	76/88/93	74/88/93	67/87/92	67/86/92	66/86/91	65/86/90	
		8/2	57/81/85	66/85/89	63/84/88	56/82/88	53/82/87	53/82/87	52/81/86	

4.5.3 Výsledky MEK testu

Stanovení chemické odolnosti organických povlaků probíhalo za použití MEK testu. Měření probíhalo vždy jednou týdně po dobu měsíce a následně ještě 63. den.

Tabulka 35: Hodnoty chemické odolnosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Hodnoty pro úplné obnažení podkladu [stupeň 0]						
		2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den
		Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]
PANi-FOSF	3	9,4	19,8	24,1	54	65	79	84
	5	7,7	8,8	9,5	13,4	14,5	40,1	48
	10	7,6	7,7	8,1	8,2	8,7	9,8	15,1
PANi-CITR	3	7,3	7,3	8,9	9,3	13,5	38	78
	5	6,0	7,1	7,3	7,9	12,5	13,7	34,4
	10	7,4	8,2	8,2	9,2	10,5	12,2	17,3
PANi-BENZ	3	5,5	6,6	7,1	8,6	15,4	34,4	48,4
	5	6,3	7,1	7,9	8,1	8,6	13,6	40,9
	10	7,4	7,7	7,8	8,0	8,1	9,9	12,5
PANi-SULF	3	5,5	6,7	7,0	7,3	10,4	15,4	37,7
	5	6,8	7,3	7,8	9,1	10,1	13,7	16,2
	10	7,9	10,9	11,1	12,6	12,7	13,2	14,3
PANi-PTSA	3	6,1	8,2	11,9	15,2	20,3	53	98
	5	8,2	8,3	8,3	12,7	14,3	31,9	50
	10	7,2	7,8	8,3	8,5	14,6	13,1	32,2

Tabulka 36: Hodnoty chemické odolnosti pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Hodnoty pro úplné obnažení podkladu [stupeň 0]					
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	63. den
			Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	195	300	300	300	300	300
EX		PANi-SULF	9,5	13,7	23,3	28,1	37,6	159
AP	TiO_2	-	6,8	54	80	84	96	135
AP	-	-	6,7	7,1	41,2	87	102	122

Tabulka 37: Hodnoty chemické odolnosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi /A. p. [%]	Hodnoty pro úplné obnažení podkladu [stupeň 0]						
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den
			Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	7,1	9,5	21,3	34,4	34,5	49,2	82
		5/5	7,1	15,9	28,2	34,2	36,1	39,4	44,5
		8/2	9,5	10,0	47,3	53	53	68	82
	PANi-CITR	2/8	7,3	10,5	31,7	33,0	37,2	47,3	50
		5/5	7,4	8,1	32,7	33,8	41,0	41,5	45,9
		8/2	6,3	7,4	8,7	25,3	29,3	30,6	38,1
	PANi-BENZ	2/8	7,6	8,3	31,2	36,4	49,5	83	87
		5/5	8,0	12,7	32,2	44,3	45,3	63	80
		8/2	7,7	8,6	8,7	8,8	34,1	36,8	53
	PANi-SULF	2/8	7,1	8,7	38,6	41,1	45,5	52	81
		5/5	8,9	12,7	18,8	33,0	38,4	47,0	71
		8/2	9,6	10,0	11,8	22,9	30,4	32,0	42,7
PANi-PTSA	2/8	6,9	31,6	46,8	64	74	77	81	
	5/5	18,3	19,3	69	75	76	76	78	
	8/2	14,9	46,5	48,3	57	63	76	76	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	8,2	8,9	38,4	49,8	81	98	101
		5/5	8,1	8,2	8,8	10,0	13,1	32,7	77
		8/2	8,7	8,8	11,1	12,9	13,8	17,4	34,7
	PANi-CITR	2/8	6,3	6,4	14,0	32,6	37,1	50	86
		5/5	5,9	6,5	7,4	7,4	7,5	34,6	78
		8/2	8,1	8,1	8,2	8,7	9,1	9,4	18,3
	PANi-BENZ	2/8	6,2	7,1	7,4	8,8	13,4	42,2	110
		5/5	8,8	8,9	10,3	10,4	11,7	12,3	18,8
		8/2	7,0	7,2	8,0	8,3	8,8	9,6	18,2
	PANi-SULF	2/8	6,9	6,9	7,6	7,8	9,9	49,6	99
		5/5	8,2	9,8	11,1	12,1	13,4	16,8	78
		8/2	6,8	8,3	8,5	8,8	11,0	16,5	49,2
PANi-PTSA	2/8	6,8	7,7	20,5	49,8	102	110	118	
	5/5	7,7	9,1	9,4	10,4	11,7	69	122	
	8/2	9,3	9,6	15,3	18,3	19,1	67	101	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	6,5	7,2	9,8	20,7	45,0	53	76
		5/5	6,4	6,9	8,7	9,9	10,7	16,1	35,6
		8/2	8,1	9,0	9,2	9,6	10,3	11,0	19,7
	PANi-CITR	2/8	9,3	15,6	23,4	38,4	45,5	53	59
		5/5	6,9	7,0	8,3	8,9	9,2	11,9	18,5
		8/2	7,0	7,5	8,6	8,6	8,7	10,2	16,5
	PANi-BENZ	2/8	6,4	6,5	6,8	6,9	9,1	30,8	80
		5/5	7,3	7,6	7,7	9,3	10,5	12,9	53
		8/2	6,4	8,1	8,2	10,4	12,9	13,4	38,7
	PANi-SULF	2/8	9,4	12,2	20,9	42,4	52	70	75
		5/5	6,6	6,9	7,8	9,1	9,7	23,0	74
		8/2	7,5	9,1	10,5	11,3	11,4	15,4	23,6
PANi-PTSA	2/8	11,4	13,1	13,2	69	70	72	86	
	5/5	9,3	9,8	12,0	14,9	19,1	52	79	
	8/2	9,3	9,7	9,8	9,9	10,4	35,3	66	

4.5.4 Výsledky měření Buchholtzovy vrypové zkoušky

Alternativní měření tvrdosti nátěrových filmů pomocí Buchholtzovy vrypové zkoušky probíhalo vždy jednou týdně po dobu měsíce a následně ještě 63. den. Výsledky jsou uvedeny níže v tabulkách.

Tabulka 38: Hodnoty průměrných délek vrypů v nátěrových filmech pigmentovaných pouze PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Průměrné délky vrypů [mm]							Odolnost proti vrypu α_B
		2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den	63. den
PANi-FOSF	3	2,79	2,47	2,06	1,78	1,67	1,65	1,54	65
	5	2,39	2,64	2,63	2,33	2,12	1,82	1,64	61
	10	1,76	1,75	1,83	2,09	2,32	2,39	1,91	52
PANi-CITR	3	2,08	2,19	2,66	2,58	2,35	1,73	1,65	61
	5	1,77	1,67	1,67	1,96	2,16	2,47	2,12	47
	10	1,60	1,61	1,75	1,74	1,92	2,20	2,54	39
PANi-BENZ	3	1,95	2,21	2,50	2,25	1,91	1,69	1,59	63
	5	1,74	1,81	1,89	1,96	2,26	2,49	1,98	51
	10	1,64	1,57	1,69	1,74	1,93	2,23	2,38	42
PANi-SULF	3	1,95	2,13	2,34	2,65	2,68	2,24	1,78	56
	5	1,82	1,73	1,82	2,11	2,51	2,42	2,17	46
	10	1,31	1,52	1,55	1,75	2,34	2,55	2,43	41
PANi-PTSA	3	1,95	2,37	2,42	2,16	1,91	1,61	1,46	68
	5	2,04	2,15	2,51	2,60	2,32	1,81	1,72	58
	10	1,66	1,89	1,90	2,44	2,36	2,02	1,73	58

Tabulka 39: Hodnoty průměrných délek vrypů v nátěrových filmech na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Průměrné délky vrypů [mm]						Odolnost proti vrypu α_B
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	63. den	63. den
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	1,68	1,64	1,38	1,30	1,18	1,03	97
EX		PANi-SULF	2,48	2,24	1,53	1,52	1,44	1,44	69
AP	TiO_2	-	2,32	1,61	1,37	1,40	1,34	1,33	75
AP	-	-	1,15	2,03	2,02	1,65	1,62	1,59	63

Tabulka 40: Hodnoty průměrných délek vrypů v jednotlivých nátěrových filmech pigmentovaných jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi/ A. p. [%]	Průměrné délky vrypů [mm]							Odolnost proti vrypu α_B
			2. den	7. den	14. den	21. den	28. den	42. den	63. den	63. den
ZnO	PANi-FOSF	2/8	2,57	2,63	2,34	1,96	1,76	1,67	1,54	65
		5/5	2,41	2,50	1,90	1,58	1,44	1,53	1,51	66
		8/2	2,45	2,79	2,19	1,83	1,75	1,69	1,62	62
	PANi-CITR	2/8	2,55	2,47	2,12	1,78	1,69	1,68	1,52	66
		5/5	2,59	2,62	2,15	1,78	1,70	1,69	1,53	65
		8/2	1,95	2,03	2,45	1,96	1,71	1,64	1,52	66
	PANi-BENZ	2/8	2,45	2,48	1,79	1,57	1,42	1,41	1,45	69
		5/5	2,26	2,53	1,74	1,61	1,65	1,37	1,37	73
		8/2	2,11	2,20	2,58	2,25	1,58	1,35	1,43	70
	PANi-SULF	2/8	2,46	2,53	1,86	1,61	1,45	1,54	1,35	74
		5/5	2,27	2,58	2,68	2,13	1,71	1,54	1,49	67
		8/2	2,16	2,25	2,60	2,35	1,78	1,62	1,52	66
PANi-PTSA	2/8	2,46	2,08	1,19	1,39	1,19	1,32	1,18	85	
	5/5	2,81	2,36	1,46	1,33	1,43	1,19	1,22	82	
	8/2	2,81	1,78	1,48	1,39	1,42	1,32	1,29	78	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	2,56	2,23	1,87	1,64	1,53	1,48	1,36	74
		5/5	1,83	1,96	2,17	2,69	2,35	2,02	1,67	60
		8/2	1,82	1,90	2,10	2,70	2,60	2,24	1,86	54
	PANi-CITR	2/8	2,09	2,62	2,37	1,83	1,70	1,59	1,48	68
		5/5	1,58	1,68	1,84	2,34	2,27	1,81	1,55	65
		8/2	1,73	1,72	1,90	2,08	2,10	2,41	2,01	50
	PANi-BENZ	2/8	1,89	1,96	2,21	2,42	2,36	1,52	1,39	72
		5/5	1,86	1,73	1,83	2,01	2,11	2,88	1,92	52
		8/2	2,03	1,81	1,82	1,92	2,18	2,19	1,70	59
	PANi-SULF	2/8	2,01	2,02	2,48	2,41	1,86	1,42	1,32	76
		5/5	1,68	1,62	1,89	2,01	2,33	2,18	1,49	67
		8/2	1,67	1,68	1,70	1,88	2,12	2,08	1,51	66
PANi-PTSA	2/8	2,08	2,74	2,23	1,59	1,50	1,26	1,23	81	
	5/5	2,00	2,06	2,81	2,78	2,28	1,37	1,35	74	
	8/2	1,91	2,04	2,36	2,74	2,51	1,46	1,38	72	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	1,82	2,39	2,66	2,41	2,05	1,84	1,60	63
		5/5	1,87	1,75	2,01	2,73	2,61	2,11	1,78	56
		8/2	1,65	1,63	1,81	1,95	2,29	2,24	1,83	55
	PANi-CITR	2/8	2,57	2,32	1,70	1,63	1,49	1,47	1,61	62
		5/5	1,61	1,59	1,59	1,62	1,78	1,99	2,28	44
		8/2	1,69	1,70	1,75	1,81	1,81	2,27	1,76	57
	PANi-BENZ	2/8	2,05	2,06	2,48	2,45	2,19	1,61	1,44	69
		5/5	1,79	1,86	1,85	2,35	2,31	1,56	1,47	68
		8/2	1,83	1,85	1,98	2,27	2,44	1,82	1,57	64
	PANi-SULF	2/8	2,56	2,72	2,20	1,75	1,71	1,71	1,35	74
		5/5	1,92	2,14	2,48	2,48	2,02	1,75	1,43	70
		8/2	1,67	1,65	1,88	1,89	2,44	2,38	1,72	58
PANi-PTSA	2/8	2,39	2,92	2,31	1,68	1,55	1,43	1,37	73	
	5/5	1,97	2,11	2,55	2,33	1,58	1,39	1,38	72	
	8/2	2,02	2,09	2,67	2,43	2,29	1,38	1,31	76	

4.6 Výsledky měření fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech

4.6.1 Výsledky měření odolnosti vůči ohybu, hloubení a padajícímu závaží

Výše zmíněné zkoušky byly prováděny na ocelových panelech typu DC01. Panely opatřené nátěry byly ponechány dostatečně dlouhou dobu v klimatizované místnosti, kde došlo k jejich dokonalému zaschnutí. Po uběhnutí přibližně třech měsíců od natažení filmů byly na panelech provedeny zkoušky odolnosti.

Tabulka 41: Výsledky zkoušek mechanické odolnosti nátěrových filmů pigmentovaných pouze PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Zkoušky mechanické odolnosti		
		Ohyb [mm]	Padající závaží [m]	Hloubení [mm]
PANi-FOSF	3	< 4	> 1	> 10
	5	< 4	> 1	> 10
	10	< 4	> 1	> 10
PANi-CITR	3	< 4	> 1	> 10
	5	< 4	> 1	> 10
	10	< 4	> 1	> 10
PANi-BENZ	3	< 4	> 1	> 10
	5	< 4	> 1	> 10
	10	< 4	> 1	> 10
PANi-SULF	3	< 4	> 1	> 10
	5	< 4	> 1	> 10
	10	< 4	> 1	> 10
PANi-PTSA	3	< 4	> 1	> 10
	5	< 4	> 1	> 10
	10	< 4	> 1	> 10

Tabulka 42: Výsledky zkoušek mechanické odolnosti nátěrových filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Zkoušky mechanické odolnosti		
			Ohyb [mm]	Padající závaží [m]	Hloubení [mm]
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	10	0,2	6,31
EX		PANi-SULF	< 4	> 1	> 10
AP	-	-	6	0,9	> 10
AP	-	-	< 4	> 1	> 10

Tabulka 43: Výsledky zkoušek mechanické odolnosti pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi /A. p. [%]	Zkoušky mechanické odolnosti		
			Ohyb [mm]	Padající závaží [m]	Hloubení [mm]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-CITR	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-BENZ	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-SULF	2/8	6	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
PANi-PTSA	2/8	< 4	> 1	> 10	
	5/5	< 4	> 1	> 10	
	8/2	< 4	> 1	> 10	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-CITR	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-BENZ	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-SULF	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
PANi-PTSA	2/8	< 4	> 1	> 10	
	5/5	< 4	> 1	> 10	
	8/2	< 4	> 1	> 10	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-CITR	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-BENZ	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
	PANi-SULF	2/8	< 4	> 1	> 10
		5/5	< 4	> 1	> 10
		8/2	< 4	> 1	> 10
PANi-PTSA	2/8	< 4	> 1	> 10	
	5/5	< 4	> 1	> 10	
	8/2	< 4	> 1	> 10	

4.6.2 Výsledky měření odolnosti nátěrového filmu vůči odtrhu a mřížkové zkoušky

Stanovení odolnosti povlaků vůči odtrhu a přilnavosti bylo provedeno za jeden den na stejných panelech. Ke stanovení přilnavosti byl použit nůž s ostřími ve vzdálenosti 1 mm, jelikož povlaky byly elastické a při vzdálenosti nožů 2 mm nedocházelo k žádné viditelné ztrátě přilnavosti povlaku k podkladu.

Tabulka 44: Výsledky měření přilnavosti a odolnosti vůči odtrhu nátěrových filmů pigmentovaných pouze PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Výsledky měření odtrhové zkoušky a přilnavosti povlaků			
		Odtrh. síla [N]	Odtrh. pevn. [MPa]	Typ lomu	Cross cut test 1 mm [st]
PANi-FOSF	3	746	2,38	100 % A/B	0
	5	647	2,06	100 % A/B	0
	10	331	1,05	50 % A/B, 50 % B	0
PANi-CITR	3	514	1,64	100 % A/B	0
	5	387	1,23	90 % A/B, 10 % B	0
	10	472	1,50	80 % A/B, 20 % B	0
PANi-BENZ	3	522	1,66	90 % A/B, 10 % -/Y	0
	5	736	2,34	70 % A/B, 20 % B, 10 % -/Y	0
	10	616	1,96	70 % A/B, 20 % B, 10 % -/Y	0
PANi-SULF	3	452	1,44	80 % A/B, 10 % B, 10 % -/Y	0
	5	698	2,22	80 % A/B, 15 % B, 5 % -/Y	0
	10	373	1,19	80 % B, 20 % A/B	0
PANi-PTSA	3	522	1,66	90 % A/B, 10 % -/Y	0
	5	416	1,32	100 % A/B	0
	10	642	2,04	90 % A/B, 10 % B	0

Tabulka 45: Výsledky měření přilnavosti a odolnosti vůči odtrhu nátěrových filmů na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Výsledky měření odtrhové zkoušky a přilnavosti povlaků			
			Odtrh. síla [N]	Odtrh. pevn. [MPa]	Typ lomu	Cross cut test 1 mm [st]
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	585	1,86	75 % A/B, 15 % -/Y, 10 % Y/Z	0
EX		PANi-SULF	631	2,01	80 % B, 20 % -/Y	0
AP	TiO_2	-	560	1,78	75 % A/B, 10 % -/Y, 15 % Y/Z	0
AP	-	-	739	2,35	90 % A/B, 10 % -/Y	0

Tabulka 46: Výsledky měření přilnavosti a odolnosti vůči odtrhu pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $65 \pm 5 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigment	OKP PANi /A. p. [%]	Výsledky měření odtrhové zkoušky a přilnavosti povlaků			
			Odtrh. síla [N]	Odtrh. pevn. [MPa]	Typ lomu	Cross cut test 1 mm [st]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	303	0,96	80 % A/B, 20 % B	0
		5/5	360	1,15	90 % A/B, 10 % -/Y	0
		8/2	450	1,43	95 % A/B, 5 % -/Y	0
	PANi-CITR	2/8	205	0,65	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	313	1,00	85 % A/B, 15 % -/Y	0
		8/2	322	1,03	85 % A/B, 15 % -/Y	0
	PANi-BENZ	2/8	301	0,96	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	253	0,81	70 % A/B, 10 % B, 20 % -/Y	0
		8/2	358	1,14	90 % A/B, 10 % -/Y	0
	PANi-SULF	2/8	293	0,93	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	359	1,14	80 % A/B, 10 % B, 10 % -/Y	0
		8/2	343	1,09	85 % A/B, 15 % -/Y	0
PANi-PTSA	2/8	335	1,07	75 % A/B, 25 % -/Y	0	
	5/5	364	1,16	80 % A/B, 20 -/Y	0	
	8/2	396	1,26	80 % A/B, 10 % -/Y, 10 % Y/Z	0	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	369	1,18	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	374	1,19	90 % A/B, 10 % -/Y	0
		8/2	556	1,77	80 % A/B, 10 % B, 10 % -/Y	0
	PANi-CITR	2/8	244	0,78	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	340	1,08	75 % A/B, 10 % B, 15 % -/Y	0
		8/2	387	1,23	85 % A/B, 15 % -/Y	0
	PANi-BENZ	2/8	345	1,10	95 % A/B, 5 % -/Y	0
		5/5	445	1,42	100 % A/B	0
		8/2	576	1,83	90 % A/B, 10 % B	0
	PANi-SULF	2/8	441	1,40	85 % A/B, 15 % -/Y	0
		5/5	471	1,50	85 % A/B, 15 % -/Y	0
		8/2	587	1,87	40 % A/B, 50 % B, 10 % -/Y	0
PANi-PTSA	2/8	349	1,11	75 % A/B, 25 % -/Y	0	
	5/5	676	2,15	75 % A/B, 15 % B, 10 % -/Y	0	
	8/2	731	2,33	75 % A/B, 15 % B, 10 % -/Y	0	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	417	1,33	85 % A/B, 15 % -/Y	0
		5/5	432	1,38	80 % A/B, 10 % B, 10 % -/Y	0
		8/2	605	1,93	65 % A/B, 20 % B, 15 % -/Y	0
	PANi-CITR	2/8	345	1,10	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	276	0,88	85 % A/B, 15 % -/Y	0
		8/2	473	1,51	75 % A/B, 15 % B, 10 % -/Y	0
	PANi-BENZ	2/8	412	1,31	100 % A/B	0
		5/5	477	1,52	70 % A/B, 10 % B, 20 % -/Y	0
		8/2	479	1,53	85 % A/B, 10 % B, 5 % -/Y	0
	PANi-SULF	2/8	407	1,30	80 % A/B, 20 % -/Y	0
		5/5	470	1,50	40 % A/B, 45 % B, 15 % -/Y	0
		8/2	693	2,21	65 % A/B, 25 % B, 10 % -/Y	0
PANi-PTSA	2/8	563	1,79	70 % A/B, 15 % B, 15 % -/Y	0	
	5/5	665	2,12	60 % A/B, 30 % A/B, 10 % -/Y	0	
	8/2	659	2,10	80 % A/B, 20 % B	0	

4.7 Hodnocení zrychlených korozních zkoušek

4.7.1 Výsledky měření zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro nátěrové filmy se zhotoveným zkušebním řezem

Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného byly vystaveny vytvrzené nátěrové filmy zhotovené na ocelových panelech typu S46. Zkouška byla prováděna na panelech se zhotoveným zkušebním řezem. Pro každý povlak byla vyhodnocována koroze v ploše a v řezu, a dále puchýřky v ploše a v řezu.

Tabulka 47: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Výsledky po 720 hodinách				Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
		Puchýřky		Koroze		
		Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	
PANi-FOSF	3	6MD	-	0,5-1	0,1	0
	5	4M	8F	0-0,5	0,3	0
	10	6M	6M	0-0,5	10	0
PANi-CITR	3	4MD	-	0-0,5	0,3	0
	5	6M	-	0-0,5	3	1
	10	6M	-	0-0,5	0,3	0
PANi-BENZ	3	4M	8F	0-0,5	1	0
	5	4M	-	0-0,5	3	0
	10	6M	-	0-0,5	0,3	0
PANi-SULF	3	4M	8F	0-0,5	0,3	1
	5	6F	-	0-0,5	0,3	0
	10	6F	-	0-0,5	0,03	0
PANi-PTSA	3	4M	6F	0-0,5	0,3	0
	5	4M	-	0-0,5	0,3	0
	10	6MD	-	0-0,5	0,1	0

Tabulka 48: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Výsledky po 720 hodinách				Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
			Puchýřky		Koroze		
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	2F	-	0-0,5	0,01	0
EX		PANi-SULF	4F	-	0-0,5	0,1	0
AP	TiO_2	-	4MD	6F	0-0,5	0,1	0
AP	-	-	2M	8F	0-0,5	1	0

Tabulka 49: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a (NH₄)₂SO₄ pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm

Anorganický pigment	PANi pigm.	OKP PANi/A. p. [%]	Výsledky po 720 hodinách				Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
			Puchýřky		Koroze		
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	
ZnO	PANi-FOSF	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	2
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,1	2
		8/2	6MD	-	0-0,5	0,1	2
	PANi-CITR	2/8	4M	-	0-0,5	0,3	2
		5/5	4M	-	0-0,5	0,1	2
		8/2	6MD	-	0-0,5	0,3	0
	PANi-BENZ	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	0
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,3	2
		8/2	6M	-	0-0,5	0,1	1
	PANi-SULF	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	2
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,1	2
		8/2	6MD	6F	0-0,5	0,1	1
PANi-PTSA	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	0	
	5/5	6M	-	0-0,5	0,1	1	
	8/2	6M	-	0-0,5	0,1	0	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	4M	8F	0-0,5	0,1	1
		5/5	4M	8F	0-0,5	1	0
		8/2	6M	8F	0-0,5	1	0
	PANi-CITR	2/8	6MD	-	0-0,5	0,3	0
		5/5	6M	8F	0-0,5	0,1	0
		8/2	6M	-	0-0,5	0,1	0
	PANi-BENZ	2/8	6M	-	0-0,5	0,3	0
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,1	0
		8/2	4M	8F	0-0,5	0,1	0
	PANi-SULF	2/8	8F	-	0-0,5	0,1	0
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,3	1
		8/2	6M	8F	0-0,5	0,3	1
PANi-PTSA	2/8	4F	-	0-0,5	0,3	0	
	5/5	4M	-	0-0,5	0,3	0	
	8/2	4M	-	0-0,5	0,3	0	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	0
		5/5	4M	-	0-0,5	0,3	2
		8/2	6M	-	0-0,5	0,03	2
	PANi-CITR	2/8	6M	-	0-0,5	0,3	1
		5/5	4F	8F	0-0,5	0,3	0
		8/2	4M	8F	0-0,5	1	0
	PANi-BENZ	2/8	4F	8F	0-0,5	0,3	1
		5/5	4F	8F	0-0,5	0,3	0
		8/2	4F	-	0-0,5	0,3	0
	PANi-SULF	2/8	6M	8F	0-0,5	0,03	0
		5/5	6M	8F	0-0,5	0,1	0
		8/2	4F	8F	0-0,5	0,3	0
PANi-PTSA	2/8	4M	-	0-0,5	3	0	
	5/5	4F	8F	0-0,5	0,1	0	
	8/2	4M	8F	0-0,5	0,3	0	

Tabulka 50: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a (NH₄)₂SO₄ pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm

PANi pigment	OKP PANi [%]	Výsledky po 1200 hodinách				Výsledky po stažení filmů	
		Puchýřky		Koroze		Koroze	
		Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	Řez [mm]	Plocha [%]
PANi-FOSF	3	6MD	-	0,5-1	0,3	2,5-3	1
	5	4M	8F	0-0,5	0,3	3-3,5	10
	10	6F	6F	0-0,5	16	2,5-3	16
PANi-CITR	3	4MD	6F	0-0,5	0,3	3-3,5	3
	5	6M	8F	0-0,5	16	2,5-3	16
	10	6M	-	0-0,5	1	1-1,5	33
PANi-BENZ	3	4MD	8F	0-0,5	1	2,5-3	10
	5	4M	-	0-0,5	3	2,5-3	3
	10	4M	-	0-0,5	0,3	3-3,5	10
PANi-SULF	3	2F	8F	0-0,5	0,3	3-3,5	50
	5	6M	-	0-0,5	0,3	1,5-2	33
	10	6F	-	0-0,5	0,03	2,5-3	100
PANi-PTSA	3	4M	6F	0-0,5	0,3	2,5-3	33
	5	4M	-	0-0,5	0,3	2,5-3	10
	10	4M	-	0-0,5	0,3	2,5-3	3

Tabulka 51: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a (NH₄)₂SO₄ pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované Zn₃(PO₄)₂ při OKP = 5 % a PANi při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO₂ při Q = 35 %. DFT 95 ± 10 μm

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Výsledky po 1200 hodinách				Výsledky po stažení filmů	
			Puchýřky		Koroze		Koroze	
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	Řez [mm]	Plocha [%]
EP	Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-SULF	2F	-	0-0,5	0,01	2,5-3	33
EX		PANi-SULF	4F	-	0-0,5	0,1	2-2,5	3
AP	TiO ₂	-	4F	6F	0-0,5	0,1	4-4,5	0,1
AP	-	-	2M	6F	0-0,5	-	3-3,5	0,3

Tabulka 52: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a (NH₄)₂SO₄ pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm

Anorganický pigment	PANi pigm.	OKP PANi/A. p. [%]	Výsledky po 1200 hodinách				Výsledky po stažení filmů	
			Puchýřky		Koroze		Koroze	
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	Řez [mm]	Plocha [%]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	1-1,5	0,3
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,1	1-1,5	3
		8/2	4M	-	0-0,5	0,1	1,5-2	10
	PANi-CITR	2/8	2F	-	0-0,5	0,3	1,5-2	0,03
		5/5	4MD	-	0-0,5	0,1	1,5-2	0,1
		8/2	6MD	-	0-0,5	0,3	1,5-2	0,3
	PANi-BENZ	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	1-1,5	0,01
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,3	1-1,5	0,1
		8/2	6M	-	0-0,5	0,1	1-1,5	0,3
	PANi-SULF	2/8	6MD	-	0-0,5	0,3	1,5-2	1
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,1	1,5-2	3
		8/2	6MD	6F	0-0,5	0,1	3-3,5	16
PANi-PTSA	2/8	6MD	-	0-0,5	0,3	1-1,5	0,1	
	5/5	6M	-	0-0,5	0,1	2-2,5	1	
	8/2	6M	-	0-0,5	0,1	1-1,5	0,3	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	4M	8F	0-0,5	0,1	2,5-3	33
		5/5	4MD	8F	0-0,5	1	4-4,5	100
		8/2	6MD	8F	0-0,5	1	3,5-4	16
	PANi-CITR	2/8	6MD	-	0-0,5	0,3	1,5-2	10
		5/5	6M	8F	0-0,5	0,1	2,5-3	33
		8/2	6M	-	0-0,5	0,3	2,5-3	10
	PANi-BENZ	2/8	6MD	-	0-0,5	0,3	1,5-2	10
		5/5	4M	-	0-0,5	0,3	2-2,5	3
		8/2	4M	8F	0-0,5	0,3	3-3,5	10
	PANi-SULF	2/8	8M	-	0-0,5	0,3	2,5-3	100
		5/5	6MD	-	0-0,5	0,3	3-3,5	100
		8/2	6M	8F	0-0,5	1	3,5-4	100
PANi-PTSA	2/8	4M	-	0-0,5	0,3	2,5-3	33	
	5/5	4M	-	0-0,5	0,3	2,5-3	33	
	8/2	4M	-	0-0,5	0,3	2-2,5	33	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	6MD	-	0-0,5	0,3	2,5-3	33
		5/5	4MD	8F	0-0,5	0,3	2,5-3	16
		8/2	6M	8F	0-0,5	0,1	3-3,5	3
	PANi-CITR	2/8	6M	-	0-0,5	0,3	1,5-2	3
		5/5	2F	8F	0-0,5	1	2,5-3	10
		8/2	4M	8F	0-0,5	1	3-3,5	10
	PANi-BENZ	2/8	2F	6F	0-0,5	0,3	2-2,5	0,3
		5/5	2F	8F	0-0,5	0,3	2-2,5	16
		8/2	2F	8F	0-0,5	0,3	2,5-3	16
	PANi-SULF	2/8	6M	8F	0-0,5	0,1	2,5-3	33
		5/5	6M	8F	0-0,5	0,1	2-2,5	50
		8/2	4M	8F	0-0,5	0,3	3-3,5	16
PANi-PTSA	2/8	4MD	-	0-0,5	3	3-3,5	3	
	5/5	2F	8F	0-0,5	0,1	3-3,5	10	
	8/2	4MD	8F	0-0,5	0,3	3,5-4	33	

4.7.2 Výsledky měření zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro souvislé nátěrové filmy

Zrychlené korozní zkoušce v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného byly vystaveny také povlaky se souvislou vrstvou filmu, bez zhotoveného zkušebnímu řezu. Pro každý povlak byla vyhodnocena koroze v ploše a puchýřky v ploše.

Tabulka 53: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigm.	OKP PANi [%]	Výsledky po 720 hod.		Výsledky po 1200 hod.		Výsledky po stažení filmů	Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
		Puchýřky	Koroze	Puchýřky	Koroze	Koroze	
		Plocha [st.]	Povlak [%]	Plocha [st.]	Povlak [%]	Plocha [%]	
PANi-FOSF	3	-	0,1	-	0,3	1	0
	5	-	0,3	-	1	3	0
	10	-	0,1	-	0,3	3	0
PANi-CITR	3	-	0,3	-	0,3	3	0
	5	-	1	-	1	3	0
	10	-	3	-	3	10	0
PANi-BENZ	3	-	1	-	1	3	0
	5	-	1	-	1	3	0
	10	-	0,3	-	0,3	10	0
PANi-SULF	3	-	0,3	-	0,3	50	0
	5	-	0,3	-	0,3	33	1
	10	-	0,03	-	0,03	100	0
PANi-PTSA	3	-	0,3	-	1	10	0
	5	-	0,3	-	0,3	33	1
	10	-	0,3	-	1	1	0

Tabulka 54: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorg. pigm.	PANi pigm.	Výsledky po 720 hod.		Výsledky po 1200 hod.		Výsledky po stažení filmů	Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
			Puchýřky	Koroze	Puchýřky	Koroze	Koroze	
			Plocha [st.]	Povlak [%]	Plocha [st.]	Povlak [%]	Plocha [%]	
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	-	0	-	-	16	0
EX		PANi-SULF	-	0,3	-	0,3	3	0
AP	TiO_2	-	8F	0,3	6F	0,3	0,3	0
AP	-	-	8F	3	8F	10	3	0

Tabulka 55: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře NaCl a (NH₄)₂SO₄ pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT 95 ± 10 μm

Anorg. pigm.	PANi pigm.	OKP PANi/ A. p. [%]	Výsledky po 720 hod.		Výsledky po 1200 hod.		Výsledky po stažení filmů	Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
			Puchýřky	Koroze	Puchýřky	Koroze	Koroze	
			Plocha [st.]	Povlak [%]	Plocha [st.]	Povlak [%]	Plocha [%]	
ZnO	PANi-FOSF	2/8	-	0,3	-	0,3	1	2
		5/5	-	0,1	-	0,1	3	1
		8/2	-	0,3	-	0,3	16	2
	PANi-CITR	2/8	-	0,3	-	0,3	0,1	2
		5/5	-	0,3	-	0,3	0,3	2
		8/2	-	0,3	-	0,3	1	2
	PANi-BENZ	2/8	-	0,1	-	0,3	0,03	2
		5/5	-	0,1	-	0,3	0,03	2
		8/2	-	0,1	-	0,1	0,03	2
	PANi-SULF	2/8	-	1	-	1	0,3	2
		5/5	-	0,1	-	0,1	3	2
		8/2	-	0,3	-	0,3	16	2
	PANi-PTSA	2/8	-	0,1	-	0,1	0,01	2
		5/5	-	0,03	-	0,1	0,1	2
		8/2	-	0,3	-	0,3	0,3	2
ZnS	PANi-FOSF	2/8	-	1	-	1	50	0
		5/5	-	0,3	-	0,3	100	0
		8/2	-	0,3	-	0,3	10	0
	PANi-CITR	2/8	-	1	-	1	3	0
		5/5	-	1	-	1	10	1
		8/2	-	0,1	-	0,1	3	0
	PANi-BENZ	2/8	-	0,3	-	1	3	0
		5/5	-	0,3	-	0,3	3	0
		8/2	-	0,3	-	0,3	10	0
	PANi-SULF	2/8	-	0,1	-	0,1	100	1
		5/5	-	0,1	-	0,1	100	0
		8/2	-	0,3	6F	0,03	100	0
	PANi-PTSA	2/8	-	0,03	-	0,3	33	0
		5/5	-	0,3	-	0,3	33	0
		8/2	-	0,1	-	0,1	100	1
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	-	0,1	-	0,1	33	1
		5/5	-	0,1	-	0,1	16	0
		8/2	-	0,1	-	0,1	10	1
	PANi-CITR	2/8	-	1	-	0,3	10	0
		5/5	-	0,3	-	0,3	1	0
		8/2	-	0,1	-	0,1	1	0
	PANi-BENZ	2/8	-	0,3	-	0,3	0,3	0
		5/5	-	0,3	-	0,3	10	0
		8/2	-	0,3	-	0,3	16	0
	PANi-SULF	2/8	-	0,1	-	0,1	33	1
		5/5	-	0,3	-	0,3	50	0
		8/2	-	0,1	-	0,1	10	0
	PANi-PTSA	2/8	-	0,3	-	0,3	3	0
		5/5	-	0,3	-	1	3	0
		8/2	-	0,1	-	0,1	50	1

4.7.3 Výsledky měření zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy se zhotoveným zkušebním řezem

Pro zkoušku v komoře s povšechnou kondenzací byly použity stejné ocelové panely typu S46 s vytvrzenými nátěrovými filmy. Stupeň koroze v ploše a v řezu, ale také puchýřky v ploše a v řezu byly na panelech vyhodnocovány vždy v pravidelných intervalech. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 56 až 61.

Tabulka 56: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Výsledky po 720 hodinách				Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
		Puchýřky		Koroze		
		Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	
PANi-FOSF	3	6F	8F	0,5–1	-	0
	5	6F	8M	0–0,5	0,03	0
	10	6F	8F	0–0,5	0,03	1
PANi-CITR	3	8F	-	0,5–1	0,1	0
	5	6F	8F	0–0,5	0,1	0
	10	-	-	0–0,5	0,1	0
PANi-BENZ	3	8M	-	0,5–1	0,03	0
	5	6MD	-	0,5–1	0,1	0
	10	6F	8F	0–0,5	0,01	0
PANi-SULF	3	6M	8MD	0,5–1	0,1	1
	5	8F	8F	0–0,5	0,03	1
	10	8F	8M	0–0,5	0,03	0
PANi-PTSA	3	4F	8MD	0–0,5	0,1	1
	5	6M	8M	0–0,5	0,03	0
	10	4F	-	0–0,5	0,03	2

Tabulka 57: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Výsledky po 720 hodinách				Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
			Puchýřky		Koroze		
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	4F	-	0–0,5	0,01	0
EX		PANi-SULF	6F	6F	0–0,5	0,1	0
AP	TiO_2	-	6D	8M	0–0,5	0,3	1
AP	-	-	4F	8MD	0–0,5	-	0

Tabulka 58: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigm.	OKP PANi/A. p. [%]	Výsledky po 720 hodinách				Cross cut test 2 mm po ukončení expozice [st]
			Puchýřky		Koroze		
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	
ZnO	PANi-FOSF	2/8	6M	6MD	0-0,5	0,01	1
		5/5	6F	6MD	0-0,5	0,03	2
		8/2	4F	8MD	0-0,5	0,3	1
	PANi-CITR	2/8	6M	-	0-0,5	0,03	2
		5/5	8F	8MD	0-0,5	0,03	2
		8/2	6F	8F	0-0,5	0,03	1
	PANi-BENZ	2/8	6M	8MD	0-0,5	0,01	2
		5/5	8MD	8F	0-0,5	0,1	2
		8/2	8M	-	0-0,5	0,03	2
	PANi-SULF	2/8	6F	8MD	0-0,5	0,1	2
		5/5	6M	8M	0-0,5	0,03	1
		8/2	6F	8D	0-0,5	0,01	1
PANi-PTSA	2/8	6MD	6MD	0-0,5	0,03	3	
	5/5	6MD	6D	0-0,5	0,01	3	
	8/2	8MD	8D	0-0,5	0,01	2	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	6M	-	0-0,5	0,03	2
		5/5	6F	-	0-0,5	0,1	0
		8/2	6F	-	0-0,5	0,03	0
	PANi-CITR	2/8	6F	-	0-0,5	0,01	0
		5/5	6F	-	0-0,5	0,1	0
		8/2	8F	8M	0-0,5	0,1	0
	PANi-BENZ	2/8	8MD	-	0-0,5	0,03	1
		5/5	8M	-	0-0,5	0,3	0
		8/2	8M	-	0-0,5	0,3	0
	PANi-SULF	2/8	6F	-	0-0,5	0,1	1
		5/5	6M	-	0-0,5	0,1	0
		8/2	6F	-	0-0,5	0,03	0
PANi-PTSA	2/8	6M	8M	0-0,5	0,3	1	
	5/5	6F	8F	0-0,5	0,3	1	
	8/2	6F	8F	0-0,5	0,03	1	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	6M	6MD	0-0,5	0,03	0
		5/5	6F	8M	0-0,5	0,1	1
		8/2	6F	8M	0-0,5	0,01	1
	PANi-CITR	2/8	4F	-	0-0,5	0,03	0
		5/5	6M	-	0-0,5	0,1	0
		8/2	6F	-	0-0,5	0,03	0
	PANi-BENZ	2/8	6MD	-	0-0,5	0,03	0
		5/5	6M	-	0-0,5	0,03	1
		8/2	6M	8M	0-0,5	0,03	1
	PANi-SULF	2/8	6F	8MD	0-0,5	0,03	1
		5/5	6F	-	0-0,5	0,1	0
		8/2	4F	6F	0-0,5	0,03	0
PANi-PTSA	2/8	6M	8M	0-0,5	0,1	0	
	5/5	6MD	8M	0-0,5	0,1	0	
	8/2	6F	8M	0-0,5	0,1	1	

Tabulka 59: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

PANi pigment	OKP PANi [%]	Výsledky po 1200 hodinách				Výsledky po stažení filmů	
		Puchýřky		Koroze		Koroze	
		Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	Řez [mm]	Plocha [%]
PANi-FOSF	3	6F	8F	0,5–1	0,01	0,5–1	100
	5	6F	8M	0–0,5	0,03	0–0,5	50
	10	6F	8M	0–0,5	0,1	0–0,5	10
PANi-CITR	3	6F	-	0,5–1	0,3	0,5–1	3
	5	6F	-	0–0,5	0,3	0–0,5	16
	10	-	-	0–0,5	0,1	0–0,5	33
PANi-BENZ	3	6M	-	0,5–1	0,3	0,5–1	1
	5	4M	-	0,5–1	0,3	1–1,5	1
	10	6F	-	0–0,5	0,03	0–0,5	3
PANi-SULF	3	6M	8D	1–1,5	0,3	0,5–1	100
	5	8F	8F	0–0,5	0,03	0,5–1	50
	10	8M	8D	0–0,5	0,03	0–0,5	100
PANi-PTSA	3	4F	8D	0–0,5	0,3	1–1,5	50
	5	6M	8M	0–0,5	0,1	0,5–1	33
	10	4F	-	0–0,5	0,1	0,5–1	10

Tabulka 60: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi-SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

Pojivo	Anorganický pigment	PANi pigment	Výsledky po 1200 hodinách				Výsledky po stažení filmů	
			Puchýřky		Koroze		Koroze	
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	Řez [mm]	Plocha [%]
EP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PANi-SULF	4M	-	0–0,5	0,01	1,5–2	33
EX		PANi-SULF	6F	6F	0–0,5	0,1	0,5–1	10
AP	TiO_2	-	6D	6MD	0–0,5	0,3	0,5–1	0,1
AP	-	-	4F	8MD	0,5–1	-	1–1,5	3

Tabulka 61: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v komoře s povšechnou kondenzací pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi. DFT $95 \pm 10 \mu\text{m}$

Anorganický pigment	PANi pigm.	OKP PANi/A. p. [%]	Výsledky po 1200 hodinách				Výsledky po stažení filmů	
			Puchýřky		Koroze		Koroze	
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Povlak [%]	Řez [mm]	Plocha [%]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	6M	6MD	0-0,5	0,03	0,5-1	1
		5/5	6F	6MD	0-0,5	0,03	0,5-1	3
		8/2	4F	8D	0-0,5	1	0,5-1	100
	PANi-CITR	2/8	6M	-	0,5-1	0,1	1-1,5	0,1
		5/5	6F	8MD	0-0,5	0,03	0-0,5	0,1
		8/2	6F	8F	0-0,5	0,1	0,5-1	3
	PANi-BENZ	2/8	6M	8D	0-0,5	0,01	1,5-2	0,03
		5/5	8MD	8M	0-0,5	0,1	0,5-1	0,01
		8/2	8M	-	0-0,5	0,1	0,5-1	-
	PANi-SULF	2/8	6M	8D	0,5-1	0,03	0,5-1	1
		5/5	6M	8M	0-0,5	0,03	0,5-1	3
		8/2	6M	8D	0-0,5	0,01	0,5-1	10
PANi-PTSA	2/8	6MD	6D	0-0,5	0,1	1-1,5	16	
	5/5	6MD	6D	0-0,5	0,01	0,5-1	10	
	8/2	6MD	6D	0-0,5	0,01	0-0,5	100	
ZnS	PANi-FOSF	2/8	6M	-	0,5-1	0,1	1-1,5	100
		5/5	6F	-	0-0,5	0,3	0,5-1	50
		8/2	6F	-	0-0,5	0,1	0,5-1	33
	PANi-CITR	2/8	6F	-	0-0,5	0,03	0,5-1	10
		5/5	6F	-	0,5-1	0,1	0,5-1	33
		8/2	8F	8MD	0-0,5	0,1	0,5-1	16
	PANi-BENZ	2/8	8MD	-	0-0,5	0,1	0,5-1	10
		5/5	8M	-	0-0,5	0,1	0,5-1	3
		8/2	6M	-	0-0,5	0,3	0,5-1	10
	PANi-SULF	2/8	6F	8F	0-0,5	0,1	0,5-1	100
		5/5	6M	-	0-0,5	0,3	0,5-1	100
		8/2	6F	8F	0-0,5	0,03	0-0,5	100
PANi-PTSA	2/8	6M	8M	0-0,5	0,3	0,5-1	33	
	5/5	4F	8M	0,5-1	0,3	1-1,5	50	
	8/2	6F	8M	0-0,5	0,03	0,5-1	50	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	8D	6MD	0-0,5	0,1	0,5-1	50
		5/5	4F	8D	0-0,5	0,3	0,5-1	50
		8/2	6F	8MD	0-0,5	0,03	0,5-1	33
	PANi-CITR	2/8	4M	-	0-0,5	0,1	1,5-2	3
		5/5	6M	-	0-0,5	0,1	0,5-1	10
		8/2	6M	-	0-0,5	0,03	0,5-1	16
	PANi-BENZ	2/8	6MD	-	0-0,5	0,1	1,5-2	0,3
		5/5	4F	-	0,5-1	0,03	1,5-2	100
		8/2	6M	8MD	0-0,5	0,03	1-1,5	100
	PANi-SULF	2/8	6M	8MD	0-0,5	0,03	0,5-1	100
		5/5	6F	8M	0-0,5	0,1	0,5-1	100
		8/2	4F	6F	0-0,5	0,03	0,5-1	16
PANi-PTSA	2/8	6M	8M	0-0,5	0,1	1,5-2	10	
	5/5	6D	8M	0,5-1	0,3	1,5-2	33	
	8/2	6F	8MD	0,5-1	0,3	0,5-1	100	

4.8 Výsledky elektrochemické lineární polarizace

V následujících tabulkách jsou uvedeny výsledky z měření lineární polarizace. Zkouška byla prováděna v 1M roztoku chloridu sodného. V tabulkách jsou uvedeny hodnoty polarizačního odporu R_p , tafelových směrnic β_a a β_c , korozní proudové hustoty I_{kor} , korozních potenciálů E_{kor} a korozní rychlosti C_r .

Tabulka 62: Výsledky elektrochemické lineární polarizace pro nátěrové filmy pigmentované pouze PANi solemi.

PANi pigm.	OKP PANi [%]	Elektrochemická lineární polarizace					
		E_{kor} [mV]	I_{kor} [μ A]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ω]	C_r [mm/rok]
PANi– FOSF	3	-118	$1,08 \times 10^{-2}$	32,8	25,3	$5,66 \times 10^5$	$1,03 \times 10^{-4}$
	5	-117	$1,83 \times 10^{-1}$	32,9	24,5	$3,36 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{-3}$
	10	-116	$2,96 \times 10^{-1}$	25,9	24,8	$1,86 \times 10^4$	$2,66 \times 10^{-3}$
PANi– CITR	3	-114	$1,85 \times 10^{-1}$	26,0	25,8	$2,73 \times 10^4$	$3,04 \times 10^{-3}$
	5	-117	$1,88 \times 10^{-1}$	25,4	25,1	$2,92 \times 10^4$	$2,77 \times 10^{-3}$
	10	-119	$0,36 \times 10^{-1}$	25,1	25,0	$1,53 \times 10^4$	$5,26 \times 10^{-3}$
PANi– BENZ	3	-120	$1,74 \times 10^{-1}$	26,1	25,3	$3,21 \times 10^4$	$2,57 \times 10^{-3}$
	5	-122	$1,96 \times 10^{-1}$	26,3	25,5	$2,87 \times 10^4$	$2,90 \times 10^{-3}$
	10	-123	$1,22 \times 10^{-1}$	26,7	25,8	$2,61 \times 10^4$	$3,22 \times 10^{-3}$
PANi– SULF	3	-124	$8,12 \times 10^{-1}$	28,6	27,4	$7,48 \times 10^3$	$1,12 \times 10^{-2}$
	5	-126	$8,74 \times 10^{-1}$	28,7	27,6	$6,96 \times 10^3$	$1,29 \times 10^{-2}$
	10	-128	$9,64 \times 10^{-1}$	28,9	27,8	$6,36 \times 10^3$	$1,42 \times 10^{-2}$
PANi– PTSA	3	-124	$3,14 \times 10^{-1}$	27,1	26,5	$1,85 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-3}$
	5	-126	$3,98 \times 10^{-1}$	27,8	26,8	$1,48 \times 10^4$	$5,88 \times 10^{-3}$
	10	-126	$4,18 \times 10^{-1}$	27,9	26,9	$1,42 \times 10^4$	$6,17 \times 10^{-3}$

Tabulka 63: Výsledky elektrochemické lineární polarizace pro nátěrové filmy na bázi epoxidu a epoxyesteru pigmentované $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % a PANi–SULF při OKP = 5 % a pro nátěrový film na bázi alkydu pigmentovaného pouze TiO_2 při Q = 35 %.

Pojivo	Anorg. pigm.	PANi pigment	Elektrochemická lineární polarizace					
			E_{kor} [mV]	I_{kor} [μ A]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ω]	C_r [mm/rok]
EP	$Zn_3(PO_4)_2$	PANi– SULF	-178	$7,14 \times 10^{-1}$	21,2	22,2	$6,59 \times 10^3$	$1,05 \times 10^{-2}$
EX		PANi– SULF	-186	$2,81 \times 10^{-1}$	22,3	23,4	$1,76 \times 10^4$	$4,15 \times 10^{-3}$
AP	TiO_2	-	-187	$7,50 \times 10^{-3}$	23,4	24,2	$6,88 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{-4}$
AP	-	-	-178	$3,16 \times 10^{-1}$	22,3	23,4	$1,56 \times 10^4$	$4,67 \times 10^{-3}$

Tabulka 64: Výsledky elektrochemické lineární polarizace pro jednotlivé nátěrové filmy pigmentované jak anorganickými pigmenty, tak PANi solemi.

Anorg. pigment	PANi pigment	OKP PANi/A. p. [%]	Elektrochemická lineární polarizace					
			E_{kor} [mV]	I_{kor} [μ A]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ω]	C_r [mm/rok]
ZnO	PANi-FOSF	2/8	-164	$8,14 \times 10^{-3}$	26,5	24,4	$6,78 \times 10^5$	$1,12 \times 10^{-4}$
		5/5	-165	$8,02 \times 10^{-3}$	24,8	26,4	$6,92 \times 10^5$	$1,18 \times 10^{-4}$
		8/2	-165	$8,36 \times 10^{-3}$	25,4	25,1	$6,56 \times 10^5$	$1,24 \times 10^{-4}$
	PANi-CITR	2/8	-166	$9,99 \times 10^{-3}$	27,2	25,4	$5,71 \times 10^5$	$1,48 \times 10^{-4}$
		5/5	-168	$9,84 \times 10^{-3}$	26,7	24,8	$5,57 \times 10^5$	$1,45 \times 10^{-4}$
		8/2	-170	$9,72 \times 10^{-3}$	26,3	24,1	$5,56 \times 10^5$	$1,44 \times 10^{-4}$
	PANi-BENZ	2/8	-170	$4,47 \times 10^{-3}$	22,7	18,6	$9,86 \times 10^5$	$3,49 \times 10^{-5}$
		5/5	-166	$5,10 \times 10^{-3}$	23,1	19,7	$9,10 \times 10^5$	$7,53 \times 10^{-5}$
		8/2	-164	$5,41 \times 10^{-3}$	23,0	19,9	$8,53 \times 10^5$	$7,98 \times 10^{-5}$
	PANi-SULF	2/8	-154	$7,22 \times 10^{-3}$	23,4	21,3	$6,71 \times 10^5$	$1,07 \times 10^{-4}$
		5/5	-158	$8,11 \times 10^{-3}$	24,8	22,7	$6,13 \times 10^5$	$1,12 \times 10^{-4}$
		8/2	-160	$9,45 \times 10^{-3}$	25,4	23,6	$5,62 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{-4}$
	PANi-PTSA	2/8	-161	$6,11 \times 10^{-3}$	23,1	25,4	$8,60 \times 10^5$	$9,03 \times 10^{-5}$
		5/5	-163	$6,35 \times 10^{-3}$	23,8	25,9	$8,48 \times 10^5$	$9,38 \times 10^{-5}$
		8/2	-163	$6,72 \times 10^{-3}$	24,1	26,3	$8,12 \times 10^5$	$9,93 \times 10^{-5}$
ZnS	PANi-FOSF	2/8	-188	$2,45 \times 10^{-1}$	25,1	27,0	$2,30 \times 10^4$	$3,61 \times 10^{-3}$
		5/5	-187	$2,61 \times 10^{-1}$	25,3	26,7	$2,16 \times 10^4$	$3,85 \times 10^{-3}$
		8/2	-184	$2,74 \times 10^{-1}$	25,5	26,6	$2,06 \times 10^4$	$4,05 \times 10^{-3}$
	PANi-CITR	2/8	-155	$7,24 \times 10^{-3}$	23,0	24,1	$7,04 \times 10^5$	$1,07 \times 10^{-4}$
		5/5	-156	$7,46 \times 10^{-3}$	23,8	25,1	$7,11 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{-4}$
		8/2	-161	$7,56 \times 10^{-3}$	24,9	26,8	$7,41 \times 10^5$	$1,12 \times 10^{-4}$
	PANi-BENZ	2/8	-148	$7,31 \times 10^{-3}$	23,6	24,8	$7,18 \times 10^5$	$1,08 \times 10^{-4}$
		5/5	-152	$7,49 \times 10^{-3}$	24,5	26,2	$7,34 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{-4}$
		8/2	-155	$7,95 \times 10^{-3}$	25,1	26,9	$8,11 \times 10^5$	$1,02 \times 10^{-4}$
	PANi-SULF	2/8	-154	$2,86 \times 10^{-1}$	25,7	26,2	$1,98 \times 10^4$	$4,23 \times 10^{-3}$
		5/5	-153	$2,94 \times 10^{-1}$	25,5	26,4	$1,91 \times 10^4$	$4,34 \times 10^{-3}$
		8/2	-150	$3,01 \times 10^{-1}$	25,1	26,3	$1,85 \times 10^4$	$4,45 \times 10^{-3}$
	PANi-PTSA	2/8	-162	$3,22 \times 10^{-1}$	26,3	27,2	$1,80 \times 10^4$	$4,76 \times 10^{-3}$
		5/5	-163	$3,33 \times 10^{-1}$	26,6	27,4	$1,75 \times 10^4$	$4,92 \times 10^{-3}$
		8/2	-165	$3,48 \times 10^{-1}$	26,7	27,5	$1,69 \times 10^4$	$5,14 \times 10^{-3}$
Zn ₃ (PO ₄) ₂	PANi-FOSF	2/8	-168	$5,14 \times 10^{-1}$	26,4	27,3	$1,13 \times 10^4$	$7,59 \times 10^{-3}$
		5/5	-169	$5,23 \times 10^{-1}$	26,6	27,1	$1,11 \times 10^4$	$7,72 \times 10^{-3}$
		8/2	-170	$5,38 \times 10^{-1}$	26,9	27,0	$1,09 \times 10^4$	$7,95 \times 10^{-3}$
	PANi-CITR	2/8	-168	$6,82 \times 10^{-2}$	25,4	26,1	$8,19 \times 10^4$	$1,01 \times 10^{-3}$
		5/5	-168	$6,94 \times 10^{-2}$	25,3	26,0	$8,03 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{-3}$
		8/2	-172	$6,99 \times 10^{-2}$	25,2	26,2	$7,94 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{-3}$
	PANi-BENZ	2/8	-173	$5,42 \times 10^{-1}$	24,0	25,4	$9,89 \times 10^3$	$8,07 \times 10^{-3}$
		5/5	-174	$5,56 \times 10^{-1}$	24,2	25,7	$9,73 \times 10^3$	$8,21 \times 10^{-3}$
		8/2	-176	$5,78 \times 10^{-1}$	24,1	25,8	$9,36 \times 10^3$	$8,54 \times 10^{-3}$
	PANi-SULF	2/8	-180	$5,82 \times 10^{-1}$	25,4	26,7	$9,71 \times 10^3$	$8,60 \times 10^{-3}$
		5/5	-183	$5,89 \times 10^{-1}$	25,5	26,6	$9,60 \times 10^3$	$8,70 \times 10^{-3}$
		8/2	-183	$5,98 \times 10^{-1}$	25,6	26,8	$9,51 \times 10^3$	$8,83 \times 10^{-3}$
	PANi-PTSA	2/8	-178	$6,41 \times 10^{-1}$	26,2	27,8	$9,14 \times 10^3$	$9,47 \times 10^{-3}$
		5/5	-179	$6,67 \times 10^{-1}$	26,4	27,9	$8,83 \times 10^3$	$9,85 \times 10^{-3}$
		8/2	-179	$6,72 \times 10^{-1}$	26,7	28,0	$8,84 \times 10^3$	$9,93 \times 10^{-3}$

5 Diskuse k výsledkům

5.1 Diskuse k fyzikálně-chemickým vlastnostem pigmentů

Výsledky fyzikálně-chemických vlastností pigmentů jsou uvedeny v tabulce 11 a 12. Hodnota olejového čísla pro PANi soli se pohybovala v rozmezí 55,2 až 77,4 g/100 g pigmentu, z čehož lze usuzovat na poněkud vyšší pórovitost částic pigmentů a tedy i vyšší měrný povrch. V případě anorganických pigmentů byla stanovena hodnota olejového čísla v rozsahu 14,0–25,6 g/100 g pigmentu. Tyto anorganické pigmenty lze proto zařadit do skupiny s nízkou pórovitostí částic či nižším s nižším měrným povrchem v porovnání se syntetizovanými polyanilinovými solemi.

Kritická objemová koncentrace PANi solí se pohybovala v intervalu hodnot 45,0–54,5, přičemž nejvyšší hodnoty KOKP dosáhl PANi–BENZ. V případě anorganických pigmentů byly stanoveny hodnoty KOKP v úzkém rozmezí 50,9–57,0, kdy nejvyšší hodnota byla vypočítána pro sulfid zinečnatý.

Hustota organických pigmentů měřená na plynovém pyknometru vycházela pro všechny typy PANi solí velmi nízká. Nejnižší hustota byla naměřena pro PANi–PTSA, pouze $1,38 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a nejvyšší hodnota byla stanovena pro PANi–FOSF, která dosahovala $1,52 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Na základě těchto výsledků lze usuzovat, že dané typy částic nebudou v modelových nátěrových hmotách náchylné k sedimentaci.

Hustota anorganických pigmentů dosahovala hodnot od $3,30 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pro fosforečnan zinečnatý až po $5,92 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pro oxid zinečnatý.

Nejvyšší hodnota látek rozpustných za studena u organických pigmentu vyšla pro PANi–FOSF 12,9 hmot. %, zatímco u zbylých polyanilinových soli se tato hodnota pohybovala v rozmezí 3,76–7,62 hmot. %. Vyšší hodnota látek rozpustných za studena pro PANi–FOSF je spojena s vyšší mírou deprotonace při kontaktu pigmentových částic s vodným prostředím. V případě anorganických pigmentu se hodnota látek rozpustných za studena pohybovala v intervalu od 0,21 až 0,50 hmot. %. Anorganické pigmenty jsou tedy ve vodném prostředí velmi stabilní a nedochází k vyššímu vyluhování částic.

Fotografie jednotlivých polyanilinových solí získané během skenovací elektronové mikroskopie jsou uvedeny v obrázcích 30 až 34. Cílem metody bylo určit morfologii a tvar částic organických pigmentů připravených v laboratoři. Z mikrofotografií lze usoudit, že částice polyanilinových solí mají izometrický tvar, přičemž dochází ke vzniku primárních a sekundárních shluků částic. Je tedy zřejmé, že typ dopantu nemá vliv na výslednou morfologii připravených polyanilinových částic.

5.2 Diskuse k vlastnostem organických a anorganických pigmentů

5.2.1 Diskuse k naměřeným hodnotám pH a měrné elektrické vodivosti z výluhů volných filmů

Naměřené hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti z výluhů volných filmů jsou uvedeny v tabulkách 14 až 21. Hodnota pH vodných výluhů filmů vypovídá především o čistotě připravených pigmentů a pečlivosti promytí během syntézy. Z částic pigmentů, které během syntézy nebyly dobře promyty, může docházet v průběhu času v kapalném prostředí k vyluhování ve vodě rozpustných látek, které mohou ovlivnit výslednou hodnotu pH a měrné elektrické vodivosti. Měření bylo prováděno vždy jednou týdně po dobu 28 dní.

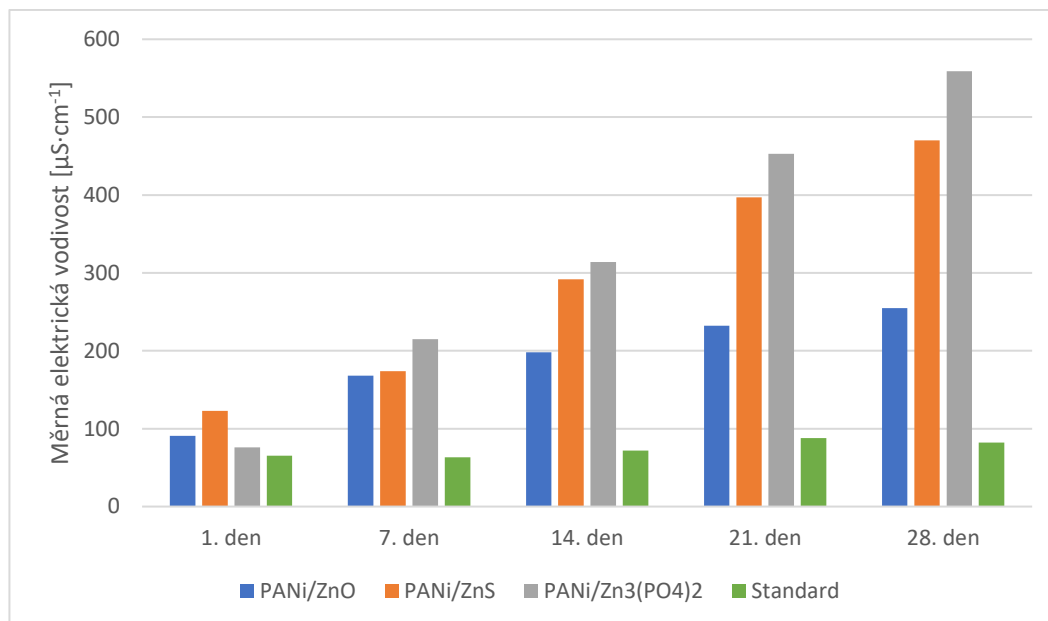
Z tabulek 14 a 15, ve kterých jsou uvedeny hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti pro vodné výluhy filmů pigmentovaných pouze PANi solemi, vychází najevo, že ve všech případech kromě PANi-FOSF docházelo od 1. do 28. dne měření k mírnému nárůstu hodnoty pH v rozmezí 4,00–5,78 a nárůstu měrné elektrické vodivosti v rozmezí 44,7–348 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V případě PANi-FOSF docházelo při všech koncentracích s postupem času k poklesu pH v rozsahu 3,91–3,11 a nárůstu vodivosti v intervalu 141–1097 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. K nejvýraznější změně došlo v případě pigmentu PANi-FOSF při OKP = 5 %, kdy pH kleslo z hodnoty 3,87 až na 3,11 a měrná elektrická vodivost narostla v rozmezí 141–1097 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

V případě kombinace PANi solí s oxidem zinečnatým lze usoudit, že v průběhu času docházelo u jednotlivých koncentrací pouze k oscilaci hodnoty pH v rozmezí 5,44–6,89. Pouze u vodných výluhů filmů na bázi kterékoliv PANi soli při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 % docházelo k postupnému nárůstu pH od 5,60 až po 6,74. U všech koncentrací docházelo k výraznému zvýšení měrné elektrické vodivosti v rozmezí 43,9–537 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

V případě kombinace PANi solí se sulfidem zinečnatým se hodnota pH v 1. dnu lišila jen velmi málo ve srovnání s hodnotou naměřenou 28. dne. Nejvýraznější změna nastala pro PANi-FOSF při OKP = 2 % a ZnS při OKP = 8 %, kdy pH kleslo v rozmezí 3,89–2,83. Měrná elektrická vodivost stoupala u všech kombinací pigmentů kromě PANi-BENZ v rozmezí 39,1–2030 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V případě PANi-BENZ docházelo u všech kombinací k minimálnímu nárůstu měrné elektrické vodivosti s časem v intervalu 24,3–86,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Viditelnou závislost v naměřených hodnotách lze pozorovat, kdy byl jako doplňkový pigment použit fosforečnan zinečnatý. Pro výluhy volných filmů obsahujících $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 a 8 % docházelo k postupnému nárůstu hodnoty pH v rozmezí 4,74 až 6,52. Měrná elektrická vodivost u všech vzorků stoupala v rozmezí 38,9 až 322 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nejvyšší nárůst

vodivosti byl pozorován pro PANi–FOSF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %, kdy vodivost stoupala v rozmezí $76,1\text{--}559 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obrázek 35: Grafické znázornění hodnot měrné elektrické vodivosti závislých na době měření pro výluhy volných filmů obsahujících PANi–FOSF při OKP = 5 % a daný anorganický pigment při OKP = 5 % a standard (film obsahující pouze alkydovou pryskyřici a TiO_2).

Závěr

- Hodnota pH pro všechny výluhy volných filmů na bázi alkydů se pohybovala v kyselé oblasti.
- Nejstabilnější hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti byly naměřeny pro povlaky pigmentované PANi–BENZ a ZnS v celé koncentrační řadě. Konkrétně pro PANi–BENZ při OKP = 5 % a ZnS při OKP = 5 % byly naměřeny nejmenší změny v čase, v případě pH v rozmezí 5,05–5,20 a pro měrnou elektrickou vodivost v rozmezí $24,3\text{--}34,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Výsledek lze připisovat extrémně nízké rozpustnosti kyseliny benzoové ve vodě.
- Nejvyšší hodnotu měrné elektrické vodivosti $2030 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a zároveň nejnižší hodnota pH 2,83 byla naměřena pro výluh volných filmů obsahujících PANi–FOSF při OKP = 8 % a ZnS při OKP = 2 %, kdy tento závěr lze vysvětlit deprotonací polyanilinové soli.

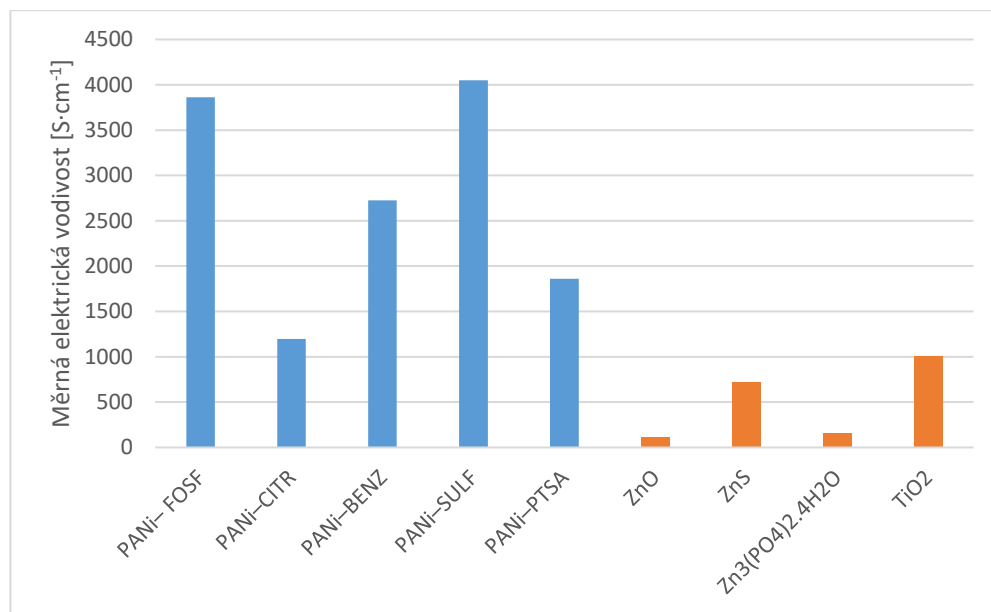
- U všech povlaků pigmentovaných PANi–FOSF docházelo vždy k nejvýraznějším změnám hodnoty měrné elektrické vodivosti s časem vlivem značné deprotonace kyseliny.

5.2.2 Diskuse k naměřeným hodnotám pH a měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí pigmentů

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 22 a 23. Hodnota pH a měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí pigmentů byla měřena vždy jednou týdně po dobu jednoho měsíce. U organických pigmentů na bázi polyanilinových solí připravených dopováním kyselinami se opět potvrdilo, že v průběhu času dochází k postupné deprotonaci PANi solí. S tím souvisí nízká hodnota pH a vysoká měrná elektrická vodivost pro všechny použité typy PANi solí už od prvního dne měření. Na druhou stranu použité anorganické pigmenty vykazovaly po celou dobu měření neutrální až zásaditý vodný výluh a poměrně nízkou hodnotu měrné elektrické vodivosti, kdy tento závěr koresponduje i s nízkým obsahem vodorozpustných látek, který byl u těchto typu pigmentů stanoven.

Hodnota pH pro jednotlivé pigmenty na bázi PANi solí se pohybovala v rozsahu 2,14–3,02. Ze získaných hodnot lze vyčíst, že všechny vodné suspenze organických pigmentů vykazovaly stejnou závislost. U všech suspenzí bylo už v prvním dnu měření dosaženo nízké hodnoty pH a s postupem času se tato hodnota měnila jen minimálně. Vodné suspenze anorganických pigmentů vykazovaly podobný trend – pH s odstupem času pouze oscillovalo kolem určité hodnoty, ale nedocházelo k její výrazné změně. V případě anorganických pigmentů se hodnota pH pohybovala v rozsahu 7,00–7,67.

Měrná elektrická vodivost vodných výluhů organických pigmentů s postupem času mírně stoupala, nicméně pohybovala se v širokém rozsahu hodnot 1198–4051 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. To lze připisovat odlišné síle a struktuře jednotlivých kyselin, ale také chemickému složení dílčích polyanilinových solí. Měrná elektrická vodivost vodného výluhu oxidu zinečnatého a fosforečnanu zinečnatého dosahovala poměrně nízkých hodnot v rozmezí 44,0–156 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vodné suspenze sulfidu zinečnatého a oxidu titaničitého nicméně obsahují větší množství volných elektricky nabitých částic, měrná elektrická vodivost proto nabývala hodnot v rozsahu 612–1012 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, kdy i tento závěr koresponduje s vyšším obsahem vodorozpustných látek, který byl u těchto typů pigmentů stanoven v porovnání s pigmenty oxidu zinečnatého a fosforečnanu zinečnatého.



Obrázek 36: Grafické znázornění hodnot měrné elektrické vodivosti pro jednotlivé vodné suspenze pigmentů dosažené v 28. dnu měření.

Závěr

- Všechny zhotovené suspenze PANi solí vykazovaly silně kyselý výluh, přičemž hodnota pH se pohybovala v rozsahu 2,14–3,02 v důsledku jejich deprotonizace.
- Hodnota pH anorganických pigmentů se pohybovala v neutrální až zásadité oblasti v rozsahu pH 7,00–7,67.
- Měrná elektrická vodivost vodných suspenzí organických pigmentů je dána především silou použité dopující kyseliny. Vodivost proto nabývala v průběhu času hodnot v širokém rozmezí 1198–4051 $\mu S \cdot cm^{-1}$ a je tedy značně ovlivněna deprotonací polyanilinových solí.
- Pro srovnání anorganické pigmenty vykazovaly nižší vodivost vodných suspenzí, nicméně také v širokém rozsahu 44–1012 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

5.2.3 Diskuse k výsledkům měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozích úbytků z výluhů volných filmů

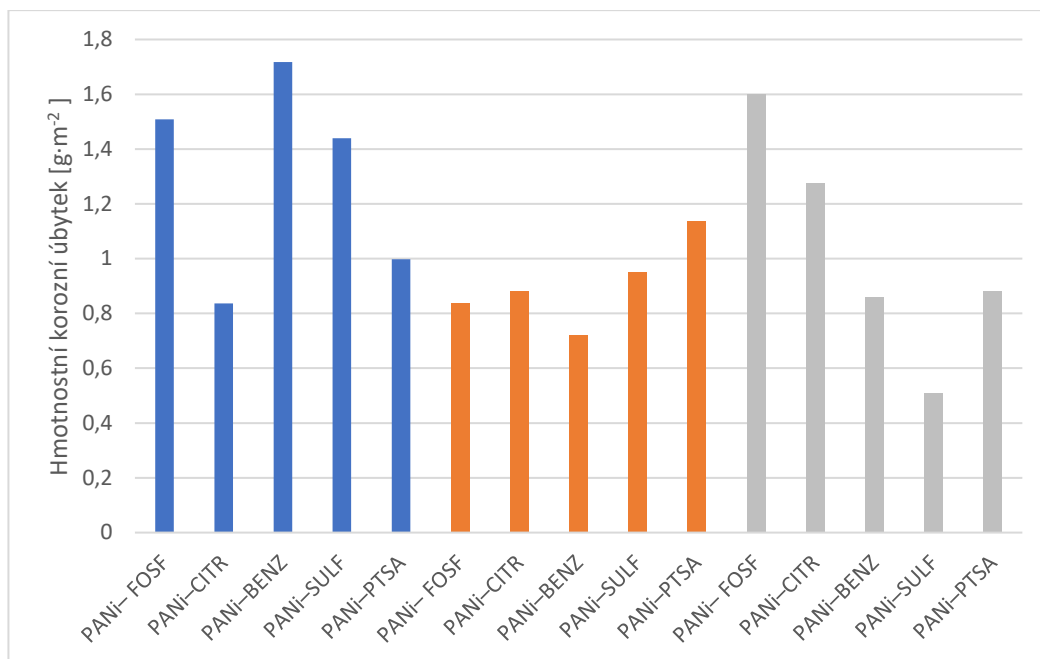
Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 24 až 27. Ke stanovení hmotnostních korozních úbytků byly použity stejné výluhy volných filmů jako pro měření pH a měrné elektrické vodivosti, které bylo popsáno v předešlé kapitole.

Hodnota pH pro volné výluhy filmů pigmentované pouze PANi solemi se před vložením ocelových plíšků pohybovala v rozmezí 3,02–6,10. Po vytažení plíšků se pH výluhů stále pohybovalo v kyselé oblasti, nicméně nabývalo vyšších hodnot v rozmezí 5,37–6,48. Po vyhodnocení korozních úbytků byla u všech výluhů s výjimkou PANi–FOSF naměřena vyšší hodnota elektrické vodivosti. Pro PANi–FOSF, v celé koncentrační řadě, nicméně došlo k poklesu měrné elektrické vodivosti z hodnot 1340–774 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na 567–167 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hmotnostní korozní úbytky se pohybovaly v rozmezí 0,487–2,066 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Nejnižší hmotnostní korozní úbytky 0,487–0,998 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ byly stanoveny pro výluhy volných filmů obsahujících PANi–PTSA.

Hodnota pH pro výluhy volných filmů obsahujících kombinaci PANi soli a oxidu zinečnatého se na začátku pohybovala v rozsahu 6,09–6,79 a po ukončení měření v rozsahu 5,23–6,00, přičemž měrná elektrická vodivost nabývala hodnot od 165 do 690 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hmotnostní korozní úbytky se pohybovaly v intervalu od 0,046 po 2,019 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Velmi nízká hodnota korozního úbytku (0,046 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) vyšla pro výluh volného filmu obsahujícího PANi–PTSA při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %. Jedná se zároveň o zcela nejnižší korozní úbytek v porovnání všech kombinací organických a anorganických pigmentů.

V případě výluhů na bázi polyanilinového pigmentu a sulfidu zinečnatého dosahovalo pH na začátku měření hodnot v rozmezí 2,73–4,85 a po ukončení měření od 5,31 do 5,78. Měrná elektrická vodivost se na začátku pohybovala v rozmezí 50,1–2719 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, zatímco po ukončení měření nabývala hodnot v intervalu 119–959 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V případě hmotnostních korozních úbytků se s výjimkou jednoho vzorku pohybovaly všechny výsledky v intervalu 0,720–1,253 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, tedy pod hodnotou standardu (1,602 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$), kterým byl v tomto případě zvolen ocelový plíšek v destilované vodě. Nejnižší hodnota hmotnostního korozního úbytku 0,720 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ byla stanovena pro výluh na bázi PANi–BENZ při OKP = 5 % a ZnS při OKP = 5 %.

Hodnota pH pro výluhy volných filmů obsahujících jak polyanilinovou sůl, tak fosforečnan zinečnatý se na začátku pohybovala v intervalu 4,51–6,13 a po ukončení měření v rozmezí 5,45 až 6,01. Měrná elektrická vodivost se ve většině případů s postupem času mírně zvýšila. Hmotnostní korozní úbytky se pohybovaly v intervalu od 0,487 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ pro PANi–PTSA při OKP = 8 % a $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 2 % po 1,602 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ pro PANi–FOSF při OKP = 5 % a $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %. Velmi nízké hodnoty korozních úbytků v rozmezí 0,511–0,720 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ byly stanoveny pro výluhy volných filmů obsahujících kombinaci PANi–SULF s fosforečnanem zinečnatým.



Obrázek 37: Grafické znázornění hodnot hmotnostních korozních úbytků pro výluhy volných filmů s obsahem PANi pigmentu při OKP = 5 % a ZnO (modrý), ZnS (oranžový) a Zn₃(PO₄)₂ (šedý) při OKP = 5 %.

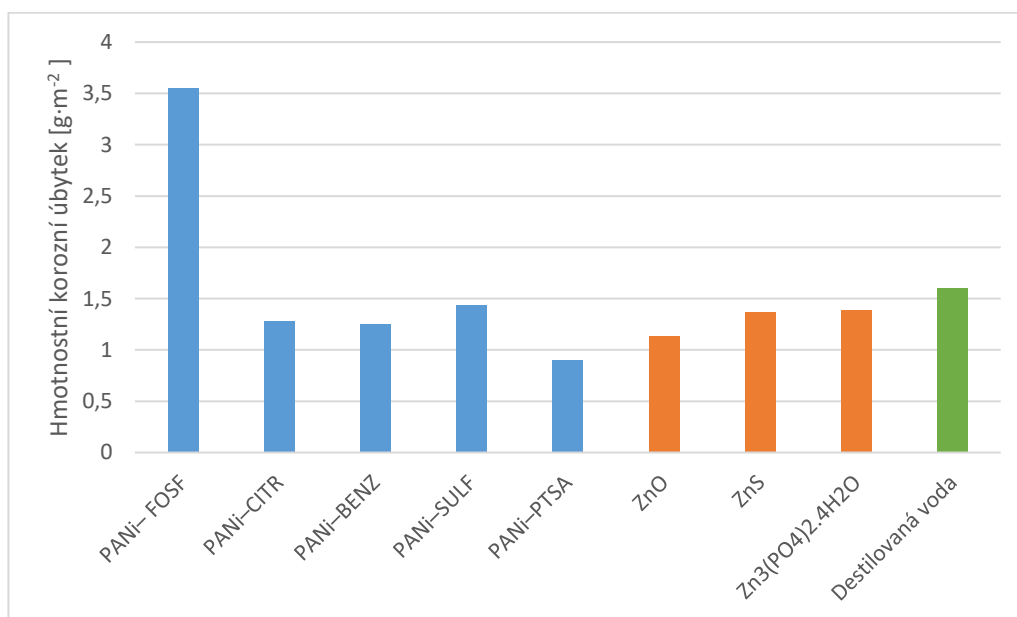
Závěr

- Ve většině případů s ubíhajícím časem hodnota měrné elektrické vodivosti vodných výluhů stoupala s výjimkou filmů pigmentovaných PANi-FOSF, u kterých byla na začátku naměřena vodivost v rozsahu 1340–774 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a po vytažení plíšků naopak 567–167 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Ve všech výluzích volných filmů obsahujících jak organický, tak anorganický pigment došlo po vyjmutí plíšku k ustálení hodnoty pH v rozmezí 5,23–6,01.
- Nejnižší korozní úbytek 0,046 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ byl stanoven pro výluh volného filmu obsahující PANi-PTSA při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %.
- Ve srovnání všech organických a anorganických pigmentů dosáhl nejnižších korozních úbytků PANi-SULF v kombinaci s fosforečnanem zinečnatým, kdy se korozní úbytky pohybovaly v intervalu 0,511–0,720 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.
- Výluhy volných filmů obsahujících jak organický, tak anorganický pigment dosahovaly nižších korozních úbytků než výluhy obsahující pouze polyanilinový pigment.

5.2.4 Diskuse k výsledkům měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků z vodných suspenzí pigmentů

Výsledky měření pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků z vodných suspenzí pigmentů jsou uvedeny v tabulce 28. K měření byly použity stejné vodné suspenze jako pro měření pH a měrné elektrické vodivosti zmíněné v kapitole 5.3, nicméně před započítáním měření byly suspenze zfiltrovány.

Hodnota pH zfiltrovaných suspenzí organických pigmentů se před začátkem měření pohybovala v rozmezí 2,47–3,20 a po ukončení měření v rozsahu 4,64–5,47. Pro anorganické pigmenty dosahovalo pH na začátku 7,01–7,68 a po ukončení měření 5,88–6,89. Měrná elektrická vodivost pro organické pigmenty se před vložením plíšků pohybovala v rozmezí 844–4216 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a po vytažení plíšků v intervalu od 424 po 2021 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hmotnostní korozní úbytky se pro většinu vodných suspenzí pohybovaly v intervalu 0,905–1,439 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, nicméně pro vodnou suspenzi obsahující PANi–FOSF dosahovaly hodnot až 3,552 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, což může být způsobeno silnou deprotonací kyseliny ve vodném prostředí.



Obrázek 38: Grafické znázornění hodnot hmotnostního korozního úbytku pro vodné suspenze organických a anorganických pigmentů a pro destilovanou vodu, která sloužila jako standard.

Závěr

- Po vyjmutí ocelových plíšků z vodných suspenzí organických pigmentů se hodnota pH pohybovala v intervalu 4,64–5,47 a pro anorganické pigmenty v intervalu 5,88–6,89.
- Měrná elektrická vodivost pro vodné suspenze anorganických pigmentů s časem rostla, zatímco v případě vodných suspenzí organických pigmentů klesala.
- Hmotnostní korozní úbytky se pohybovaly v intervalu od 0,905 g·m⁻² pro PANi–PTSA až po 3,552 g·m⁻² pro PANi–FOSF.

5.3 Diskuse k fyzikálně-mechanickým vlastnostem povlaků zhotovených na skleněných panelech

Ve všech podkapitolách 5.3 bude odkazováno na standard jako na organický povlak na bázi alkydové pryskyřice pigmentovaný pouze oxidem titaničitým při OKP/KOKP = konst. = 0,35.

5.3.1 Stanovení tvrdosti na kyvadle

Hodnoty povrchové tvrdosti povlaků jsou uvedeny v tabulkách 29 až 31. Měření tvrdosti bylo prováděno vždy jednou týdně po dobu jednoho měsíce a následně ještě po šesti a devíti týdnech od zhotovení nátahů na skleněných panelech. U všech vzorků s odstupem času dochází k nárůstu tvrdosti povlaku, nicméně rychlost vytvrzování se zásadně liší mezi jednotlivými povlaky. Tloušťka povlaků zhotovených na skleněných panelech byla $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

Z naměřených hodnot tvrdosti vyplývá určitá závislost. Téměř ve všech případech platí, že se zvyšující se objemovou koncentrací PANi pigmentu v nátěrové hmotě klesá její schopnost účinně zasychat. Po uplynutí 9 týdnů od zhotovení filmů jsou povlaky s vyšší OKP PANi pigmentu stále měkké a pro povlaky pigmentované pouze PANi solemi jsou výsledky zpomalení zasychání viditelné v největší míře. V některých případech lze pozorovat nárůst počtu kyvů v průběhu šesti týdnů pouze o 10 jednotek, z 30 na 40 kyvů pro PANi–CITR při OKP = 5 %.

Povlaky pigmentované pouze PANi solemi dosahují tvrdosti v 63. dnu řádově 2 až 5krát nižší ve srovnání se standardem, kterým je v tomto případě alkydová pryskyřice pigmentovaná pouze oxidem titaničitým, pro kterou v posledním dnu měření vyšla tvrdost 170 kyvů. Pro srovnání, povlaky obsahující PANi pigment při OKP = 5 a 10 % dosahují tvrdosti v 63. dnu

v rozmezí 37–73 kyvů, přičemž nejvyšší povrchové tvrdosti nabývá PANi–FOSF při OKP = 3 %, která je v 63. dnu 121 kyvů.

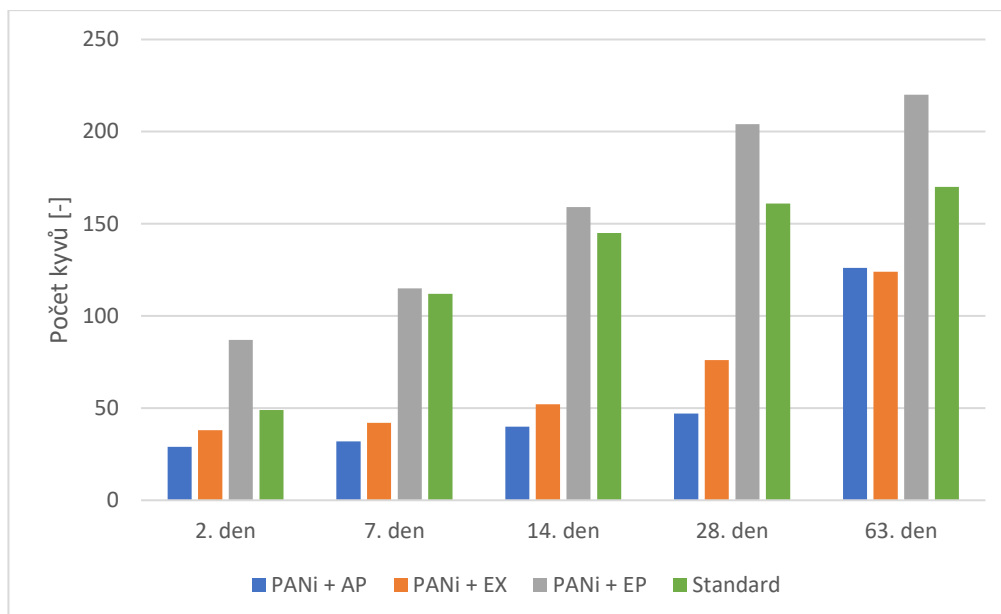
V případě, kdy formulace nátěrové hmoty obsahuje jak PANi sůl, tak jeden z anorganických pigmentů, je interpretace výsledků složitější. Obecně lze říci, že v případě kombinace PANi solí s oxidem zinečnatým probíhá zasychání podobnou rychlostí jako pro standard (v 63. dnu 170 kyvů), kdy v 63. dnu dosahují téměř všechny formulace hodnoty tvrdosti v rozmezí 121–173 kyvů. Pouze kombinace PANi–PTSA při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 % dosahuje v 63. dnu tvrdosti až 195 kyvů.

Povlaky pigmentované PANi solí a sulfidem zinečnatým vykazují odlišné chování. Kombinace ZnS s PANi–FOSF, PANi–CITR, PANi–BENZ a PANi–SULF mají všechny stejnou závislost. Nátěrové filmy obsahující tyto polyanilinové soli při OKP = 2 % a ZnS při OKP = 8 % ve všech případech zasychaly přibližně obdobnou rychlostí jako standard, kdy v 42. dnu měření dosahovaly povrchové tvrdosti v rozsahu 103–153 kyvů a v 63. dnu v rozsahu 129–183 kyvů. Nicméně povlaky pigmentované kteroukoliv PANi solí při OKP = 5 % a ZnS při OKP = 5 % a stejně tak PANi při OKP = 8 % a ZnS při OKP = 2 % dosáhly maximální povrchové tvrdosti v 63. dnu v rozmezí 45–115 kyvů. Povlaky obsahující ZnS a PANi–PTSA nicméně při všech kombinacích OKP zasychají velmi dobře a v 63. dnu měření dosahují tvrdosti v intervalu 176–183 kyvů.

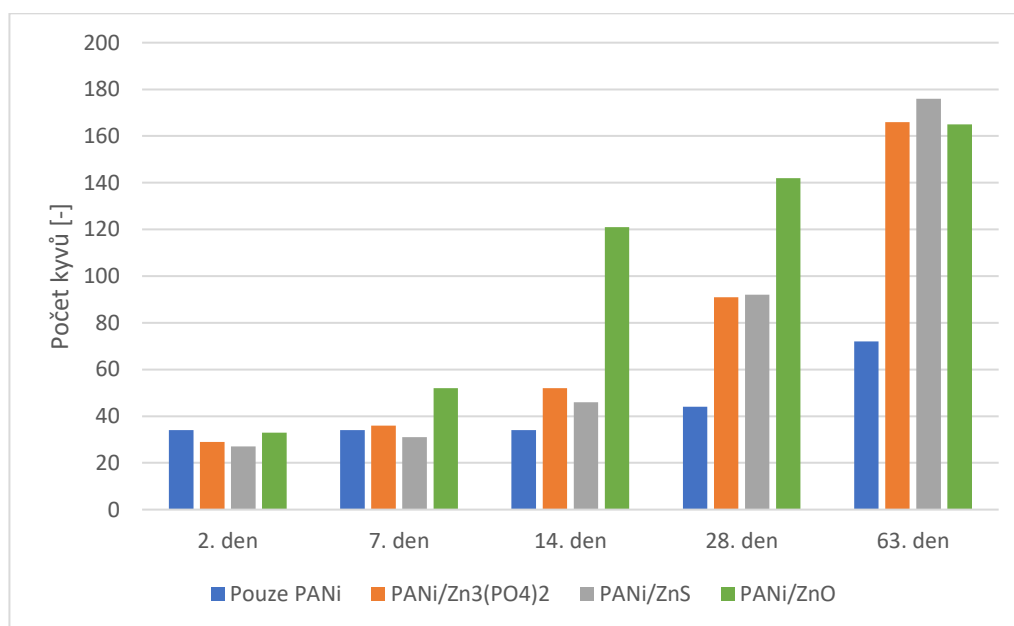
Zasychání povlaků obsahujících PANi sůl a fosforečnan zinečnatý probíhá nejpomaleji pro PANi–CITR a PANi–FOSF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 %, kdy v 63. dnu dosahují tvrdosti v rozmezí 44–66 kyvů. Všechny ostatní kombinace PANi pigmentů s fosforečnanem zinečnatým dosahují v 63. dnu tvrdosti v rozmezí 100–170 kyvů. Nejvyšší tvrdost, až 180 kyvů, lze pozorovat pro PANi–SULF při OKP = 2 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 %.

Dvousložkový epoxid (PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %), na jehož tužení byl použit telalit, dosahuje v 63. dnu tvrdosti 220 kyvů (standard 170 kyvů), nicméně povlaky vycházející z alkydové pryskyřice, nebo epoxyesteru pigmentované PANi solemi při OKP = 5 % nebo vyšším, vytvrzované oxypolymeračním mechanismem, dosahují řádově 2–5krát nižší hodnoty povrchové tvrdosti v 63. dnu. Z naměřených hodnot je patrné, že i nízká koncentrace anorganických pigmentů přítomných v povlacích napomáhá jejich zasychání.

Je zřejmé, že PANi pigmenty v nátěrových hmotách při OKP = 5, 8 nebo 10 % (resp. vyšším než 5 %) negativním způsobem ovlivňují zasychání oxypolymeračních pojiv a tím výrazně snižují tvrdost povlaků.



Obrázek 39: Grafické znázornění hodnot počtu kyvů závislých na době měření pro tři různá pojiva při stejné koncentraci pigmentů (PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %), alkydová pryskyřice (modrá), epoxyesterová pryskyřice (oranžová) a epoxidová pryskyřice (šedá) a standard (zelená).



Obrázek 40: Grafické znázornění hodnot počtu kyvů závislých na době měření pro povlak obsahující pouze PANi–PTSA při OKP = 5 % (modrá), a PANi–PTSA při OKP = 5 % s obsahem ZnO (zelená), ZnS (šedá) a $Zn_3(PO_4)_2$ (oranžová) při OKP = 5 %.

Závěr

- Polyanilinové pigmenty v nátěrových hmotách zasychajících oxypolymeračním mechanismem negativním způsobem ovlivňují zasychání, snižují tvrdost povlaků a prodlužují dobu dosažení maximální tvrdosti.
- Povlaky pigmentované pouze PANi solemi dosahují v 63. dnu měření výrazně nižších hodnot tvrdosti, řádově v rozmezí 37–121 kyvů, zatímco např. kombinace kterékoliv PANi soli při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 % dosahují v 63. dnu tvrdosti v rozsahu 121–195 kyvů.
- Z použitých anorganických pigmentů přispívá ke zvýšení tvrdosti povlaků v největší míře oxid zinečnatý.
- Z pěti použitých polyanilinových pigmentů dosahují nejvyšší tvrdosti povlaky pigmentované PANi–PTSA, ať už v kombinaci s oxidem zinečnatým, sulfidem zinečnatým nebo fosforečnanem zinečnatým v rozsahu 152–195 kyvů.

5.3.2 Měření lesku

Naměřené hodnoty lesku jsou uvedeny v tabulkách 32 až 34. Lesk organických povlaků byl měřen vždy jeden den v týdnu po dobu jednoho měsíce a následně ještě po šesti a devíti týdnech od zhotovení povlaků. Lesk byl měřen při úhlech 20, 60 a 85°. Tloušťka povlaků zhotovených na skleněných panelech byla $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

V případě povlaků obsahujících pouze PANi pigmenty je z naměřených hodnot patrná určitá závislost, která se projevuje téměř u všech vzorků. V 2. dnu měření povlaky dosáhly hodnoty lesku při 60° v rozmezí 60–86 jednotek, zatímco v 21. dnu téměř všechny vzorky dosáhly maximální hodnoty lesku při 60° v rozmezí 71–91 jednotek a v 63. dnu měření hodnota lesku opět poklesla a pohybovala se v intervalu 70–89 jednotek. Nejvyšší hodnotu lesku v 63. dnu měření při 60° byla naměřena pro povlak pigmentovaný PANi–BENZ při OKP = 5 %, kdy lesk dosahoval 89 jednotek, zatímco nejnižší lesk 70 jednotek byl naměřen pro PANi–SULF při OKP = 10 %.

Závislost hodnot lesku charakteristická pro povlaky pigmentované pouze PANi solemi je stejná i pro povlaky pigmentované jak PANi solemi, tak oxidem zinečnatým, kdy v 21. dnu měření dosahují všechny vzorky nejvyšší hodnoty lesku při 60° v rozmezí 68–90 jednotek. Za vzorky s nejvyšším leskem lze považovat povlaky obsahující PANi–BENZ při všech hodnotách OKP, kdy na začátku měření měly povlaky lesk při 60° v rozsahu 81–87 jednotek a v posledním dnu měření dosahoval lesk hodnot mezi 86–88 jednotkami. Za povlak s nejnižším leskem lze

považovat PANi–PTSA při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %, kdy v 2. dnu měření byl lesk při 60° roven 65 jednotkám lesku a v 63. dnu měření bylo naměřeno pouze 66 jednotek.

Pro povlaky obsahující PANi sůl a sulfid zinečnatý se opakuje stejný trend, kdy v 21. dnu měření dosahují nejvyšší hodnoty lesku, nicméně průběh už není tak strmý jako v předchozích případech. Za vysoce lesklé lze považovat povlaky pigmentované PANi solemi při OKP = 2 % a ZnS při OKP = 8 %, kdy v 63. dnu dosahoval lesk při 60° hodnot v rozmezí 86–90 jednotek. Zbývající organické povlaky obsahující PANi sůl a ZnS při poměru OKP = 5/5 a 8/2 % dosahovaly o něco nižších hodnot lesku, nicméně stále je lze považovat za lesklé. Tyto povlaky dosahovaly v 63. dnu měření lesku při 60° v intervalu od 71 do 85 jednotek.

V případě povlaků obsahujících PANi pigmenty a fosforečnan zinečnatý měly nejvyšší hodnotu lesku vzorky pigmentované PANi solemi při OKP = 2 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 %. V 63. dnu nabýval lesk při 60° hodnot v rozmezí 87–92 jednotek, přičemž pro jednotlivé polyanilinové soli se hodnota lesku měnila maximálně v rozmezí 3 jednotek. Nižší hodnoty lesku byly pozorovány pro PANi–CITR a $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 %, ale také pro PANi–SULF při OKP = 8 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 2 %, kdy v posledním dnu měření byl lesk při 60° v intervalu 67–70 jednotek. Nejstabilnější hodnota lesku byla naměřena pro PANi–PTSA při OKP = 2 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 %, kdy v průběhu devíti týdnů nedošlo ani jednou ke změně hodnoty lesku při 60°. Lesk nabýval po celou dobu měření hodnoty 91 jednotek.

Závěr

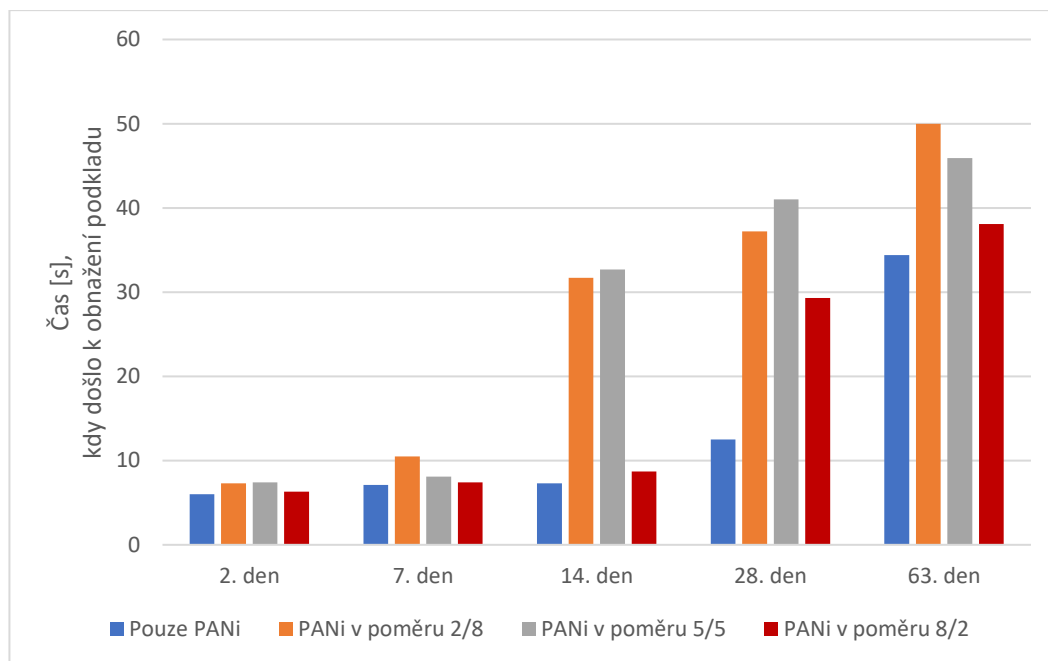
- Obecně lze říci, že povlaky s nejnižší objemovou koncentrací PANi pigmentu v kombinaci s anorganickým pigmentem dosahovaly nejvyšších hodnot lesku v rozsahu 83–92 jednotek při 60°.
- Naprostá většina povlaků dosáhla v 21. dnu měření nejvyšší hodnoty lesku, která s postupem času mírně klesala.
- Nejnižší hodnota lesku byla naměřena pro povlaky pigmentované PANi–FOSF a PANi–PTSA při OKP = 8 % v kombinaci se ZnO při OKP = 2 %, ale také pro PANi–CITR a PANi–SULF při OKP = 8 % v kombinaci s $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 2 %, kdy se lesk při 60° pohyboval v intervalu 66 až 70 jednotek.
- Vysoká hodnota lesku, která vyšla pro většinu povlaků, je spojena také s nízkou objemovou koncentrací pigmentů a nízkou hodnotou kvocientu Q.

5.3.3 MEK test

Výsledky měření chemické odolnosti povlaků jsou uvedeny v tabulkách 35 až 37. Po zhotovení nátěrových filmů byla zkouška prováděna vždy jednou týdně po dobu jednoho měsíce a následně také po šesti a devíti týdnech. Pro všechny typy vzorků se opakuje stejný trend, kdy se zvyšující se objemovou koncentrací PANi pigmentu v povlaku klesá jeho odolnost vůči rozpouštědлу methyl(ethyl)keton. Tloušťka povlaků zhotovených na skleněných panelech byla $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

V případě povlaků pigmentovaných pouze PANi solemi vykazovaly nejvyšší chemickou odolnost PANi-FOSF, PANi-CITR a PANi-PTSA při OKP = 3 %, kdy k úplnému obnažení podkladu (stupeň 0) v 63. dnu došlo v intervalu 78–98 sekund. Velmi nízká chemická odolnost se projevila především pro PANi-FOSF, PANi-CITR, PANi-BENZ a PANi-SULF při OKP = 10 %, kdy v posledním dnu měření došlo k prodření podkladu v rozmezí 12,5–17,3 sekund.

Obecně lze říci, že přídavek at' už oxidu zinečnatého, sulfidu zinečnatého nebo fosforečnanu zinečnatého k polyanilinovému pigmentu vedl ke zvýšení chemické odolnosti povlaku v rozmezí všech koncentrací. Vysoká chemická odolnost byla charakteristická pro každý povlak obsahující PANi pigment při OKP = 2 % a kterýkoliv anorganický pigment při OKP = 8 %. V 63. dnu měření došlo u těchto povlaků k obnažení podkladu v intervalu od 50 do 122 sekund. Žádná kombinace pigmentů nicméně nedosahuje chemické odolnosti standardu, u kterého v 63. dnu došlo až po 135 sekundách k obnažení podkladu. Ve srovnání všech použitých PANi pigmentů dosahuje nejvyšší chemické odolnosti PANi-PTSA, v celé koncentrační řadě, v kombinaci se sulfidem zinečnatým, kdy k úplnému obnažení podkladu v 63. dnu měření došlo v rozmezí 101–122 sekund.



Obrázek 41: Grafické znázornění chemické odolnosti povlaků závislé na době měření, pro povlak obsahující pouze PANi–CITR při OKP = 5 % a pro celou koncentrační řadu PANi–CITR v kombinaci se ZnO.

Závěr

- S vyšší objemovou koncentrací PANi pigmentu v povlaku dochází ke snížení jeho chemické odolnosti, jelikož vyšší koncentrace PANi soli znesnadňuje zasychání filmu, který byl tak i po devíti týdnech stále měkký.
- Přídavek oxidu zinečnatého, sulfidu zinečnatého nebo fosforečnanu zinečnatého k polyanilinovému pigmentu vedl ke zvýšení chemické odolnosti povlaku, přičemž povlaky obsahující oxid zinečnatý dosahovaly nejvyšší chemické odolnosti ve srovnání s ostatními anorganickými pigmenty.
- Nejvyšší chemickou odolnost vykazoval povlak pigmentovaný PANi–PTSA při OKP = 5 % a ZnS při OKP = 5 %, kdy v posledním dnu měření došlo k úplnému obnažení podkladu (stupeň 0) po 122 sekundách.

5.3.4 Buchholzova vrypová zkouška

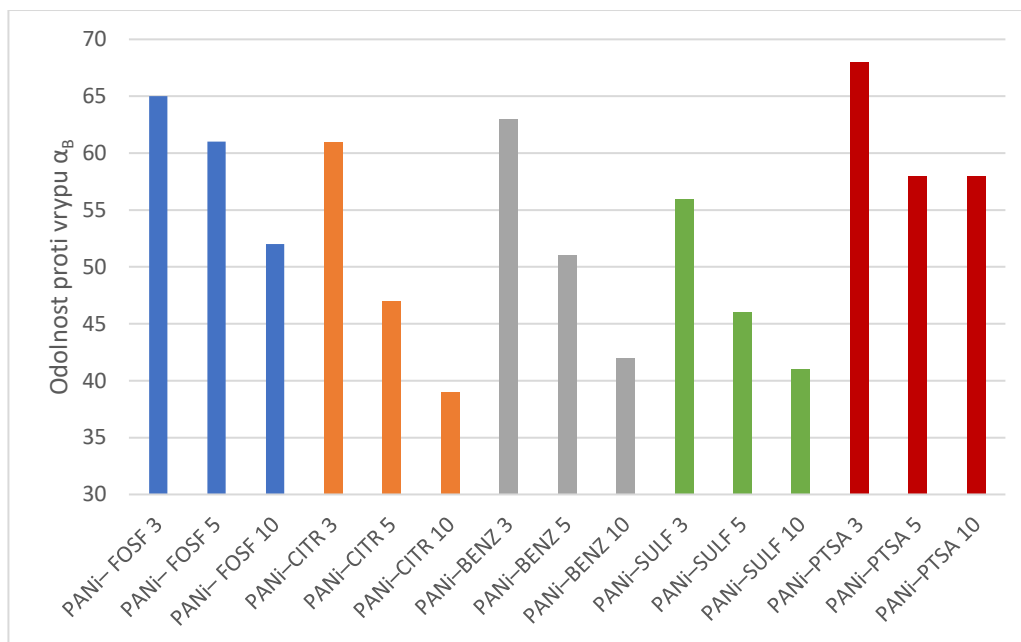
Výsledky měření Buchholzovy vrypové zkoušky jsou uvedeny v tabulkách 38 až 40. Měření bylo prováděno vždy jednou týdně po dobu jednoho měsíce a následně ještě po šesti a devíti týdnech od zhotovení nátěrových filmů. Tloušťka povlaků zhotovených na skleněných panelech byla $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

Z naměřených hodnot vyplývá, že povrchová tvrdost povlaků pigmentovaných PANi solemi při OKP = 3 % podle očekávání s postupujícím časem rostla a délka vrypů se postupně zkracovala, přičemž v 63. dnu měření dosáhla délka vrypů hodnot v rozmezí 1,46–1,78 mm. Nicméně povrchová tvrdost povlaků obsahujících polyanilinové soli při OKP = 5 a 10 % s ubíhajícím časem oscilovala v určitém intervalu hodnot. Tento jev je podpořen výsledky MEK testu nebo měřením povrchové tvrdosti na kyvadle, kdy stejné vzorky dosahovaly ve zmíněných zkouškách velmi nízké chemické odolnosti, resp. tvrdosti. Oscilace hodnot Buchholzovy vrypové zkoušky byla způsobená především velkou měkkostí a elasticitou povlaků. Během měření délky vrypů na optickém mikroskopu nebyly pro povlaky obsahující kteroukoliv polyanilinovou sůl při OKP = 5 a 10 % viditelné ostré hrany po ostří Buchholzova přístroje. Hodnoty délek vrypů z optického mikroskopu jsou proto zatíženy určitou chybou měření a oscilují v širokém intervalu hodnot. Pro lepší interpretaci byly délky vrypů zastoupeny absolutní hodnotou odolnosti proti vrypu α_B . V 63. dnu dosahovaly povlaky s vyšší koncentrací PANi pigmentu odolnosti proti vrypu v intervalu od 39 až po 61 jednotek.

Povlaky pigmentované oxidem zinečnatým a polyanilinovou solí dosahovaly v 63. dnu měření délek vrypů v rozsahu 1,18–1,62 mm, přičemž odolnost proti vrypu α_B nabývala hodnot od 62 do 85 jednotek. Nejvyšší povrchovou tvrdost v 63. dnu měření vykazoval povlak obsahující PANi–PTSA při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 %, kdy délka vrypu byla pouze 1,18 mm. U všech povlaků obsahujících oxid zinečnatý, ať už při nízké, nebo vysoké koncentraci, docházelo s postupem času k postupnému nárůstu povrchové tvrdosti.

Stejně tvrzení nelze použít v případě povlaků pigmentovaných sulfidem zinečnatým, u nichž v průběhu času opět docházelo k určité oscilaci hodnot povrchové tvrdosti. V 63. dnu měření se pohybovaly délky vrypů v rozsahu od 1,23 mm pro PANi–PTSA při OKP = 2 % a ZnS při OKP = 8 % až po 2,01 mm pro PANi–CITR při OKP = 8 % a ZnS při OKP = 2 %. Odolnost proti vrypu α_B nad 70 jednotek v 63. dnu měření byla dosažena pouze pro PANi–FOSF, PANi–BENZ a PANi–SULF při OKP = 2 % a ZnS při OKP = 8 % a pro PANi–PTSA při všech koncentracích. Z výsledků vyplývá, že s rostoucí koncentrací polyanilinového pigmentu se zvyšuje délka vrypů a je tak dosaženo nižší povrchové tvrdosti.

V případě povlaků pigmentovaných fosforečnanem zinečnatým docházelo s postupem času opět k určité oscilaci délek vrypů. V 63. dnu měření se délky vrypů pohybovaly v intervalu 1,31–2,28 mm. Nejnižší povrchová tvrdost, pouze 44 jednotek, vyšla pro PANi–CITR při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %. Odolnost proti vrypu α_B nad 70 jednotek v 63. dnu měření byla dosažena pouze v případě PANi–SULF při OKP = 2 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 % a pro PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %, ale také pro PANi–PTSA při všech koncentracích.



Obrázek 42: Grafické znázornění hodnot odolnosti proti vrypu pro jednotlivé povlaky obsahující PANi pigment při OKP = 3, 5 nebo 10 %.

Závěr

- V případě povlaků pigmentovaných pouze polyanilinovým pigmentem dosahovaly nejvyšší povrchové tvrdosti povlaky obsahující kteroukoliv polyanilinovou sůl při OKP = 3 %, kdy se délka vrypů pohybovala v rozmezí 1,46–1,78 mm.
- Se zvyšující se objemovou koncentrací PANi pigmentu se snižovala povrchová tvrdost.
- Všechny povlaky obsahující jak oxid zinečnatý, tak PANi sůl dosahovaly v 63. dnu měření vysokou povrchovou tvrdost. Délka vrypů se pohybovala v rozmezí 1,18 mm pro PANi–PTSA při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 % až po 1,62 mm pro PANi–FOSF při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %.

- Ve srovnání všech organických pigmentů vykazovaly nejvyšší povrchovou tvrdost povlaky pigmentované PANi–PTSA. Odolnost proti vrypu α_B se v 63. dnu měření pohybovala v intervalu od 72 do 85 jednotek (délky vrypů od 1,18 po 1,38 mm).

5.4 Diskuse k fyzikálně-mechanickým vlastnostem povlaků zhotovených na ocelových panelech

5.4.1 Diskuse k výsledkům odolnosti vůči ohybu, hloubení a úderu tělesa

Výsledky zkoušek mechanické odolnosti jako je odolnost vůči ohybu, hloubení a úderu tělesa jsou uvedeny v tabulkách 41 až 43. Zkoušky byly prováděny na ocelových panelech typu DC01. Před těmito testy byly vzorky kondicionovány v klimatizované místnosti při 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 % po dobu 60 dní. Naměřena tloušťka povlaků zhotovených na ocelových panelech dosahovala hodnot $65 \pm 5 \mu\text{m}$. Pro zkoušku ohybem byl jako výchozí použit trn o průměru 4 mm, přičemž pro povlaky se stanovovala nejmenší velikost trnu, při které nedošlo k viditelnému poškození/popraskání povlaku. V případě zkoušky hloubením se vtlačovala kulička do maximální hloubky 10 mm. Pakliže na povlaku nebyly viditelné stopy prasklin, byla vyhodnocena odolnost pro povlak jako vyšší než 10 mm a zkouška byla ukončena. Zkouška padajícím závažím byla prováděna z lícové strany a byla stanovena nejvyšší výška, při které ještě nedošlo k poškození povlaku. Pro lepší rozlišení mechanické odolnosti byly před zahájením zkoušky hloubení a odolnosti vůči padajícímu závaží zhotoveny na povlacích křížové řezy.

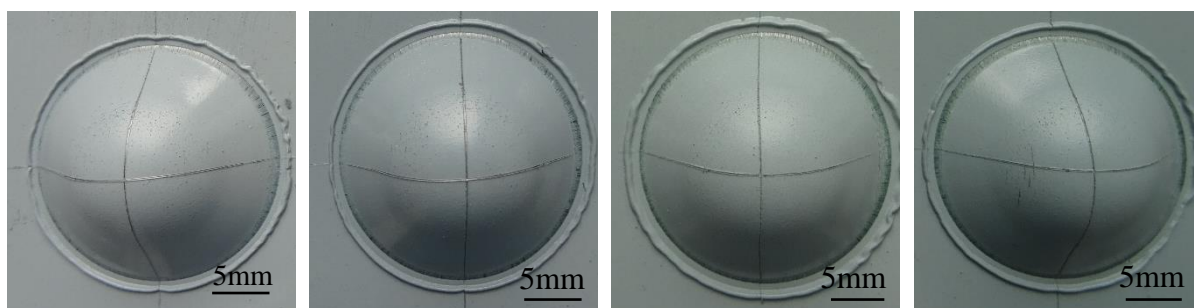
Pro téměř všechny povlaky při zkoušce ohybem na trnu o průměru 4 mm nedošlo k žádnému poškození povlaku. Výjimku stanovil pouze povlak na bázi epoxidové pryskyřice, pro který vyšla zkouška pozitivně až na trnu o průměru 10 mm, a povlak na bázi alkydové pryskyřice pigmentované pouze oxidem titaničitým, pro který nedošlo k poškození povrchu na trnu o průměru 6 mm.

Všechny povlaky na bázi alkydové pryskyřice pigmentované polyanilinovými solemi vykazovaly odolnost vůči hloubení vyšší než 10 mm. Pouze pro povlak na bázi epoxidové pryskyřice vyšla odolnost 6,31 mm.

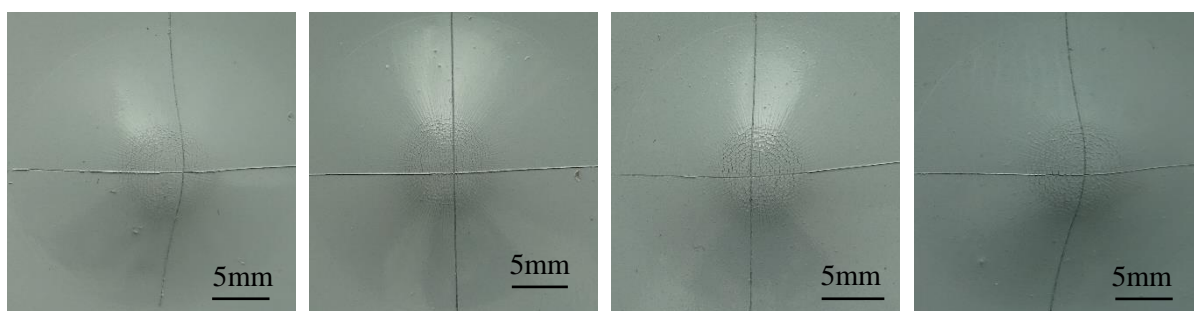
Zkouška odolnosti vůči úderu byla pro všechny povlaky prováděna z lícové strany. Obdobně jako v případě zkoušky hloubením vykazovaly všechny povlaky na bázi alkydové pryskyřice pigmentované polyanilinovými solemi vysokou odolnost vůči úderu. K porušení povrchu nedošlo ani při pádu závaží z výšky 100 cm. Na některých povlacích byly známky

plastické deformace, kdy došlo k určité deformaci povlaku ve směru broušení panelu, nicméně nedocházelo k odlupování či popraskání nátěru. Nejnižší odolnost vyšla opět pro povlak na bázi epoxidové pryskyřice, na kterém se projeví známky prasklin při pádu závaží z výšky více jak 20 cm.

Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že organické povlaky na bázi alkydové pryskyřice lze použít na podklady, které budou vystaveny mechanickému namáhání, jelikož testované povlaky dosáhly maximální mechanické odolnosti. Pro rozlišení mechanické odolnosti jednotlivých povlaků sloužila především odtrhová zkouška, jejíž výsledky jsou uvedeny v kapitole 5.4.2.



Obrázek 43: Výsledky po zkoušce hloubením, zleva povlaky pigmentované PANi-SULF při OKP = 3 a 5 %. Dále povlaky pigmentované PANi-PTSA v kombinaci s $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 %.



Obrázek 44: Výsledky po zkoušce padajícím závažím, zleva povlaky pigmentované PANi-BENZ při OKP = 3 a 5 %. Dále povlaky pigmentované PANi-PTSA v kombinaci s $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 %.

Závěr

- Všechny povlaky na bázi alkydové pryskyřice pigmentované polyanilinovými solemi vykazovaly výborné odolnosti vůči mechanickému namáhání.
- Všechny tyto povlaky odolaly ohybu přes trn o průměru 4 mm a hloubení do výšky 10 mm.
- Nejnižší odolnost vůči mechanickému namáhání (ohyb přes trn o průměru 10 mm, hloubení do výšky 6,31 mm a padající závaží z výšky 20 cm) vykazoval povlak na bázi epoxidové pryskyřice pigmentovaný PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %.

5.4.2 Diskuse k výsledkům mřížkové zkoušky a odolnosti povlaků vůči odtrhu

Výsledky mřížkové zkoušky a odolnosti nátěrových filmů vůči odtrhu jsou uvedeny v tabulkách 44 až 46. Stanovení odtrhové síly a určení typu lomu bylo provedeno po 24 hodinách od nalepení panenek na povlak, přičemž mřížková zkouška byla provedena ve stejný den. Před těmito testy byly vzorky kondicionovány v klimatizované místnosti při 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 % po dobu 60 dní. Naměřena tloušťka povlaků zhotovených na ocelových panelech dosahovala hodnot $65 \pm 5 \mu\text{m}$.

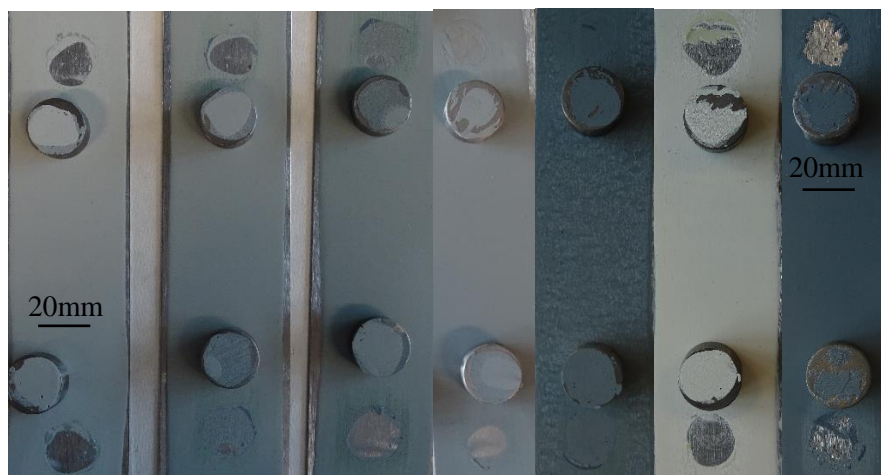
Odrhová pevnost se pro povlaky pigmentované pouze PANi solemi pohybovala v širokém rozmezí hodnot 1,05–2,38 MPa, nicméně většina těchto povlaků vykazovala menší odtrhovou pevnost, než která vyšla pro standard s obsahem titanové běloby, tedy 1,78 MPa. Nejvyšší odtrhová pevnost 2,38 MPa, resp. 2,34 MPa (odtrhová síla 746 N, resp. 736 N) byla naměřena pro PANi–FOSF při OKP = 3 %, resp. PANi–BENZ při OKP = 5 %, zatímco nejnižší hodnota odtrhové pevnosti 1,05 MPa byla stanovena pro PANi–FOSF při OKP = 10 %. Charakteristickým typem lomu pro povlaky pigmentované pouze PANi solemi je lom typu A/B na 90 % plochy a lom B na zbývajících 10 %. V případě mřížkové zkoušky vykazovaly všechny povlaky stupeň přilnavosti 0 při rozestupech čepelí řezacího nože 1 mm.

Povlaky pigmentované polyanilinovou solí a oxidem zinečnatým vykazovaly vesměs nízkou odtrhovou pevnost v rozmezí hodnot 0,65–1,43 MPa. Nejvyšší odtrhová síla 450 N (odtrhová pevnost 1,43 MPa) byla pozorována pro PANi–FOSF při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %. Ostatní povlaky nepřekročily hranici odtrhové síly 400 N. Z naměřených hodnot lze vypočítat, že se snižujícím se obsahem oxidu zinečnatého v povlaku se mírně zvyšuje jeho odtrhová pevnost. Nejčastějším typem lomu byl lom typu A/B na 85 % plochy a lom -/Y

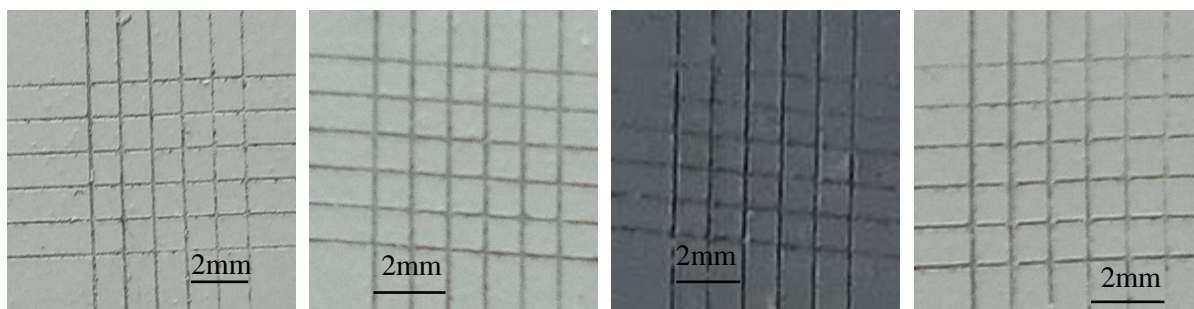
na zbývajících 15 %. Všechny povlaky pigmentované oxidem zinečnatým vykazovaly v případě mřížkové zkoušky stupeň přilnavosti 0.

Povlaky obsahující jak polyanilinovou sůl, tak sulfid zinečnatý dosahovaly odtrhové pevnosti v rozsahu 0,78–2,33 MPa. Z výsledků je patrné, že nejvyšší odtrhová pevnost v rozmezí hodnot 1,77–2,33 MPa byla naměřena pro povlaky obsahující kteroukoliv polyanilinovou sůl při OKP = 8 % a ZnS při OKP = 2 % s výjimkou PANi–CITR. Charakteristickým typem lomu byl lom typu A/B na 80 %, B na 10 % a -/Y na zbývajících 10 % plochy. Všechny povlaky pigmentované sulfidem zinečnatým vykazovaly při mřížkové zkoušce stupeň přilnavosti 0.

Povlaky pigmentované polyanilinovou solí a fosforečnanem zinečnatým dosahovaly odtrhové pevnosti v rozsahu 0,88–2,21 MPa. Nejnižší odtrhová síla 276 N (odtrhová pevnost 0,88 MPa) byla naměřena pro PANi–CITR při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %. Ve srovnání všech použitých kyselin dosahovaly povlaky obsahující PANi–PTSA nejvyšší odtrhové pevnosti v rozmezí hodnot 1,79–2,12 MPa a převyšovaly tak hodnotu standardu (1,78 MPa) až o 0,34 MPa. Absolutně nejvyšší hodnota až 2,21 MPa byla naměřena pro PANi–SULF při OKP = 8 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 2 %. Všechny povlaky vykazovaly při mřížkové zkoušce stupeň přilnavosti 0.



Obrázek 45: Výsledky odtrhové zkoušky pro různé typy organických povlaků. První tři zleva představují celou koncentrační řadu pro PANi–PTSA a $Zn_3(PO_4)_2$, dále standard a povlaky na bázi alkydové, epoxyesterové a epoxidové pryskyřice pigmentované PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %.



Obrázek 46: Výsledky mřížkové zkoušky při vzdálenosti ostří 1 mm, zleva povlak pigmentovaný PANi-PTSA při OKP = 5 a 10 %, povlak pigmentovaný PANi-FOSF při OKP = 10 % a povlak obsahující PANi-PTSA při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %.

Závěr

- Všechny povlaky vykazovaly v případě mřížkové zkoušky stupeň přilnavosti 0, tedy velmi dobrou přilnavost k ocelovému podkladu, při použití nože s rozestupem čepelí 1 mm.
- Nejvyšší odtrhová pevnost až 2,38 MPa byla stanovena pro povlak pigmentovaný PANi-FOSF při OKP = 3 %.
- Pvlaky s obsahem oxidu zinečnatého dosahovaly řádově nejnižší odtrhové pevnosti v rozmezí 0,81–1,43 MPa, kdy pouze jediný povlak dosáhl odtrhové pevnosti vyšší než 1,30 MPa.
- Ve srovnání všech použitých pigmentů a jejich kombinací dosahovaly nejvyšší odtrhové pevnosti povlaky obsahující PANi-PTSA a fosforečnan zinečnatý, pro které se odtrhová pevnost pohybovala v rozmezí 1,79–2,12 MPa.
- Ve srovnání různých pojiv při stejné koncentraci pigmentů (PANi-SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %) dosáhla epoxyesterová pryskyřice nejvyšší odtrhové pevnosti až 2,01 MPa, epoxidová pryskyřice měla odtrhovou pevnost 1,86 MPa, zatímco alkydová pryskyřice pouze 1,50 MPa.

5.5 Diskuse k výsledkům zrychlených korozních zkoušek

Ve všech podkapitolách 5.5 bude odkazováno na standard jako na organický povlak na bázi alkydové pryskyřice pigmentovaný pouze oxidem titaničitým při OKP/KOKP = konst. = 0,35.

5.5.1 Diskuse k výsledkům zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro nátěrové filmy se zhotoveným zkušebním řezem

Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného byly vystaveny také povlaky se zhotoveným zkušebním řezem o délce 10 cm. U povlaků byla průběžně vyhodnocována koroze v ploše a v řezu, ale také množství a velikost puchýřků v ploše a v zhotoveném řezu. Po ukončení 1200hodinové expozice byly povlaky odstraněny a byla vyhodnocena také koroze v ploše panelu a koroze zkušebního řezu. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 47 až 52.

V případě většiny nátěrů pigmentovaných pouze PANi solemi došlo po 1200 hodinách expozice k prokorodování povlaku pouze v intervalu od 0,03 až 1 %. Puchýřky v řezu u většiny povlaků byly hodnoceny stupněm 6M nebo 4M, přičemž v ploše byly patrné pouze puchýřky o malé hustotě 8M, 6M nebo žádné. Nejvyšší antikorozi účinnost vykazovaly povlaky pigmentované PANi-CITR při OKP = 3 %, PANi-BENZ při OKP = 5 %, PANi-PTSA při OKP = 10 % (koroze v ploše 3 %) nebo také povlak obsahující PANi-FOSF při OKP = 3 % (koroze v ploše 1 %). Koroze v řezu po odstranění povlaků se pohybovala v rozsahu 1–3,5 mm. Stupeň přilnavosti, měřený po ukončení expozice, dosahoval nejčastěji hodnot 0 nebo 1.

Povlaky pigmentované jak oxidem zinečnatým, tak některou z PANi solí dosahovaly vysokých antikorozi účinností v porovnání s povlaky pigmentovanými sulfidem zinečnatým nebo fosforečnanem zinečnatým. Puchýřky v ploše byly pro nátěry obsahující oxid zinečnatý nejčastěji hodnoceny stupněm 6M nebo 6MD, přičemž v ploše nebyly pozorovány po 1200hodinové expozici žádné puchýřky. Nejnižší koroze v ploše panelu byla patrná pro povlak pigmentovaný PANi-FOSF a ZnO při poměru OKP = 2/8 a 5/5 % (0,3–3 %), PANi-CITR v kombinaci se ZnO v celé koncentrační řadě (0,03–0,3 %), PANi-BENZ v kombinaci se ZnO v celé koncentrační řadě (0,01–0,3 %), PANi-CITR a ZnO při poměru OKP = 2/8 a 5/5 % (1–3 %) a v neposlední řadě také pro povlak obsahující PANi-PTSA v kombinaci se ZnO v celé koncentrační řadě (0,1–1 %). Výsledků lepších než standard (koroze v ploše 0,1 %) dosáhl nicméně pouze povlak obsahující PANi-CITR a PANi-BENZ při OKP = 2 % se ZnO

při OKP = 8 % (koroze v ploše 0,03, resp. 0,01 %). Koroze v řezu se po odstranění povlaků nicméně pohybovala v rozsahu 1–2,5 mm, zatímco pro standard vyšla koroze v řezu 4–4,5 mm. Lze tedy usoudit, že povlaky pigmentované PANi solemi výrazným způsobem zabraňují šíření koroze z řezu do plochy. Stupeň přilnavosti se po expozici pohyboval v intervalu 0 až 2.

Povlaky, ve kterých byl jako doplňkový pigment použit sulfid zinečnatý vykazovaly nízkou korozní odolnost. U většiny povlaků se v řezu vyskytovaly puchýřky stupně 4M nebo 6MD. Koroze v řezu po odstranění povlaku se pohybovala v intervalu od 1,5 do 4,5 mm, přičemž většina povlaků vykazovala korozi v ploše panelu na více jak 33 %. Přilnavost se po expozici pohybovala v rozsahu stupně 0 až 1.

Povlaky pigmentované fosforečnanem zinečnatým a některou z PANi solí dosahovaly stupně puchýřků v řezu po 1200hodinové expozici v rozsahu 2F až 6M, přičemž v ploše byly puchýřky nejčastěji ohodnoceny stupněm 8F. Nejnižší koroze v ploše panelu byla patrná pro PANi–FOSF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 8/2 % (3 %) a dále pro PANi–CITR (3 %), PANi–BENZ (0,03 %) a PANi–PTSA (3 %) v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8 %. U zbývajících povlaků se projevila koroze v ploše panelu v rozsahu 10–50 %. Koroze v řezu po odstranění povlaku se pohybovala v intervalu od 1,5 do 4 mm.

Závěr

- Povlaky pigmentované pouze PANi solí vykazovaly nižší antikorozi účinnost ve srovnání s povlaky pigmentovanými jak PANi solí, tak oxidem zinečnatým.
- Ve srovnání tří pojiv pigmentovaných PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 % dosáhla nejvyšší antikorozi účinnosti epoxyesterová pryskyřice, pro kterou koroze v ploše panelu vyšla okolo 3 %.
- Ve srovnání tří anorganických pigmentů vykazovaly po 1200hodinové expozici nejvyšší antikorozi účinnost povlaky obsahující oxid zinečnatý. Konkrétně pro PANi–BENZ při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 % vyšla koroze v ploše panelu pouze 0,01 %, přičemž koroze v řezu nepřesáhla 1,5 mm.
- Velmi dobré antikorozi účinky vykazoval také povlak obsahující PANi–CITR při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 %, jelikož koroze v ploše panelu po 1200 hodinách nepřesáhla 0,03 %, přičemž v ploše nebyly patrné žádné puchýřky.
- Ve srovnání pěti organických pigmentů v kombinaci s anorganickými pigmenty dosáhly nejnižší koroze v ploše panelu povlaky obsahující PANi–BENZ.

- Kombinace PANi–SULF se ZnS významným způsobem urychlovala korozi ocelového podkladu, jelikož při všech koncentracích vyšla koroze v ploše panelu 100 %.

5.5.2 Diskuse k výsledkům zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného pro souvislé nátěrové filmy

Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného byly vystaveny také povlaky bez zhotoveného zkušebnímu řezu při DFT = 95 ± 10 μm . Před vložením do komor byly vzorky kondicionovány v klimatizované místnosti při 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 % po dobu 60 dní. U jednotlivých povlaků byla vyhodnocována koroze v ploše, množství a velikost puchýřku v ploše, a po odstranění povlaků také koroze v ploše panelu. Poslední vyhodnocení povlaků bylo provedeno po 1200 hodinách od prvního uložení do korozní komory. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 53 až 55.

Po 1200hodinové expozici v solné komoře vyšlo pro všechny povlaky pigmentované pouze PANi solemi prokorodování nižší než 3 %, přičemž na povrchu nebyly u jednotlivých povlaků patrné žádné puchýřky. Koroze v ploše panelu v intervalu 1–3 % vyšla nicméně pouze pro PANi–FOSF, PANi–CITR a PANi–BENZ při OKP = 3 a 5 %, ale také pro PANi–PTSA při OKP = 10 %. Žádný z povlaků nicméně nedosáhl tak nízké koroze v ploše, jako vyšla pro standard (pouze 0,3 %). Po ukončení expozice byla provedena také mřížková zkouška. Všechny povlaky dosahovaly stupně přilnavosti 0 nebo 1.

V případě povlaků pigmentovaných jak PANi solemi, tak oxidem zinečnatým vyšla koroze v ploše panelu nižší než 3 % pro všechny kombinace pigmentů s výjimkou povlaků obsahujících PANi–FOSF a PANi–SULF při nejvyšší koncentraci. Velmi vysoká antikorozní účinnost byla patrná pro povlaky pigmentované PANi–BENZ, u kterých vyšla koroze v ploše panelu po 1200 hodinách expozice v celé koncentrační řadě pouze 0,03 %. Nízká koroze v ploše panelu v rozmezí 0,1–1 % vyšla také pro PANi–CITR nebo pro PANi–PTSA v intervalu 0,01–0,3 %. U žádného povlaku nebyly patrné puchýřky v ploše. U všech povlaků pigmentovaných některou z PANi solí v kombinaci s oxidem zinečnatým lze vypočítat opakující se trend, že se snižujícím se obsahem PANi soli v povlaku a rostoucí koncentrací ZnO se zvyšuje antikorozní účinnost, resp. dochází ke snižování intenzity koroze v ploše panelu. Téměř u všech povlaků, ve kterých byl jako doplňkový pigment použit ZnO, vyšel stupeň přilnavosti 2, při použití nožů ve vzdálenosti čepelí 2 mm.

Povlaky obsahující jako doplňkový pigment sulfid zinečnatý nedosáhly vysoké antikorozní účinnosti. Korozi v ploše panelu ze 3 % dosáhly pouze povlaky pigmentované

PANi–CITR a ZnS v poměru OKP = 2/8 a 8/2 % a také PANi–BENZ v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8 a 5/5 %. U zbývajících povlaků vyšla koroze v ploše nejčastěji 33 nebo až 100 %. Po expozici dosáhly povlaky na stupeň přilnavosti 0 nebo 1.

V případě povlaků pigmentovaných jak PANi solí, tak fosforečnanem zinečnatým vykazoval po 1200hodinové expozici vysokou antikorozi účinnost především povlak obsahující PANi–CITR a $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 (koroze v ploše 1 % pro oba), nátěr obsahující PANi–BENZ při OKP = 2 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 % (kor. v ploše 0,3 %) a dále také povlak pigmentovaný PANi–PTSA a $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8 a 5/5 % (kor. v ploše 3 %). U zbývajících povlaků se koroze v ploše panelu pohybovala v rozmezí 10 až 50 %. Po celou dobu expozice nedošlo ke vzniku puchýřků v ploše nátěru. Povlaky vykazovaly při provedení mřížkové zkoušky, po ukončení expozice, stupeň přilnavosti 0 nebo 1.

Závěr

- Z povlaků pigmentovaných pouze polyanilinovou solí vykazovaly korozi v ploše 1 %, po 1200hodinové expozici, PANi–FOSF při OKP = 3 % a PANi–PTSA při OKP = 10 %.
- U všech povlaků na bázi alkydové pryskyřice nedocházelo po 1200 hodinách expozice ke vzniku puchýřků v ploše.
- Nejvyšší antikorozi účinnost byla patrná pro povlaky pigmentované PANi–BENZ a ZnO v celé koncentrační řadě (koroze v ploše pouze 0,03 %).
- Povlakem s nejnižší korozi v ploše panelu, ve srovnání se standardem (0,3 %), byl povlak obsahující PANi–PTSA při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 %, pro který vyšla koroze ocelového podkladu po 1200 hodinách v korozi komoře pouhých 0,01 %.
- Povlaky pigmentované PANi–SULF v kombinaci se ZnS vykazovaly v celé koncentrační řadě korozi v ploše na 100 %.

5.5.3 Diskuse k výsledkům zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s povšechnou kondenzací

Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s povšechnou kondenzací byly vystaveny organické povlaky nanosené na panelech typu S46, při DFT = $95 \pm 10 \mu\text{m}$. Před vložením do komor byly vzorky kondicionovány v klimatizované místnosti při 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 % po dobu 60 dní a následně byly do povlaků zhotoveny zkušební řezy.

V pravidelných intervalech bylo vyhodnocováno prokorodování povlaku, koroze v řezu, ale také množství a velikost puchýřků v ploše a v řezu. Povlaky na ocelových panelech byly po 1200hodinové expozici odstraněny a byla vyhodnocena také koroze v ploše panelu a koroze zkušebního řezu. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 56 až 61.

Povlaky pigmentované pouze PANi solemi vykazovaly nízkou korozní účinnost. U více jak poloviny vzorků se vyskytovala koroze v ploše panelu v rozmezí 33 až 100 %. Všechny typy povlaků nicméně vykazovaly korozi v řezu v rozmezí 0–1,5 mm, a tedy účinně zabraňovaly rozšíření koroze z řezu do povrchu panelu. Přesto např. povlaky pigmentované PANi–BENZ při OKP = 3, resp. 5 % dobře chránily ocelový podklad před korozi. Puchýřky v ploše nebyly pro tyto povlaky patrné, přičemž puchýřky v řezu byly hodnoceny stupněm 6M, resp. 4M. Prokorodování vyšlo pro oba typy povlaků 0,3 %, přičemž koroze v ploše panelu vyšla pouze okolo 1 %.

Z povlaků obsahujících jak anorganický pigment, tak PANi sůl vykazovaly stejnou nebo vyšší antikorozi účinnost ve srovnání se standardem (kor. v ploše 0,1 %) pouze povlaky kombinované s oxidem zinečnatým. Velmi dobrá antikorozi účinnost byla patrná pro povlaky pigmentované PANi–BENZ v kombinaci se ZnO v celé koncentrační řadě, kdy koroze v ploše panelu vyšla v rozmezí od 0 do 0,03 %. Z těchto tří povlaků vykazoval po 1200hodinové expozici nejvyšší antikorozi účinnost povlak obsahující PANi–BENZ při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %, kdy koroze v ploše panelu vyšla pouze 0,1 %, přičemž nedošlo k žádnému prokorodování ocelového podkladu. Puchýřky v ploše nebyly patrné a puchýřky v řezu byly ohodnoceny stupněm 8M. Velmi dobrých korozních výsledků dosáhly také povlaky pigmentované PANi–CITR v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, resp. 5/5. Koroze v ploše panelu vyšla pro oba nátěry shodně 0,1 %, přičemž k prokorodování povlaku došlo pouze na 0,03, resp. 0,1 % plochy. Puchýřky v řezu byly hodnoceny stupněm 6M, resp. 6F, přičemž koroze v okolí řezu po odstranění povlaků se pohybovala v rozmezí 0–1,5 mm. Nízká koroze v ploše panelu, pouze 1 %, vyšla také pro povlaky obsahující PANi–FOSF a PANi–SULF při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 %.

Ostatní typy povlaků obsahující jako doplňkový pigment sulfid zinečnatý nebo fosforečnan zinečnatý vykazovaly nejčastěji korozi v ploše panelu v rozmezí 33–100 %, přičemž puchýřky v ploše byly hodnoceny stupněm od 8M po 4M. Z třiceti různých kombinací pigmentů vykazovaly korozi v ploše panelu menší než 3 % pouze tři typy povlaků. Zajímavostí je, že pro PANi–SULF v kombinaci se ZnS nebo $Zn_3(PO_4)_2$ koroze v ploše panelu téměř ve všech případech dosáhla 100 %. Je zřejmé, že PANi–SULF v kombinaci s těmito anorganickými pigmenty významným způsobem urychluje korozi ocelového podkladu.

V případě mřížkové zkoušky, která byla provedena po ukončení expozice v komoře s povšechnou kondenzací, vykazovala většina povlaků stupeň odolnosti 0 nebo 1. Nicméně většina povlaků obsahujících jak PANi sůl, tak oxid zinečnatý dosahovala stupně přilnavosti 2 nebo až 3.

Závěr

- Z povlaků pigmentovaných pouze PANi solí nedosáhl žádný vzorek tak nízké koroze v ploše panelu jako standard na bázi alkydové pryskyřice a TiO₂ (pouze 0,1 %).
- V porovnání tří anorganických pigmentů dosahovaly nejlepších výsledků povlaky obsahující ZnO. Konkrétně PANi–BENZ se ZnO (kor. v ploše 0–0,03 %) nebo PANi–CITR se ZnO (kor. v ploše 0,1–3 %) po 1200hodinové expozici.
- Pro povlaky obsahující jako doplňkový pigment ZnO platilo, že se snižující se koncentrací polyanilinové soli v povlaku a zvyšující se koncentrací ZnO, došlo ke snížení intenzity koroze v ploše panelu, a docházelo tedy ke zvýšení antikoroziční účinnosti.
- Koroze v řezu se po odstranění povlaků u jednotlivých ocelových panelů pohybovala v rozmezí 0–2 mm (atmosféra povšechné kondenzace), zatímco v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného nabývala koroze v řezu hodnot 1–4,5 mm po 1200hodinové expozici.
- U všech povlaků obsahujících jeden z anorganických pigmentů došlo po 1200 hod. v komoře ke vzniku puchýřků v ploše v rozmezí 6F až 4M, zatímco u povlaků pigmentovaných pouze PANi–CITR nebo PANi–BENZ nedošlo v ploše ke vzniku žádných puchýřků.

5.6 Diskuse k výsledkům elektrochemické lineární polarizace

Elektrochemická lineární polarizace byla prováděna na ocelových panelech typu QD-24, při průměrné tloušťce povlaků $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$. Reakčním prostředím, ve kterém byly uloženy panely, byl 1M roztok chloridu sodného. Cílem metody bylo určit z výsledků polarizačních křivek hodnoty polarizačních odporů a korozní rychlosti pro jednotlivé povlaky. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 62 až 64.

V případě povlaků pigmentovaných pouze PANi solemi se korozní rychlost pohybovala v úzkém rozmezí $1,03 \cdot 10^{-4}$ – $6,17 \cdot 10^{-3}$ mm/rok. Výjimkou byly povlaky obsahující PANi–

SULF, pro které se korozní rychlost pohybovala o řád výše v intervalu $1,12 \cdot 10^{-2} - 1,42 \cdot 10^{-2}$ mm/rok, přičemž tyto povlaky zároveň dosahovaly nejnižšího polarizačního odporu v rozsahu $6,36 \cdot 10^3 - 7,48 \cdot 10^3 \Omega$. Tyto výsledky zároveň potvrzují i data ze zrychlených korozních zkoušek, ve kterých povlaky obsahující PANi–SULF dosahovaly nejnižší antikorozní účinnosti v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného, tedy rozsáhlé koroze v ploše po 1200hodinové expozici. Nejnižší korozní rychlost $1,03 \cdot 10^{-4}$ mm/rok a zároveň nejvyšší polarizační odpor $5,66 \cdot 10^5 \Omega$ dosáhl povlak pigmentovaný PANi–FOSF při OKP = 3 %.

Povlaky obsahující jak PANi sůl, tak oxid zinečnatý dosahovaly korozní rychlosti v intervalu $3,49 \cdot 10^{-5} - 1,48 \cdot 10^{-4}$ mm/rok. Nejnižší korozní rychlost v rozmezí $3,49 \cdot 10^{-5} - 7,98 \cdot 10^{-5}$ mm/rok byla pozorována u povlaků pigmentovaných PANi–BENZ v kombinaci se ZnO při všech hodnotách OKP, pro které zároveň vyšla i nejvyšší hodnota polarizačního odporu v intervalu od $8,53 \cdot 10^5 - 9,86 \cdot 10^5 \Omega$. Tyto hodnoty korespondují s výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného, pro kterou povlaky obsahující PANi–BENZ a ZnO dosahovaly nejvyšší antikorozní účinnosti (koroze v ploše 0,01–0,3 %). Nižší korozní rychlost než standard ($1,11 \cdot 10^{-4}$ mm/rok) byla patrná také pro povlaky pigmentované PANi–PTSA a ZnO, při všech hodnotách OKP, pouze $9,03 \cdot 10^{-5} - 9,93 \cdot 10^{-5}$ mm/rok.

V případě povlaků obsahujících některou z PANi solí a sulfid zinečnatý se rychlost koroze pohybovala v intervalu od $1,02 \cdot 10^{-4}$ po $5,14 \cdot 10^{-3}$ mm/rok. Nejnižší rychlost koroze byla patrná pro PANi–CITR a PANi–BENZ v kombinaci se ZnS, jelikož se pohybovala v rozmezí $1,02 \cdot 10^{-4} - 1,12 \cdot 10^{-4}$ mm/rok. Polarizační odpor pro tyto dva typy povlaků dosahoval hodnot $7,04 \cdot 10^5 - 8,11 \cdot 10^5 \Omega$.

U všech povlaků, ve kterých byl jako doplňkový pigment použit fosforečnan zinečnatý, se rychlost koroze pohybovala v rozmezí $1,01 \cdot 10^{-3} - 9,93 \cdot 10^{-3}$ mm/rok, přičemž polarizační odpor nabýval hodnot v rozsahu $8,83 \cdot 10^3 - 8,19 \cdot 10^4 \Omega$. Tyto povlaky tedy vykazovaly vyšší rychlost koroze a nižší polarizační odpor než standard. Tyto hodnoty korespondují s výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného, ve které standard dosáhl nejnižší koroze v ploše panelu v porovnání s povlaky pigmentovanými fosforečnanem zinečnatým.

Závěr

- Z povlaků pigmentovaných pouze polyanilinovou solí dosáhl nejnižší korozní rychlosti, $1,03 \cdot 10^{-4}$ mm/rok, PANi–FOSF při OKP = 3 %. Tento povlak zároveň dosáhl i nejvyšší antikoroziční účinnosti po 1200hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného z povlaků pigmentovaných pouze PANi solí.
- Ve srovnání tří anorganických pigmentů dosahovaly povlaky obsahující oxid zinečnatý nejnižších hodnot korozní rychlosti.
- Pro povlaky pigmentované jak organickým, tak anorganickým pigmentem platila závislost, že se snižující se koncentrací PANi soli v povlaku a zvyšující se koncentrací anorganického pigmentu docházelo ke snižování hodnoty korozní rychlosti.
- Nejnižší korozní rychlost ($3,49 \cdot 10^{-5}$ – $7,98 \cdot 10^{-5}$ mm/rok) a nejvyšší polarizační odpor ($8,53 \cdot 10^5$ – $9,86 \cdot 10^5$ Ω) byly dosaženy u povlaků pigmentovaných PANi–BENZ v kombinaci se ZnO. Tyto povlaky zároveň dosahovaly i nejvyšší antikoroziční účinnosti po 1200hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného.
- Ve srovnání tří různých pojiv při stejné koncentraci pigmentů (PANi–SULF při OKP = 5 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 5 %) dosáhla nejnižší korozní rychlosti epoxyesterová pryskyřice ($4,15 \cdot 10^{-3}$ mm/rok), dále alkydová pryskyřice ($8,70 \cdot 10^{-3}$ mm/rok) a nejvyšší korozní rychlost ($1,05 \cdot 10^{-2}$ mm/rok) vyšla pro epoxidovou pryskyřici.

5.7 Určení stupně korozní agresivity prostředí

Stupeň korozní agresivity prostředí byl pro vybrané organické povlaky s vysokou korozní odolností určen podle postupu odvozeného z normy ISO 12944-2. Pro určení nejodolnějšího organického povlaku bylo nutné zaznamenat dobu expozice testovaných povlaků vystavených zrychlené cyklické korozní zkoušce v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného či v atmosféře s povšechnou kondenzací. Stupeň korozní agresivity prostředí byl stanoven pouze pro povlaky, u kterých nedošlo ke vzniku puchýřků ani prokorodování, a přilnavost těchto povlaků byla hodnocena stupněm 0 nebo 1. Dále bylo pro povlaky v obou typech korozního prostředí podmínkou, že zkušební řez nemohl v šířce přesahovat 1 mm. Stupeň korozní agresivity prostředí byl stanoven podle tabulky 9 a 10.

Na základě výsledků z expozic vzorků v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného lze mezi nejodolnější nátěrové filmy pigmentované pouze polyanilinovou solí zařadit organické

povlaky pigmentované PANI–CITR při OKP = 5 %, PANi–FOSF při OKP = 10 % a PANI–BENZ při OKP = 10 %, které po 120hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného nevykazovaly žádné korozní projevy. Dle normy lze dané povlaky doporučit do prostředí o stupni agresivity C3, kdy životnost těchto povlaků byla klasifikována jako nízká.

Dále na základě výsledků z expozic vzorků v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného lze mezi nejodolnější nátěrové filmy obsahující jak organický, tak anorganický pigment zařadit povlak pigmentový PANI–BENZ při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 % a povlak pigmentovaný PANI–CITR při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 %, které po 240hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného nevykazovaly žádné korozní projevy. Dle normy lze dané povlaky doporučit do prostředí o stupni agresivity C3, kdy životnost těchto povlaků byla klasifikována jako střední.

Na základě výsledků z expozic vzorků v atmosféře s povšechnou kondenzací lze mezi nejodolnější nátěrové filmy pigmentované pouze polyanilinovou solí zařadit organické povlaky pigmentované PANI–FOSF při OKP = 10 % a PANi–SULF při OKP = 3 %, které po 240hodinové expozici v tomto typu atmosféry nevykazovaly žádné korozní projevy. Dle normy lze dané povlaky doporučit do prostředí o stupni agresivity C4, kdy životnost těchto povlaků byla klasifikována jako střední.

Dále na základě výsledků z expozic vzorků v atmosféře s povšechnou kondenzací lze mezi nejodolnější nátěrové filmy obsahující jak organický, tak anorganický pigment zařadit povlak pigmentovaný PANI–CITR při OKP = 2 % a ZnO při OKP = 8 % a povlak pigmentovaný PANI–CITR při OKP = 5 % a ZnO při OKP = 5 %, které po 480hodinové expozici v tomto typu atmosféry nevykazovaly žádné korozní projevy. Dle normy lze dané povlaky doporučit do prostředí o stupni agresivity C4, kdy životnost těchto povlaků byla klasifikována jako vysoká.

Stupeň korozní agresivity prostředí byl stanoven i pro povlak na bázi alkydové pryskyřice pigmentované pouze TiO₂, který po 48hodinové expozici v atmosféře s povšechnou kondenzací nevykazoval žádné korozní projevy. Dle normy lze daný povlak doporučit do prostředí o stupni agresivity C3, kdy životnost tohoto povlaku byla klasifikována jako nízká.

6 Přínosy diplomové práce

Tato diplomová práce se zabývala především studiem různých typů polyanilinových solí a jejich funkcemi v nátěrových systémech. Největší pozornost byla věnována konkrétně PANi-FOSF, PANi-CITR, PANi-BENZ, PANi-SULF a PANi-PTSA, které byly do modelových nátěrových hmot přidávány v různých koncentracích za účelem nalezení optimálně pigmentovaného systému, který by poskytoval dobré výsledky jak pro mechanické, tak korozní zkoušky. Do některých modelových nátěrových hmot byly navíc k polyanilinovým pigmentům přidávány také komerčně dostupné anorganické pigmenty jako je oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý nebo fosforečnan zinečnatý při různých koncentracích. Hlavním důvodem byla snaha o odhalení, jestli došlo k posílení ochranného působení povlaků a zlepšení jejich vlastností. V následujících řádcích jsou shrnuty jak celkové, tak konkrétní výsledky pro nejúčinnější nátěrové systémy, kterých bylo dosaženo při jednotlivých zkouškách.

Přínosy ze studia vlastností organických povlaků

Byla studována časová závislost změny pH a měrné elektrické vodivosti z výluhů volných filmů v průběhu 28. dní, dále také změna těchto veličin před vložením a po vyjmutí ocelových plíšků z vodných výluhů, přičemž byly současně stanoveny také hmotnostní korozní úbytky. Měrná elektrická vodivost se v průběhu 28. dní postupně zvyšovala pro jednotlivé výluhy v intervalu 24,3–2030 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, přičemž hodnota pH se pohybovala v intervalu od 3,11 po 6,82. Hmotnostní korozní úbytky se pohybovaly v intervalu 0,046–2,391 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, přičemž nejnižší korozní úbytek, pouhých 0,046 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, byl stanoven pro výluh volného filmu obsahujícího PANi-PTSA při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %. Hodnota pH vodných výluhů v průběhu stanovení korozních úbytků (6 dnů) dosahovala hodnot 3,02 až 6,48, zatímco měrná elektrická vodivost se pohybovala v rozsahu 52,8–959 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Stanovení hmotnostních korozních úbytků bylo provedeno rovněž pro vodné suspenze pigmentů. Hodnota pH se pohybovala v širokém rozmezí 2,47–7,68, kdy nejnižší pH bylo naměřeno pro vodnou suspenzi obsahující PANi-FOSF, jelikož v průběhu času docházelo k deprotonaci polyanilinového pigmentu. Nejvyšších hodnot měrné elektrické vodivosti bylo opět dosaženo pro vodné suspenze polyanilinových pigmentů v důsledku silné deprotonace. Hmotnostní korozní úbytky pro vodné suspenze pigmentů se pohybovaly v intervalu od 0,905 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ pro PANi-PTSA po 3,552 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ pro PANi-FOSF.

Přínosy ze studia fyzikálně-mechanických vlastností povlaků na skleněných panelech

Výsledky z měření tvrdosti povlaků na kyvadle, chemické odolnosti (MEK test) a Buchholzovy vrypové zkoušky s sebou těsně souvisí a lze je interpretovat jako jeden celek. Obecně lze říci, že s rostoucí objemovou koncentrací polyanilinového pigmentu v povlaku klesá jeho maximální dosažená tvrdost, resp. chemická odolnost a odolnost proti vrypu. Dále lze z naměřených výsledků vyčíst, že přídavek kteréhokoliv anorganického pigmentu má pozitivní vliv na výsledné vlastnosti, tedy vyšší tvrdost povlaků a chemickou odolnost, přičemž se zvyšující se koncentrací anorganického pigmentu v povlaku v poměru k PANi pigmentu, dosahuje daný povlak nejlepších výsledků. Je důležité také zmínit, že všechny tyto výsledky byly naměřeny pro středně pigmentované povlaky s obsahem antikorozi složky při OKP = 10 %, ve kterých kvocient $Q = 35$ %. Ze zkoumaných kombinací pigmentů byl nejvýznamnější synergický efekt pozorován pro povlaky pigmentované kteroukoliv PANi solí při OKP = 2 % a některým z anorganických pigmentů při OKP = 8 %.

Nejvyšší povrchové tvrdosti bylo dosaženo pro povlaky pigmentované PANi-PTSA v kombinaci se ZnO a ZnS, v celé koncentrační řadě, kdy v 63. dnu měření se tvrdost pohybovala v intervalu 165–195 kyvů. Velmi vysoká tvrdost 176 resp. 180 kyvů byla také naměřena pro PANi-SULF při OKP = 2 % v kombinaci se ZnS, resp. $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 %. V případě MEK testu docházelo u všech povlaků časem ke zvyšování chemické odolnosti, nicméně nejvyšší chemická odolnost v 63. dnu měření v intervalu od 101 po 122 s (stupeň odolnosti 0) byla stanovena pro PANi-PTSA v kombinaci se ZnS. S postupujícím časem docházelo u Buchholzovy zkoušky k postupnému snižování délek vrypů pouze v případě povlaků pigmentovaných kteroukoliv PANi solí při OKP = 2 % v kombinaci s některým z anorganických pigmentů při OKP = 8 % v rozsahu 2,57–1,18 mm. Postupné zvyšování povrchové tvrdosti bylo dáno především oxypolymeračním mechanismem zasychání pojivové složky. Pro povlaky pigmentované pouze PANi solí opět platilo, že se zvyšující se objemovou koncentrací PANi pigmentu docházelo ke snižování povrchové tvrdosti (délky vrypů byly delší). Většina povlaků vykazovala v průběhu měření vysoký lesk, který se postupně mírně zvyšoval, přičemž v 63. dnu byl při 60° naměřen vysoký lesk u všech organických povlaků v intervalu 66–92 jednotek.

Přínosy z mechanických zkoušek prováděných na organických povlacích zhotovených na ocelových panelech

Výsledky zkoušek mechanické odolnosti, přesněji odolnosti vůči ohybu, hloubení a padajícímu závaží, lze pro organické povlaky na bázi alkydové pryskyřice považovat za velmi pozitivní. Pro lepší rozlišení mechanické odolnosti byly před zahájením zkoušky hloubení a odolnosti vůči padajícímu závaží na povlacích zhotoveny křížové řezy. Zkouška ohybem byla prováděna na trnu o velikosti 4 mm, pro který všechny organické povlaky nevykazovaly známky viditelného poškození. Zkouška hloubením vykazovala totožné výsledky, kdy povlaky dosahovaly na Erichsenově přístroji odolnosti vyšší než 10 mm. Zkouška padajícím závažím pouze potvrdila výsledky dvou předchozích zkoušek mechanické odolnosti. Padající závaží bylo spouštěno vždy z výšky 100 cm na lícovou stranu panelu. U většiny povlaků nedošlo ke vzniku prasklin, pouze v některých případech byly na povlacích viditelné známky plastické deformace ve směru broušení panelu, nicméně povlaky si i tak zachovaly vysokou přilnavost a nedocházelo k jejich samovolnému odlupování.

Ke stanovení přilnavosti povlaků k podkladu byl pro mřížkovou zkoušku použit řezný nástroj s šesti ostrími ve vzdálenosti 1 mm, přičemž všechny povlaky byly vyhodnoceny stupněm odolnosti 0, tedy nejvyšším dosažitelným stupněm odolnosti. Metodou, která poskytla jednoznačné rozlišení organických povlaků podle mechanické odolnosti, byla odtrhová zkouška. Z povlaků pigmentovaných pouze PANi solí dosáhl nejlepších výsledků PANi–FOSF při OKP = 3 resp. 5 %, u kterého byla naměřena odtrhová pevnost 2,38, resp. 2,06 MPa. Vysoká odtrhová pevnost 2,34, resp. 1,96 MPa byla také naměřena pro PANi–BENZ při OKP = 5 resp. 10 %. V případě povlaků pigmentovaných jak PANi solí, tak anorganickým pigmentem dosahoval nejlepších výsledků povlak obsahující PANi–PTSA v kombinaci se ZnS při poměru OKP PANi vůči ZnS = 5/5 a 8/2 % (odtrhová pevnost 2,15, resp. 2,33 MPa) a také PANi–PTSA v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 5/5 a 8/2 % (odtrhová pevnost 2,12, resp. 2,10 MPa). Zajímavostí je, že všechny povlaky, do kterých byl jako doplňkový pigment přidán ZnO, dosáhly velmi nízké odtrhové pevnosti, pouze 0,65–1,43 MPa.

Přínosy ze studia antikoročních vlastností organických povlaků

Organické povlaky byly vystaveny působení atmosféry s povšechnou kondenzací a kombinované atmosféry chloridu sodného a síranu amonného. Kombinované korozní atmosféře byly vystaveny povlaky se zhotoveným zkušebním řezem i bez řezu.

V atmosféře chloridu sodného a síranu amonného dosáhly nejvyšší antikoroziční účinnosti po 1200hodinové expozici povlaky pigmentované PANi–CITR, PANi–BENZ nebo PANi–PTSA v kombinaci se ZnO, u nichž koroze v ploše panelu nepřekročila 1 %. Ani u jednoho z těchto typů povlaků nedošlo ke vzniku puchýřků v ploše, nicméně v řezu byly puchýřky patrné u všech povlaků, nejčastěji hodnoceny stupněm 6M nebo 6MD. Vyšší antikoroziční účinnosti než standard (kor. v ploše 0,1 %) dosáhl povlak pigmentovaný PANi–CITR nebo PANi–BENZ při OKP = 2 % v kombinaci se ZnO při OKP = 8 %, pro které vyšla koroze v ploše panelu po 1200 hodinách v komoře 0,03 resp. 0,01 %. Žádný z povlaků, u kterých byl jako doplňkový pigment použit ZnS nebo $Zn_3(PO_4)_2$ nevykazoval vyšší antikoroziční vlastnosti než standard. Povlaky obsahující ZnO dosahovaly také nižší koroze v řezu v rozsahu 1–2,5 mm v porovnání se standardem 4–4,5 mm. Lze tedy usoudit, že tyto povlaky výrazným způsobem zabraňují šíření koroze z řezu do plochy. V případě povlaků pigmentovaných pouze PANi solí vykazoval antikoroziční účinnost nejbližší standardu PANi–FOSF při OKP = 3 %, u kterého vyšla koroze v ploše panelu 1 % a puchýřky v řezu byly hodnoceny stupněm 6MD.

Atmosféře chloridu sodného a síranu amonného byly vystaveny také povlaky bez předem zhotoveného zkušebního řezu. Z povlaků pigmentovaných pouze polyanilinovou solí dosáhl nejvyšší antikoroziční účinnosti PANi–FOSF při OKP = 3 % a PANi–PTSA při OKP = 10 %, jelikož koroze v ploše panelu po 1200hodinové expozici v komoře vyšla pro oba vzorky pouze 1 %, přičemž ani jeden z povlaků nevykazoval známky puchýřků v ploše. Kombinace PANi solí se ZnO vedla ke zvýšení antikoroziční účinnosti, zatímco kombinace se ZnS nebo $Zn_3(PO_4)_2$ vedla spíše ke zhoršení odolnosti vůči korozi. S výjimkou PANi–SULF dosahovaly povlaky pigmentované pouze PANi solemi korozi v ploše panelu nejčastěji v rozsahu 1–10 %, zatímco po přidavku ZnS nebo $Zn_3(PO_4)_2$ se koroze v ploše pohybovala v rozmezí 10–100 %. Nejlepší výsledky z těchto povlaků vykazoval systém pigmentovaný PANi–BENZ při OKP = 2 % a $Zn_3(PO_4)_2$ při OKP = 8 %, pro který vyšla koroze v ploše panelu 0,3 %, tedy stejně jako pro standard po 1200 hodinách expozice. Nejvyšší antikoroziční účinnost naopak vykazovaly povlaky pigmentované PANi–BENZ v kombinaci se ZnO, při všech hodnotách OKP, pro které vyšla koroze v ploše panelu po 1200 hodinách expozice pouze 0,03 %, ale také povlaky obsahující PANi–PTSA v kombinaci se ZnO při všech hodnotách OKP, pro které vyšla koroze v ploše panelu v rozmezí 0,01–0,3 %. V případě povlaků, ve kterých byl jako doplňkový pigment použit ZnO, platila závislost, že se snižující se koncentrací PANi pigmentu v povlaku a zvyšující se koncentrací ZnO docházelo ke zvyšování antikoroziční

účinnosti systému, přičemž na všech povlacích nedocházelo v průběhu času ke vzniku puchýřků.

Atmosféře s povšechnou kondenzací byly vystaveny pouze povlaky s předem zhotoveným zkušebním řezem. Z povlaků pigmentovaných pouze jednou z PANi solí vykazoval nejlepší výsledky PANi–BENZ při OKP = 3 a 5 %, pro který vyšla koroze v ploše panelu 1 % po 1200 hodinách v korozní komoře, nicméně ani tyto „nejlepší“ povlaky nedosáhly výsledků standardu (kor. v ploše 0,1 %). Vyšší antikorozi účinnosti než standard dosáhly pouze povlaky obsahující jak PANi–BENZ tak ZnO, pro které vyšla koroze v ploše panelu v rozsahu 0–0,03 %. Puchýřky v ploše nicméně nebyly patrné pouze pro PANi–BENZ při OKP = 8 % a ZnO při OKP = 2 %, u dalších dvou povlaků byly puchýřky v ploše hodnoceny stupněm 8M a 8D. Nízkou míru koroze v ploše, 0,1 %, vykazovaly také povlaky obsahující PANi–CITR a ZnO při poměru OKP = 2/8 a 5/5 %. Pro povlaky, ve kterých byl jako doplňkový pigment použit ZnS nebo $Zn_3(PO_4)_2$, vycházela koroze v ploše panelu po 1200hod. expozici nejčastěji v rozsahu 10–100 %. Koroze v řezu po odstranění povlaků se pro panely vystavené působení atmosféry povšechné kondenzace pohybovala v rozmezí 0–2 mm, zatímco u panelů v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného se koroze v řezu pohybovala v rozsahu 1–4,5 mm.

Zajímavostí je, že v obou typech korozního prostředí vykazovaly povlaky pigmentované PANi–SULF v kombinaci se ZnS při všech hodnotách OKP korozi v ploše panelu 100 %. Je tedy zřejmé, že tato kombinace pigmentů výrazným způsobem urychluje korozi ocelového podkladu.

Přínosy z lineární polarizace

Z povlaků pigmentovaných pouze polyanilinovými solemi vykazoval nejnižší korozní rychlost $1,03 \cdot 10^{-4}$ mm/rok a zároveň nejvyšší polarizační odpor $5,66 \cdot 10^5 \Omega$ povlak obsahující PANi–FOSF při OKP = 3 %. Tento povlak zároveň dosáhl i nejvyšší antikorozi účinnosti po 1200hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného i síranu amonného v porovnání s ostatními povlaky obsahujícími pouze PANi sůl. Nejvyšší korozní rychlost v rozmezí $1,12 \cdot 10^{-2}$ – $1,42 \cdot 10^{-2}$ mm/rok naopak vykazovaly povlaky obsahující PANi–SULF. Tyto hodnoty zároveň korespondují s daty ze zrychlených korozních zkoušek, ve kterých povlaky obsahující PANi–SULF dosahovaly nejnižší antikorozi účinnosti v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného, kdy docházelo k rozsáhlé korozi v ploše panelu nad 33 %. Zcela nejnižší korozní rychlost ze všech testovaných vzorků, v rozmezí $3,49 \cdot 10^{-5}$ – $7,98 \cdot 10^{-5}$ mm/rok,

byla patrná pro povlaky pigmentované PANi–BENZ v kombinaci se ZnO. Nízká hodnota korozní rychlosti $9,03 \cdot 10^{-5}$ – $9,93 \cdot 10^{-5}$ mm/rok byla pozorována také pro povlaky obsahující PANi–PTSA v kombinaci se ZnO. Oba tyto typy povlaků zároveň dosahovaly nejvyšší antikorozní účinnosti po 1200hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného. U povlaků, ve kterých byl jako doplňkový pigment použit sulfid zinečnatý, nebo fosforečnan zinečnatý, se korozní rychlost pohybovala v rozmezí $1,07 \cdot 10^{-4}$ – $9,93 \cdot 10^{-3}$ mm/rok.

Pro další výzkum organických povlaků pigmentovaných polyanilinovými solemi by bylo vhodné se zaměřit na použití jiných typů pojiv. Jelikož v této práci byla věnována pozornost především pojivu na bázi alkydové pryskyřice, za úvahu by stálo také prozkoumání vlastností nátěrů rozpouštědlového typu na bázi epoxidové pryskyřice, polyurethanu nebo akrylátu. V úvahu připadá také použití odlišného typu alkydové pryskyřice, ať už s nižší, nebo vyšší olejovou délkou, nebo založené na jiném typu mastné kyseliny. Z anorganických pigmentů byly v této práci použity oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý a fosforečnan zinečnatý. Předmětem dalšího výzkumu se tedy můžou stát kombinace polyanilinových solí s pigmenty na bázi molybdenu, hořčíku, aj. Za úvahu by stál rovněž výzkum vhodného vrchního nátěrového systému, který by působil především bariérovým mechanismem ochrany. Z technik, které by dále prohloubily znalosti o vlastnostech povlaků, lze doporučit např. elektrochemickou impedanční spektroskopii.

7 Závěr

Cílem této práce bylo připravit vodivé protonované formy PANi a zjistit jejich vliv na korozní a mechanickou odolnost pigmentovaných filmů na bázi alkydové pryskyřice. Pro zjištění případného synergického účinku byly do modelových nátěrových hmot přidávány také anorganické pigmenty v různých koncentracích, jako je oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý nebo fosforečnan zinečnatý.

Byla provedena charakterizace jak organických, tak anorganických pigmentů, na základě které byly připraveny modelové nátěrové hmoty. Po zhotovení povlaků na skleněných a ocelových panelech byly prostřednictvím zrychlených korozních testů a elektrochemické lineární polarizace zkoumány jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti v závislosti na čase, ale také jejich odolnost vůči různým typům korozního prostředí. Po shrnutí všech výsledků z provedených zkoušek lze konstatovat, že povlaky pigmentované PANi–CITR nebo PANi–BENZ v kombinaci s oxidem zinečnatým dosahovaly nejlepších výsledků jak z mechanických, tak korozních testů. Tyto povlaky se vyznačovaly především vysokým stupněm přilnavosti a vysokou odolností vůči mechanickému namáhání. V případě korozních testů se projevila schopnost vodivých polyanilinových solí katodicky chránit ocelový podklad tak, že přednostně probíhala reakce elektrolytu s vodivým polymerem a nedocházelo tedy k výraznějšímu průběhu koroze v ploše panelu.

8 Seznam použité literatury

1. LAMBOURNE, R. Strivens. Paint and Surface Coatings - Theory and Practice (2. vydání). Woodhead Publishing. [online]. 1999, 1-3.
2. HAO, Luy. YU, Demei. Progress of conductive polypyrrole nanocomposites. *Synthetic metals*. 290 (2022), 117138.
3. BALINT, Richard. CASSIDY, J. Nigel. CARTMELL, H. Sarah. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. 10 (2014), 2341-2353.
4. NAMBIAR, Shruti. YEOW, T.W. John. Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*. 26 (2011), 1825-1832.
5. SHIRIKAWA, Hideki. Synthesis and characterization of highly conducting polyacetylene. *Synthetic Metals*. 69 (1995), 3-8.
6. BAR-COHEN, Yoseph. Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles – Reality, Potential, and Challenges (2. vydání). SPIE. [online]. 2004, 233-236.
7. SUBIC, Aleksandar. Materials in Sports Equipment (2. vydání). Elsevier. [online]. 2019, 125-126.
8. WANG, Xiao-Xiong. YU, Gui-Feng. ZHANG, Jun. YU, Miao. RAMAKRISHNA, Seeram. LONG, Yun-Ze. Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications. *Progress in Material Science*. 115 (2021), 100704.
9. FAKIROV, Stoyko. Fundamentals of Polymer Science for Engineers. John Wiley & Sons. [online]. 2017, 350.
10. WITTCOFF, A. Harold. REUBEN, G. Bryan. PLOTKIN, S. Jeffrey. Industrial Organic Chemicals (3. vydání). John Wiley & Sons. [online]. 2013, 617-619.
11. PIELICHOWSKI, Krzysztof. Majka Tomasz M. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles - Synthesis, Properties, and Applications. Elsevier. [online]. 2019, 361-362.
12. SCOTT, Keith. Electrochemical Methods for Hydrogen Production. Royal Society of Chemistry (RSC). [online]. 2020, 287-288.
13. HU, Jinlian. Kumar. BIPIN LU, Jing. Handbook of Fibrous Materials, Volume 1 - Production and Characterization/Volume 2 - Applications in Energy, Environmental Science and Healthcare. John Wiley & Sons. [online]. 2020, 239-241.

14. MATHER, R. Robert. WARDMAN, H. Roger. Chemistry of Textile Fibres (2. vydání). Royal Society of Chemistry (RSC). [online]. 2015, 272-275.
15. ZOSKI, G. Cynthia. Handbook of Electrochemistry. Elsevier. [online]. 2007, 317-321.
16. REICHL, Jaroslav. VŠETIČKA, Martin. Tunelový jev. Encyklopedie fyziky. [online]. 2008. [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: ***Tunelový jev :: MEF (jreichl.com)
17. DE, A. Gijsbertus Esteves. CATARINA, C. van der Ven, LEENDERT G. J. van Benthem. ROLF, A. T. M. Laven. JOZUA TUINIER, Remco. Polymer Coatings - A Guide to Chemistry, Characterization, and Selected Applications. John Wiley & Sons. [online]. 2018, 399-401.
18. KALENDOVÁ, Andrea. SAPURINA, Irina. STEJSKAL, Jaroslav. VESELÝ, David. Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. Corrosion Science. 50 (2008), 3549-3560.
19. PIONTECK, Jürgen Wypych, George. Handbook of Antistatics (2. vydání). ChemTec Publishing. [online]. 2016, 210.
20. MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Elsevier. [online]. 2014, 459-463.
21. UMOREN, A. Saviour. SOLOMON, M. Moses. SAJI, S. Viswanathan. Polymeric Materials in Corrosion Inhibition - Fundamentals and Applications. Elsevier. [online]. 2022, 454-459.
22. BOEVA, A. Zh. SERGEYEV, G. V. Polyaniline: Synthesis, Properties, and Applications. Polymer Science. 56 (2014), 144-153.
23. SAPURINA, Irina. STEJSKAL, Jaroslav. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. Polymer International. 57 (2008), 1295–1325.
24. NAMSHEER, K. CHANDRA, Sekhar Rout. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. RSC Advances. 11 (2021), 5659-5697.
25. DEVENDER, T. Seshadri. NARENDRA, V. Bhat. Use of polyaniline as an antimicrobial agent in textiles. Indian Journal of Fiber & Textile Research. 30 (2005), 204–206.
26. TIWARI, Atul Rawlins. JAMES HIHARA, H. Lloyd. Intelligent Coatings for Corrosion Control. Elsevier. [online]. 2015, 415-417.

27. BEYGISANGCHIN, Mahnoush. SURAYA, Abdul Rashid. SUHAIDI, Shafie. AMIR REZA, Sadrolhosseini. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films – A Review. *Polymers (Basel)*. 13 (2021).
28. NAARMANN, Herbert. *Polymers, Electrically Conducting*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 29 (2000), 301-306.
29. LIU, Suyun. DONG, Zhijun. WANG, Xian-Zong. FU, Xian-Zhu. Luo, Jing-Li. Different acid doped polyaniline waterborne epoxy coatings: Anticorrosion and passivation performance on 5083 Al alloy. *Progress in Organic Coatings*. 173 (2022), 107182.
30. MOHAMMADZADEH, Arian. TALEGHANI, Hamidreza Ghafouri. LASHKENARI, Mohammad Soleimani. Preparation and comparative study of anticorrosion nanocomposites of polyaniline/graphene oxide/clay coating. *Journal of Materials Research and Technology*. 13 (2021), 2325-2335.
31. HENRIQUES, R. Ruan. CAMPOS, Julia. CALHEIROS, F.S. Loan. SOARES, G. Bluma. Epoxy-based coating containing polyaniline/zinc phosphate hybrid: Effect of hardener on anticorrosion performance. *Progress in Organic Coatings*. 160 (2021), 106532.
32. Micromeritics Instrument Corporation. Gas Displacement Pycnometry System – Technology.
33. KOHL, M. KALEDOVÁ, A. ČERNOŠKOVÁ, E. BLÁHA, M. STEJSKAL, J. ERBEN, M. Corrosion protection by organic coatings containing polyaniline salts prepared by oxidative polymerization. *Journal of Coatings Technology and Research*. 14 (2017), 1397-1410.
34. Wiley-VCH. *Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes*, 4 Volume Set. John Wiley & Sons. [online]. 3 (2016), 1267-1269.
35. PANG, Ai Ling. ARSAD, Agus. AHMADIPOUR, Mohsen. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*. 32 (2021), 1-27.
36. SARAVANAN, Chandrasekaran. SHEKHAR, Rampally Chandra. PALANIAPPAN, Srinivasan. Synthesis of Polypyrrole Using Benzoyl Peroxide as a Novel Oxidizing Agent. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 207 (2006), 342-348.
37. KAUSAITE-MINKSTIMIENE, Asta. MAZEIKO, Viktor. RAMANAVICIENE, Almira. RAMANAVICIUS, Arunas. Evaluation of chemical synthesis of

- polypyrrole particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 483 (2015), 224-231.
38. INAMUDDIN, Boddula. RAJENDER ASIRI, M. Abdullah. *Actuators and Their Applications - Fundamentals, Principles, Materials, and Emerging Technologies*. John Wiley & Sons. [online]. 2020, 163.
39. SCHWARTZ, Mel. *Encyclopedia of Smart Materials*. John Wiley & Sons. [online]. 1-2 (2002), 279-280.
40. MILICA, Gvozdenovic. JUGOVIC, Z. Branimir. STEVANOVIĆ, Jasmina. GRGUR, N. Branimir. *Electrochemical synthesis of electroconducting polymers*. *Hemjska Industrija*. 68 (2014), 673-684.
41. PRINGLE, M. Jennifer. EFTHIMIADIS, John. HOWLETT, C. Patrick. EFTHIMIADIS, Jim. MacFARLANE, R. Douglas. CHAPLIN, B. Adrian. HALL, B. Simon. OFFICER, L. David. WALLACE, G. Gordon. FORSYTH, Maria. *Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids*. *Polymer*. 45 (2004), 1447-1453.
42. ZHANG, Aijian. LIU, Yingzi. WANG, Huan. ZHANG, Guirong. ZHANG, Kai. LU, Jiaying. *Electrochemical Synthesis of Polypyrrole in a Room Temperature Ionic Liquid and Its Properties*. *Chinese Journal of Chemistry*. 27 (2009), 248-252.
43. RAHAMAN, Mostafizur. ALDALBAHI, Ali. ALMOIQLI, Mohammed. ALZAHLY, Shaykha. *Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Using Carrageenan as a Dopant: Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites*. *Polymers (Basel)*. 10 (2018).
44. FIELDING, A. Lee. HILLIER, K. Jon. BURCHELL, J. Mark. ARMES, P. Steven. *Space science applications for conducting polymer particles: synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites*. *Chemical Communications*. 51 (2015), 16886-16899.
45. VOLLHARDT, Peter. SCHORE, Neil. *Two Neighboring Double Bonds: Conjugated Dienes*. LibreTexts Chemistry. 2019.
46. STEJSKAL, Jaroslav. TRCHOVÁ, Miroslava. BOBER, Patrycja. HUMPOLÍČEK, Petr. KAŠPÁRKOVÁ, Věra. SAPURINA, Irina. SHISHOV, Maksim. VARGA, Martin. *Conducting Polymers: Polyaniline*. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. 2015, 1-44.

47. ABU-THABIT, N.Y. MAKHLOUF, A.S.H. Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. 2014, 459-486.
48. POPLI, Snehal. PATEL, Upendra. Electrochemical decolorization of Reactive Black 5 in an undivided cell using Ti and graphite anodes: Effect of polypyrrol coating on anodes. Journal of Electrochemical Science and Engineering. 5 (2015), 145-156.
49. ZARE, Ehsan Nazarzadeh. AGARWAL, Tarun. ZAREPOUR, Atefeh. PINELLI, Filippo. ZARRABI, Ali. ROSSI, Filippo. ASHRAFIZADEH, Milad. MALEKI, Aziz. SHAHBAZI, Mohammad-Ali. MAITI, Tapas Kumar. VARMA, S. Rajender. TAY, R. Franklin. HAMBLIN, R. Michael. MATTOLI, Virgilio. MAKVANDI, Pooyan. Electroconductive multi-functional polypyrrole composites for biomedical applications. Applied Materials Today. 24 (2021), 101117.
50. RAMESAN, M.T. SUHAILATH, K. Role of nanoparticles on polymer composites. Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends. Woodhead Publishing. 2017, 301-326.
51. MARK, E. James. Polymer Data Handbook (2. vydání). Oxford University Press. 2009, 1072.
52. KALONI, P. Thaneshwor. GIESBRECHT, K. Patrick. SCHRECKENBACH, Georg. FREUND, S. Michael. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. Chemistry of Materials. 24, 29 (2017), 10248-10283.
53. WIEDERRECHT, P. Gary. Handbook of Nanoscale Optics and Electronics. Elsevier. [online]. 2010 108-110.
54. MARTÍ, M. ARMELIN, E. IRIBARREN, J.I. ALEMÁN, C. Soluble polythiophenes as anticorrosive additives for marine epoxy paints. Materials and Corrosion. 2013, 1-8.
55. ADBULAZIZ, Saed Asaad, ALSAMMARRAIE, Abdulkareem M. Ali. Anticorrosion behavior of deposited nanostructured polythiophene on stainless steel, carbon steel, and aluminum in sea water. International Journal of Engineering Research & Science. 2 (2016), 85-91.
56. KALEDOVÁ, Andrea. KALENDA, Petr. Technologie nátěrových hmot. Pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot. Univerzita Pardubice. 2004. 228-282. ISBN 80-7194-691-5.

57. TATOR, B. Kenneth. An Overview of Alkyd Resins. Corrosionpedia. 2020.
Dostupné z: An Overview of Alkyd Resins (corrosionpedia.com)
58. MLEZIVA, J. ŠŇUPÁREK, J. POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití. (2. přepracované vydání). Praha: Sabotáles. 2000. ISBN 80-85920-72-7.
59. DIZMAN, Cemil. CERRAHOĞLU KAÇAKGİL, Elif. Alkyd resins produced from bio-based resources for more sustainable and environmentally friendly coating applications. Turkish Journal of Chemistry. 46 (2022), 1-23.
60. SIMPSON, Neil. MAAIJEN, Karin. ROELOFSEN, Yfranka. HAGE, Ronald. The Evolution of Catalysis for Alkyd Coatings: Responding to Impending Cobalt Reclassification with Very Active Iron and Manganese Catalysts, Using Polydentate Nitrogen Donor Ligands. Catalysts. 9 (2019).
61. TATOR, B. Kenneth. ASM Handbook, Volume 05B – Protective Organic Coatings. ASM International. [online]. 2015, 42-43.
62. HAGE, Ronald. DE BOER, W. Johannes. MAAIJEN, Karin. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. Inorganics. 4 (2016).
63. GANNON, A. John. High Performance Polymers: Their Origin and Development. History and Development of Epoxy Resins. Springer Dordrecht. 1986, 299-307. e-ISBN 978-94-011-7073-4.
64. WESTHUES-MEIER, Ulrich. DANIELMEIER, Karsten. KRUPPA, Peter. SQUILLER, P. Edward. Polyurethanes – Coatings, Adhesives and Sealants. (2. přepracované vydání). Hanover, Vincenz Network. 2019, 17-18. ISBN 978-3-86630-782-7.
65. Custom Moulded Polyurethane. The history and uses of polyurethanes. 2019.
Dostupné z: The History and Uses of Polyurethanes (custompolyurethane.co.uk)
66. CHATTOPADHYAY, D.K. RAJU, K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science. 32 (2007), 352-418.
67. MAYER, Paulina. LUBECKI, Marek. STOSIAK, Michał. ROBAKOWSKA, Mariola. Effects of surface preparation on the adhesion of UV-aged polyurethane coatings. International Journal of Adhesion and Adhesives. 117 (2022), 103183.
68. NOREEN, Aqdas. MAHMOOD ZIA, Khalid. ZUBER, Mohammad. TABASUM, Shazia. SAIF, Muhammad Jawwad. Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review. Korean Journal of Chemical Engineering. 33 (2016), 388-400.

69. SARAVARI, Onusa. PRADITVATANAKIT, Sun. Preparation and properties of urethane alkyd based on a castor oil/jatropha oil mixture. *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013), 698-704.
70. Gloriful Industry Co. TDI Trimer In Solvent Isocyanurate Hardener For Two Component PU Fast Drying Coatings For Wood Furniture. [online]. Dostupné z: China TDI Trimer In Solvent Isocyanurate Hardener For Two Component PU Fast Drying Coatings For Wood Furniture Suppliers, Factory - Price & Quotation & Free Sample - Gloriful (glorisochem.com)
71. AGNOL, Lucas Dall. GONZALEZ DIAS, Fernanda Trindade. ORNAGHI Jr., Heitor Luiz. SANGERMANO, Marco. BIANCHI, Otávio. UV-curable waterborne polyurethane coatings: A state-of-the-art and recent advances review. *Progress in Organic Coatings*. 154 (2021), 106156.
72. ČSN EN ISO 1522. Nátěrové hmoty – Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla. Praha: Český normalizační institut. 2007, 16 s.
73. ČSN EN ISO 1519. Nátěrové hmoty – Zkouška ohybem (na válcovém trnu). Praha: Český normalizační institut. 2011, 16 s.
74. ČSN EN ISO 2808. Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru. Česká agentura pro standardizaci. 2020, 56 s.
75. ČSN EN ISO 1520. Nátěrové hmoty – Zkouška hloubením. Praha: Český normalizační institut. 2007, 20 s.
76. ČSN EN ISO 4624. Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2016, 20 s.
77. ČSN EN ISO 6272-2. Nátěrové hmoty – Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) – Část 2: Zkouška padajícím závažím, malá plocha úderníku. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2012, 12 s.
78. ČSN EN ISO 787-8. Všeobecné metody zkoušení pigmentů a plniv – Část 8: Stanovení látek rozpustných ve vodě – Metoda extrakce za studena. Praha: Český normalizační institut. 2001, 8 s.
79. ČSN EN ISO 2409. Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška. Česká agentura pro standardizaci. 2021, 20 s.
80. KOHL, M. KALEDOVÁ, A. Hodnocení vlivu připravených polyanilinových solí na korozní vlastnosti organických povlaků. *Koroze a ochrana materiálů*. 58 (2014), 113-119.

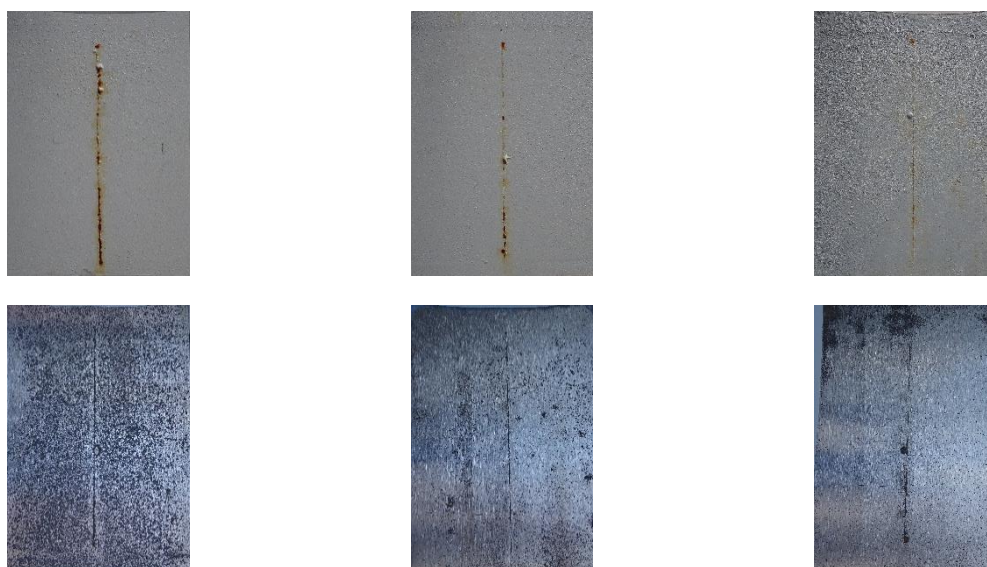
81. NĚMEČEK, Jiří. Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky. Přednáška 2 – Mikromechanika a popis mikrostruktury materiálů. ČVUT, Praha. Fakulta stavební.

9 Přílohy

Fotografie organických povlaků z atmosféry povšechné kondenzace

Na fotografiích níže jsou znázorněny organické povlaky po 1200hodinové expozici v komoře s atmosférou povšechné kondenzace. Povlaky jsou uspořádány zleva doprava v pořadí od nejmenší po největší hodnotu OKP (3, 5, 10 %) polyanilinové soli. V případě povlaků obsahujících kombinace pigmentu jsou uvedeny nejdříve povlaky při poměru $OKP = 2/8$, dále $5/5$ a $8/2$. Pod každou fotografií povlaku je uveden také jeho snímek po odstranění nátěru.

OP pigmentovaný PANi-FOSF při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi-CITR při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ při OKP = 3, 5 a 10 %



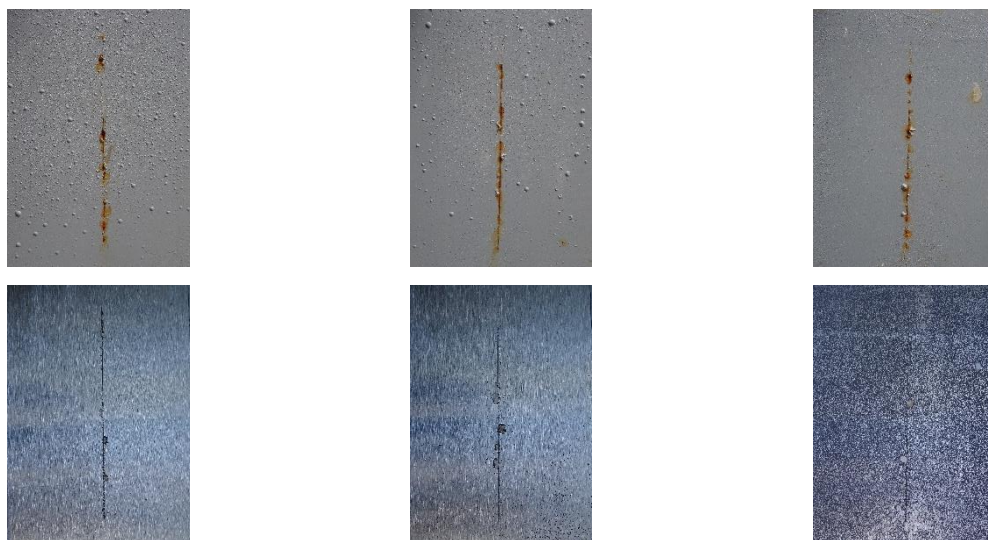
OP pigmentovaný PANi–SULF při OKP = 3, 5 a 10 %



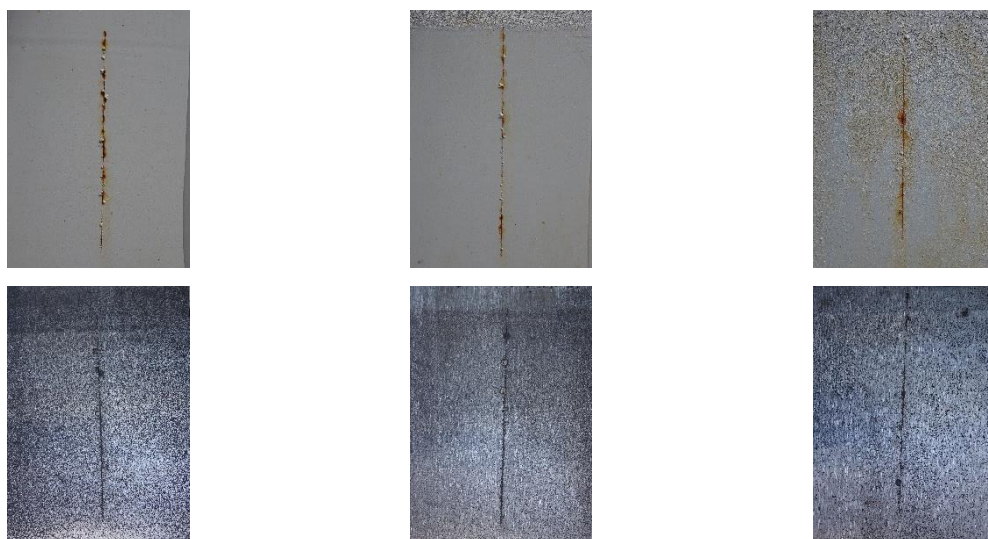
OP pigmentovaný PANi–PTSA při OKP = 3, 5 a 10 %



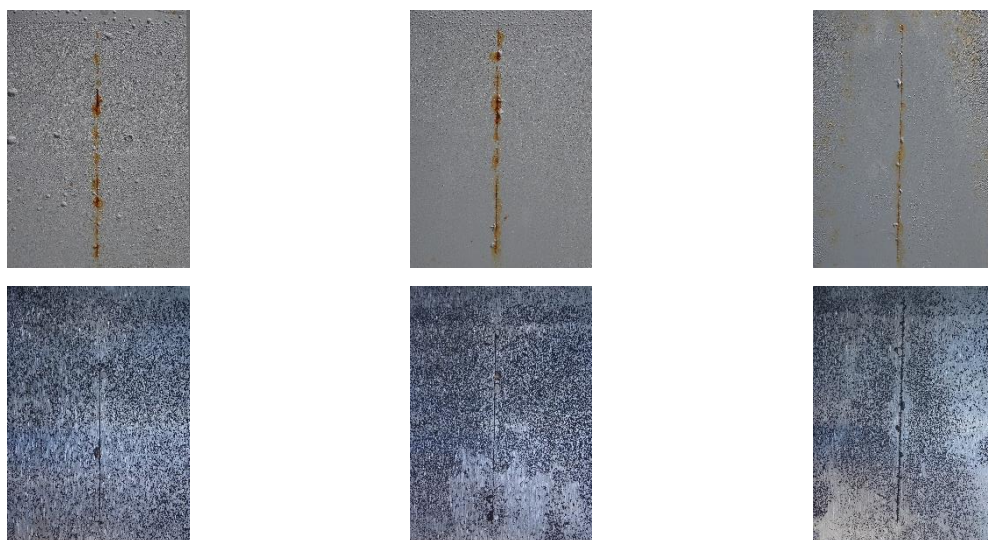
OP pigmentovaný PANi–FOSF v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



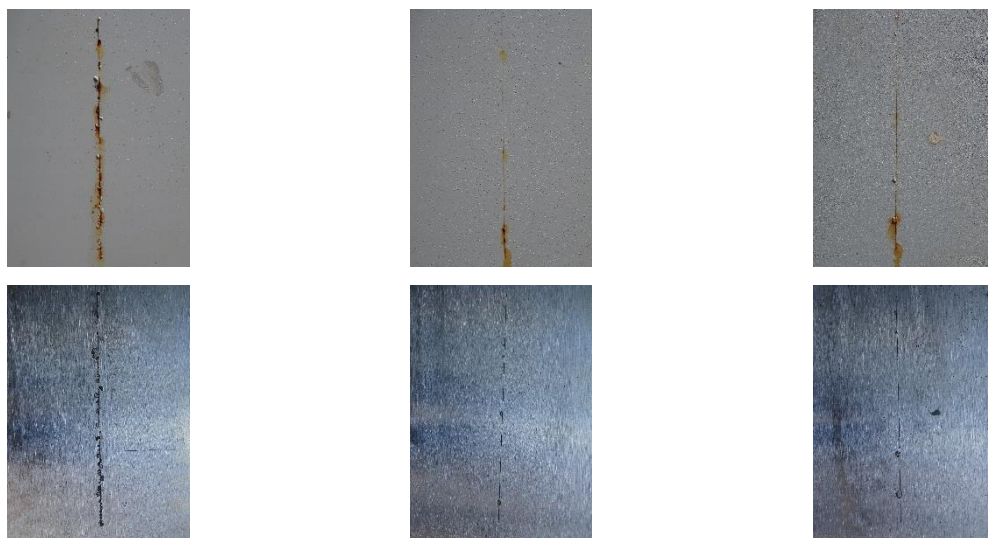
OP pigmentovaný PANi–FOSF v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



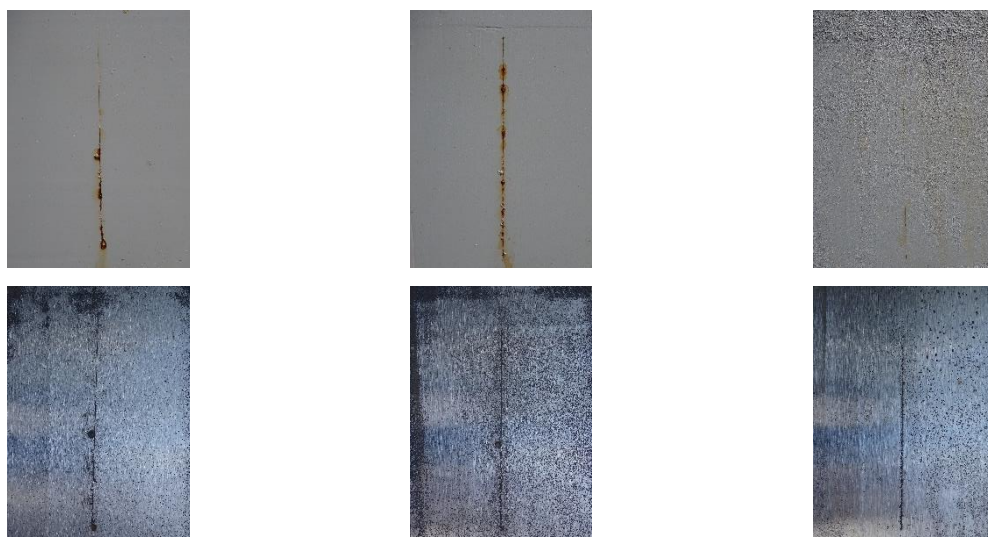
OP pigmentovaný PANi–FOSF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



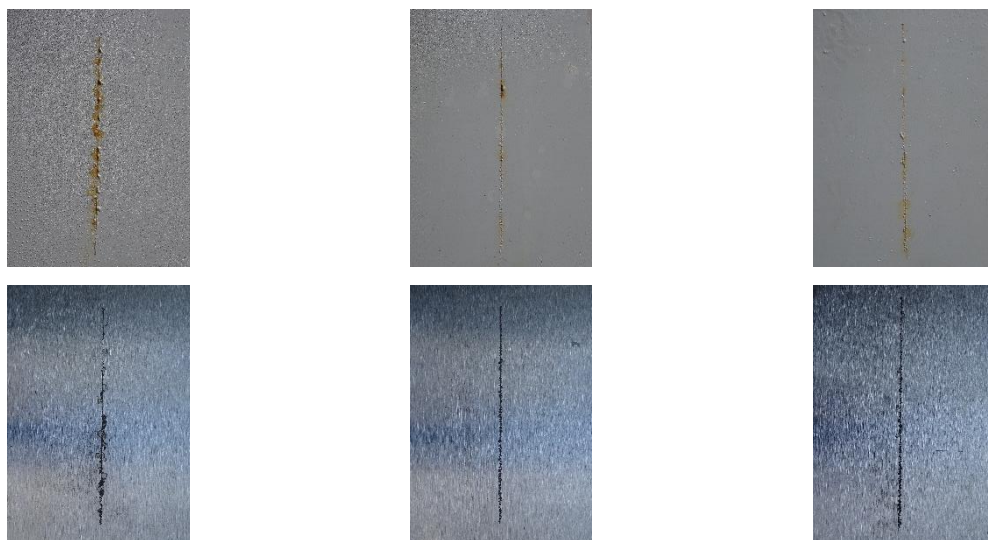
OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



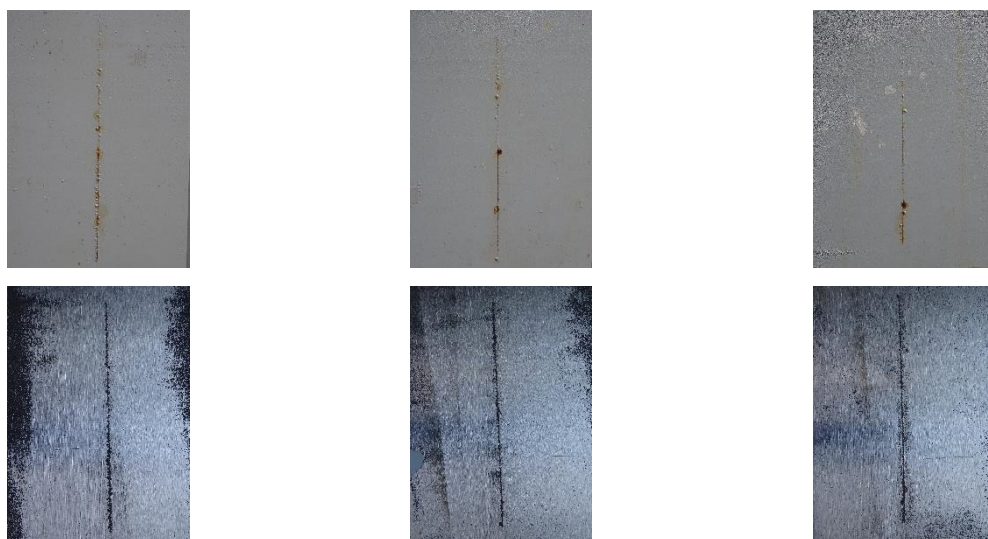
OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



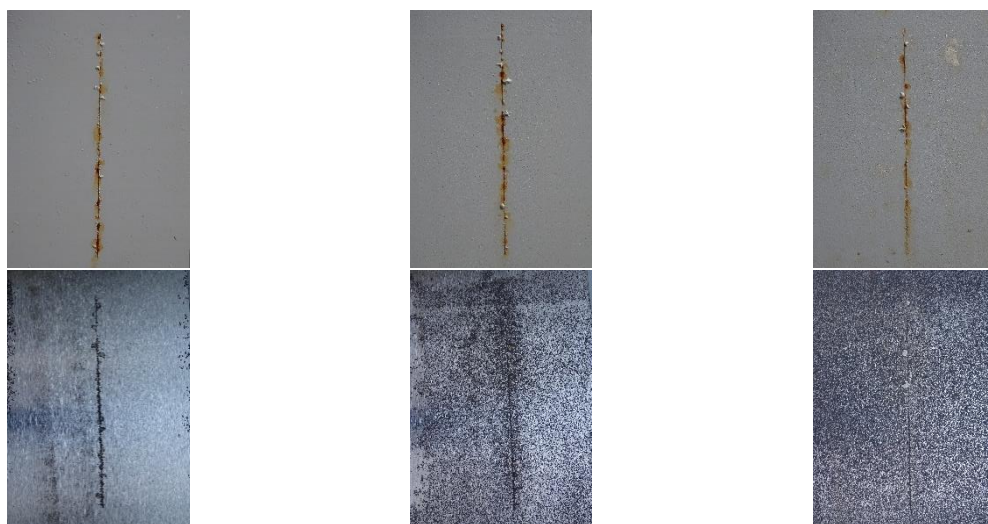
OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



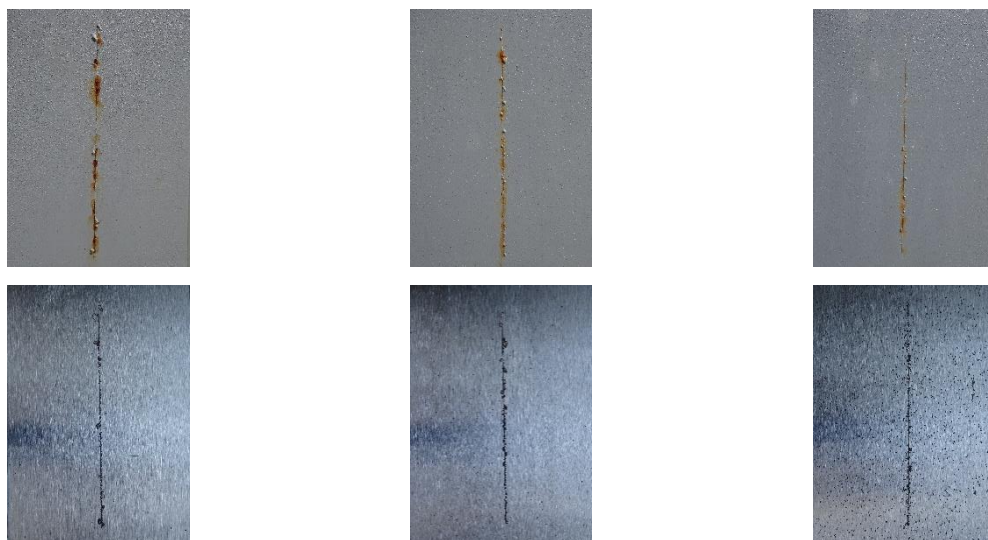
OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



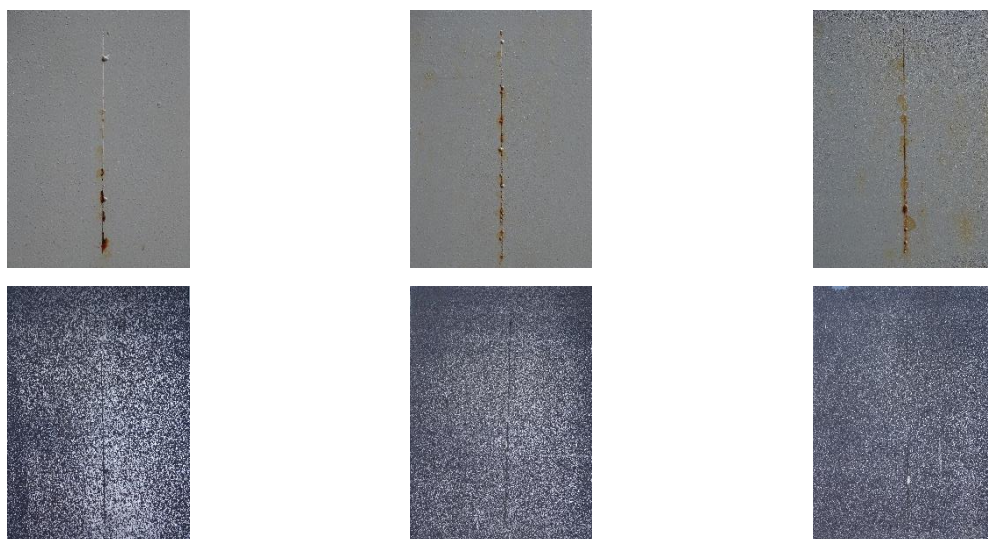
OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



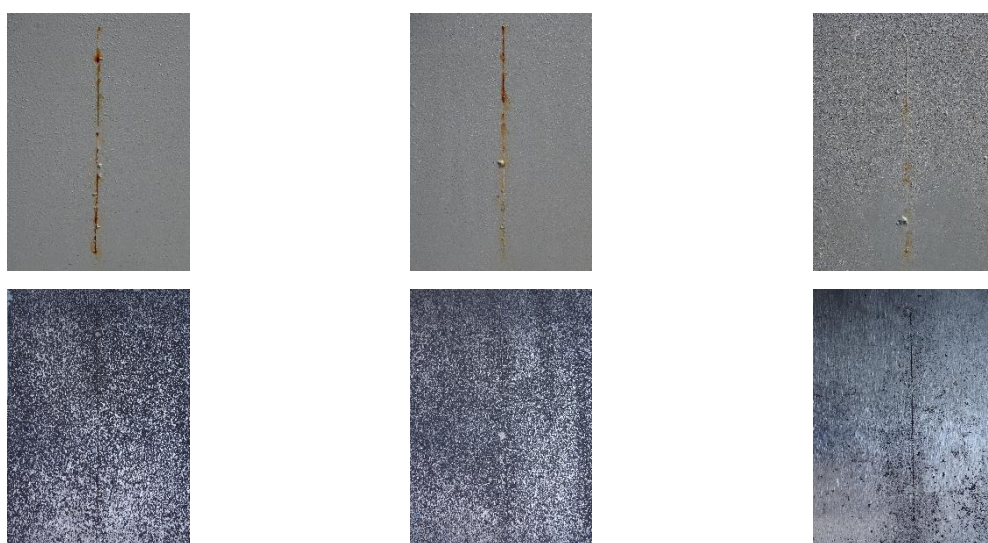
OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



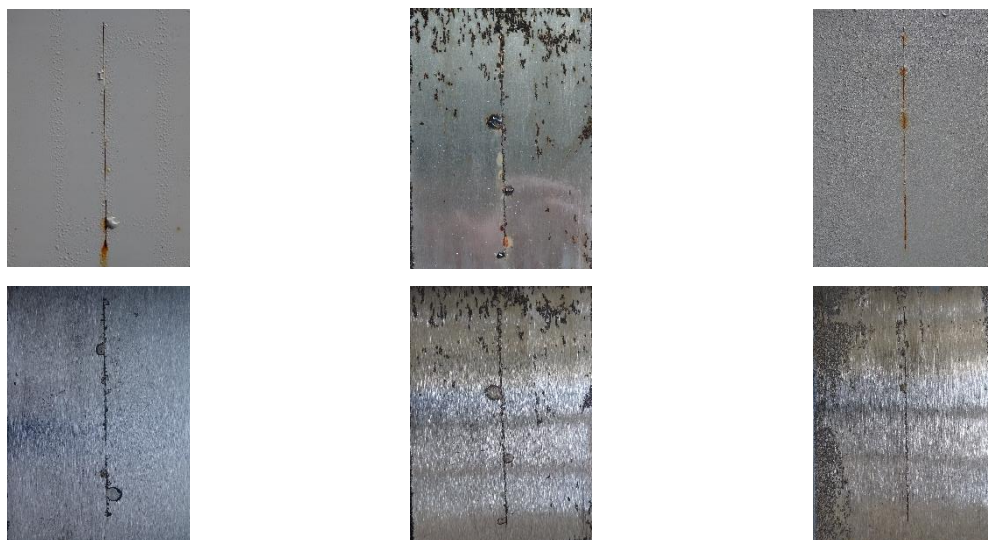
OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP na bázi alkydové pryskyřice pigmentovaný pouze TiO_2 , nepigmentovaný OP na bázi alkydové pryskyřice, OP na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentovaný PANi-SULF při OKP = 5 % v kombinaci se $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %



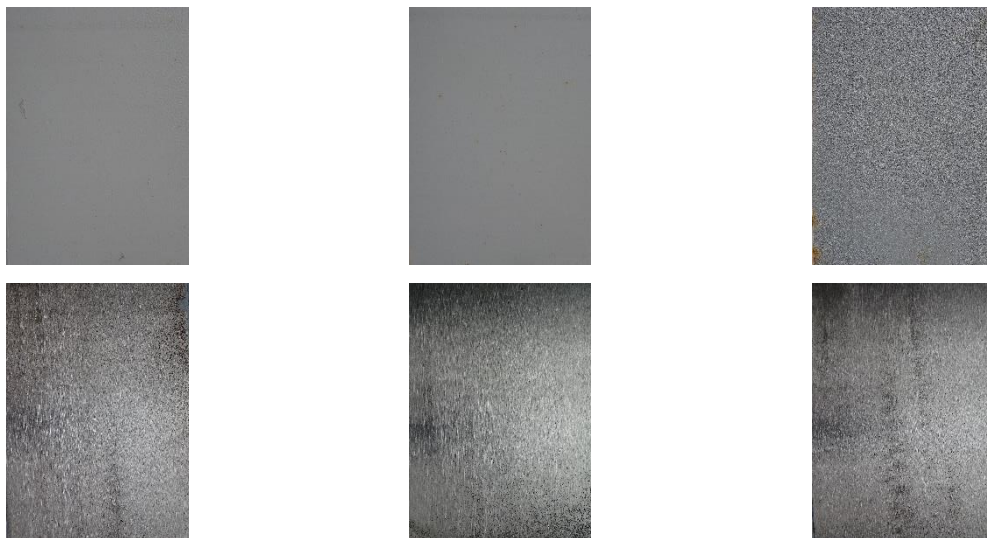
OP na bázi epoxidové pryskyřice pigmentovaný PANi-SULF při OKP = 5 % v kombinaci se $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %



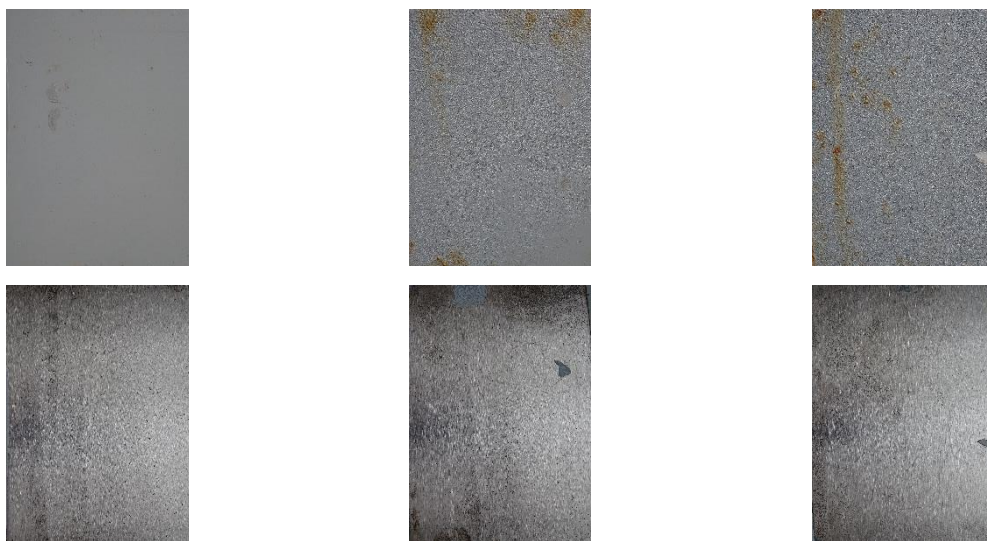
Fotografie organických povlaků z atmosféry NaCl a (NH₄)₂SO₄

Následující fotografie znázorňují organické povlaky bez zhotoveného zkušebního řezu po 1200hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného. Pořadí povlaků je stejné, jako je uvedeno v první kapitole příloh.

OP pigmentovaný PANi-FOSF při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi-CITR při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–SULF při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–PTSA při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi-FOSF v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-FOSF v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-FOSF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



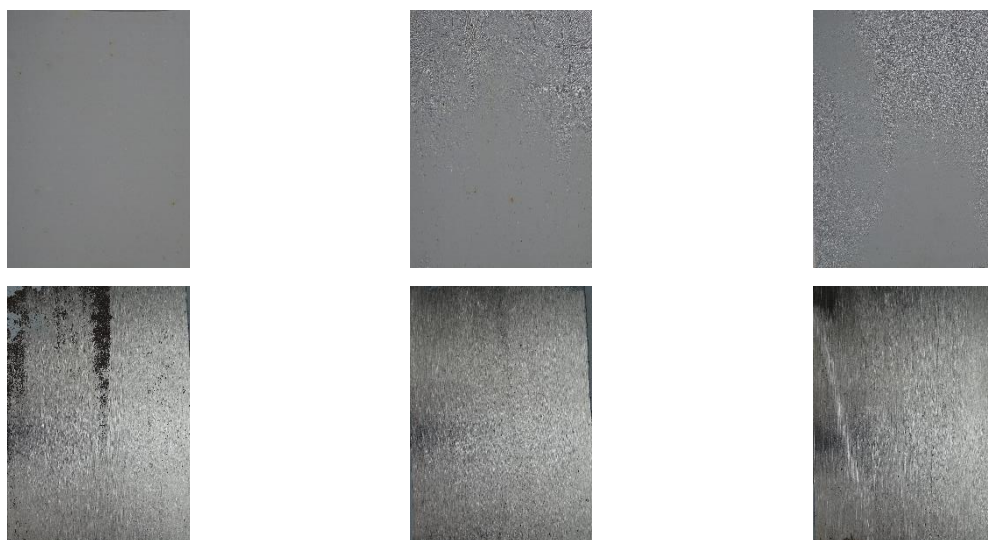
OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



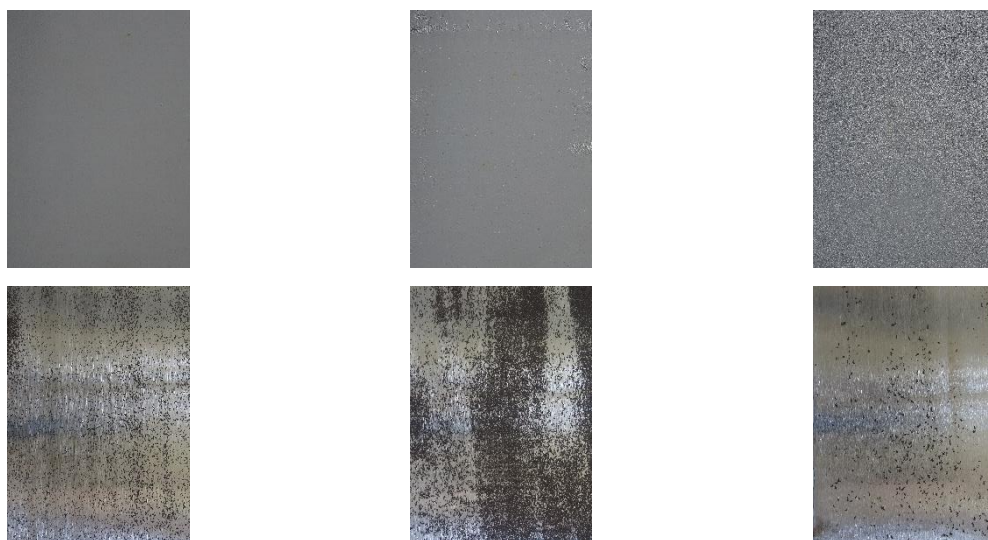
OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



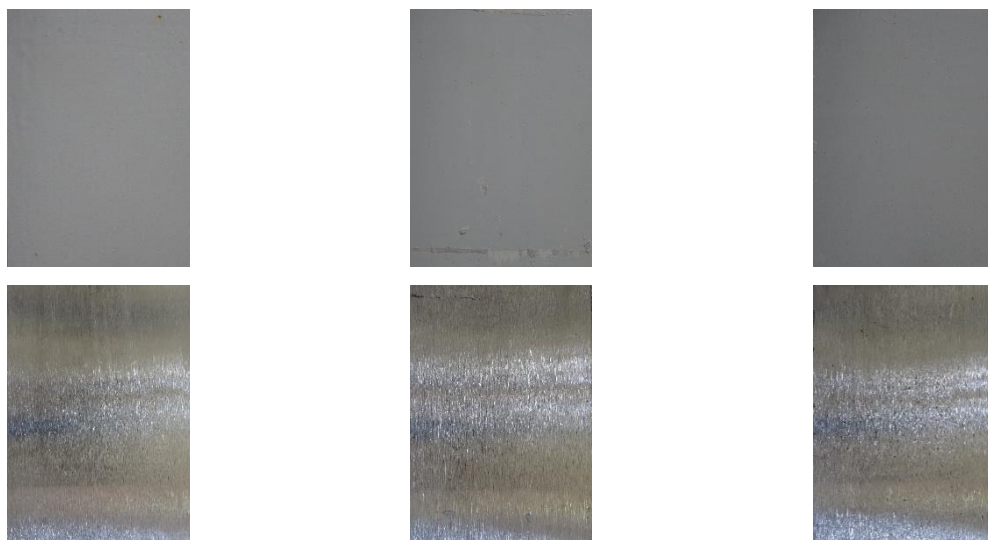
OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



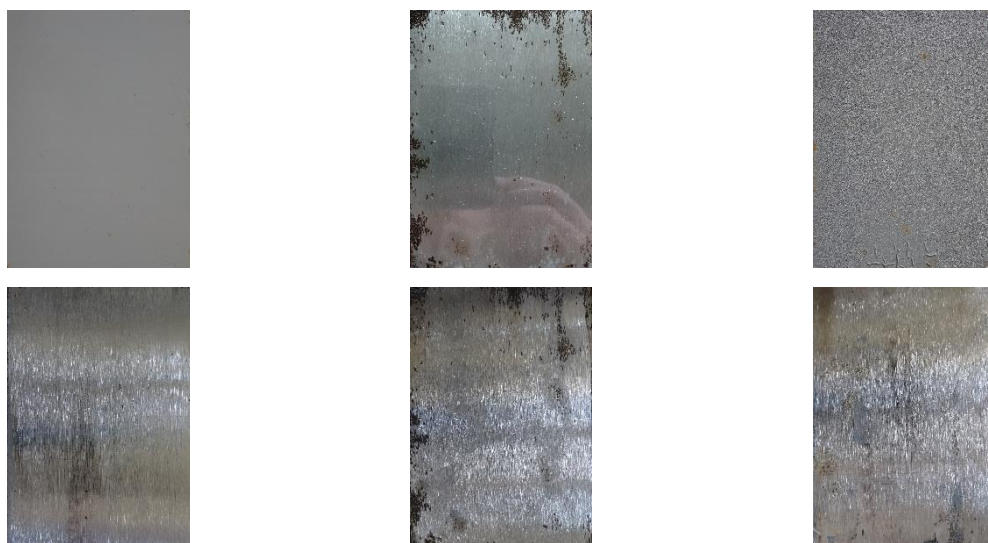
OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



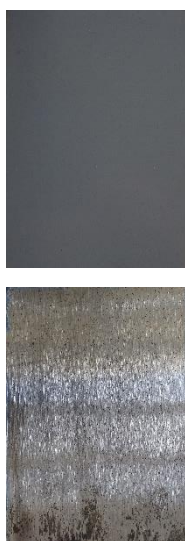
OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP na bázi alkydové pryskyřice pigmentovaný pouze TiO_2 , nepigmentovaný OP na bázi alkydové pryskyřice, OP na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentovaný PANi-SULF při OKP = 5 % v kombinaci se $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %



OP na bázi epoxidové pryskyřice pigmentovaný PANi-SULF při OKP = 5 % v kombinaci se $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %



Fotografie organických povlaků z atmosféry NaCl a (NH₄)₂SO₄

Následující fotografie znázorňují organické povlaky s předem zhotoveným zkušebním řezem po 1200hodinové expozici v atmosféře chloridu sodného a síranu amonného. Pořadí povlaků je stejné, jako je uvedeno v první kapitole příloh.

OP pigmentovaný PANi-FOSF při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi-CITR při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–SULF při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi–PTSA při OKP = 3, 5 a 10 %



OP pigmentovaný PANi-FOSF v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-FOSF v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



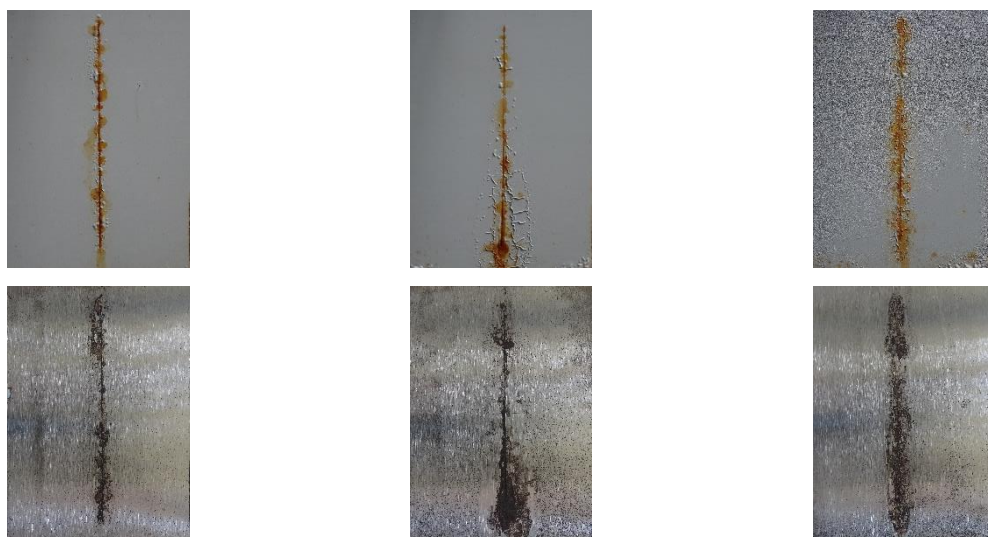
OP pigmentovaný PANi-FOSF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–CITR v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi–BENZ v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



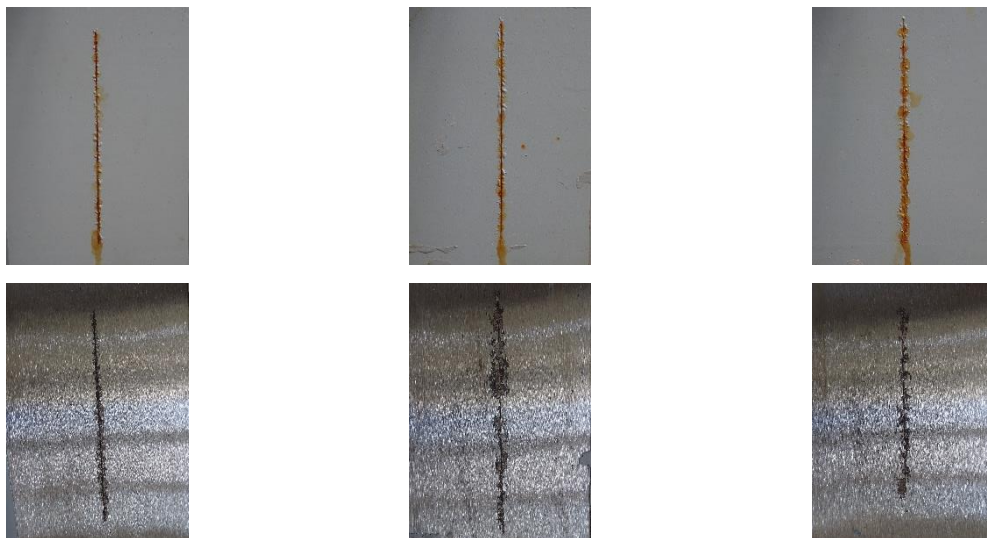
OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-SULF v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se ZnO při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



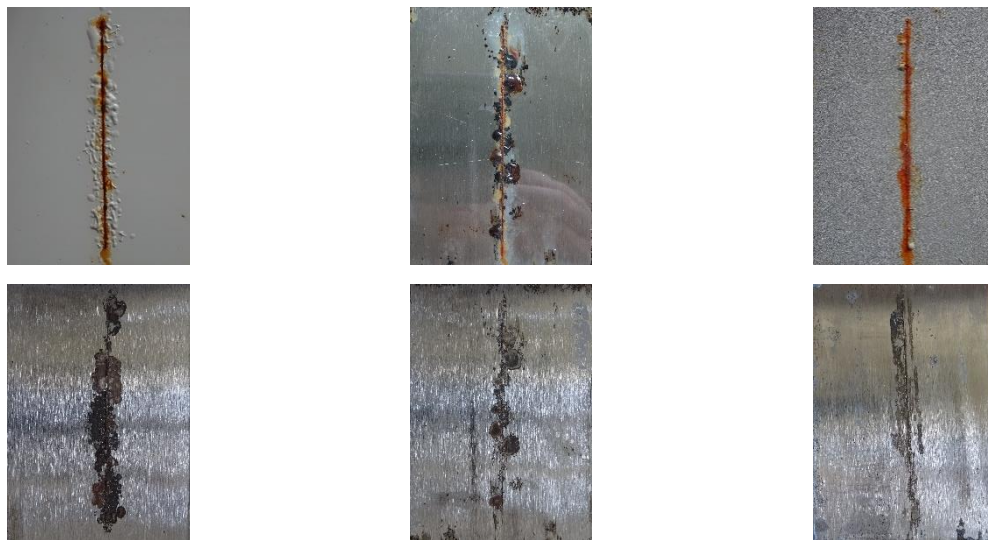
OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se ZnS při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP pigmentovaný PANi-PTSA v kombinaci se $Zn_3(PO_4)_2$ při poměru OKP = 2/8, 5/5 a 8/2 %



OP na bázi alkydové pryskyřice pigmentovaný pouze TiO_2 , nepigmentovaný OP na bázi alkydové pryskyřice, OP na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentovaný PANi-SULF při OKP = 5 % v kombinaci se $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %



OP na bázi epoxidové pryskyřice pigmentovaný PANi-SULF při OKP = 5 % v kombinaci se $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ při OKP = 5 %



Název práce	Využití dopovaných vodivých polymerů v antikorozních nátěrových hmotách
Autor práce	Bc. Viktor Peprník
Obor	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby	2023
Vedoucí práce	Ing. Miroslav Kohl, Ph.D
Anotace	Tato diplomová práce se zabývá především vlivem dopovaných forem polyanilinu na korozní a mechanickou odolnost pigmentovaných filmů na bázi alkydové pryskyřice. Byly připraveny modelové nátěrové hmoty s různou koncentrací dopovaného polyanilinu. Pro zjištění synergického efektu v systému byly připraveny také kombinace polyanilinu s komerčně dostupnými pigmenty, jako je oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý a tetrahydrát fosforečnanu zinečnatého. Korozní odolnost byla vyhodnocena na základě metody lineární polarizace, ale také za využití zrychlených korozních zkoušek v simulovaných prostředích. Cílem práce byla snaha o nalezení formulace nátěrové hmoty, která by vykazovala dobré výsledky jak mechanických, tak korozních testů.
Klíčová slova	Organický povlak, antikorozní pigment, polyanilin, vodivý polymer, alkydová pryskyřice