

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Vliv polyanilin fosfátu na korozně-inhibiční vlastnosti
epoxyesterových filmů s obsahem pigmentů na bázi
směsných oxidů

Autor: Ondřej Mušálek

Vedoucí práce: Ing. Miroslav Kohl Ph.D.

Konzultant: prof. Ing. Andréa Kalendová Dr.

2024

Diplomová práce

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Chemistry and Technology of
Macromolecular Materials
Department of Paints and Organic Coatings

Effect of polyaniline phosphate on anticorrosion
properties of epoxyester coatings based on mixed metal
oxide pigments

Author: Ondřej Mušálek

Supervisor: Ing. Miroslav Kohl Ph. D.

Consultant: prof. Ing. Andréa Kalendová Dr.

2024

Master thesis

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Mušálek**
Osobní číslo: **C22329**
Studijní program: **N0531A130053 Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Vliv polyanilin fosfátu na korozně-inhibiční vlastnosti epoxyesterových filmů s obsahem pigmentů na bázi směsných oxidů**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na dané téma, nastudujte postup syntézy PANI a směsných oxidů. Připravte polyanilin fosfát, vybrané pigmenty a pigmenty povrchově upravené PANI fosfátem.
2. Charakterizujte připravené pigmenty z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot (hustota, obsah vodorozpustných látek, spotřeba oleje, hodnota KOKP).
3. Studujte vliv polyanilin fosfátu a vliv povrchové úpravy pigmentů polyanilin fosfátem na korozní a mechanickou odolnost pigmentovaných filmů. Připravte řadu modelových filmů s obsahem pigmentů bez povrchové úpravy i s povrchovou úpravou při obsahu antikorozně aktivní složky 3, 5 a 10 %.
4. V návaznosti na získané výsledky připravte také sérii modelových nátěrových filmů s obsahem vybraného směsného oxidu Zn-Mg-Fe v kombinaci s PANI ve zvolených poměrech.
5. Připravte vzorky nátěrových filmů na skleněných a ocelových panelech. Stanovte průběh zasychání v závislosti na čase a stanovte celkovou povrchovou tvrdost nátěrů na kyvadle dle Perzose.
6. Antikorozní účinnost připravených nátěrových filmů studujte v atmosféře s obsahem SO_2 , 5% vodný roztok NaCl neutrální povahy, popř. jiných typech korozních prostředí.
7. Proveďte vyhodnocování jednotlivých korozních projevů dle normy ASTM a její stupnice. Proveďte hodnocení jednotlivých korozních změn nátěrového filmu a kovového podkladu, posudte vliv pigmentu na odolnost vůči puchýřovatení filmu, na odolnost vůči podkorodování povlaku, a dále i vliv na korozi kovového podkladu.
8. Výsledky porovnejte s výsledky elektrochemického měření.
9. Výsledky rovněž diskutujte podle typu korozního prostředí a podle vlivu pigmentů na mechanické vlastnosti nátěrů a zasychání.
10. Zhodnoťte optimální podíl polyanilinové soli a pigmentu pro maximální antikorozní efekt a porovnejte výsledek s účinností pigmentů s povrchovou úpravou.
11. 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: **22. prosince 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem vliv polyanilin fosfátu na korozně-inhibiční vlastnosti epoxyesterových filmů s obsahem pigmentů na bázi směsných oxidů 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 nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne

Bc. Ondřej Mušálek v. r.

Zde bych rád poděkoval vedoucímu práce Ing. Miroslavu Kohlovi Ph.D., konzultantce prof. Ing. Andrée Kalendové Dr. a zbytku odborného personálu katedry za vedení diplomové práce, cenné rady a ochotu, které mi byly během vypracovávání poskytnuty.

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. Oceňuji také finanční podporu z projektu LM2023037 od Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.



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



ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem vybraného vodivého polymeru, jímž byl polyanilin, v kombinaci se syntetizovanými pigmenty na bázi směsných oxidů kovů s obsahem kationtů Zn, Mg a Fe určených na antikorozi ochranu oceli pomocí nátěrových hmot. V rámci této práce byla vyhodnocována antikorozi účinnost připravených modelových nátěrových hmot na základě výsledků zkoušek v prostředí mlhy solného elektrolytu, vlhké atmosféry s obsahem SO₂ a zkoušky odolnosti proti vlhkosti. Hodnocen byl také vliv pigmentu na fyzikálně-mechanickou a chemickou odolnost nátěrových filmů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Protikorozi ochrana, směsný oxid, polyanilin, nátěrová hmota, antikorozi pigment, epoxyesterová pryskyřice, ferit.

ANNOTATION

This thesis deals with the study of a selected conductive polymer, which was polyaniline, in combination with synthesized pigments based on mixed metal oxides containing Zn, Mg and Fe cations for the anticorrosion protection of steel by organic coatings. The anticorrosion performance of the prepared model coatings was evaluated based on the results of salt electrolyte spray test, resistance to humid atmosphere containing SO₂ and moisture condensation tests. The effect of pigment on the physical-mechanical and chemical resistance of the paint films were also evaluated.

KEYWORDS

Anticorrosion protection, mixed metal oxide, polyaniline, organic coating, anticorrosion pigment, epoxyester resin, ferrite

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Reakční schéma esterifikace epoxidů [2].....	20
Obrázek 2. Krystalová struktura buňky oxidu spinelového typu [23].....	26
Obrázek 3. Strukturální vzorce vybraných vodivých polymerů [52]	30
Obrázek 4. Formy polyanilinu v závislosti na pH a redoxním stavu [62]	32
Obrázek 5. Mechanismus syntézy polyanilinu [52].....	33
Obrázek 6. Mechanismus pasivace defektu v tenké vrstvě polyanilinu [53].....	35
Obrázek 7. Nákres zkušebního řezu na Q-panely pro zrychlené korozní zkoušky.	52
Obrázek 8. Snímek částic $MgFe_2O_4$ a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ elektronovým skenovacím mikroskopem při různém zvětšení.	56
Obrázek 9. Snímek částic $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ a $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ elektronovým skenovacím mikroskopem při různém zvětšení.	56
Obrázek 10. Snímek částic $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ a $ZnFe_2O_4$ elektronovým skenovacím mikroskopem při různém zvětšení.	57
Obrázek 11. Snímek částic $MgFe_2O_4$ a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ povrchově upravené polyanilinem při různém zvětšení.	57
Obrázek 12. Snímek částic $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ a $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ povrchově upravené polyanilinem při různém zvětšení.	58
Obrázek 13. Snímek částic $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ a $ZnFe_2O_4$ povrchově upravené polyanilinem při různém zvětšení.	58
Obrázek 14. Difraktogram pigmentu $ZnFe_2O_4$ povrchově upraveného PANI.	59
Obrázek 15. Difraktogram pigmentu $MgFe_2O_4$ povrchově upraveného PANI.	59
Obrázek 16. Difraktogram pigmentu $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ povrchově upraveného PANI.	60
Obrázek 17. Difraktogram pigmentu $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	60
Obrázek 18. pH vodných výluhů pigmentů v čase.	82
Obrázek 19. Zeleně zbarvený protonovaný emeraldin vyloučený na stěnách reakční nádoby.	83
Obrázek 20. pH vodných výluhů pigmentů pokrytých polyanilinem v čase.....	83
Obrázek 21. Vodivost vodných výluhů pigmentů v čase.	84
Obrázek 22. Vodivost vodných výluhů pigmentů pokrytých polyanilinem v čase.	85
Obrázek 23. Závislost magnetického momentu vzorku vyjádřeného v elektromagnetických jednotkách (emu) na gram na velikosti vnějšího magnetického pole vyjádřeného v Oerstedech (Oe) pro vzorky testovaných pigmentů.	87

Obrázek 24. Závislost magnetického momentu vzorku vyjádřeného v elektromagnetických jednotkách (emu) na gram na velikosti vnějšího magnetického pole vyjádřeného v Oerstedech (Oe) pro vzorky testovaných pigmentů pokrytých polyanilinem.	88
Obrázek 25. Tvrdost nátěrových filmů měřená útlumem kyvadla. Graf obsahuje nátěrové filmy pigmentované na OKP = 5 %. DFT = $50 \pm 5 \mu\text{m}$	89
Obrázek 26. Číslo lesku. Graf obsahuje nátěrové filmy pigmentované na OKP = 5 %. Měřeno pod úhlem 20° . DFT = $50 \pm 5 \mu\text{m}$	91
Obrázek 27. Srovnání výskytu puchýřů v okolí zkušebního řezu. a) MgFe_2O_4 , b) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, c) MgFe_2O_4 pokrytý PANI, d) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI. Zkouška mlhou solného elektrolytu, OKP = 3 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$	93
Obrázek 28. Srovnání koroze zkušebního řezu. a) MgFe_2O_4 OKP = 3 %, b) MgFe_2O_4 OKP = 10 %, c) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ OKP = 3 %, d) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ OKP = 10 %. Zkouška mlhou solného elektrolytu, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$	94
Obrázek 29. Zkouška mlhou solného elektrolytu, ZnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 pokrytý PANI, MgFe_2O_4 , OKP = 5 % 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$	95
Obrázek 30. Výskyt nitkové koroze rozšiřující se od řezu. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ upravený PANI, OKP = 5 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$	96
Obrázek 31. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %, $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$	97
Obrázek 32. Znázornění vyššího podkorodování a výskytu puchýřů při vyšším OKP. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$	98
Obrázek 33. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$	98
Obrázek 34. zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH, prostředí o pH = 2. a) Nátěrové filmy pigmentované MgFe_2O_4 až ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %. b) Nátěrové filmy pigmentované MgFe_2O_4 až ZnFe_2O_4 pokrytými polyanilinem při OKP = 5 %. 1440 h, DFT = $35 \pm 5 \mu\text{m}$	99
Obrázek 35. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, MgFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$	117
Obrázek 36. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$	117
Obrázek 37. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$	117

Obrázek 38. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	118
Obrázek 39. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	118
Obrázek 40. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $ZnFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	118
Obrázek 41. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $MgFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	119
Obrázek 42. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	119
Obrázek 43. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	119
Obrázek 44. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	120
Obrázek 45. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	120
Obrázek 46. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	120
Obrázek 47. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, TiO_2 , OKP = 16,2 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$	121
Obrázek 48. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $MgFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	122
Obrázek 49. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	122
Obrázek 50. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	123
Obrázek 51. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	123
Obrázek 52. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	124
Obrázek 53. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	124
Obrázek 54. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $MgFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	125

Obrázek 55. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	125
Obrázek 56. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	126
Obrázek 57. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	126
Obrázek 58. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	127
Obrázek 59. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	127
Obrázek 60. Zkouška mlhou solného elektrolytu, TiO_2 , OKP = 16,2 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$	128
Obrázek 74. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $MgFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	129
Obrázek 75. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	129
Obrázek 76. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	130
Obrázek 77. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	130
Obrázek 78. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	131
Obrázek 79. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	131
Obrázek 80. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $MgFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	132
Obrázek 81. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	132
Obrázek 82. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	133
Obrázek 83. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	133
Obrázek 84. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	134

Obrázek 85. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	134
Obrázek 86. Zkouška mlhou solného elektrolytu, TiO_2 , OKP = 16,2 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	135
Obrázek 61. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $MgFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	136
Obrázek 62. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	136
Obrázek 63. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	137
Obrázek 64. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	137
Obrázek 65. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	138
Obrázek 66. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $ZnFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	138
Obrázek 67. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $MgFe_2O_4$ pokrytý PANI OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	139
Obrázek 68. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	139
Obrázek 69. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	140
Obrázek 70. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	140
Obrázek 71. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	141
Obrázek 72. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	141
Obrázek 73. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , TiO_2 , OKP = 16,2 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$	142

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Rozdělení antikoročních pigmentů v praxi i výzkumu podle chemického složení	25
Tabulka 2. Formulace modelových nátěrových hmot obsahujících směsné ferity při $Q = 30 \%$	46
Tabulka 3. Formulace modelových nátěrových hmot obsahujících směsné ferity pokryté PANI při $Q = 30 \%$	46
Tabulka 4. Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči organickým rozpouštědlům. [100]	49
Tabulka 5. Hodnocení předpokládané životnosti nátěrových filmů na základě normy ČSN EN ISO 12944-6 [111]	54
Tabulka 6. Hustota, olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentů.	55
Tabulka 7. Výsledky měření pH a vodivosti vodných výluhů.	61
Tabulka 8. Výsledky stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě extrakcí za horka a za studena.	62
Tabulka 9. Výsledky měření magnetometrického měření připravených pigmentů.	63
Tabulka 10. Výsledky měření magnetometrického měření připravených pigmentů. Pokračování tabulky 9	64
Tabulka 11. Výsledky měření magnetometrického měření pigmentů pokrytých polyanilinem.	65
Tabulka 12. Výsledky měření magnetometrického měření pigmentů pokrytých polyanilinem. Pokračování tabulky 11.	66
Tabulka 13. Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti metodou tlumení kyvadla.	67
Tabulka 14. Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky.	68
Tabulka 15. Stanovení odolnosti nátěrů proti působení methylethylketonu.	69
Tabulka 16. Stanovení čísla lesku v závislosti na čase.	70
Tabulka 17. Stanovení čísla lesku v závislosti na čase. Pokračování tabulky 16.	71
Tabulka 18. Výsledky z měření polarizačního odporu, $DFT = 90 \pm 5 \mu\text{m}$.	72
Tabulka 19. Hodnoty hmotnostních úbytků, relativních koročních ztrát (X) vztažených na expozici plíšků redestilované vodě a rychlosti koroze (v_k) vyjádřené jako úbytek hmotnosti na ploše za jeden den.	73
Tabulka 20. Výskyt puchýřů v nátěrových filmech a koroze v ploše zkušebního panelu, Zkouška odolnosti proti vlhkosti, 960 h, $DFT = 105 \pm 5 \mu\text{m}$.	74
Tabulka 21. Výskyt puchýřů v nátěrových filmech a koroze v ploše zkušebního panelu, Zkouška mlhou solného elektrolytu, 1920 h, $DFT = 110 \pm 5 \mu\text{m}$.	75

Tabulka 22. Výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a v okolí zkušebního řezu, koroze zkušebního řezu a koroze v ploše panelu zjištěné po stažení NF. Zkouška mlhou solného elektrolytu, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$	76
Tabulka 23. Výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a v okolí zkušebního řezu, koroze zkušebního řezu a koroze v ploše panelu zjištěné po stažení NF. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$	77
Tabulka 24. Výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu, Zkouška odolnosti proti působení roztoku NaCl o různém pH, 1440 h, DFT = $35 \pm 5 \mu\text{m}$	78
Tabulka 25. Výskyt prokorodování v ploše nátěrového filmu, Zkouška odolnosti proti působení roztoku NaCl o různém pH, 1440 h, DFT = $35 \pm 5 \mu\text{m}$	78
Tabulka 26. Výskyt koroze v ploše panelu hodnocený na panelu s odstraněným nátěrem, Zkouška odolnosti proti působení roztoku NaCl o různém pH, 1440 h, DFT = $35 \pm 5 \mu\text{m}$	79

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1. Reakce vzniku feritu s obsahem Zn a Mg	41
Rovnice 2. Výpočet olejového čísla [89].....	42
Rovnice 3. Výpočet kritické objemové koncentrace [90].....	42
Rovnice 4. Výpočet kvocientu nátěrové hmoty [90]	42
Rovnice 5. Výpočet obsahu sušiny [90]	43
Rovnice 6. Výpočet množství látek rozpustných ve vodě [93]	44
Rovnice 7. Výpočet relativní povrchové tvrdosti.	48
Rovnice 8. Výpočet odolnosti proti vrypu. [98]	49
Rovnice 9. Výpočet korozního úbytku na jednotku plochy.....	51
Rovnice 10. Výpočet hmotnostního úbytku vztaženého ke koroznímu úbytku ve slepém pokusu	51
Rovnice 11. Výpočet korozní rychlosti při hmotnostních úbytcích	51
Rovnice 12. Výpočet korozní rychlosti při rozměrových úbytcích	51

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky	Vysvětlení
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu
OKP	objemová koncentrace pigmentu
Q	poměr pevných částic v nátěrové hmotě
rpm	otáčky za minutu
V	objem spotřebovaného oleje [ml]
ρ	hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
m	hmotnost [g]
S	obsah sušiny [%]
a	hmotnost prázdného víčka [g]
b	hmotnost víčka se vzorkem před vysušením [g]
c	hmotnost víčka po vysušení [g]
Q	Kvocient nátěrové hmoty
T	relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu [%]
t_1	počet kyvů na nátěrovém filmu
t_2	počet kyvů na skleněném standardu
DFT	tloušťka suchého nátěrového filmu [μm]
MEK	methylethylketon
C_R	korozní rychlost [mm/rok]
E_{kor}	korozní potenciál [mV]
I_{kor}	korozní proudové hustoty [μA]
R_p	polarizační odpor [Ω]
PANI	Polyanilin
ES	emeraldinová sůl
LS	leocoemeraldinová sůl
X	obsah látek rozpustných ve vodě
GU	jednotky lesku
K_m	korozní úbytek na jednotku plochy [g/m^2]
v_k	korozní rychlost při hmotnostních úbytcích [$\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$]

OBSAH

ÚVOD.....	16
1 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	17
1.1 Ochrana ocelových konstrukcí pomocí antikoročních nátěrových hmot.....	17
1.1.1 Pojiva pro antikoroční nátěrové hmoty.....	17
1.1.2 Antikoroční pigmenty	20
1.1.3 Antikoroční pigmenty na bázi solí kyselin	21
1.2 Oxidické pigmenty se spinelovou strukturou.....	25
1.2.1 Využití pigmentů se spinelovou strukturou v ochraně proti korozi.....	26
1.2.2 Příprava feritů	27
1.3 Vodivé polymery.....	29
1.3.1 Vodivé polymery v oblasti protikoroční ochrany	30
1.3.2 Polyanilin.....	31
1.3.3 Metody přípravy objemového polyanilinu a tenkých vrstev polyanilinu	33
1.3.4 Využití polyanilinu	33
1.3.5 Mechanismus antikoročního působení polyanilinu	34
1.3.6 Využití polyanilinu v kombinaci s antikoročními pigmenty	35
1.4 Ovlivňování rheologických vlastností pomocí magneticky a elektricky aktivních částic	36
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	38
2.1 Cíle práce	38
2.2 Suroviny	39
2.3 Použité přístroje, zařízení a vybavení	39
2.4 Syntéza pigmentů	40
2.4.1 Syntéza polyanilinové sole	40
2.4.2 Syntéza feritů	40
2.4.3 Pokrývání pigmentů polyanilinem.....	41

2.5	Charakterizace pigmentů a pojiv na základě fyzikálně-chemických veličin	41
2.5.1	Stanovení spotřeby oleje	41
2.5.2	Stanovení hustoty pigmentu.....	42
2.5.3	Stanovení kritické objemové koncentrace	42
2.5.4	Stanovení obsahu sušiny	43
2.5.5	Stanovení hodnoty pH vodných výluhů pigmentů	43
2.5.6	Stanovení vodivosti vodných výluhů pigmentů.....	43
2.5.7	Rentgenová difrakční analýza.....	43
2.5.8	Zjištění morfologie pigmentů	44
2.5.9	Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za horka.....	44
2.5.10	Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za studena.....	44
2.5.11	Měření magnetických vlastností	45
2.6	Příprava modelových nátěrových hmot	45
2.6.1	Formulace nátěrových hmot	45
2.6.2	Příprava modelových nátěrových hmot	47
2.7	Příprava vzorků pro korozní, mechanické a fyzikálně-chemické zkoušky.....	47
2.7.1	Aplikace vzorků na ocelové a skleněné panely	47
2.8	Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrového filmu	48
2.8.1	Měření tloušťky suchého nátěrového filmu.....	48
2.8.2	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla	48
2.8.3	Buchholzova vrypová zkouška	48
2.8.4	Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči methylethylketonu	49
2.8.5	Stanovení čísla lesku.....	49
2.9	Elektrochemická technika lineární polarizace	49
2.10	Hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zrychlených korozních zkoušek	50
2.10.1	Vyhodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu.....	50

2.10.2	Korozní zkouška mlhou solného elektrolytu.....	51
2.10.3	Zkouška oxidem siřičitým ve vlhké atmosféře	52
2.10.4	Stanovení odolnosti proti vlhkosti	52
2.10.5	Korozní zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH.....	52
2.11	Hodnocení zrychlených korozních zkoušek.....	53
2.11.1	Hodnocení puchýřů v ploše panelu a v okolí zkušebního řezu.....	53
2.11.2	Hodnocení stupně koroze v ploše panelu a koroze zkušebního řezu	53
2.11.3	Hodnocení předpokládané životnosti nátěrových povlaků	54
3	VÝSLEDKY	55
3.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů, plniva a pojiva	55
3.1.1	Morfologie pigmentů	56
3.1.2	Rentgenová difrakční analýza.....	59
3.1.3	pH a vodivost vodných výluhů pigmentů.....	61
3.1.4	Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za horka a metoda extrakce za studena	62
3.1.5	Měření magnetických vlastností	63
3.2	Fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrových filmů.....	67
3.2.1	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze	67
3.2.2	Buchholzova vrypová zkouška	68
3.2.3	Vyhodnocení odolnosti vůči methylethylketonu	69
3.2.4	Výsledky stanovení čísla lesku	70
3.3	Elektrochemická technika lineární polarizace	72
3.4	Vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek.....	73
3.4.1	Vyhodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu.....	73
3.4.2	Vyhodnocení puchýřů v nátěrovém filmu, koroze v ploše panelu a koroze v řezu	

3.4.3	Vyhodnocení koroze v ploše panelu a puchýřů v nátěrovém filmu v roztocích NaCl o různém pH	78
4	DISKUZE	80
4.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů, plniva a pojiva	80
4.1.1	Morfologie pigmentů	80
4.1.2	Rentgenová difrakční analýza.....	81
4.1.3	pH a vodivost vodných výluhů pigmentů.....	82
4.1.4	Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za horka a metoda extrakce za studena	85
4.1.5	Měření magnetických vlastností	86
4.2	Fyzikálně-chemická a mechanická odolnost nátěrových filmů	88
4.2.1	Měření povrchové tvrdosti útlumem kyvadla podle Persoze.....	88
4.2.2	Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky	90
4.2.3	Odolnost proti působení MEK.....	90
4.2.4	Měření čísla lesku	90
4.3	Elektrochemická technika lineární polarizace	92
4.4	Zrychlené korozní zkoušky	92
4.4.1	Vyhodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu.....	92
4.4.2	Korozní zkoušky v prostředí mlhy solného elektrolytu.....	93
4.4.3	Korozní zkoušky v prostředí vlhkých atmosfér s obsahem SO ₂	95
4.4.4	Korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti.....	97
4.4.5	Korozní zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH	99
4.4.6	Hodnocení životnosti nátěrových povlaků	100
5	POZNATKY A PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE	101
6	ZÁVĚR	102
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	103
8	PŘÍLOHY	117

ÚVOD

Koroze oceli trápila lidstvo již od doby jejího objevení a snažíme se najít efektivní a jednoduchý způsob, jak zpomalit korozní děje probíhající na ocelových výrobcích. Mezi tyto způsoby patří zaprvé volba vhodného typu oceli pro dané použití a dále se snažíme upravit konstrukci zařízení tak, aby nezpůsobovala zhoršení korozních podmínek. Krom těchto opatření můžeme povrch oceli například pokrýt jiným korozi odolávajícím kovem, jako například chrom, nikl, či zinek. Nejrozšířenějším řešením jsou však organické povlaky. Aplikací organického povlaku, či nátěrové hmoty se rozumí pokrytí povrchu kovu souvislou tenkou vrstvou polymeru, který vytvoří bariéru mezi povrchem oceli a vnějším prostředím. [1] Odolnost takového systému závisí na typu použitého povlaku, jeho tloušťce a také počtu vrstev. Makromolekulární chemie nám pro tyto účely poskytuje širokou paletu polymerních látek z různými vlastnostmi a mechanismy vzniku filmu od jednoduchých olejových fermeží až po velmi odolné dvousložkové nátěrové hmoty na bázi epoxidu či polyurethanu. [2] Jelikož se jedná o organické látky, tyto polymery samy o sobě špatně odolávají povětrnostním podmínkám, a proto je třeba rozšířit složení nátěrové hmoty o pigmenty a plniva, které zvyšují jejich životnost, dodávají nátěrům designovou funkci a mohou také zlepšit mechanické vlastnosti. [3] Složení nátěrové hmoty se musí odvíjet od charakteru korozního prostředí, kterému bude vystaveno a také od nároků na životnost, které jsou na výrobek kladeny. Ocel jako materiál je hojně využívána napříč odvětvími od nosných konstrukcí, karoserií dopravních prostředků, vodohospodářských a energetických zařízení až po předměty denní potřeby v domácnostech a všechny tyto oblasti jsou vystaveny jiným korozním vlivům. Složení nátěrové hmoty musí být zvoleno tak, aby danému prostředí co nejlépe odolávalo. Známe již spoustu vysoce účinných pigmentů s obsahem olova, šestimocného chromu a jiných, bohužel velmi toxických látkách. Snažíme se proto nalézt zdravotně nezávadný pigment, který by dosahoval účinnosti těchto klasických pigmentů. Navíc se v dnešní době stále více hledí nejen na lidské zdraví, ale také na dopad látek na životní prostředí a na křehké rovnováhy v ekosystémech, na kterých jsme tak závislí. Pojivová složka nátěrových systémů je také centrem intenzivního výzkumu, jelikož dosavadní rozpouštědlová pojiva vypouštějí při schnutí do ovzduší velké množství těkavých organických látek, které mají vliv nejen na lidské zdraví, ale také na životní prostředí, proto se vědecká komunita zaměřuje na vývoj vodou ředitelných, nebo práškových pojiv.

1 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

1.1 Ochrana ocelových konstrukcí pomocí antikoročních nátěrových hmot

Existují různé metody ochrany ocelových konstrukcí před korozi. Norma ISO 12944 se zabývá použitím nátěrových systémů a ochranných nátěrů, které jsou základními prvky pro dosažení odpovídající protikorozní ochrany. Pro zajištění účinné protikorozní ochrany ocelových konstrukcí je nezbytné, aby osoby provádějící protikorozní opatření měly přístup ke stručným informacím o nejnovějších technologiích nátěrových systémů. Cílem normy ISO 12944 je šířit tyto informace formou srozumitelného návodu. [4] Stupeň korozní agresivity atmosféry je důležitým technickým údajem pro výběr materiálů a ochranných opatření v závislosti na konkrétním prostředí a zamýšlené životnosti. Informace o korozní agresivitě atmosféry ovlivňují určení nejvhodnější ochrany povrchu proti korozi. Agresivita se dělí do stupňů od C1, značící velmi nízkou, až po C5 a CX, značící velmi vysokou agresivitu a agresivitu specifických prostředí. [5] Na základě určené agresivity se volí vhodný nátěrový systém s požadovanou životností. Pro dané korozní prostředí je nutné pečlivě volit všechny tři základní složky nátěrové hmoty, což je pojivo, pigment a plnivo. Tyto složky musí být pečlivě zvoleny na základě posouzení stupně korozní agresivity prostředí a požadované životnosti. Je také nutné brát v úvahu chemickou povahu jednotlivých složek a jejich možné vzájemné interakce. Základní funkce pojiva, pigmentu a plniva v nátěrovém systému byla přibližena v úvodu. Pro optimalizaci určitých vlastností nátěrů, usnadnění jejich výroby, či aplikace se hojně využívá aditiv. Aditiva jsou pomocné látky, které po přidání v malých koncentracích snižují například tvorbu pěny během výroby a aplikace. Dalšími příklady aditiv mohou být zahušťovadla pro zlepšení vlastností proti usazování pigmentů a povrchově aktivní látky pro zlepšení smáčení pigmentů. Mezi nepigmentové přísady patří stabilizátory pro absorpci ultrafialového záření nebo tepla, vytvrzovací přísady pro urychlení síťovacích reakcí, kosolventy pro snížení viskozity a změkčovadla pro zlepšení tvorby filmu. [6]

1.1.1 Pojiva pro antikoroční nátěrové hmoty

Alkydy jsou polyestery, které zasychají prostým odpařením rozpouštědla a zesítují vlivem vzdušného kyslíku. K podpoře zasychání a síťování se přidávají v malých koncentracích sikativa. Ty obsahují ionty přechodných kovů jako Co, Mn, nebo Fe a pomocí oxidačně-redukčního mechanismu usnadňují síťující reakce. [2] Mohou také vznikat pevná mýdla reakcí s bazickými solemi např. Zn^{2+} , nebo Pb^{2+} . Ty mohou ovlivnit vlastnosti nátěru. Jejich výhodou je obsah rostlinných olejů, a tedy obsah suroviny z obnovitelných zdrojů. Alkydy jsou

jednoduše aplikovatelné a levné, avšak mají nižší UV stabilitu a chemickou odolnost, a to zejména v alkalických prostředích. [7]

Akryláty jsou nejčastěji jako vodné disperze a zasychají čistě fyzikálním mechanismem. Jelikož nedochází ke vzniku chemické vazby, mají tyto nátěry zhoršené mechanické vlastnosti, existují však i různě modifikované disperze, které se rozpouštědlovým systémům svými mechanickými vlastnostmi blíží. Díky variabilitě kyseliny akrylové a metakrylové je možné připravit pojivo různých vlastností vhodných pro danou aplikaci. Jejich předností je jednoduchá aplikace, rychlé zasychání a nízký obsah těkavých organických rozpouštědel. Mají však nízkou odolnost vůči vodě a mechanickému namáhání. Kvůli tomu je lze jako součást antikoroziního ochranného nátěru doporučit maximálně do prostředí o korozní agresivitě C4 se střední až vysokou životností a pro systémy vystavené působení vody, nebo půdy, tedy korozní prostředí Im 1 až 4, je nelze doporučit vůbec. Stejně doporučení platí i pro dříve zmiňované alkydy. [8] V podobě rozpouštědlových systémů mají akryláty velmi dobré mechanické vlastnosti a odolnost vůči povětrnosti, avšak kvůli vysoké molekulární hmotnosti a viskozitě roztoků je nutné vysoké ředění organickými rozpouštědly pro dosažení kvalitního nátěrového filmu. [9]

Ethyl-silikáty jsou od předchozích dvou pojmů naprosto odlišné, jelikož po vytvrzení získáme čistě anorganickou matici, která obsahuje velmi stabilní vazby křemík-kyslík a je tak odolná vůči UV záření, vysokým teplotám a oxidačním činidlům. Zasychání však silně závisí na obsahu vlhkosti v ovzduší a obecně na okolních podmínkách. Ethyl silikáty také při velkých tloušťkách trpí na takzvané bahenní praskání, při kterém dochází ke vzniku trhlin vedoucích až na povrch kovu. Při skladování dochází k pozvolné hydrolyze a tím se zkracuje doba skladovatelnosti nátěrů na bázi tohoto pojiva. Mají také omezenou dobu zpracovatelnosti. [10] Antikoroziní vlastnosti těchto nátěrů jsou velmi dobré a spolu s epoxidy a polyurethany jsou podle normy 12944 – 5 doporučovány jako základní nátěry do korozního prostředí agresivity C5 a CX až do velmi vysoké odolnosti. [8]

Epoxidy jsou dvousložková pojiva, která na síťování využívají vysokou reaktivitu oxiranového kruhu a reakcí s aminy, nebo thioly tvoří hustě sesíťenou strukturu. Je nutné dodržet dávkování udané výrobcem, při nadbytku tvrdidla zůstane v nátěru nezreagovaný amin a při nedostatku tvrdidla získáme plastickou hmotu. Oba případy jsou nežádoucí, jelikož vedou ke vzniku defektů a snižují ochrannou funkci nátěru. Aromatické kruhy přítomné ve struktuře způsobují sníženou stabilitu vůči UV záření a proto není vhodné je používat na vrchní nátěry. Epoxidové pojiva se vyznačují vysokou tvrdostí, přilnavostí, chemickou odolností a nízkou difuzivitou díky vysoké hustotě sítě. Použití nalézají zejména pro náročná korozní prostředí

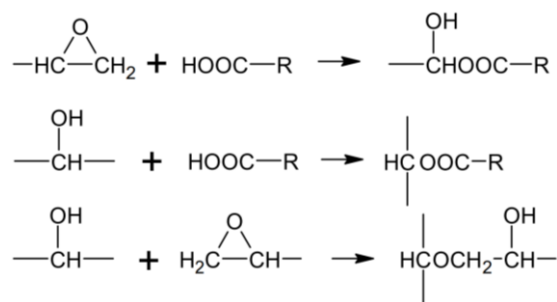
s vysokými nároky na životnost a na konstrukce trvale ponořené ve vodě. Podle normy 12944 – 5 jsou také jako jediné spolu s polyurethany doporučovány jako vrchní nátěr do korozního prostředí vody a půdy stupně agresivity Im 1 až 3 s životností velmi vysokou. [8]

Polyurethan je převážně dvousložkové pojivo. Tužící složkou je diisokyanát v kombinaci s např. polyesterovou pryskyřicí. Po vytvrzení získáme silně zesíťenou, chemicky odolnou strukturu, která je na rozdíl od epoxidu odolná proti UV záření. Světlostálost polyurethanů je však dána typem použitého diisokyanátu. V praxi se tedy na antikoroziní nátěrové systémy jako základní nátěr díky své vysoké přilnavosti a nízké difuzivitě aplikuje nátěr na bázi epoxidové pryskyřice a pojivová složka vrchního nátěru kvůli díky světlostálosti právě polyurethan. [11] Existují také polyurethanem modifikované alkydy, které na tvorbu polymerního řetězce využijí reaktivní diisokyanát místo ftalanhydridu a jsou tím pádem odolnější proti UV záření. Urethanované alkydy tím pádem kombinují jednoduchou aplikaci alkydů a odolnost polyurethanů.

Polyaspartátové pojivo je ve své podstatě polyurethan, jen místo polyesterové pryskyřice použijeme sůl, nebo ester kyseliny polyaspartové. Taková směs má velmi dobré rheologické vlastnosti a s pár úpravami můžeme vytvořit téměř bez rozpouštědlový systém. Navíc můžeme kyselinu polyaspartovou modifikovat pomocí různých esterů a docílit široké škály vlastností. Nátěry na bázi polyaspartátů jsou využívány především na ochranu betonových konstrukcí, nebo podlah, ale stále více se uplatňují i v protikoroziní ochraně. [12] [13] Například norma 12944 – 5 je doporučuje jako možnou náhradu za polyurethanová pojiva. [8]

Polysiloxany jsou velmi podobné ethyl-silikátu, akšak k vytvrzení polysiloxanů dochází buď polykondenzací za vysoké teploty, nebo pomocí epoxidů jako vytvrzovadla. Díky obsahu anorganické složky jsou tyto nátěry stálé i při vysokých teplotách. [8] [2]

Epoxyesterová pryskyřice je hojně využívána v průmyslu nátěrových hmot. Vzniká esterifikací epoxidových pryskyřic karboxylovými kyselinami, přičemž reaguje jak oxiranová skupina, tak hydroxylové skupiny epoxidu.



Obrázek 1. Reakční schéma esterifikace epoxidů [2]

Jako zdroj karboxylových kyselin se používá sójový, lněný, nebo dehydratovaný ricinový olej. K esterifikaci epoxidové pryskyřice dochází z 40-60 % a nezreagované hydroxylové skupiny poskytují pryskyřici vysokou přilnavost k podkladu. Epoxyesterové pryskyřice mají podobné vlastnosti jako alkydy, taktéž zasychají oxopolymeračním mechanismem na vzduchu. Vynikají však vyšší chemickou odolností, rychlejším zasycháním a vyšší tvrdostí. Díky přítomnosti mastných kyselin mohou epoxyesterové pryskyřice vytvářet pevná mýdla s ionty některých kovů (Ca, Zn, Mg, atd) Epoxyesterové pryskyřice mohou být také připraveny jako vodou ředitelné nátěrové hmoty. [2]

1.1.2 Antikorozi pigmenty

Důležitou složkou antikorozi nátěrů jsou pigmenty, jejichž úkolem je snížit rychlost koroze již při nízkých koncentracích. Mechanismus působení je založen převážně na reakci pigmentu s podkladovým kovem a zneprístupnění povrchu kovu korozním médiím. Antikorozi pigmenty mohou například usnadňovat vznik pasivní vrstvy oxidů na povrchu kovu, a tím zabránit jeho anodickému rozpouštění. Dalším mechanismem působení může být také potlačení anodických a katodických poloreakcí. Pokud například vytvoříme na povrchu katody nerozpustné sraženiny reakcí hydroxylových aniontů a solí Zn^{2+} , Mn^{2+} atd., můžeme tím zvýšit odpor nátěrového filmu na katodě a zpomalit korozní reakce. Stejně tak můžeme vytvářet nerozpustné sraženiny na povrchu anody reakcí železnatých kationtů s fosforečnany, chromany, nebo molybdenany. Krom přímé reakce s kovem mohou pigmenty svým pH posunout železo do imunní oblasti $\text{pH} = 11-12$, kde ke korozi nedochází. Další výhodou takových alkalických pigmentů je schopnost neutralizovat kyselé látky, které urychlují korozi, jako například HCl , SO_2 , atd. Pigmenty mohou rychlost koroze snižovat také nepřímou, a to zlepšením vlastností pojiva, kdy mohou některé pigmenty zvyšovat fyzikálně-mechanické vlastnosti, zvyšovat adhezi, nebo blokovat UV záření a prodlužovat tím životnost pojiva. Zvláštní kapitolou je tvorba pevných mýdel mezi mastnými kyselinami pojiva a kationtem kovu pocházejícím z pigmentu. Toto je zvláštní případ, který se týká zejména alkydových

a epoxyesterových pryskyřic, ale také fermeží a jiných pojiv na bázi rostlinných olejů. Tuhá mýdla se mohou vytvářet na povrchu kovu a zabraňovat tím průniku korozních stimulantů, nebo mohou mechanicky vyztužovat matrici nátěrového filmu a zvyšovat přilnavost k podkladu. [3] Jestliže se pokusíme rozdělit nepřebornou škálu antikoročních pigmentů do skupin, můžeme tak učinit podle jejich chemického složení.

1.1.3 Antikoroční pigmenty na bázi solí kyselin

Fosforečnanové pigmenty jsou dnes nejpoužívanější antikoroční pigmenty díky jejich nízké toxicitě a vysoké účinnosti. Nejvýznamnější jsou fosforečnan zinečnatý, hlinitý, nebo barnatý. Fosforečnany se pro antikoroční účely používají ve formě di-, nebo tetrahydrátu, aby byla zajištěna dostatečná rozpustnost pigmentů, která je nutnou podmínkou pro jejich antikoroční působení. Existuje i celá řada strukturních modifikací jako například lineární polyfosforečnany, nebo cyklické tetrafosforečnany. Antikoroční působení fosforečnanů spočívá ve tvorbě nerozpustných komplexů se železem na povrchu kovu, které zabrání další oxidaci železa. Tyto komplexy je také schopna tvořit s molekulami pojiva, nebo s jinými anionty.

Boritanové pigmenty jsou účinné v prvotních fázích ochrany, jelikož jsou schopné neutralizovat kyselé látky pronikající filmem. Boritany také tvoří s železitými ionty nerozpustné sraženiny a potlačují tak rozpouštění železa v anodické oblasti. Metaboritan barnatý má krom antikoročních vlastností také pufrací vlastnosti a zlepšuje tak stabilitu vodou ředitelných nátěrových hmot, zároveň působí fungicidně a bakteriocidně. Další víceúčelový boritan je boritan zinečnatý, který působí jako retardátor hoření.

Molybdenanové pigmenty se vyznačují vysokou antikoroční účinností a vysokou bělostí, jsou také netoxické. Používají se zinečnaté, vápenaté, nebo strontnaté sole. Jeho antikoroční působení je vysvětlováno přednostní adsorpcí molybdenanových iontů na povrchu oceli oproti například síranům, nebo chloridům. Následně dochází ke vzniku komplexu s Fe^{2+} iontem a po jeho oxidaci na Fe^{3+} vzniká nerozpustná sraženina, která zablokuje povrch kovu. Molybdenany jsou použitelné jak pro rozpouštědlové, tak vodou ředitelné systémy.

Pigmenty na bázi křemičitanů působí inhibičně v anodické i katodické oblasti tvorbou pasivní vrstvy reakcí s železnatými kationty. Křemičitanové pigmenty se dělí na borosilikátové a fosfosilikátové a jedná se vápenaté, zinečnaté, nebo barnaté sole. Tyto pigmenty jsou kompatibilní s různými pojivovými systémy, ale jejich antikoroční účinnost se může podle použitého pojiva značně lišit. Křemičitanové pigmenty jsou schopné s kyselými složkami

pojiva reagovat na kovová mýdla a ty poté vytvářejí pasivační vrstvu. Antikoroziční účinnost křemičitanových pigmentů je srovnatelná, nebo dokonce vyšší než fosforečnan zinečnatý.

Chromanové pigmenty byly v minulosti hojně využívány pro antikoroziční nátěrové hmoty pro jejich vysokou antikoroziční účinnost. Jejich působení spočívá ve tvorbě směsných hydratovaných oxidů chromu a železa na povrchu katodické oblasti kovu a také probíhá pasivace anodické oblasti a je tím zabraňováno rozpouštění kovu. Používání chromanových pigmentů je však ve vyspělých zemích zakázáno z důvodu jejich vysoké toxicity a karcinogenity.

1.1.3.1 Antikoroziční oxidické pigmenty

Mezi oxidy kovů převážně iontového charakteru typu MO, resp. M_2O , můžeme zařadit například sloučeniny MgO, SrO, nebo NiO, resp. CaF_2 , které se běžně v oblasti organických povlaků a nátěrových hmot nepoužívají. Výjimkou je typ M_3O_4 , připomínající podvojně oxidy, kam patří nejstarší antikoroziční pigment suřík Pb_3O_4 , ve kterém má Pb dva oxidační stavy. Podvojně oxidy mohou v podstatě obsahovat složitější ionty (například CO_3^{2-} a NO_3^-) nebo dva druhy atomů kovu. Tuto druhou skupinu, rozdělujeme dle struktury na dva hlavní typy. K prvnímu typu náleží oxidy se strukturou mřížky, jakou mají jednoduché sloučeniny, od kterých se odlišují jen nepravidelným nahrazením kationtů v mřížce, například Li_2TiO_3 . Druhý typ představují oxidy, jejichž mřížka na rozdíl od prvního typu neodpovídá struktuře jednoduchých sloučenin. Z této skupiny jsou nejvýznamnější tři typy oxidů: ilmenit $FeTiO_3$, spinel $FeAl_2O_4$ a perovskit $CaTiO_3$. [14]

Oxidické pigmenty obsahují zinek, olovo, či kovy alkalických zemin, jelikož jsou schopny neutralizovat kyselé látky, které mohou urychlovat proces koroze. Velmi často se používá ZnO ať už jako antikoroziční, či bílý pigment. Výroba spočívá v oxidaci zinkových par kyslíkem a čistota produktu závisí silně na kvalitě použitého zinku. Účinnost oxidu zinečnatého může být podpořena použitím vhodného reaktivního pojiva, které vytvoří tuhá mýdla s korozně inhibičním účinkem. Ke zvýšení antikoroziční účinnosti může také dojít použitím nanočástic oxidu zinečnatého, které mají jednak vyšší reaktivitu a také jsou schopny vytvořit lepší bariéru. [15] Byl také pozorován synergický efekt při kombinaci se zinkovým prachem, či fosforečnanovými pigmenty.

Velmi účinné byly také pigmenty na bázi olova, historicky se používal takzvaný suboxid olova, což je směs Pb a PbO a v antikoroziční ochranně vykazuje vysokou účinnost celá řada sloučenin obsahujících olovo, jako např. fosforečnan olovnatý, olovičitan vápenatý, nebo oxid-

chroman-křemičitý. Antikorozní účinnost těchto pigmentů spočívá zejména ve tvorbě mýdel s mastnými kyselinami. Při použití pojiva na bázi přírodních olejů můžeme pozorovat silný synergický efekt. Může však účinkovat i katodickou ochranou reakcí Pb^{2+} iontů s OH^- ionty generovanými na katodě za vzniku $Pb(OH)_2$.

Velmi účinný antikorozní pigment je suřík, neboli minium, s chemickým názvem olovičitan olovantý. Jeho použití bylo jako základový nátěr do korozně náročných prostředí. Z důvodů vysoké toxicity sloučenin olova je však použití těchto pigmentů v Evropě až na pár výjimek zakázáno. [3]

Oxid hořečnatý je nerozpustná látka bílé barvy, jeho vodný výluh je zásaditý a může tedy podobně jako oxid zinečnatý vytvářet kovová mýdla s kyselými složkami pojiva a tím zlepšovat korozně inhibiční vlastnosti nátěrového filmu. Díky alkalické povaze je také schopný neutralizovat kyselá korozní média. [16] Má také pozitivní vliv na mechanické a antikorozní vlastnosti vodou ředitelných akrylátových pojivových systémů. [17]

1.1.3.2 Práškové kovy jako antikorozní pigmenty

Ze skupiny práškových kovů je nejvýznamnější zinkový prach a také práškový hliník, ačkoliv tento poskytuje primárně ochranu před povětrností, a nikoliv přímé antikorozní působení. Ochrana ocelových povrchů pomocí organických povlaků s vysokým obsahem kovového zinku má specifický mechanismus a průběh. V prvních fázích dochází k elektrochemickému rozpouštění zinku, jakožto méně ušlechtilého kovu a tím pádem je ocel katodicky chráněna před korozi. Vznikající korozní zplodiny zinku, jako například oxidy, hydroxidy, nebo uhličitany dokonale zaplní póry v nátěrovém filmu a poskytnou vynikající bariérovou ochranu spojenou s takzvaným filtračním mechanismem, jelikož produkty rozpouštění zinku jsou schopny reagovat s různými agresivními látkami, jako např. SO_4^{2-} , Cl^- , H_2S atd. [18]

1.1.3.3 Neizometrické částice

Pigmenty neizometrického tvaru jsou částice, jejichž jeden rozměr se významně liší od ostatních dvou. Mohou to být jehličky, vločky, nebo obecně lamelární částice. Tyto pigmenty vytvářejí bariéru zpomalující průnik plynů a agresivních látek k povrchu oceli a zlepšují také mechanické vlastnosti a přilnavost nátěrového filmu. [19] Většinou se jedná o inertní plniva, jako například různé slídy, jíly, spekularit, šupinky borosilikátového skla, ale může se jednat i o elektrochemicky aktivní pigmenty, jako kovový zinek, nebo grafit.

1.1.3.4 Jiné inhibitory koroze

Kyanamid zinečnatý, nebo olovnatý se prokázaly jako vysoce účinné anodicky působící inhibitory koroze, avšak toxikologický profil olovnatých sloučenin upozadil jejich používání. Kyanamid zinečnatý se používá jako elektroforeticky nanášený základní povlak. Fosfidy některých přechodných kovů, jako je železo, nebo kobalt se dají využít jako antikorozi pigment. Výhodou je jejich nízká toxicita. Například fosfid boru lze aplikovat na ocelové panely pomocí PECVD v tenkých vrstvách a poskytuje vysokou korozní ochranu. [20]

1.1.3.5 Organické látky s antikoročním působením

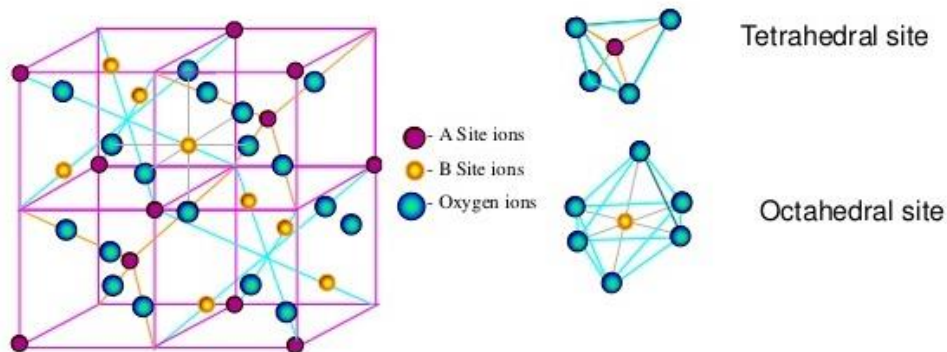
Organické inhibitory koroze se v průmyslu využívají díky své účinnosti v širokém rozsahu podmínek, jejich kompatibilitě s různými materiály a relativně nízké toxicitě. Tyto látky obsahují heteroatomy, jako jsou dusík (N), kyslík (O), síra (S) a fosfor (P) s volnými elektronovými páry a obsahují ve své struktuře také π -elektrony, které jsou schopné interakce s kovem. Antikorozi působení organických inhibitorů může probíhat v anodické i katodické oblasti, a to adsorpcí těchto látek na povrchu kovu a vytvořením nepropustné bariéry. Proces adsorpce může probíhat fyzikální i chemickou sorpcí. Například fyzikální adsorpce zahrnuje elektrostatické působení mezi nabitým povrchem kovu a molekulami inhibitoru, zatímco chemická adsorpce je založena na vzniku chemické vazby mezi molekulami a substrátem. [21]
[22]

Tabulka 1. Rozdělení antikoročních pigmentů v praxi i výzkumu podle chemického složení

Pigment		Příklad chemického vzorce
Fosforečnany	Chemické	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, ($x=2-4$)
	Strukturní	Lineární polyfosforečnany, cyklické tetrafosforečnany
	Modifikované	$Zn_3(PO_4)_{2-y}(MoO_4)_{3y/y} \cdot zH_2O$
Boritany		$BaO \cdot B_2O_3 \cdot xH_2O$
Molybdenany		$CaMoO_4$, $ZnMoO_4$
Křemičitany	fosfosilikáty	$(Ca, Ba)_x(PO_4)_y(SiO_3)_{1-y} \cdot zH_2O$
	borosilikáty	$(Ca)_x(B_2O_3)_y(SiO_3)_{1-y} \cdot zH_2O$
Chromany		$ZnCrO_4$, $SrCrO_4$, $4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$
Oxidy kovů	Jednoduché	ZnO , $PbO+Pb$, Pb_2PbO_4
	Směsné oxidy	$ZnFe_2O_4$, $CaFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$
Práškový kov		Zn, Mg
Neizometrické částice (lamelární a jehlicovité útvary)		$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, borosilikátové skleněné šupinky, $(KF)_2(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6$, $\alpha-Fe_2O_3$, $CaSiO_3$
Inhibitory koroze		$PbCN_2$, $ZnCN_2$, Fe_2P , BP, Co_xP
Organické inhibitory koroze		Triazoly, imidazoly, thiazoly, pyridaziny
Vodivé polymery		polyanilin, polypyrol, polyacetylen, polythiofen, poly(<i>p</i> -fenylen)

1.2 Oxidické pigmenty se spinelovou strukturou

Směsné oxidy spinelového typu jsou pojmenovány podle minerálu spinelu s chemickým vzorcem $MgAl_2O_4$. Obecný vzorec látek spinelového typu je AB_2X_4 . Atom X je typicky chalkogen a většinou se jedná o kyslík. Atomy A a B jsou kovy v oxidačním stavu 2+ (např. Mg, Ca, Zn, Co, Fe, Cu, Mn) a 3+ (např. Al, Fe, Mn, Co, Cr). Kyslíkové atomy jsou zde v těsném uspořádání plošně centrované kubické mřížky, na N atomů kyslíku se v této mřížce vyskytuje N oktaedrálních a 2N tetraedrálních pozic, ve kterých jsou rozmístěny dvoj a trojmocné atomy kovů. Možnost vzniku spinelové struktury je určena nejen mocenstvím kationtu, ale také poloměrem atomů. Určité atomy totiž ze sterických důvodů nejsou ve spinelové struktuře stabilní.



Obrázek 2. Krystalová struktura buňky oxidu spinelového typu [23]

Inverzní spinely mají příbuznou strukturu se stejně velkou buňkou, v níž dojde k prohození pozic atomů A a poloviny atomů B. Inverzní spinely jsou tedy formulovány jako $B(AB)O_4$, kde ionty A a B v závorkách zaujímají oktaedrální místa a ostatní ionty B jsou v tetraedrálních pozicích. Existují také smíšené spinely, které jsou mezikrokem mezi normální a inverzní spinelovou strukturou. [24]

Pokud zaujímá místo kovu B železo, nazýváme takové látky ferospinely neboli ferity. Jsou to netoxické a levné materiály, které nacházejí využití v mnoha oblastech lidské činnosti. Slovo ferit pochází z latinského „ferrum“, což znamená železo, které je ústředním atomem všech feritů. Mezi přední vlastnosti feritů patří vysoká teplotní odolnost, tvrdost, magnetické vlastnosti a chemická odolnost. Tyto vlastnosti jsou využívány v elektronice, komunikačních technologiích, armádě, ale taky zdravotní oblasti. [14]

1.2.1 Využití pigmentů se spinelovou strukturou v ochraně proti korozi

Pro využití v průmyslu nátěrových hmot je významná jejich vysoká kryvost, světlostalost ale také už zmiňovaná teplotní odolnost. Často je můžeme nalézt jako barevné pigmenty do glazur a keramiky v odstínech od oranžové přes červenou po hnědou. Co se týče antikorozního působení, uplatňuje se u spinelů zejména vznik pevných mýdel Ca a Zn, která vyztužují nátěrový film a brání pronikání korozních médií. Napomáhá také jejich alkalický výluh, který se pohybuje kolem hodnoty $pH=9-10$ a neutralizuje tak kyselé složky z prostředí. [3] Mezi osvědčené antikorozní pigmenty patří $ZnFe_2O_4$, $CaFe_2O_4$ a $MgFe_2O_4$. Bylo vypořádáno, že antikorozní účinnost těchto feritů roste v řadě $MgFe_2O_4 < CaFe_2O_4 < ZnFe_2O_4$ [25] Feritické pigmenty můžeme také připravit jako core-shell pigmenty vysrážením feritu na povrchu levnějšího inertního pigmentu. Ahmed a kol. například ve studii z roku 2017 připravili kaolinický jíl pokrytý vrstvou Ca, Mg a Zn feritů a zjistili v prostředí roztoku NaCl vyšší antikorozní ochranu oproti klasickým feritickým pigmentům. [26] Tento výsledek

potvrzuje také výzkum, ve kterém byly připravovány core-shell pigmenty s muskovitovým jádrem pokryté $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$, u kterých byla zjištěna vysoká antikorozi odolnost. [25]

Předmětem několika výzkumů byly také Ni, Zn ferity s různými stechiometrickými poměry. Takové pigmenty mají schopnost absorpce elektromagnetického záření a používají se proto v elektrotechnickém průmyslu a v armádě jako složka maskovacích nátěrů. Byla však potvrzena i jejich vysoká antikorozi ochrana. Ta je založena především na tvorbě nerozpustných korozi produktů hydroxidů niklu a železa v katodické oblasti a tím zpomalují korozi reakce. [27][28]

Při přípravě feritů reakcí v pevné fázi se jako surovina využívá oxid železa, je možné použít jako prekurzor jeho různé modifikace, jako například magnetit, hematit, spekularit, ghoetit atd. Vzniklý ferit může vykazovat rozdílnou morfologii částic. Bylo zjištěno, že částice takto připraveného feritu mohou mít isometrický, jehlicovitý, nebo lamelární charakter, což má vliv na jejich antikorozi účinnost. [29][30]

Krom feritů lze v oblasti antikorozi ochrany využít i pigmenty s jinou spinelovou, nebo perovskitovou strukturou. [31][32] Pigmenty spinelového a perovskitového typu s obsahem kovů Zn, Ca a Ti vykazují antikorozi účinnost vyšší než klasický antikorozi pigment na bázi fosforečnanu zinečnatého [33][34] a lze je tedy označit za účinné antikorozi pigmenty. Jejich výhodou je velká dostupnost a nízká cena surovin stejně jako jejich nízká toxicita. Za zmínku stojí také pigment $CoAl_2O_4$ modré barvy s perovskitovou strukturou. Při jeho depozici na inertní nosič můžeme získat kompozitní pigment modré barvy a vysoké antikorozi účinnosti. [35][36]

1.2.2 Příprava feritů

Přípravu feritů a spinelů obecně lze provést několika způsoby. Jednou možností je reakce v pevné fázi. Reakce v pevné fázi může mít podobu buď monomolekulární reakce, u které dochází k rozpadu, nebo přeměně jedné látky za vzniku látek nových, nebo bimolekulární reakce, při které reakcí dvou látek vzniká látka nová. Limitujícím krokem u reakcí v pevné fázi je rychlost difuze atomů a iontů. Díky vysoké koncentraci vakancí a dislokací mřížky na povrchu materiálu je povrchová difuze rychlejší než difuze objemová. Pro urychlení reakce je tedy výhodná malá velikost částic, která zajistí větší povrchovou energii a dále lisování reakční směsi pro větší kontakt částic. Dalším způsobem, jakým zvýšíme reakční rychlost je zvýšení teploty, což zvýší difuzní koeficient. [37] Jako prekurzory pro takové syntézy jsou oxidy, nebo uhličitany daných kovů. Jako zdroj železitých iontů je možné použít

několik látek, jmenovitě hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetit ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$), magnetit (Fe_3O_4), nebo spekularit (lamelární Fe_2O_3). Výchozí surovina má vliv na mechanické a antikorozi vlastnosti vzniklého feritu. Nejlepších výsledků pro syntézu ZnFe_2O_4 bylo dosaženo při použití magnetitu. Pigmenty syntetizované z magnetitu poskytovaly vysokou antikorozi odolnost a dobré mechanické vlastnosti v porovnání s ostatními surovinami jak v rozpouštědlových, tak vodouředitelných systémech. [38] Tato metoda se často používá pro syntézu pigmentů do antikorozi nátěrových systémů, jelikož nezavádíme do směsi sole, které by mohly urychlovat korozi pochody. [39][40][41] Při reakcích v pevné fázi je také možné použít organické sloučeniny daných kovů, jako např. oxaláty, nebo malonáty, které mají nižší teplotu rozkladu nežli anorganické oxidy, nebo sole a jejich použití tak umožňuje nižší reakční teploty. [42]

Jako suroviny pro reakci v pevné fázi byly zkoumány i různé průmyslové odpady obsahující oxidy železa. Byly například zkoumány antikorozi vlastnosti vápenatého feritu připraveného z odpadu z galvanických zinkoven. Výsledky měření lineární polarizace ukázaly antikorozi vlastnosti srovnatelné s běžnými antikorozi pigmenty. Dalším možným zdrojem surovin pro přípravu vápenatých feritů může být prach z továren zpracovávajících ocel, ten se totiž skládá převážně z oxidu železitého a odpadní hydroxid vápenatý z výroby acetyleny. [43]

Další metoda je koprecipitace ve vodném roztoku, při kterém dochází k vysrážení feritu z vodného roztoku rozpustných solí. Surovinami jsou v tomto případě chloridy, nebo dusičnany [44], ale i při důkladném promytí riskujeme kontaminaci pigmentů těmito solemi, což by mělo negativní vliv na antikorozi vlastnosti. Tomu lze předejít například použitím hydroxidů, či uhličitánů jako prekurzorů pro srážení, ty však mají obvykle nižší rozpustnost a jejich použití tak přináší jiné problémy. [45]

Metoda sol-gel je proces, který lze využít na přípravu materiálů na bázi oxidů. Základní surovinou jsou ve vodě rozpustné prekurzory, ze kterých hydrolyzou a kondenzací vzniká směsný oxid. Prekurzory obvykle obsahují slabší ligandy, než je voda, jako jsou halogenidy, dusičnany, nebo karboxyláty. Hydrolyzované prekurzory spolu kondenzují a vytvářejí malé koloidní nanočástice suspendované v kapalině zvané sol. Následná polykondenzace částic solu vede k vytvoření sítě polymerních materiálů na bázi oxidů, které se nazývají gel. Vzniklé gely získané metodou sol-gel jsou dvoufázové materiály, které obsahují gelovou síť spolu s významným množstvím kapalně fáze. Sušením a mletím těchto gelů získáme dobře

homogenizovaný jemný prášek. V některých případech může dojít ke vzniku amorfni látky, v tomto případě je nutné vyžihání na krystalizační teplotu. [46]

Srážecí reakce prováděné v mikroemulzích se v poslední době ukazuje jako velmi slibná technika pro přípravu velmi jemných částic feritů, u které lze řídit jejich distribuci a tvar. Při této metodě se v organických rozpouštědlech rozpouští povrchově aktivní látka, která vytváří kulové agregáty, tzv. reverzní micely. Vzniká tedy jemná emulze vody v organické fázi. Reverzní micely fungují jako mikroreaktory pro srážecí reakce vedoucí ke vzniku feritických materiálů, u nichž je velikost částic řízena velikostí micel. [47][48]

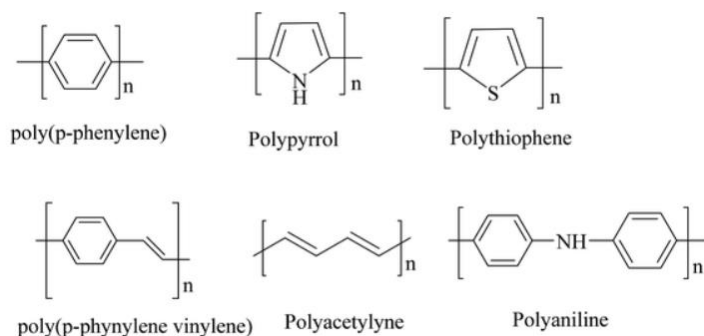
Hydrotermální syntéza je technika, která zahrnuje přípravu materiálů z vodných roztoků za zvýšené teploty a tlaku. Za přítomnosti vodných rozpouštědel a komplexotvorných činidel za vysokého tlaku a teploty dochází k rozpouštění a rekrystalizaci materiálů, které jsou za běžných podmínek málo rozpustné. Hydrotermální technika se používá pro syntézu různých anorganických sloučenin včetně směsných oxidů. [49]

Metoda spalovací syntézy spočívá v uvedení vodného roztoku požadovaných kovových solí a vhodného organického paliva do bodu varu, dokud nedojde k zapálení směsi, výsledkem je suchý, obvykle krystalický oxidický prášek s jemnými částicemi. Pro přípravu feritů se obvykle používá dusičnanů a močoviny jako paliva. Jednoduchou kalcinací lze samozřejmě dusičnany kovů rozložit na oxidy kovů, což však vyžaduje stálý vnější přívod tepla, aby se systém udržel na vysoké teplotě potřebné k dosažení fázové přeměny. Při spalovací syntéze se energie uvolňuje z exotermické reakce hoření, která dodá dostatek energie na fázovou přeměnu i bez vnějšího zdroje tepla. Palivo také slouží jako komplexotvorné činidlo, které omezí vysrážení jednotlivých složek před zapálením směsi. Podobně jako u sol-gel metody může být nutné následné vyžihání směsi. [50] Tato metoda poskytuje částice až nano rozměrů s úzkou distribuční křivkou a jednotnou morfologií částic. [51]

1.3 Vodivé polymery

Běžné polymery jsou látky elektricky nevodivé neboli izolanty. Důvodem je výskyt převážně kovalentně vázaných valenčních elektronů v hybridizaci sp^3 , což znemožňuje jejich volný pohyb jako nosičů náboje. Řada polymerů obsahuje nenasycené vazby, kde jsou elektrony vázány o něco méně pevněji v hybridizaci sp^2 a pokud se vazby jednoduché a násobné střídají jedná se o konjugovaný systém, kde jsou π -elektrony delokalizovány a náleží tedy částečně všem konjugovaným vazbám. Takový stav se nachází například u aromatických uhlovodíků, jako je benzen. V čistém stavu jsou však i polymery s takovou konfigurací

izolanty, nebo polovodiče. Přidáním určitých atomů, které jsou schopné elektrony dodávat, nebo naopak odebírat se vytvoří podmínky pro průchod elektrického proudu a polymer může být elektricky vodivý. Vodivost takových polymerů je sice oproti klasickým vodičům nižší, avšak jejich výhody se nalézají v možnosti měnit jejich vodivost v závislosti na podmínkách a v jejich výhodných mechanických vlastnostech. V dnešní době je známo několik vodivých polymerů. Je to například polypyrrol, polythiofen, polyacetylen, polyanilin, nebo poly(*p*-fenylen). [52]



Obrázek 3. Strukturní vzorce vybraných vodivých polymerů [52]

1.3.1 Vodivé polymery v oblasti protikorozní ochrany

Zájem o vodivé polymery jako inhibitory koroze pramení z poznatku, že mohou zabránit korozi kovů i v místě lokálního defektu, kde dojde k vystavení povrchu kovu korozním médiím. Jak již víme vodivé polymery mohou existovat v různých oxidačních stavech a mohou mezi nimi za určitých podmínek snadno přecházet. Tím je umožněno navázání a vylučování iontů (dopantů) na základě změny potenciálu kovového povrchu vyvolaného korozí. Jako takové dopanty můžeme zvolit látky, které potlačují korozi. [53] Toto je pouze jeden z možných mechanismů ochrany, dále mohou působit bariérově, nebo anodicky oxidovat povrch kovu a udržovat ho tak v pasivní oblasti.

Polypyrrol lze například aplikovat na chráněný kov v tenkých vrstvách a při vhodně zvolené kombinaci dopantů poskytuje vysokou antikorozi ochranu i v případě vzniku defektu. [54][55] Byla také prováděna celá řada studií zabývajících se kompozitními pigmenty oxidů kovů pokrytých polypyrolem, které se jeví jako účinné pigmenty pro antikorozi organické nátěry. [56][57][58]

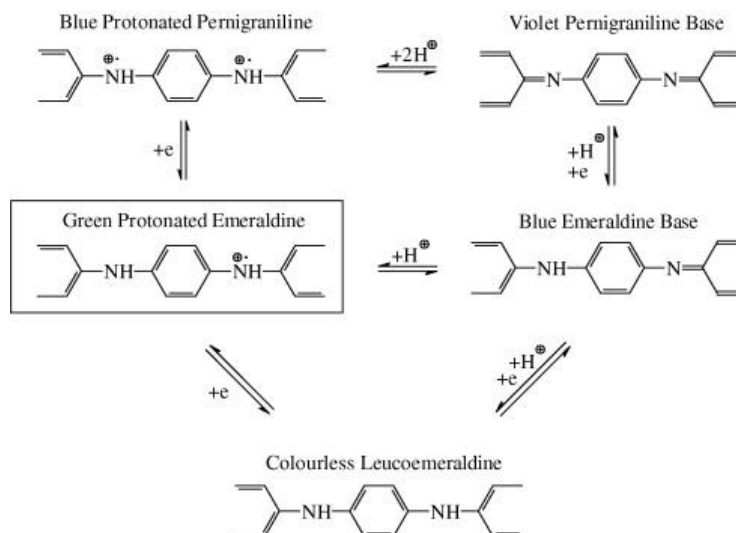
Dalším vodivým polymerem, který byl zkoumán je polythiofen. Polythiofen je možné různě modifikovat nejen pomocí vhodného dopantu, ale také syntézou různých derivátů, které mohou být v protikorozní ochraně velmi účinné, to však závisí na povaze prostředí, kterému

bude tento polymer vystaveny. U polythiofenu byly zkoumány především tenké vrstvy deponované pomocí vhodného napětí na povrchu kovu. Tyto vrstvy jsou při své malé tloušťce (1 μm) kompaktní a homogenní a poskytují účinnou ochranu. [59]

Různé modifikace a kompozity obsahující polyfenyle sulfid byly aplikovány jako tenké vrstvy, nebo jako složka organických nátěrů. Byla u nich zjištěna vysoká adheze k podkladu, superhydrofobní charakter, a také zabraňují obrůstání organismy, [60] což jsou vlastnosti, které přispívají k antikorozičnímu působení. Jeví se tedy jako slibná náhrada povlaků na bázi fluorovaných a perfluorovaných polymerů. [61]

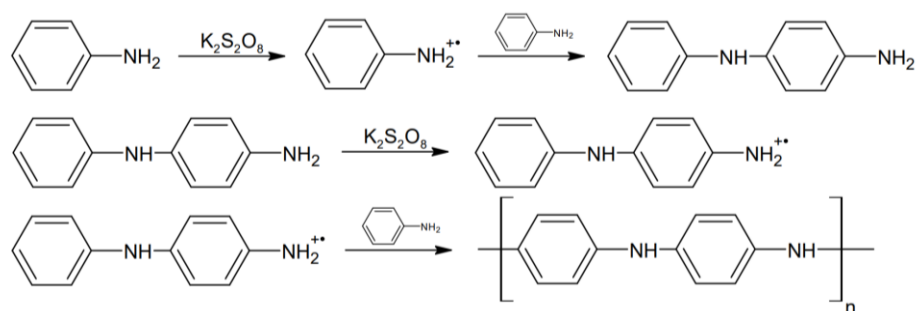
1.3.2 Polyanilin

Polyanilin je nejznámějším a nejprozkoumanějším z vodivých polymerů a vyznačuje se vysokou stabilitou, dobrou zpracovatelností a má laditelné vodivé a optické vlastnosti. Vodivost polyanilinu je, jako u všech vodivých polymerů, závislá na koncentraci dopantu a míru vodivosti podobnou kovům pozorujeme pouze při pH nižším než 3. Polyanilin existuje v několika různých formách. Podle oxidačního stavu se dělí na leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin. Leukoemeraldin je redukovanou formou a pernigranilin je naopak v plně oxidovaném stavu. Polyanilin se stává vodivým pouze tehdy, když je v mírně oxidovaném stavu, a tedy ve formě emeraldinu. Změny ve struktuře polymeru mohou ještě nastat vlivem pH prostředí, kde pernigranilin i emeraldin se mohou vyskytovat ve stavu báze, nebo ve stavu elektron deficitní sole, kde je kladný náboj kompenzován přítomností dopantu, což je nejčastěji sůl kyseliny.



Obrázek 4. Formy polyanilinu v závislosti na pH a redoxním stavu [62]

Páteř polymeru se skládá z kruhů chinonové a benzenové struktury v různém poměru. Rozdíl v poměru je dán možností tří oxidačních stavů: plně redukováná forma leucoemeraldinu má benzenovou strukturu, plně oxidovaná forma pernigranilinu sestává z chinonových kruhů a vodivá forma emeraldin má stejný poměr benzenových a chinonových struktur. Případné dopanty nijak neovlivňují strukturu hlavního řetězce. Metoda chemické oxidace je jednou z nejjednodušších metod syntézy polyanilinu, při této metodě se monomerní prekurzor příslušného polymeru smísí s oxidačním činidlem za přítomnosti vhodné kyseliny. Změna barvy reakčního prostředí na zelenou indikuje vznik polyanilinu. Stejným způsobem probíhá i příprava kompozitu. Obecně se používají oxidační činidla jako peroxodisíran amonný, dusičnan ceričitý, síran ceričitý, dichroman draselný atd. V závislosti na pH kyselého dopantu lze ovlivňovat fyzikální parametry vodivosti. Polymer má dobrou vodivost, pokud je pH mezi 1 a 3.



Obrázek 5. Mechanismus syntézy polyanilinu [52]

1.3.3 Metody přípravy objemového polyanilinu a tenkých vrstev polyanilinu

K syntéze polyanilinu se také používá mezifázová polymerace, při níž se monomer anilinu rozpouští v organickém rozpouštědle, jako je toluen a smísí se s vodním roztokem dopující kyseliny. Polymerace probíhá na fázovém rozhraní těchto dvou nemísitelných kapalin od chvíle, kdy se k roztoku monomeru přidá roztok oxidovadla. Při syntéze polyanilinu je možné využít také mikroemulzní techniku, kde polymerace rovněž probíhá na rozhraní dvou nemísitelných kapalin, ale rozdíl je v použitém povrchově aktivním činidle.

Další technikou, kterou lze mimo jiné připravit tenké vrstvy polyanilinu je elektropolymerace, která probíhá bez působení oxidačního činidla. Elektrospinning se také k syntéze polyanilinu, ale i jiných vodivých polymerů, dochází během ní ke vzniku vláknitých struktur polymerů o nano-, nebo mikropřůměru za působení silného elektrického pole. Princip této metody spočívá v tom, že kapky polymeru jsou přiváděny do prostoru o vysokém napětí, nabitě kapky se vlivem povrchového napětí deformují a v kritickém bodě dojde k odtržení a začne vznikat vlákno. Elektrospinning je jedinou metodou pro výrobu objemné polymerní vláknité struktury. Touto technikou byly připraveny vodivé polymery a jejich kompozity, jako je čistý polyanilin, polypyrrol, nebo polyanilin/polyethylenoxid/uhlíkové nanotrubičky. Na kvalitě elektrospinningu závisí mnoho faktorů, jako například molekulová hmotnost polymeru, viskozita, teplota atd. [52]

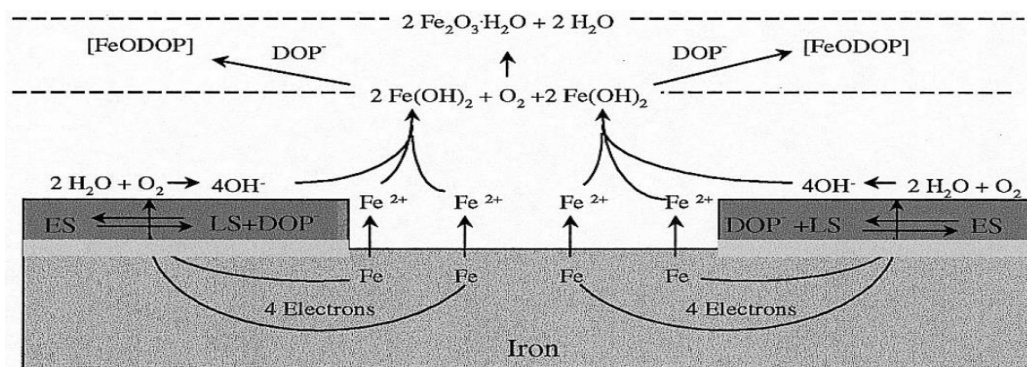
1.3.4 Využití polyanilinu

Potenciální využití polyanilinu je velmi široké. Intenzivně zkoumanou oblastí jsou superkapacity, které slouží k uchování velkého množství energie a možnost tvorby velmi tenkých vrstev polyanilinu s jeho jedinečnými elektrickými vlastnostmi může vést k miniaturizaci těchto zařízení. [63] Díky svým optickým vlastnostem a snadnosti přenosu

náboje je polyanilin také slibným kandidátem pro fotokatalyzátory. [64] V oblasti medicíny vidíme také velký potenciál polyanilinu při léčbě rakoviny pomocí NIR fototerminální léčby, jelikož polyanilin je možno připravit v nanorozměrech, je netoxický a dobře absorbuje IR záření. [65] Při detekci nebezpečných toxických a hořlavých plynů se již léta využívají elektrochemické senzory, ve kterých přítomné molekuly plynu vyvolají vznik elektrického signálu, jehož velikost je úměrná koncentraci plynu. Polyanilin je zde možné využívat jako elektrodu, jelikož má dobrou elektrickou vodivost a afinitu ke sledovaným plynům. [66]

1.3.5 Mechanismus antikoroziního působení polyanilinu

Se stále se zpřísňujícími pravidly pro obsah zdraví škodlivých látek v nátěrových systémech je nutné zabývat se účinnými a dostupnými alternativami. Vodivé polymery jsou jednou z možností. Jsou totiž schopné udržovat povrch kovu v pasivním stavu tvorbou homogenní a soudržné vrstvy oxidů. Pernigranilin je schopný plnit funkci oxidačního činidla a je schopný vytvářet stabilní oxidační vrstvy na povrchu kovu. Dochází přitom k jeho redukci na emeraldin, nebo až leucoemeraldin. Experimentálně bylo dokázáno, že leucoemeraldin je schopen se zpět oxidovat reakcí se vzdušným kyslíkem. [53] Dalším mechanismem ochrany je uvolnění dopujícího aniontu (např. fosforečnan) při redukci polyanilinu a tento uvolněný aniont vytvoří nerozpustnou sraženinu v reakci s kovem a chrání tím jeho povrch. [67] Jedna z teorií také říká, že při styku kovu a vodivého polymeru dochází ke vzniku elektrického pole, které omezuje tok elektronů z kovu k depolarizátoru a zpomaluje tím korozní pochody. [68] [69] Bylo také pozorováno, že nátěrové systémy s obsahem polyanilinu vykazují vyšší hydrofobitu [70], což také zvyšuje antikoroziní odolnost, jelikož voda na povrchu nátěru může způsobovat vznik puchýřků a obecně je předpokladem pro průběh elektrochemické koroze. Bylo také dokázáno, že podle výše uvedených mechanismů je vrstva polyanilinu schopna pasivovat odhalený povrch kovu v mikroskopickém defektu. Při elektrochemických pochodech během koroze totiž dochází k transportu elektronů z anody ke katodě a tím pádem k částečné redukci polyanilinu a uvolnění dopujícího aniontu, pokud se jedná o například fosforečnan, je tento uvolněný aniont schopen reagovat s železnatými ionty za vzniku nerozpustné sraženiny a tím dochází k pasivaci povrchu, což je schématicky zobrazeno na následujícím obrázku.



DOP⁻ – dopující aniont, ES – emeraldinová sůl, LS – leucoemeraldinová sůl

Obrázek 6. Mechanismus pasivace defektu v tenké vrstvě polyanilinu [53]

Způsobů, jak v nátěrovém filmu vytvořit kontakt mezi chráněným kovem a polyanilinem, je několik. Můžeme například vytvořit tenký film polyanilinu na povrchu kovu a v takovém případě je rovnoměrně pokryt celý povrch. Tato metoda má však svá úskalí, jelikož deponovaná vrstva polyanilinu je porézní a umožňuje tím průnik vody a agresivních látek, její přilnavost k podkladu není příliš vysoká a v agresivních prostředích dochází k její degradaci. [71][72] Z toho důvodu je výhodné zapojit polyanilin jako složku nátěrové hmoty, která poskytne vyšší přilnavost a nižší difuzi látek. Koncentrace polyanilinu však musí být dostatečně vysoká, aby byl umožněn vodivý kontakt s povrchem kovu, který je pro antikorozi funkci polyanilinu nezbytný. Je tedy výhodné kombinovat polyanilin s vodivými pigmenty, jako například zinek, nebo různé formy pigmentů na bázi uhlíku, jako například grafit, nebo grafen. [73] Při použití epoxidové pryskyřice vytvrzované polyaminy však bylo zjištěno zhoršení procesu vytvrzování a snížení hustoty makromolekulární sítě. Tento jev je pravděpodobně způsoben kompeticí mezi aminovými skupinami polyanilinu a tvrdidla [74], a to zejména při koncentracích polyanilinu převyšujících 10 % obj. [75]

1.3.6 Využití polyanilinu v kombinaci s antikorozi pigmenty

Kombinací antikorozi pigmentů a vodivých polymerů bychom mohli dosáhnout výsledků lepších, než při použití samotného pigmentu a nalézt tak účinnou alternativu toxickým pigmentům. Bylo například zjištěno, že u nátěrových filmů s obsahem mastku, spekularitu, či grafitu pokrytého polyanilin fosfátem došlo ke zvýšení antikorozi vlastností oproti nátěrům pigmentovaných pouze pigmentem, či pouze polyanilin fosfátem. Systémy obsahující pokryté pigmenty kombinovaly elektrochemickou ochranu poskytnutou polyanilinem a bariérové vlastnosti neizometrických pigmentů. [76] Při zkoumání různých typů feritů s obsahem Ca, Mg a Zn pokrytých polyanilinem bylo zjištěno, že poskytnutá antikorozi ochrana předčila samotné

pigmenty v prostředí solné mlhy, vlhkosti a také oxidu siřičitého. Na povrchu pigmentů na bázi feritů docházelo k reakci s korozi podporujícími látkami pronikajícími nátěrovým filmem za vzniku látek méně agresivních. Přítomný polyanilin fosfát navíc pasivoval podkladový kov. [77][30] Stejných výsledků bylo také dosaženo při použití nikelnatého feritu pokrytého polyanilinem. [78]

Významný vliv na antikorozi vlastnosti polyanilinu má typ dopantu, ať už se polyanilin v nátěru vyskytuje v podobě tenké vrstvy, kompozitních pigmentů, nebo čistého objemového polyanilinu jako pigmentu. Při přípravě polyanilinu pro účely elektrochemických aplikací se často používá kyselina chlorovodíková, octová či kyselina sírová, jelikož jsou běžně dostupné a propůjčují polyanilinu dobrou tepelnou odolnost a elektrickou vodivost. [79] Při korozních testech z různými základními anorganickými kyselinami jako dopanty jsou rozdíly mezi nimi nepatrné. [80] Při nedostatečném promytí však může polyanilin obsahovat zbytky těchto kyselin a například HCl, nebo H₂SO₄ mohou urychlovat korozní procesy, pokud by jimi byl použitý polyanilin kontaminován. Je tedy vhodné použít H₃PO₄, která je schopná kov pasivovat a nemá takové negativní účinky na antikorozi účinnost. Z dosavadních poznatků se však jeví, že účinnější dopanty jsou různé organické kyseliny. [81][82] Vysvětlením může být jejich nízká difuzivita a tím nižší tendence přispívat k tvorbě puchýřů osmotickým tlakem. Některé organické kyseliny jsou také samy o sobě schopné stabilizovat vrstvu oxidů na povrchu kovu a zabránit tím rozpouštění železa. [83]

1.4 Ovlivňování rheologických vlastností pomocí magneticky a elektricky aktivních částic

Magnetoreologické kapaliny je druh materiálů, jejichž viskozitu lze měnit pomocí vnějšího magnetického pole. Změny viskozity magnetoreologických kapalin jsou způsobeny měnicím se smykovým napětím v kapalině v závislosti na intenzitě vnějšího magnetického pole. Stejný popis platí také pro elektroeologické kapaliny, které mají proměnlivou viskozitu v závislosti na vnějším elektrickém napětí. V předchozích studiích byly magnetoreologické kapaliny použity v různých technických zařízeních, jako jsou tlumiče, spojky, brzdy a ventily. Výzkum se však začíná rozšiřovat i na další aplikace. [84][85] Například nátěrové hmoty se schopností pohlcovat elektromagnetické vlnění, které mají velkou potenciální oblast zájmu v armádním i civilním sektoru jako rušení bezdrátové komunikace. [86] Potenciál pro využití je však i pro antikorozi, samočisticích, či antivegetativních nátěrů pro námořní aplikace. Bylo provedeno několik výzkumů ohledně superamfifobních nátěrů, které vykazují silnou přilnavost, vynikající

odolnost proti opotřebení a trvanlivou hydrofobicitu. [87][88] Těchto vlastností by mohlo být dosaženo právě použitím magnetoaktivních nátěrových hmot.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Cíle práce

Cílem práce je studium polyanilinu v kombinaci s pigmenty na bázi směsných oxidů kovů s obsahem kationtů Zn, Mg a Fe určených na antikorozi ochranu kovů pomocí nátěrových hmot a organických povlaků a posouzení jejich aktivity dle složení, struktury a koncentrace.

Dílčí cíle práce byly následující. Připravit pigmenty na bázi směsných oxidů s obsahem kovů Zn, Mg a Fe metodou reakce v pevné fázi. Připravit polyanilin fosfát oxopolymerační reakcí v prostředí kyseliny fosforečné. Provést povrchovou úpravu syntetizovaných pigmentů na bázi směsných oxidů polyanilin fosfátem. Připravené pigmenty charakterizovat z hlediska fyzikálně-chemických vlastností. Zjistit spotřebu oleje metodou miska tlouček. Zjistit hustotu pigmentu pyknometricky. Zjistit kritickou objemovou koncentraci (KOKP). Stanovit obsah sušiny pro epoxyesterovou pryskyřici. Stanovit pH a vodivost vodných výluhů pigmentů. Charakterizovat připravené pigmenty pomocí rentgenové difrakční analýzy a zjistit tak jejich přesné složení a krystalovou strukturu. Zjistit morfologii a velikost částic pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Stanovit obsah látek rozpustných ve vodě metodou extrakce za studena i za horka. Charakterizovat magnetické vlastnosti připravených pigmentů pomocí vibrační magnetometrie. Připravit modelové nátěrové hmoty s obsahem připravených pigmentů bez povrchové úpravy i s povrchovou úpravou při objemových koncentracích (OKP) 3, 5 a 10 %. Aplikovat připravené modelové nátěrové hmoty na skleněné i ocelové zkušební panely. Zhodnotit fyzikálně-mechanické a chemické vlastnosti nátěrových filmů a stanovit průběh zasychání. Stanovit relativní povrchovou tvrdost nátěrových filmů v čase metodou měření útlumu kyvadla podle Persoze. Provést Buchholzovu vrypovou zkoušku na nátěrových filmech v průběhu zasychání. Zjistit odolnost nátěrových filmů vůči působení methylethylketonu (MEK). Stanovit číslo lesku nátěrových filmů pomocí optického leskoměru. Studovat antikorozi účinnost připravených nátěrových filmů pomocí různých zrychlených korozních zkoušek. Vyhodnotit ochranné vlastnosti nátěrového filmu a pigmentu na základě měření hmotnostních korozních úbytků na zkušebním panelu. Provést zkoušku odolnosti neutrální solné mlže, Odolnosti proti vlhkosti a odolnosti proti vlhkým atmosférám s obsahem SO₂. Provést zkoušku odolnosti proti roztokům NaCl o různém pH. Vyhodnotit jednotlivé korozní projevy podle norem ČSN EN ISO a ASTM. Posoudit vliv pigmentu na vznik puchýřů v ploše nátěrového filmu a v okolí zkušebního řezu, dále vliv pigmentu na korozi plochy ocelového panelu a korozi zkušebního řezu. Porovnat tyto výsledky s výsledky elektrochemického měření lineární polarizace. Diskutovat výsledky podle typu korozního prostředí. Diskutovat vliv

pigmentu na fyzikálně-mechanické a chemické vlastnosti nátěrového filmu a na průběh zasychání. Porovnat výsledek zkoušek pro neupravené pigmenty a povrchově upravené pigmenty polyanilin fosfátem. Shrnout poznatky, závěry a přínosy práce pro vědu a praxi.

2.2 Suroviny

Příprava pigmentů:

Kyselina fosforečná 85 % (Lach-ner s.r.o., ČR); Anilin (Penta, ČR); Peroxodisíran amonný (Lach-ner s.r.o., ČR); Bayferrox 316 (Lanxess, Německo); Uhličitan hořečnatý (Sigma-Aldrich, Německo); Oxid zinečnatý (Lach-ner s.r.o., ČR).

Příprava modelových nátěrových hmot:

Xylen (Penta, ČR); Chloroform stabilizovaný ethanolem (Penta, ČR); Oxid titaničitý AV-01 (Precheza, ČR); epoxyesterová pryskyřice D46 (Worlée-Chemie GmbH, Německo); Směsné sikativační činidlo s obsahem Co, Ca, Zr o obsah kovů 8,8 hm. % nuodex combi (Huntsman Pigments & Additives, Francie).

Studium vlastností pigmentů a modelových nátěrových hmot:

Ethylmethylketon (Penta, ČR); lněný olej ($\rho = 0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

2.3 Použité přístroje, zařízení a vybavení

Příprava pigmentů, charakterizace pigmentů a pojiv a příprava modelových nátěrových hmot:

Analytické váhy (OHAUS, Švýcarsko); laboratorní váhy (KERN&Sohn GmbH, Německo); heliový autopyknometr AccuPyc II 1340 (Micromeritics, USA); laboratorní sušárna (typ Memmert, Německo); dispergační zařízení Dispermat (Doventa AG, Německo); tříúrovňové míchadlo s hladkými disky, průměr 35 mm (ČR); ozubené diskové míchadlo, průměr 50 mm (ČR); skleněné kuličky, průměr 3 mm (ČR); nanášecí pravítka, štěrbina 150, 200 a 250 μm (Elcometer Ltd, UK); polyamidová tkanina Uhelon 45S, šíře oka 162 μm (SILK & PROGRESS, s. r.o., ČR); planetární mlýn pulverisette 6 (FRITSCH GmbH, Německo); vibrační magnetometr model 7407 (VSM, USA).

Stanovení fyzikálně-chemických vlastností a mechanické odolnosti nátěrových filmů:

Tloušťkoměr MINITEST 1100 (Elektro - Fysik, Německo); kyvadlový přístroj Automatic 500 (typ Perzos, Belgie); řezací nůž (Cross cut, Elcometer Instruments GmbH,

Německo); magnetický tloušťkoměr (Byko-test 4500 Fe/NFe, BYK-Gardner GmbH, Německo); třibodový mechanický tloušťkoměr (BYK-Gardner GmbH, Německo); leskoměr micro-TRI-gloss (Německo); optický mikroskop (Eclipse LV100D, Nikon, Japonsko); Buchholzův přístroj (BYK-Gardner GmbH, Německo); pH metr pH 320 (WTW, Německo); konduktometr Cond 1970i (WTW, Německo).

Stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů:

Korozní komora s mlhou solného elektrolytu (Liebish, Německo); kondenzační komora s SO₂ (KB-300 A, Liebish, Německo); kondenzační komora (KB-400 MTR-A, Liebish, Německo); skener (Perfection V550 Photo, Epson, Japonsko); fotoaparát Sony-DSC-H60V se stativem VCT-VPR1 (Japonsko); potenciostat (VSP-300 Biologic, Francie).

2.4 Syntéza pigmentů

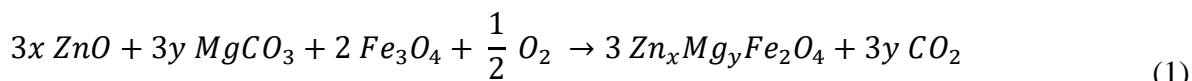
2.4.1 Syntéza polyanilinové sole

Pro syntézu polyanilinové sole byla zvolena oxidativní polymerace anilinu v homogenním prostředí. Byly připraveny dva roztoky. Roztok A obsahoval 0,1 M anilinu a 0,8 M H₃PO₄ a byl připraven přikapáváním anilinu do roztoku H₃PO₄ za stálého míchání. Roztok B obsahoval 0,5 M (NH₄)₂S₂O₈. Za intenzivního míchání lopatkovým míchadlem (700 rpm) bylo v 800ml kádince smíseno 250 ml roztoku A se stejným množstvím roztoku B. Po 1 hodině byla rychlost otáček snížena na 300 rpm a směs byla 2 hodiny ponechána k doreagování. Směs byla následně filtrována a promyta 2 litry destilované vody a 1 litrem acetonu. Filtrační koláč byl rozemlet v planetárním mlýnu po dobu 30 minut a 350 rpm v prostředí destilované vody. Proces filtrace a promývání byl zopakován. Zfiltrovaná polyanilinová sůl byl ponechán 24 hodin při laboratorní teplotě a následně vysušen při 60 °C po dobu 2 hodin v laboratorní sušárně.

2.4.2 Syntéza feritů

Jako suroviny pro syntézu feritů s obsahem Zn a Mg byly zvoleny ZnO, MgCO₃ a Fe₃O₄. Podle zvolených molárních poměrů feritů byla napočítána potřebná množství jednotlivých surovin. Ty byly následně homogenizovány ve třecí misce, převedeny do žilacích kelímků a vypáleny po dobu 2 hodin na teplotu 1050 °C s ohřevem 5 °C/minutu. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl produkt rozetřen a zhomogenizován v třecí misce a byl proveden druhý výpal po dobu 2 hodin při teplotě 1150 °C, ohřevem 5 °C/minutu. Předpokládaná reakce v tuhé fázi probíhala podle Rovnice 1. Po ochlazení byly produkty rozetřeny ve třecí misce

a rozplaveny v 1 litru destilované vody a následně zfiltrvány. V planetárním mlýnu bylo provedeno mletí v prostředí destilované vody při 390 rpm s mlecími tělesy ve čtyřech cyklech hodinového mletí a desetiminutové přestávky. Po mletí byly produkty promyty 2 litry destilované vody a zfiltrvány. Následně byly produkty ponechány schnout 24 hodin při laboratorní teplotě a vysušeny po dobu 1 hodiny na 105 °C v sušárně.



$$x + y = 1$$

Rovnice 1. Reakce vzniku feritu s obsahem Zn a Mg

2.4.3 Pokrývání pigmentů polyanilinem

Pro vyloučení polyanilinu v tenké vrstvě na povrchu pigmentových částic byla zvolena oxidativní polymerace anilinu. Byly připraveny dva roztoky. Roztok A obsahoval 0,2 M anilinu a 0,8 M H₃PO₄ a byl připraven přikapáváním anilinu do roztoku H₃PO₄ za stálého míchání, po rozpuštění veškerého polyanilinu bylo přidáno 50 g pigmentu. Roztok B obsahoval 0,25 M (NH₄)₂S₂O₈. Za intenzivního míchání lopatkovým míchadlem (700 rpm) bylo v 800ml kádince ke 250 ml roztoku A se suspendovaným pigmentem přidáno stejné množství roztoku B. Po 1 hodině byla rychlost otáček snížena na 300 rpm a směs byla 2 hodiny ponechána k doreagování. Směs byla filtrována a promyta 2 litry destilované vody a 1 litrem acetonu. Filtrační koláč byl rozemlet v planetárním mlýnu po dobu 10 minut a 300 rpm v prostředí destilované vody. Proces filtrace a promývání byl zopakován. Zfiltrovaný polyanilin byl ponechán 24 hodin při laboratorní teplotě a následně vysušen při 105 °C po dobu 1 hodiny v laboratorní sušárně.

2.5 Charakterizace pigmentů a pojiv na základě fyzikálně-chemických veličin

2.5.1 Stanovení spotřeby oleje

Olejové číslo je kritický parametr pro určení kritické objemové koncentrace pigmentu a následně zhotovení formulace nátěrové hmoty. Byla zvolena metoda miska tlouček, při níž je do třetí misky naváženo 3 – 10 ± 0,01 g pigmentu a následně je z byrety po kapkách přidáván lněný olej a je spolu s pigmentem roztírán tloučkem do doby, než ze směsi vznikne pasta definovaných vlastností. V tomto bodě je odečtena spotřeba lněného oleje a podle vzorce je vypočteno olejové číslo. Měření bylo provedeno podle normy ČSN 67 0531. [89]

$$\text{Olejové číslo} = \frac{V \cdot \rho \cdot 100}{m} \left[\frac{g}{100 g} \right] \quad (2)$$

V – objem spotřebovaného oleje (ml), ρ – hustota oleje ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), m – hmotnost pigmentu (g)

Rovnice 2. Výpočet olejového čísla [89]

2.5.2 Stanovení hustoty pigmentu

Hustota pigmentu má vliv na zhotovení formulace, která je prováděna v objemových koncentracích, pro přípravu nátěrové hmoty jsou ale jednotlivé komponenty váženy. Pro zjištění hustoty byl použit heliový pyknometr (AccuPyc II 1340). Hustota byla zjištěna s přesností $\pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.5.3 Stanovení kritické objemové koncentrace

Na základě olejového čísla byla vypočtena kritická objemová koncentrace pigmentu, což je koncentrace, při níž se částice pigmentu právě nasytí pojivem a vlastnosti nátěrové hmoty se začínají prudce měnit. KOKP byla vypočtena podle rovnice:

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho(\text{pigment})}}{\frac{100}{\rho(\text{pigment})} + \frac{\text{olejové číslo}}{\rho(\text{lněný olej})}} \quad (3)$$

Olejové číslo – g/100g pigmentu, ρ (pigment) – hustota pigmentu ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ρ (lněný olej) – hustota oleje ($0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Rovnice 3. Výpočet kritické objemové koncentrace [90]

Velmi důležitým parametrem charakterizujícím nátěrovou hmotu je také kvocient nátěrové hmoty Q. Ten nám udává poměr mezi OKP a KOKP, tedy skutečnou koncentrací pevných částic v nátěrové hmotě a jejich teoretickou krajní hodnotou. Kvocient nátěrové hmoty má zásadní vliv na porozitu vzniklého nátěrového filmu, jeho přilnavost a další významné parametry. [90]

$$Q = \frac{OKP}{KOKP} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

Q – kvocient nátěrové hmoty, OKP – objemová koncentrace pigmentu, KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

Rovnice 4. Výpočet kvocientu nátěrové hmoty [90]

2.5.4 Stanovení obsahu sušiny

Na analytických vahách s přesností $\pm 0,0001$ g byla zvážena čistá víčka plechovek. Na zvážená víčka poté bylo naváženo cca $0,4 \pm 0,01$ g pojiva. Po zvážení byla víčka i s pojivem vložena do sušárny a sušena při teplotě 80 °C. Následně byla víčka vyjmuta a po vychladnutí zvážena. Sušení probíhalo do konstantní hmotnosti. Obsah sušiny byl vypočten podle Rovnice 5.

$$S = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

S – obsah sušiny (%), a – hmotnost prázdného víčka (g), b – hmotnost víčka se vzorkem před vysušením (g), c – hmotnost víčka po vysušení (g)

Rovnice 5. Výpočet obsahu sušiny [90]

2.5.5 Stanovení hodnoty pH vodných výluhů pigmentů

Pro účely zkoušky byla připravena 10% suspenze testovaných pigmentů v redestilované vodě. Suspenze byla protřepána a následně ponechána při laboratorní teplotě. První hodnota pH byla odečtena po 7 dnech na pH-metru. Přístroj byl před měřením kalibrován pomocí pufrů na oblast předpokládanou u měřených pigmentů s použitím kalibračních pufrů o pH = 4,01; 7,00 a 10,00. Další měření byla provedena v týdenních intervalech po dobu 21 dnů. pH bylo měřeno s přesností $\pm 0,01$. Měření bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787–9. [91]

2.5.6 Stanovení vodivosti vodných výluhů pigmentů

Podmínky měření byly stejné jako v případě měření pH vodných výluhů. Měření bylo provedeno na konduktometru, ten byl kalibrován na předpokládanou oblast vodivosti měřených výluhů za pomoci standardů o vodivosti $46,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vodivost byla stanovena s přesností $\pm 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Měření bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787–14. [92]

2.5.7 Rentgenová difrakční analýza

Syntetizované pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, která je vhodná pro zjištění krystalové modifikace látek, jejich chemického složení a koncentrací. Měření bylo provedeno na přístroji D8 ADVANCE (Bruker AXS, Karlsruhe, Německo) ve vertikálním uspořádání θ - θ (poloměr 217,5 mm). Detektor byl scintilační Na(Tl)I krystal vybavený sekundárním grafitovým monochromátorem. Zdroj záření byla rentgenová lampa s Cu anodou ($U = 40$ kV, $I = 30$ mA; $\lambda = 1,5418$). Měření bylo prováděno při laboratorní teplotě v rozsahu 50° (2θ) po krocích $0,02^\circ$ a časem měření 5 sekund/krok. Touto metodou byla

měřena závislost intenzity záření na úhlu 2θ . Složení bylo zjištěno na základě srovnání polohy píku vůči katalogovému standardu. Metoda byla zvolena pro zjištění úspěšnosti syntézy feritických pigmentů.

2.5.8 Zjištění morfologie pigmentů

K zjištění tvaru a povrchu částic byla použita skenovací elektronová mikroskopie. Byl použit přístroj LYRA 3 (Tescan, Brno, ČR). Vzorky byly pokryty 18nm vrstvou zlata přístrojem ACE 200 (Leica, Wetzlar, Německo). Snímky byly pořizovány při urychlovacím napětí 10 kV.

2.5.9 Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za horka

Podstatou metody je extrakce anorganických pigmentů a plniv horkou vodou a stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě. Do kádinky bylo naváženo $2 - 5 \pm 0,0002$ g zkoušeného pigmentu nebo plniva a smáčeno pár kapkami destilované vody. Takto připravená směs byla přelita vroucí destilovanou vodou a vařena po dobu 5 minut. Dále byla suspenze rychle ochlazená na laboratorní teplotu a přelita do 250ml odměrné baňky. Obsah baňky byl destilovanou vodou doplněn po rysku, promíchán a okamžitě zfiltrován. Z extraktu bylo pipetou odebráno 100 ml a přeneseno do předem vysušené a zvažované odpařovací misky. Obsah byl nejprve odpařen na vodní lázni a dosušen v sušárně při 130 ± 2 °C, následně byl ochlazen v exsikátoru a vážen do konstantní hmotnosti, přičemž vzájemná odchylka dvou posledních zjištěných hodnot nebyla větší než 10 %. Obsah látek rozpustných ve vodě (X) v procentech byl vypočítán podle Rovnice 6. Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787-3. [93]

$$X = \frac{2,5 \cdot m}{m_0} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

X – obsah látek rozpustných ve vodě (%), 2,5 – konstanta ředění, m – hmotnost sušiny (g), m_0 – hmotnost vzorku pigmentu (g).

Rovnice 6. Výpočet množství látek rozpustných ve vodě [93]

2.5.10 Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za studena

Podstatou metody je extrakce anorganických pigmentů a plniv horkou vodou a stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě. Do 250ml odměrné baňky bylo naváženo $2 - 5 \pm 0,0002$ g zkoušeného pigmentu nebo plniva a doplněno destilovanou vodou po rysku. Teplota vody byla 20 °C. Po 24 hodinách stání byla směs filtrována přes filtrační papír.

Z extraktu bylo pipetou odebráno 100 ml a přeneseno do předem vysušené a zvážené odpařovací misky. Obsah byl nejprve odpařen na vodní lázni a dosušen v sušárně při 130 ± 2 °C, následně byl ochlazen v exsikátoru a vážen do konstantní hmotnosti s odchylkou maximálně 10 %. Obsah látek rozpustných ve vodě (X) v procentech byl vypočítán podle Rovnice 6. Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787-8. [94]

2.5.11 Měření magnetických vlastností

Magnetické vlastnosti byly stanoveny měřením magnetických hysterezních křivek pomocí vibrační magnetometrie v rozsahu 10 až -10 kOe. Vibrační magnetometr funguje na základě Faradayova indukčního zákona, který říká, že měnící se magnetické pole vyvolá elektrické pole. Toto elektrické pole lze měřit a poskytne nám informaci o magnetizaci vzorku. Během měření se zkoumaný vzorek nejprve umístí do vnějšího magnetického pole. Pokud je vzorek magnetický, toto vzorek zmagnetizuje a magnetické dipóly ve vzorku se vyrovnají podle vnějšího pole a vzorek samotný tím pádem vytvoří magnetické pole, které vlivem vibrace vzorku mění svou intenzitu v čase. Tento jev vyvolá elektrické pole v měřicích cívkách a intenzita tohoto pole je úměrná magnetizaci vzorku. [95]

2.6 Příprava modelových nátěrových hmot

2.6.1 Formulace nátěrových hmot

Formulace byly prováděny v programu Formul. Ke zhotovení formulace byly do programu zadány fyzikálně-chemické parametry, které charakterizují testované pigmenty, plniva a pojiva. Zvoleným pojivem byla epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu. Pro formulace modelových nátěrových hmot byly zvoleny pigmenty na bázi Zn a Mg feritů v různých stechiometrických poměrech v objemových koncentracích 3, 5 a 10 %. Dále byly použity stejné pigmenty na bázi feritů pokryté vrstvou polyanilinu (viz 2.4.3 Pokrývání pigmentů polyanilinem) také v koncentracích 3, 5 a 10 %. Pro zajištění konstantního poměru pevných částic byly formulace doplněny TiO₂ na hodnotu Q = 30 %. Složení testovaných modelových nátěrových hmot obsahují Tabulka 2 a Tabulka 3, ve kterých jsou uvedeny testované pigmenty a koncentrace těchto pigmentů v NH.

Tabulka 2. Formulace modelových nátěrových hmot obsahujících směsné ferity při Q = 30 %

OKP [% obj.]	Pigment	Složení nátěrové hmoty [% hm.]		
		Pigment	TiO ₂	Pryskyřice
3	MgFe ₂ O ₄	5,7	25,5	68,8
5		9,7	21,8	68,5
10		20,3	12,0	67,8
3	Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	5,9	25,3	68,6
5		9,9	21,5	68,6
10		20,7	11,5	67,8
3	Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	6,0	25,3	68,7
5		10,2	21,5	68,3
10		21,2	11,4	67,3
3	Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	6,2	25,5	68,3
5		10,5	22,0	67,5
10		21,6	12,8	65,7
3	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	6,3	26,0	67,7
5		10,6	22,8	66,6
10		21,4	14,6	64,0
3	ZnFe ₂ O ₄	6,5	25,6	67,9
5		10,9	22,1	67,0
10		22,2	13,2	64,6

Tabulka 3. Formulace modelových nátěrových hmot obsahujících směsné ferity pokryté PANI při Q = 30 %

OKP [% obj.]	Pigment pokrytý PANI	Složení nátěrové hmoty [% hm.]		
		Pigment	TiO ₂	Pryskyřice
3	MgFe ₂ O ₄ /PANI	4,9	24,9	70,3
5		8,4	20,6	71,0
10		18,2	8,8	73,1
3	Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	5,0	24,3	70,7
5		8,6	19,6	71,8
10		19,0	6,1	74,9
3	Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	5,1	24,1	70,9
5		8,7	19,2	72,0
10		19,3	5,4	75,3
3	Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	5,2	24,2	70,7
5		8,9	19,5	71,6
10		23,4	5,8	70,8
3	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	5,3	24,3	70,4
5		9,1	19,7	71,2
10		19,8	6,8	73,5
3	ZnFe ₂ O ₄ /PANI	5,4	23,9	70,8
5		9,3	18,8	71,8
10		20,5	4,5	75,0

2.6.2 Příprava modelových nátěrových hmot

Na laboratorních vahách bylo naváženo potřebné množství příslušného typu pigmentu a TiO_2 podle formulací. Pigment a plnivo byly převedeny do třecí misky a obsah misky byl v digestoři důkladně homogenizován. Do dispergační nádoby bylo naváženo pojivo podle formulace. Předdispergace byla provedena dávkováním zhomogenizované směsi pigmentu a TiO_2 do dispergační nádoby obsahující pojivo za stálého míchání. Míchání bylo prováděno diskovým ozubeným míchadlem. Po přidání směsi probíhala dispergace při otáčkách $2000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ a 30 minut za chlazení dispergační nádoby vodou. Ozubené míchadlo bylo vyměněno za tříúrovňové míchadlo s hladkými disky a pro zvýšení účinnosti dispergace byly přidány skleněné kuličky o průměru 3 mm. Směs byla v průběhu ředěna xylenem na vhodnou viskozitu. Druhá fáze dispergace probíhala 30 minut při stejných otáčkách za chlazení dispergační nádoby vodou. Po ukončení dispergace byly z připravené nátěrové hmoty odfiltrovány skleněné kuličky na filtrační polyamidové tkanině.

2.7 Příprava vzorků pro korozní, mechanické a fyzikálně-chemické zkoušky

2.7.1 Aplikace vzorků na ocelové a skleněné panely

Připravené modelové nátěrové hmoty byly aplikovány na zkušební panely. Pro mechanické testy byly zvoleny skleněné panely rozměrů $100 \times 200 \times 3 \text{ mm}$ a byl proveden jeden náťah krabicovým aplikačním pravítkem, kdy suchá tloušťka filmu činila (DFT) $50 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$. Pro korozní zkoušky byly použity ocelové panely typu S46 $102 \times 152 \times 0,75 \text{ mm}$ z nízkouhlíkové oceli s maximálním obsahem 0,6 % manganu, 0,15 % uhlíku, 0,03 % fosforu a 0,035 % síry. Byly provedeny dva nátahy a výsledná suchá tloušťka filmu byla $110 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$. Pro elektrochemickou zkoušku lineární polarizace byla nátěrová hmota aplikována na ocelové panely typu QD24 $51 \times 102 \times 0,5 \text{ mm}$ stejného druhu oceli jako S46, kdy suchá tloušťka filmu činila $90 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$. Pro účely zkoušky odolnosti proti roztokům NaCl o různém pH byly zvoleny ocelové panely typu DC01 rozměrů $200 \times 40 \times 1,3 \text{ mm}$ a byl proveden jeden náťah krabicovým aplikačním pravítkem, kdy suchá tloušťka filmu činila $35 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$. Jelikož nátěrové hmoty jsou na bázi oxopolymeračně zasychajícího pojiva, bylo 5 minut před ukončením procesu dispergace přidáno sikativační činidlo v koncentraci 0,1 – 0,15 %.

2.8 Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrového filmu

Fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrových filmů jsou důležitými ukazateli nejen na mechanickou odolnost filmů vůči vnějšímu poškození, ale také lze na jejich základě usoudit na průběh zasychání a jiné důležité parametry. [1]

2.8.1 Měření tloušťky suchého nátěrového filmu

Tloušťka má významný vliv na antikorozi i mechanické vlastnosti nátěrového filmu. Na ocelových panelech byla tloušťka suchého nátěrového filmu měřena pomocí magnetického tloušťkoměru Byko-Test na nejméně deseti různých místech. Na skleněných panelech byla tloušťka suchého nátěrového filmu určována mechanickým tloušťkoměrem na pěti místech. Následně byly aritmetickým průměrem vypočteny DFT (tloušťka suchého nátěrového filmu) pro všechny nátěrové filmy. Zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 2808. [96]

2.8.2 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla

Měření probíhalo na kyvadlovém přístroji typu Persoz. Vzorek byl umístěn do přístroje a byla stanovena jeho povrchová tvrdost. Výsledná relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu byla zjištěna jako poměr počtu kyvů kyvadla na vzorku nátěrového filmu a skleněném standardu podle následující rovnice. Výsledek byl zjištěn jako aritmetický průměr tří naměřených hodnot. Relativní povrchová tvrdost byla stanovena s přesností $\pm 0,1$ %. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 1522. [97]

$$T = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 \quad (7)$$

T – relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu (%), t_1 – počet kyvů na nátěrovém filmu, t_2 – počet kyvů na skleněném standardu

Rovnice 7. Výpočet relativní povrchové tvrdosti.

2.8.3 Buchholzova vrypová zkouška

Při Buchholzově testu je měřena délka vtisku, která odpovídá míře plastické deformace v nátěrovém filmu. Vtlačovací tělísko definovaného tvaru bylo po dobu 30 ± 1 sekund položeno na měřený nátěr. Po odejmutí tělíska byla na optickém mikroskopu stanovena délka vzniklého vtisku. Na základě délky vtisku můžeme nátěrové filmy srovnávat z hlediska jejich mechanické odolnosti. Výsledek byl zjištěn jako aritmetický průměr tří naměřených hodnot. Odchylka měření byla $\pm 0,01$ mm. Z takto zjištěné hodnoty délky vtisku je také možné vypočítat odolnost proti vrypu (α_B). Zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 2815. [98]

$$\alpha_B = \frac{100}{l} \quad (8)$$

α_B – odolnost proti vrypu [-], l – délka vtisku

Rovnice 8. Výpočet odolnosti proti vrypu. [98]

2.8.4 Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči methylethylketonu

Nátěrové filmy jsou vystaveny methylethylketonu za současného působení mechanické síly. Otěrová gáza byla namočena do methylethylketonu a byla otírána o povrch testovaného nátěru rychlostí jeden dvojtah za sekundu. Míra porušení nátěrového filmu byla vyhodnocována po 300 sekundách. Pokud došlo k úplnému porušení nátěru až na podkladový materiál, byl zaznamenán čas. Hodnotící stupně obsahuje Tabulka 4. Stanovení bylo prováděno podle normy ASTM D-4752-10. [99]

Tabulka 4. Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči organickým rozpouštědlům. [100]

Stupeň	Slovní hodnocení míry poškození nátěrového filmu
0	Úplné obnažení podkladu
1	Značné a hluboké narušení nátěrového filmu, ale ne k podkladu
2	Viditelné, zřetelné poškození nátěrového filmu
3	Lehké poškození
4	Povrch nátěru se nepoškodí, pouze se na otírané ploše vyleští a nepatrné množství pigmentu ulpí na otěrové gáze
5	Na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění, ani zbytky pigmentu na otěrové gáze

2.8.5 Stanovení čísla lesku

Lesk nátěrového filmu má vypovídací hodnotu nejen ohledně vzhledu, ale také o kvalitě jeho povrchu. Lesk nátěrového filmu byl měřen v časových rozestupech leskoměrem TRI-gloss v geometrických rovinách 20°, 60° a 85° s odchylkou $\pm 0,5$ GU. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 2813. [101]

2.9 Elektrochemická technika lineární polarizace

Technika lineární polarizace je založena na komplexní elektrochemické teorii a je určena ke studiu korozních dějů. Na základě měření lze zjistit polarizační odpor, korozní potenciál a rychlost koroze. Měření bylo prováděno na potenciostatu a referentní elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda, platinová elektroda byla zařazena jako pomocná elektroda a pracovní elektrodou byl ocelový panel, s aplikovaným nátěrovým systémem. Definovaná plocha vzorku byla vystavena elektrolytu 1M roztoku NaCl po dobu 12 hodin. Na pracovní a referentní elektrody bylo vkládáno napětí a byla měřena velikost proudové hustoty. Po vyhodnocení polarizačních křivek byl určen polarizační odpor a ze zjištěných hodnot byla vypočtena korozní proudová hustota a rychlost koroze. Přesnost měření je $\pm 2,5$ mV. Výhodou

této techniky je, že měření rychlosti koroze probíhá téměř okamžitě ve srovnání s kupónovou metodou, nebo měřením hmotnostních korozních úbytků, kde je nutná určitá doba expozice. Nevýhodou měření polarizačního odporu je, že lze úspěšně provádět pouze v čistém vodném prostředí a nelze během něj simulovat působení například slunečního záření atd. [102][103]

2.10 Hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zrychlených korozních zkoušek

Metody používané pro hodnocení ochranných vlastností nátěrů spočívají ve zvýšení intenzity faktorů působících na nátěrové filmy v běžných podmínkách. Mezi takovéto faktory prostředí patří především sluneční záření, vlhkost a teplota, znečištění ovzduší chemickými látkami, jako je oxid siřičitý a ionty z přímořského prostředí. Odolnost organických nátěrů se projevuje především jako odolnost vlivům působících z prostředí. Antikoroziční účinnost organických nátěrů spočívá především v jejich bariérových vlastnostech, přičemž hlavním měřítkem je propustnost látek z okolí skrz nátěrový film. [90]

2.10.1 Vyhodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu

Pro stanovení byly použity ocelové panely očištěné chloroformem. Rozměry testovaných panelů byly změřeny mikrometrickým měřidlem na třech místech. Pro výpočet byl použit aritmetický průměr naměřených hodnot a byla vypočtena celková plocha panelů. Panely byly před zkouškou zváženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa a vloženy do výluhu z 10% suspenze sledovaných pigmentů v redestilované vodě. Pro přípravu výluhu byla suspenze ponechána 21 dní při laboratorní teplotě a následně zfiltrována. Byly také použity zfiltrované výluhy z 10% suspenze nátěrových filmů. Ty byly aplikovány na fólii a po řádném vytvrzení stáhnuty a naděleny na čtverce o hraně 2 mm. Jako srovnávací prostředí byly panely vystaveny také destilované vodě, redestilované vodě a kohoutkové vodě. Před vložením a po vyjmutí plíšků byla změřena vodivost a pH výluhů. Po 7 dnech byly plíšky z vodného výluhu vyjmuty. Korozní zplodiny na povrchu panelů byly odstraněny pomocí mořicí lázně. Ocelové panely byly po vysušení zváženy a byla vypočtena teoretická rychlost koroze, viz Rovnice 9 až Rovnice 12. Podle stejného postupu byly stanoveny také hmotnostní ztráty pro nátěrové filmy. Nátěrové hmoty s obsahem pigmentu 10 % byly aplikovány na polyethylenové fólie a po řádném zaschnutí staženy a nastříhány na čtverečky rozměrů 2×2 mm. Dále byl postup shodný jako pro pigmenty. Stanovení bylo provedeno dle ČSN 03 8140. [104]

$$K_m = \frac{(m - m_1) \cdot 10^4}{S} \quad (9)$$

K_m – korozní úbytek na jednotku plochy [g/m^2], m – hmotnost čistého plechu [g], m_1 – hmotnost zkorodovaného plechu [g], S – plocha plechu [cm^2]

Rovnice 9. Výpočet korozního úbytku na jednotku plochy

$$X = \frac{K_m}{K_{m(H_2O)}} \cdot 100 \quad (10)$$

X – hmotnostní úbytek vztažený ke koroznímu úbytku ve slepém pokusu [%]

Rovnice 10. Výpočet hmotnostního úbytku vztaženého ke koroznímu úbytku ve slepém pokusu

$$v_k = \frac{K_m}{t_1} \quad (11)$$

v_k – korozní rychlost při hmotnostních úbytcích [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$], t_1 – doba expozice vzorku [d]

Rovnice 11. Výpočet korozní rychlosti při hmotnostních úbytcích

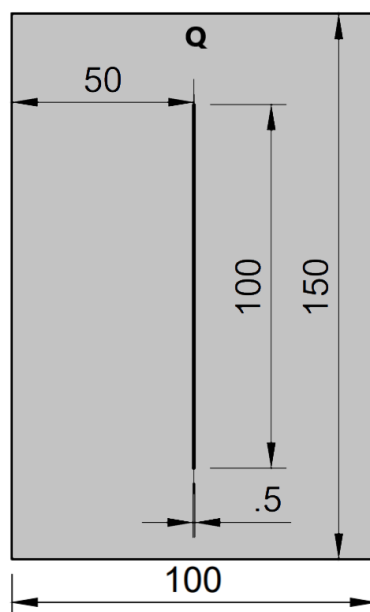
$$v_u = \frac{K_m}{t_2 \cdot \rho} \quad (12)$$

Korozní rychlost při rozměrových úbytcích – v_u [mm/d], t_2 – doba expozice vzorku [d]

Rovnice 12. Výpočet korozní rychlosti při rozměrových úbytcích

2.10.2 Korozní zkouška mlhou solného elektrolytu

Při této zkoušce byla testována odolnost organického povlaku vůči působení aerosolu solného elektrolytu. Účelem je simulovat přímořské prostředí. Zkouška probíhá při teplotě 38 °C a 100% relativní vlhkosti. Při této zkoušce jsou vzorky nejprve 10 hodin vystaveny působení mlhy solného elektrolytu (NaCl 0,5 % hm. + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,35 % hm.) při teplotě 38 °C. Následuje 1 hodina sušení při teplotě 22 °C a další 1 hodina při 100 % vlhkosti a teplotě 40 °C. Celkem tedy probíhají 12hodinové cykly. Zkouška probíhala 1440 hodin. Provedení zkoušky bylo odvozeno od normy ASTM G85 A5. [100] Pro tuto zkoušku byly použity nátěrové filmy aplikované na panely typu S46. Do jedné sady nátěrových filmů byl zhotoven zkušební řez o tloušťce 0,5 mm a tato sada vzorků byla určena pro hodnocení koroze v okolí řezu. Druhá sada vzorků byla ponechána bez řezu pro hodnocení koroze v ploše. Umístění řezu zobrazuje Obrázek 7. Suchá tloušťka nátěrových filmů byla $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



Obrázek 7. Nákres zkušebního řezu na Q-panely pro zrychlené korozní zkoušky.

2.10.3 Zkouška oxidem siřičitým ve vlhké atmosféře

Během této zkoušky na vzorky působí vlhká atmosféra spolu s SO_2 . Touto zkouškou je simulováno prostředí s průmyslově znečištěnou atmosférou. Během zkoušky nejprve působí na vzorky 8 hodin kondenzovaná vlhkost spolu s oxidem siřičitým při teplotě $38\text{ }^\circ\text{C}$. Následně probíhá 16 hodin sušení při relativní vlhkosti v komoře nižší, než 75 % a teplotě $22\text{ }^\circ\text{C}$. Celkem tedy probíhají 24hodinové cykly. Do nátěrových filmů byl zhotoven zkušební řez o tloušťce 0,5 mm stejně jako u vzorků určených do prostředí solného elektrolytu. Zkouška byla ukončena po 960 hodinách. Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 22479. [105] Nátěrové hmoty byly aplikovány na panely typu S46. Suchá tloušťka nátěrových filmů byla $110 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$.

2.10.4 Stanovení odolnosti proti vlhkosti

Na zkušební panely s nátěrovými povlaky působí během zkoušky vodní pára při bodu kondenzace a zvýšením teploty dosáhneme urychlení korozních dějů. Zdrojem vodní páry je zásobník s ohřátou vodou. Zkouška probíhala při 100% relativní vlhkosti a teplotě $35\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky byly podmínkám této zkoušky vystaveny 960 hodin. Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 6270-2. [106] Pro tuto zkoušku byly použity panely typu S46. Suchá tloušťka nátěrových filmů byla $105 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$.

2.10.5 Korozní zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH

Nátěrovým povlakem chráněné ocelové panely jsou během zkoušky vystavovány cyklickému působení prostředí o různém pH. Pro účel této zkoušky byly použity ocelové panely

typu DC01. Na zcela vytvrzené nátěrové filmy bylo šest skleněných válečků o průměru 25 mm a výšce 40 mm přilepeno pomocí epoxysterové pryskyřice. Válečky byly naplněny pufrý o pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12 do výšky minimálně 2 cm. Pro urychlení korozních pochodů byly pufrý doplněny NaCl na koncentraci 3,5 % hm. Po pěti dnech působení byly pufrý vylity a válečky vypláchnuty destilovanou vodou a následovaly 2 dny sušení při laboratorní teplotě. Tato zkouška probíhala po dobu 1440 hodin. Suchá tloušťka nátěrových filmů byla $35 \pm 5 \mu\text{m}$.

2.11 Hodnocení zrychlených korozních zkoušek

V průběhu výše zmíněných zrychlených korozních zkoušek byl hodnocen povrchu nátěrových filmů a okolí zkušebního řezu. Hodnocení probíhalo v intervalu 120 hodin. Po ukončení těchto zkoušek byl nátěrový film odstraněn a byla vyhodnocena změna povrchu podkladového kovu. Míra a charakter změn jsou následně zhodnoceny a dávají nám informaci o antikorozních vlastnostech zkoumaných nátěrových filmů. Hodnocení probíhala podle norem ASTM.

2.11.1 Hodnocení puchýřů v ploše panelu a v okolí zkušebního řezu

Vznik puchýřů je jedním z prvních projevů selhání ochranné funkce nátěru. Korozní média z prostředí pronikají difuzí k podkladovému kovu a dochází ke vzniku elektrochemického článku. Pro hodnocení využíváme dvě kritéria. Jedním je velikost puchýřů, ta je vyjádřena stupnicí 8, 6, 4 a 2. Číslo 8 znamená nejmenší puchýře a číslo 2 naopak největší. Dále se hodnotí počet puchýřů. Hustota výskytu je označena písmenem a zastupuje anglické výrazy: F (few), M (medium), MD (medium dense) a D (dense). Vzhled nátěrových filmů byl srovnáván s grafickými standardy. Okolí řezu bylo hodnoceno odděleně od plochy panelu.[102] Hodnocení podléhalo normě ASTM D 714–2. [107]

2.11.2 Hodnocení stupně koroze v ploše panelu a koroze zkušebního řezu

Míra koroze v ploše panelu ukazuje na blokační a antikorozní schopnost nátěrového filmu. Závisí také na adhezi k podkladu. Koroze zkušebního řezu zase reprezentuje schopnost nátěru chránit kov před korozi i po vzniku defektu ve vrstvě nátěrového filmu. [90] Po ukončení cyklických korozních zkoušek byly z ocelových panelů odstraněny nátěry pomocí 20% roztoku NaOH. Panely byly omyty destilovanou vodou, vysušeny a pokryty vrstvou bezbarvého laku, aby se zabránilo další korozi. Koroze v ploše panelu byla vyjádřena v procentuálním zastoupení zkorodované plochy. Při určování míry koroze byly použity grafické standardy. Hodnocení koroze v ploše panelu probíhalo podle normy ASTM D 610-08. [108] Při stanovení koroze zkušebního řezu byla změřena vzdálenost koroze od středu řezu na desíti různých místech.

Výsledkem byl aritmetický průměr vzdáleností. Přesnost měření vzdálenosti byla $\pm 0,1$ mm. Toto hodnocení probíhalo podle normy ASTM D 1654–92. [109]

2.11.3 Hodnocení předpokládané životnosti nátěrových povlaků

Životnost nátěrových filmů je určována stupněm korozní agresivity prostředí a předpokládanou životností v tomto prostředí. Klíčovým údajem při hodnocení je čas expozice vzorků ve zrychlených cyklických korozních zkouškách (prostředí neutrální solné mlhy a kondenzace vlhkosti) po kterém ještě nebyl zaznamenán výskyt puchýřů, nebo jiných korozních projevů a přilnavost povlaků nebyla hodnocena stupněm horším než 1. Při zkoušce odolnosti vůči prostředí neutrální solné mlhy také nesmí být pozorována koroze zkušebního řezu s hodnotou vyšší než 1 mm. Na základě hodnocení korozní odolnosti byl určen stupeň agresivity prostředí a životnost nátěrového filmu v daném prostředí. Hodnocení bylo odvozeno od normy ČSN EN ISO 12944-2. [110]

Tabulka 5. Hodnocení předpokládané životnosti nátěrových filmů na základě normy ČSN EN ISO 12944-6 [111]

Stupeň korozní agresivity prostředí	Rozmezí životnosti	Zkouška odolnosti proti vlhkosti [h]	Zkouška mlhou solného elektrolytu [h]
C2	nízká	48	-
	střední	48	-
	vysoká	120	-
	velmi vysoká	240	480
C3	nízká	48	120
	střední	120	240
	vysoká	240	480
	velmi vysoká	480	720
C4	nízká	120	240
	střední	240	480
	vysoká	480	720
	velmi vysoká	720	1440
C5	nízká	240	480
	střední	480	720
	vysoká	720	1440
	velmi vysoká	-	-

Postup hodnocení byl oproti normě modifikován, namísto prostředím 5% neutrální solné mlhy byly vzorky vystaveny působení aerosolu se složením 0,5 % NaCl a 0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Tato expozice byla zvolena kvůli lepší schopnosti rozlišit antikorozi účinnosti jednotlivých nátěrových filmů.

3 VÝSLEDKY

3.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů, plniva a pojiva

Tabulka 6 obsahuje základní veličiny charakterizující testované pigmenty. Jedná se o hustotu pigmentu v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, olejové číslo, uvedené v gramech oleje na 100 gramů pigmentu a kritickou objemovou koncentraci pigmentu. Hodnoty uvedené v tabulce jsou výsledkem aritmetického průměru parametrů ze tří měření.

Tabulka 6. Hustota, olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentů.

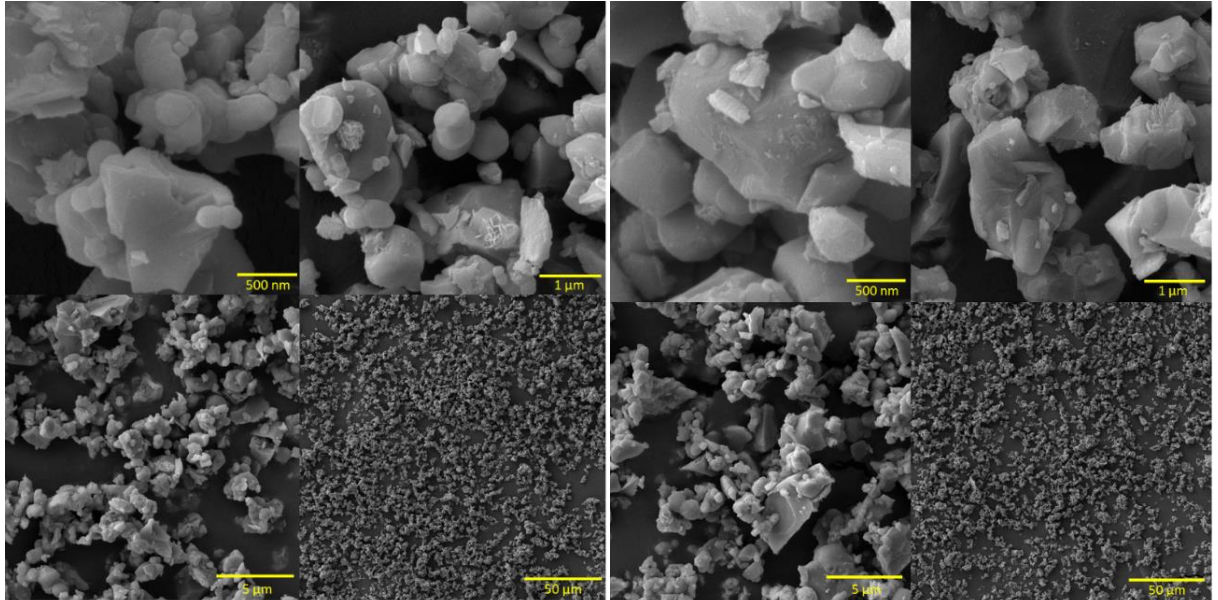
Pigment	Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Olejové číslo [g /100 g pigmentu]	KOKP [-]
MgFe₂O₄	4,53	18,26	52,39
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	4,62	18,65	51,36
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	4,78	18,15	51,17
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	4,97	15,21	54,63
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	5,07	10,92	62,17
ZnFe₂O₄	5,21	13,31	56,78
MgFe₂O₄/PANI	3,77	31,28	43,55
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3,85	36,02	39,60
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3,88	36,35	39,19
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3,97	34,13	40,21
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	4,08	31,43	41,49
ZnFe₂O₄/PANI	4,15	35,85	37,95
TiO₂	3,94	19,80	53,80

Hustota byla stanovena s přesností $\pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

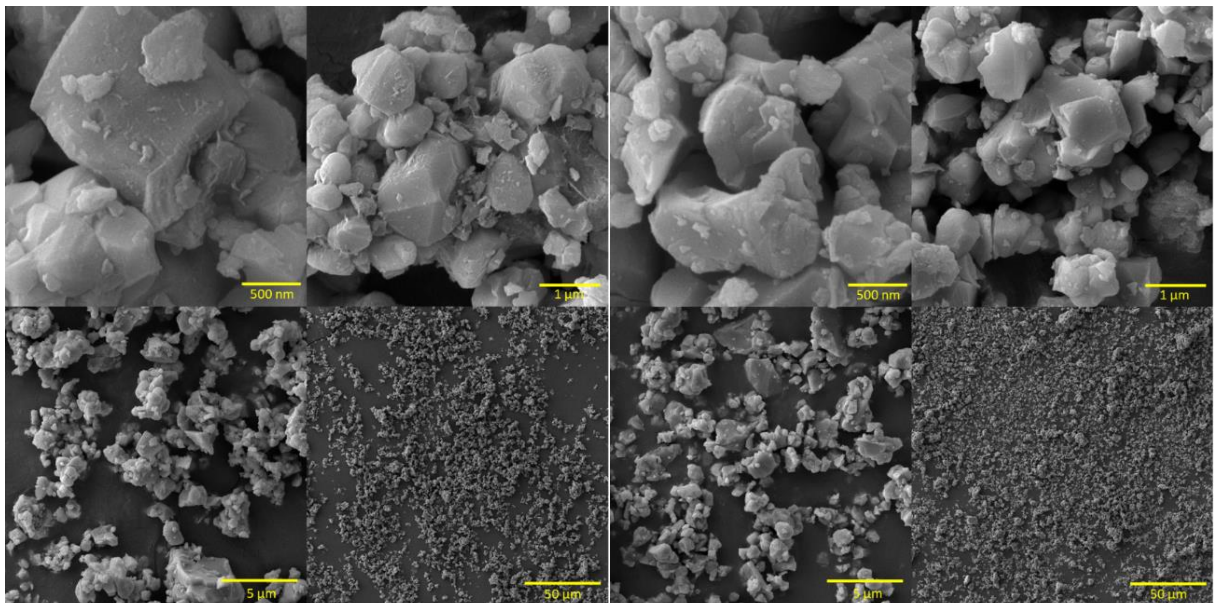
Hustota použité epoxyesterové pryskyřice byla činila $1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, obsah olejové složky byl 40 %, číslo kyselosti bylo 4 mg KOH/g, viskozita pryskyřice byla v rozmezí 3600 – 4800 mPa·s. Tyto informace byly převzaty z technického listu. Stanovený obsah sušiny byl 60 % hm.

3.1.1 Morfologie pigmentů

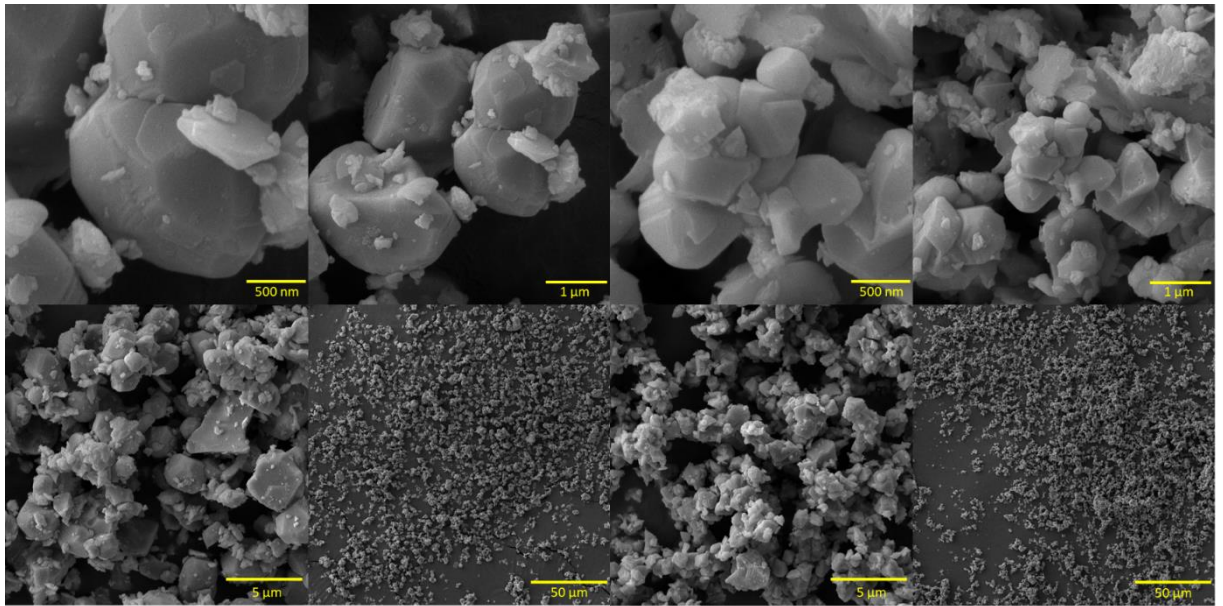
Obrázek 8 až Obrázek 10 zobrazuje syntetizované pigmenty při různých zvětšeních pořízené elektronovým skenovacím mikroskopem.



Obrázek 8. Snímek částic MgFe_2O_4 a $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ elektronovým skenovacím mikroskopem při různém zvětšení.

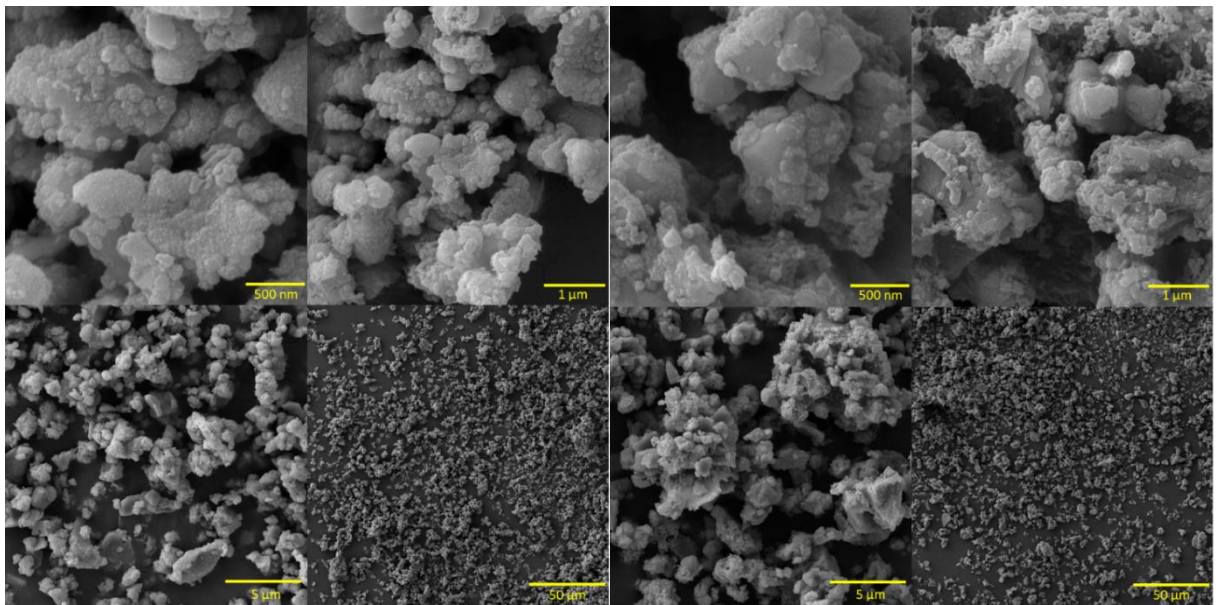


Obrázek 9. Snímek částic $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ elektronovým skenovacím mikroskopem při různém zvětšení.

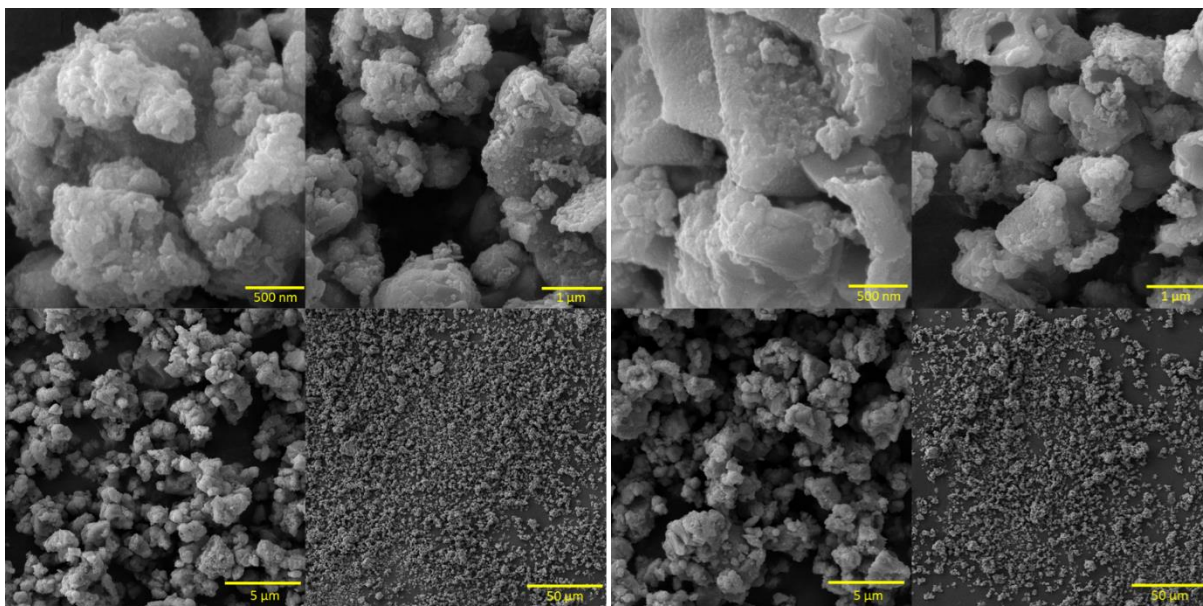


Obrázek 10. Snímek částic $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ a $ZnFe_2O_4$ elektronovým skenovacím mikroskopem při různém zvětšení.

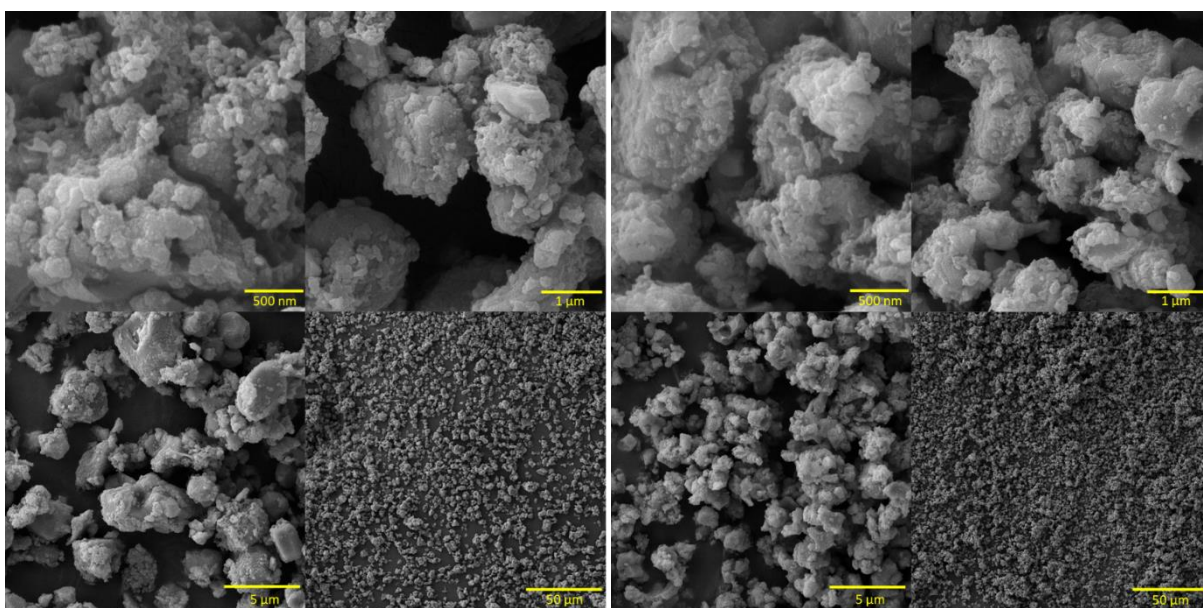
Obrázek 11 až Obrázek 13 zobrazuje syntetizované pigmenty povrchově upravené polyanilinem při různých zvětšeních pořízené elektronovým skenovacím mikroskopem.



Obrázek 11. Snímek částic $MgFe_2O_4$ a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ povrchově upravené polyanilinem při různém zvětšení.



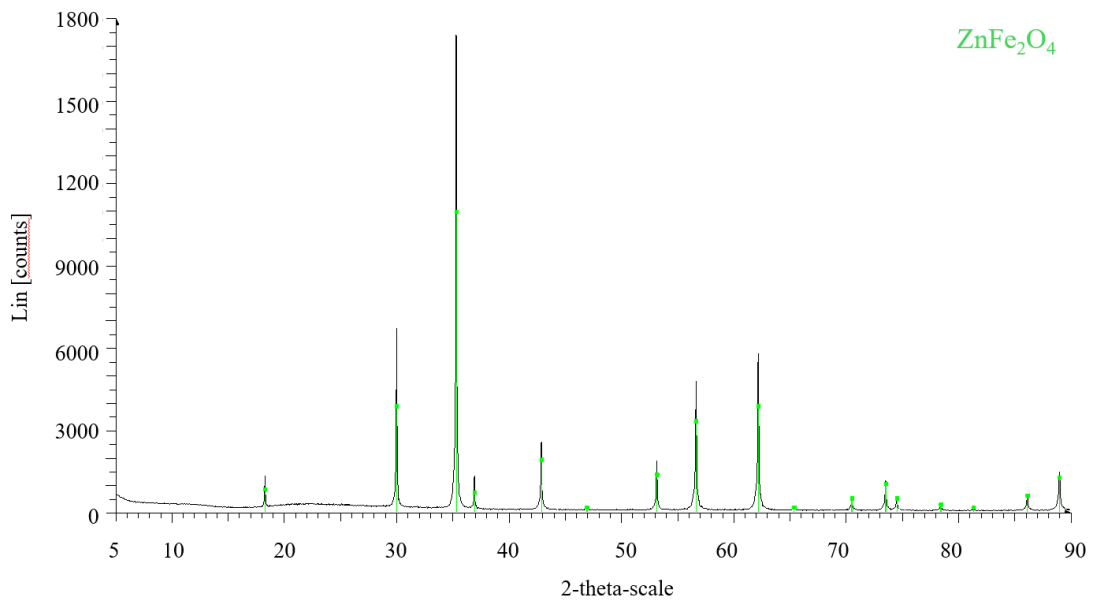
Obrázek 12. Snímek částic $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ povrchově upravené polyanilinem při různém zvětšení.



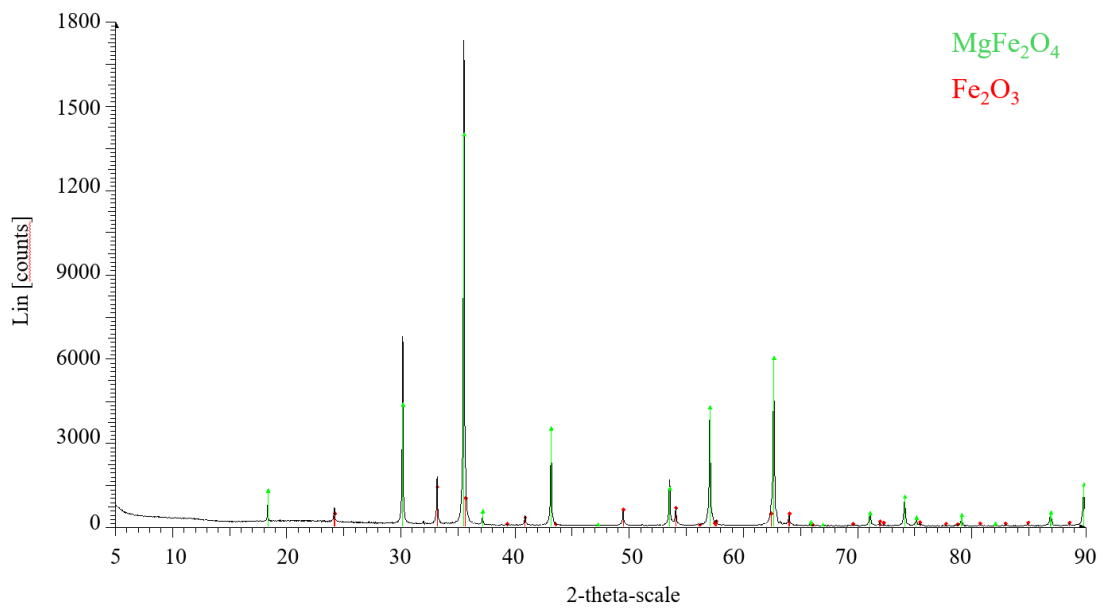
Obrázek 13. Snímek částic $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a ZnFe_2O_4 povrchově upravené polyanilinem při různém zvětšení.

3.1.2 Rentgenová difrakční analýza

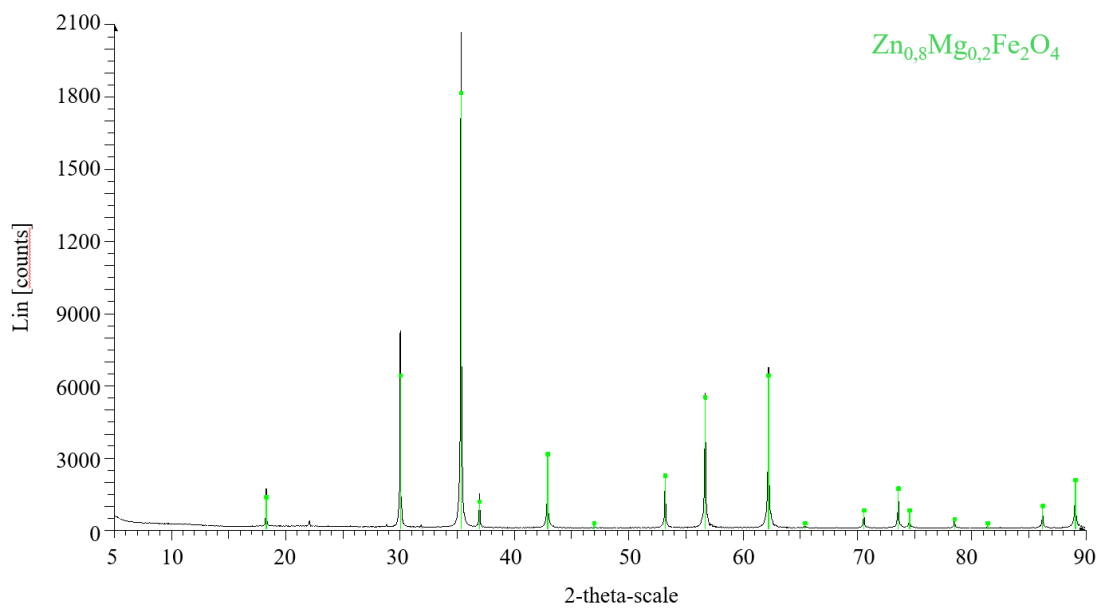
Cílem rentgenové difrakční analýzy bylo potvrdit spinelovou strukturu připravených pigmentů.



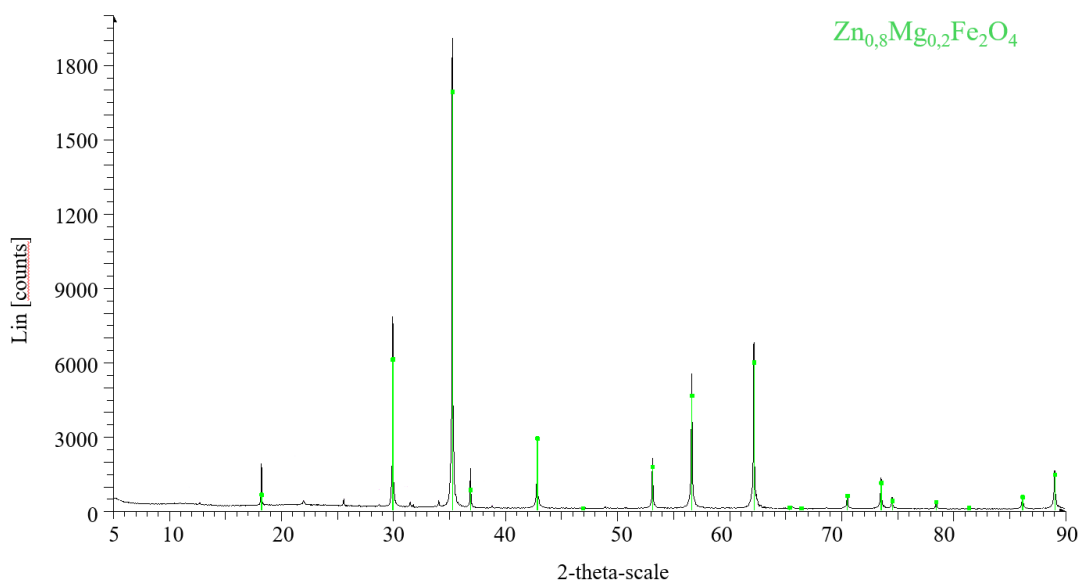
Obrázek 14. Difraktogram pigmentu ZnFe₂O₄ povrchově upraveného PANI.



Obrázek 15. Difraktogram pigmentu MgFe₂O₄ povrchově upraveného PANI.



Obrázek 16. Difraktogram pigmentu $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ povrchově upraveného PANI.



Obrázek 17. Difraktogram pigmentu $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$.

3.1.3 pH a vodivost vodných výluhů pigmentů

Tabulka 7 ukazuje hodnoty pH a vodivosti vodného výluhu testovaných pigmentů v závislosti na čase. pH a vodivost byly měřeny i v průběhu stanovování hmotnostních korozních změn.

Tabulka 7. Výsledky měření pH a vodivosti vodných výluhů.

Vzorek	7. den		21. den		1. den měření korozních úbytků		7. den měření korozních úbytků	
	pH [-]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	pH [-]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	pH [-]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	pH [-]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
MgFe₂O₄	10,34	396	10,39	624	10,27	687	10,18	655
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	10,15	638	10,18	994	10,3	1105	10,22	1042
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	9,83	439	9,92	812	9,87	952	9,35	865
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	9,36	457	9,39	800	9,28	852	8,95	817
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	9,14	478	9,14	705	8,87	860	8,49	811
ZnFe₂O₄	7,66	75	7,70	112	6,52	128	7,10	130
MgFe₂O₄/PANI	4,01	1342	4,27	1552	4,27	1552	6,82	1429
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	4,32	1197	4,4	1426	4,40	1426	6,69	1376
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3,88	1150	4,15	1316	4,15	1316	6,77	1202
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	2,66	1822	2,75	1965	2,75	1965	6,06	1378
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3,13	1054	3,22	1164	3,22	1164	6,49	950
ZnFe₂O₄/PANI	2,94	910	3,06	944	3,06	944	6,41	694
Destilovaná voda	7,17	8	8,11	24	6,94	43	6,84	43
Redestilovaná voda	5,14	1	7,75	5	6,38	11	6,59	16
Kohoutková voda	8,12	744	8,14	668	7,79	787	7,88	703

pH bylo měřeno s přesností $\pm 0,01$. Vodivost byla měřena s přesností $\pm 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.1.4 Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za horka a metoda extrakce za studena

V tabulce je uveden obsah látek rozpustných ve vodě zjištěný metodou za horka (X_H) a metodou za studena (X_S) vyjádřený v hmotnostních procentech.

Tabulka 8. Výsledky stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě extrakcí za horka a za studena.

Pigment	X_H [%]	X_S [%]
$MgFe_2O_4$	0,80	0,08
$Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$	0,60	0,29
$Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$	0,70	0,19
$Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$	0,96	0,23
$Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	0,97	0,10
$ZnFe_2O_4$	0,75	0,15
$MgFe_2O_4/PANI$	1,07	0,44
$Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$	2,24	0,34
$Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$	2,77	0,64
$Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4/PANI$	2,62	0,71
$Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4/PANI$	2,16	0,50
$ZnFe_2O_4/PANI$	1,60	0,20

3.1.5 Měření magnetických vlastností

V následujících tabulkách je uveden záznam z magnetometrických měření připravených pigmentů. Měření probíhalo v rozsahu 10 až -10 kOe.

Tabulka 9. Výsledky magnetometrického měření připravených pigmentů.

MgFe ₂ O ₄		Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄		Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄		Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄		Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄		ZnFe ₂ O ₄	
Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]
9568,16	19,35	9571,56	41,34	9560,20	38,43	9560,68	15,38	9559,95	2,50	9560,27	1,45
8666,58	19,30	8669,70	41,24	8658,45	38,17	8659,14	14,95	8658,54	2,32	8658,77	1,35
7768,10	19,23	7771,19	41,14	7759,81	37,89	7760,46	14,50	7759,79	2,13	7759,99	1,25
6865,74	19,16	6869,07	41,02	6857,75	37,59	6858,25	14,03	6857,63	1,94	6857,92	1,15
5967,30	19,08	5970,57	40,88	5959,70	37,26	5959,85	13,53	5959,19	1,75	5959,29	1,04
5065,17	18,97	5068,63	40,70	5057,22	36,89	5057,92	12,99	5057,42	1,55	5057,46	0,93
4166,92	18,82	4170,30	40,47	4158,99	36,46	4159,44	12,40	4158,97	1,35	4158,92	0,82
3264,86	18,62	3268,35	40,13	3257,20	35,90	3257,48	11,75	3256,92	1,14	3257,09	0,70
2366,90	18,30	2370,15	39,48	2358,64	35,10	2359,26	10,99	2358,72	0,92	2359,42	0,58
1464,82	17,68	1468,50	37,66	1456,95	33,46	1457,64	9,95	1456,93	0,68	1457,18	0,44
952,59	16,97	945,40	34,72	942,20	31,16	940,95	8,96	940,66	0,52	950,80	0,35
852,53	16,75	845,07	33,61	842,19	30,29	840,73	8,65	840,64	0,48	851,42	0,33
752,70	16,48	745,06	32,22	742,04	29,17	740,59	8,27	740,54	0,45	751,47	0,30
652,81	16,14	645,05	30,47	642,28	27,74	640,77	7,80	640,69	0,41	651,47	0,28
552,69	15,71	545,11	28,26	542,17	25,89	540,58	7,21	540,45	0,37	551,41	0,26
452,85	15,14	445,01	25,52	442,22	23,51	440,77	6,49	440,65	0,33	451,54	0,23
352,71	14,34	344,91	22,07	342,06	20,44	340,60	5,58	340,46	0,28	351,33	0,20
252,98	13,12	245,19	17,84	242,43	16,52	240,84	4,46	240,65	0,23	251,70	0,17
152,89	11,13	145,05	12,56	142,32	11,43	140,95	3,04	141,02	0,16	151,40	0,12
79,86	8,80	78,75	8,32	79,03	7,42	78,30	1,95	79,28	0,11	76,08	0,08
29,70	6,54	28,97	4,78	29,10	3,76	28,09	0,94	29,41	0,06	25,92	0,04
-20,18	3,61	-21,11	0,94	-20,95	-0,29	-21,84	-0,22	-20,63	-0,02	-23,80	-0,01
-70,29	0,32	-71,06	-2,94	-70,95	-4,26	-71,83	-1,32	-70,72	-0,09	-73,97	-0,05
-141,18	-3,83	-142,35	-8,02	-145,37	-9,34	-140,05	-2,57	-142,32	-0,15	-146,22	-0,10
-240,58	-8,24	-242,01	-14,35	-245,24	-15,01	-239,47	-4,10	-241,90	-0,22	-245,99	-0,15
-340,94	-11,22	-342,27	-19,57	-345,39	-19,43	-339,67	-5,33	-342,10	-0,28	-346,14	-0,19
-440,63	-13,19	-442,18	-23,75	-445,20	-22,82	-439,57	-6,30	-441,81	-0,33	-446,02	-0,22
-540,84	-14,50	-542,27	-27,07	-545,44	-25,43	-539,59	-7,08	-542,34	-0,37	-546,20	-0,25
-640,77	-15,37	-641,92	-29,65	-645,13	-27,43	-639,51	-7,70	-641,88	-0,41	-646,06	-0,28
-740,85	-15,95	-742,27	-31,67	-745,41	-28,97	-739,55	-8,19	-742,15	-0,44	-746,21	-0,30
-840,56	-16,38	-842,08	-33,22	-845,16	-30,14	-839,50	-8,59	-842,00	-0,48	-845,84	-0,32
-940,79	-16,69	-942,18	-34,44	-945,47	-31,04	-939,70	-8,91	-942,18	-0,51	-946,44	-0,34
-1411,93	-17,46	-1427,37	-37,21	-1433,02	-33,14	-1443,49	-9,82	-1403,56	-0,65	-1485,57	-0,43
-2411,08	-18,27	-2427,49	-39,48	-2430,12	-35,08	-2442,75	-11,00	-2400,85	-0,91	-2487,26	-0,59
-3411,07	-18,63	-3427,58	-40,18	-3431,62	-35,94	-3443,61	-11,83	-3401,07	-1,16	-3487,80	-0,73
-4409,11	-18,85	-4425,55	-40,53	-4429,43	-36,52	-4441,79	-12,53	-4399,05	-1,39	-4485,53	-0,85
-5410,90	-19,00	-5427,22	-40,76	-5431,37	-36,98	-5443,60	-13,16	-5400,91	-1,61	-5487,29	-0,98
-6408,65	-19,11	-6425,46	-40,93	-6428,98	-37,37	-6441,39	-13,74	-6398,70	-1,83	-6485,57	-1,10
-7410,77	-19,20	-7427,09	-41,08	-7431,16	-37,72	-7443,15	-14,28	-7400,79	-2,04	-7487,14	-1,21
-8408,34	-19,28	-8425,08	-41,20	-8428,92	-38,04	-8441,12	-14,78	-8398,46	-2,25	-8485,08	-1,33

Magnetický moment byl měřen v elektromagnetických jednotkách na gram (emu/g) v závislosti na vnějším magnetickém poli vyjádřeném v Oerstedech (Oe). Přesnost měření byla $\pm 0,01$ emu/g.

Tabulka 10. Výsledky magnetometrického měření připravených pigmentů. Pokračování Tabulka 9.

MgFe_2O_4		$\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$		ZnFe_2O_4	
Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]
-9410,16	-19,34	-9426,61	-41,31	-9430,76	-38,33	-9442,87	-15,27	-9400,26	-2,45	-9486,71	-1,44
-9477,71	-19,35	-9447,58	-41,33	-9568,83	-38,39	-9580,92	-15,36	-9465,96	-2,48	-9530,67	-1,45
-8473,34	-19,29	-8442,16	-41,22	-8568,19	-38,11	-8580,88	-14,88	-8461,08	-2,27	-8526,00	-1,34
-7474,16	-19,22	-7442,09	-41,10	-7568,60	-37,80	-7580,84	-14,38	-7462,88	-2,06	-7526,49	-1,22
-6472,62	-19,13	-6442,69	-40,96	-6568,09	-37,46	-6580,93	-13,85	-6460,23	-1,85	-6526,48	-1,11
-5472,06	-19,02	-5440,87	-40,79	-5566,91	-37,08	-5579,55	-13,28	-5459,61	-1,63	-5524,60	-0,99
-4473,64	-18,88	-4442,90	-40,57	-4568,60	-36,64	-4581,29	-12,66	-4461,68	-1,41	-4526,89	-0,87
-3471,77	-18,68	-3440,48	-40,22	-3566,49	-36,09	-3579,18	-11,97	-3459,39	-1,18	-3524,31	-0,74
-2473,49	-18,35	-2442,35	-39,56	-2568,79	-35,31	-2581,53	-11,17	-2461,48	-0,94	-2526,81	-0,60
-1471,48	-17,68	-1441,51	-37,52	-1566,39	-33,73	-1578,95	-10,10	-1459,63	-0,68	-1524,10	-0,45
-955,97	-16,98	-953,18	-34,77	-1009,34	-31,61	-1011,44	-9,12	-939,18	-0,51	-957,86	-0,35
-856,29	-16,76	-853,20	-33,68	-910,09	-30,87	-912,33	-8,85	-838,99	-0,48	-858,33	-0,33
-756,79	-16,49	-753,60	-32,31	-810,40	-29,93	-812,57	-8,52	-739,20	-0,45	-758,64	-0,30
-656,55	-16,15	-653,42	-30,58	-710,18	-28,72	-712,35	-8,12	-639,00	-0,41	-658,46	-0,28
-556,28	-15,72	-553,27	-28,41	-610,36	-27,16	-612,41	-7,62	-539,13	-0,37	-558,42	-0,26
-456,54	-15,15	-453,44	-25,68	-510,24	-25,14	-512,41	-7,00	-438,96	-0,33	-458,48	-0,23
-356,40	-14,34	-353,07	-22,29	-409,98	-22,53	-412,31	-6,22	-338,95	-0,28	-358,42	-0,20
-256,49	-13,15	-253,49	-18,11	-310,58	-19,20	-312,54	-5,26	-239,14	-0,23	-258,60	-0,17
-156,41	-11,15	-153,19	-12,86	-210,08	-14,89	-212,33	-4,05	-139,48	-0,16	-158,43	-0,13
-80,18	-8,72	-80,06	-8,19	-133,47	-10,73	-137,10	-2,93	-77,01	-0,11	-81,98	-0,08
-30,20	-6,39	-30,07	-4,65	-83,32	-7,53	-87,16	-2,06	-26,97	-0,05	-32,13	-0,05
19,63	-3,44	19,67	-0,79	-33,80	-3,91	-37,09	-1,08	22,96	0,03	17,79	0,01
69,78	-0,14	69,91	3,11	16,61	0,16	12,97	0,07	73,02	0,09	67,96	0,05
140,08	3,97	139,60	8,04	85,36	5,44	86,32	1,62	144,68	0,16	137,45	0,10
240,06	8,34	239,60	14,38	185,56	11,95	186,45	3,37	244,84	0,23	237,51	0,15
339,98	11,28	339,58	19,59	285,42	17,05	286,37	4,75	344,69	0,28	337,18	0,19
440,06	13,25	439,36	23,77	385,15	20,99	386,46	5,84	444,56	0,33	437,55	0,22
540,14	14,54	539,53	27,08	485,52	24,03	486,69	6,71	544,85	0,37	537,35	0,25
639,61	15,38	639,15	29,66	585,26	26,36	586,26	7,41	644,53	0,41	637,26	0,27
740,19	15,97	739,58	31,67	685,57	28,15	686,68	7,96	744,72	0,45	737,23	0,30
839,97	16,39	839,26	33,23	785,25	29,51	786,28	8,40	844,57	0,48	837,09	0,32
940,23	16,71	939,66	34,45	885,47	30,56	886,56	8,76	944,83	0,52	937,30	0,34
1446,64	17,51	1461,25	37,37	1363,42	32,90	1365,28	9,70	1429,34	0,65	1476,44	0,43
2447,90	18,29	2463,64	39,53	2363,01	35,01	2365,14	10,93	2430,08	0,92	2478,99	0,59
3446,48	18,64	3461,59	40,21	3361,10	35,91	3363,34	11,78	3428,45	1,17	3477,07	0,73
4447,84	18,86	4463,32	40,56	4362,75	36,50	4365,13	12,49	4429,96	1,40	4478,84	0,85
5447,23	19,01	5462,31	40,79	5360,94	36,96	5364,44	13,13	5429,76	1,62	5477,16	0,98
6446,50	19,12	6461,51	40,96	6362,59	37,36	6363,49	13,71	6428,61	1,83	6478,22	1,10
7447,78	19,21	7463,12	41,10	7362,35	37,70	7364,55	14,25	7429,63	2,05	7478,69	1,21
8445,52	19,28	8460,91	41,22	8360,74	38,02	8362,84	14,76	8427,15	2,26	8476,23	1,33
9447,38	19,35	9462,75	41,34	9361,95	38,32	9364,31	15,24	9429,46	2,46	9478,22	1,44

Magnetický moment byl měřen v elektromagnetických jednotkách na gram (emu/g) v závislosti na vnějším magnetickém poli vyjádřeném v Oerstedech (Oe). Přesnost měření byla $\pm 0,01$ emu/g.

Tabulka 11. Výsledky magnetometrického měření pigmentů pokrytých polyanilinem.

MgFe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ PANI		ZnFe ₂ O ₄ PANI	
Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]
9572,55	18,26	9566,74	39,47	9570,69	34,08	9559,43	11,92	9560,91	2,25	9560,15	1,27
8670,96	18,21	8664,88	39,38	8669,00	33,85	8657,82	11,59	8659,24	2,08	8658,55	1,17
7772,17	18,16	7766,96	39,28	7770,90	33,61	7759,02	11,25	7760,43	1,90	7759,75	1,08
6870,17	18,10	6864,30	39,17	6868,15	33,34	6856,88	10,88	6858,39	1,73	6857,89	0,99
5971,71	18,02	5966,23	39,04	5970,18	33,05	5958,55	10,49	5960,50	1,56	5959,34	0,89
5069,69	17,92	5064,30	38,88	5067,94	32,72	5056,49	10,07	5057,96	1,38	5057,63	0,80
4171,24	17,79	4165,37	38,68	4169,44	32,34	4158,06	9,61	4159,53	1,19	4159,58	0,70
3269,32	17,61	3264,11	38,35	3267,57	31,85	3256,28	9,09	3257,72	1,01	3257,31	0,59
2371,09	17,32	2365,82	37,74	2369,39	31,16	2357,93	8,49	2359,25	0,81	2359,08	0,49
1469,35	16,75	1463,48	35,98	1467,44	29,70	1456,02	7,68	1457,32	0,59	1457,34	0,37
955,68	16,10	951,77	33,14	953,41	27,57	950,86	6,92	940,29	0,45	946,84	0,29
856,31	15,89	851,77	32,05	854,02	26,75	851,18	6,68	840,14	0,42	847,03	0,27
756,21	15,64	751,63	30,67	753,91	25,68	751,04	6,38	739,95	0,39	747,13	0,25
656,04	15,33	651,80	28,95	654,15	24,31	651,27	6,01	640,17	0,36	647,27	0,23
555,99	14,92	551,61	26,78	553,91	22,55	551,08	5,55	540,04	0,32	546,89	0,21
456,29	14,38	451,72	24,11	454,08	20,33	451,29	4,98	440,19	0,29	447,30	0,19
356,29	13,61	351,52	20,79	353,96	17,52	351,13	4,28	339,96	0,25	346,80	0,17
256,30	12,46	251,60	16,76	254,09	14,04	251,31	3,41	240,17	0,20	247,03	0,14
156,10	10,55	151,58	11,82	153,96	9,70	151,08	2,34	140,47	0,14	147,27	0,10
79,87	8,23	79,01	7,54	81,75	5,92	76,99	1,38	79,07	0,10	78,66	0,07
30,27	6,08	29,06	4,30	31,87	3,01	27,06	0,64	28,95	0,05	29,04	0,04
-19,51	3,36	-20,76	0,85	-18,20	-0,11	-22,94	-0,18	-21,06	-0,02	-21,22	0,00
-69,94	0,31	-70,71	-2,66	-68,20	-3,20	-72,94	-0,96	-70,89	-0,07	-71,13	-0,04
-140,20	-3,54	-143,82	-7,42	-137,59	-7,06	-142,72	-1,90	-140,91	-0,13	-146,26	-0,08
-239,76	-7,75	-243,63	-13,26	-237,11	-11,93	-242,34	-3,06	-240,50	-0,19	-246,30	-0,12
-340,11	-10,63	-343,83	-18,19	-337,25	-15,93	-342,60	-4,02	-340,77	-0,24	-346,72	-0,16
-439,78	-12,52	-443,78	-22,20	-437,04	-19,14	-442,27	-4,79	-440,53	-0,28	-446,61	-0,18
-540,07	-13,77	-544,11	-25,45	-537,31	-21,69	-542,57	-5,41	-540,58	-0,32	-546,60	-0,21
-639,77	-14,59	-643,63	-28,00	-637,10	-23,68	-642,32	-5,90	-640,58	-0,36	-646,19	-0,23
-740,01	-15,14	-744,16	-30,02	-737,24	-25,23	-742,56	-6,30	-740,69	-0,39	-746,69	-0,25
-839,72	-15,54	-843,81	-31,58	-837,22	-26,42	-842,24	-6,61	-840,45	-0,42	-846,28	-0,27
-940,02	-15,84	-943,84	-32,80	-937,25	-27,34	-942,55	-6,86	-940,66	-0,45	-946,31	-0,28
-1421,71	-16,56	-1466,02	-35,68	-1466,93	-29,50	-1411,64	-7,54	-1412,30	-0,57	-1448,70	-0,36
-2418,35	-17,29	-2467,41	-37,76	-2468,51	-31,20	-2410,85	-8,48	-2411,51	-0,81	-2447,10	-0,49
-3420,23	-17,62	-3467,78	-38,40	-3468,79	-31,94	-3410,40	-9,14	-3411,55	-1,02	-3448,66	-0,61
-4417,47	-17,81	-4464,75	-38,72	-4466,81	-32,44	-4408,57	-9,71	-4409,89	-1,23	-4446,60	-0,72
-5419,62	-17,94	-5467,56	-38,93	-5468,33	-32,85	-5410,28	-10,21	-5411,20	-1,43	-5448,43	-0,83
-6417,72	-18,05	-6465,44	-39,10	-6466,45	-33,19	-6407,81	-10,66	-6409,20	-1,63	-6445,96	-0,94
-7419,65	-18,13	-7467,02	-39,23	-7468,43	-33,50	-7410,20	-11,08	-7411,17	-1,83	-7448,15	-1,04
-8417,32	-18,20	-8464,82	-39,35	-8466,12	-33,78	-8407,65	-11,48	-8408,29	-2,02	-8446,09	-1,15

Magnetický moment byl měřen v elektromagnetických jednotkách na gram (emu/g) v závislosti na vnějším magnetickém poli vyjádřeném v Oerstedech (Oe). Přesnost měření byla $\pm 0,01$ emu/g.

Tabulka 12. Výsledky magnetometrického měření pigmentů pokrytých polyanilinem.
Pokračování Tabulka 11.

MgFe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,2} Mg _{0,3} Fe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ PANI		Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ PANI		ZnFe ₂ O ₄ PANI	
Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]	Mgt. pole [Oe]	Mgt. moment [emu/g]
-9419,02	-18,26	-9466,86	-39,46	-9468,03	-34,04	-9409,58	-11,85	-9410,57	-2,21	-9447,97	-1,25
-9576,47	-18,27	-9598,96	-39,48	-9609,03	-34,09	-9435,45	-11,88	-9415,36	-2,22	-9586,69	-1,27
-8577,87	-18,22	-8600,02	-39,38	-8610,62	-33,85	-8430,04	-11,51	-8409,41	-2,03	-8586,93	-1,17
-7577,81	-18,15	-7599,70	-39,27	-7611,11	-33,57	-7429,85	-11,12	-7410,71	-1,84	-7587,46	-1,06
-6578,70	-18,07	-6599,93	-39,14	-6610,27	-33,27	-6430,64	-10,70	-6408,53	-1,64	-6586,64	-0,96
-5576,60	-17,98	-5598,52	-38,98	-5609,49	-32,93	-5428,93	-10,25	-5408,35	-1,44	-5585,38	-0,85
-4578,38	-17,86	-4600,22	-38,78	-4610,95	-32,54	-4430,64	-9,75	-4409,78	-1,24	-4587,06	-0,74
-3575,97	-17,68	-3597,80	-38,48	-3608,96	-32,06	-3428,45	-9,19	-3407,96	-1,03	-3585,11	-0,63
-2577,93	-17,40	-2599,83	-37,93	-2610,94	-31,39	-2430,34	-8,54	-2409,68	-0,82	-2586,89	-0,51
-1575,74	-16,84	-1597,48	-36,37	-1608,83	-30,04	-1430,03	-7,63	-1411,38	-0,58	-1585,30	-0,38
-1027,77	-16,22	-979,80	-33,38	-1051,37	-28,20	-948,18	-6,90	-959,56	-0,45	-1047,58	-0,30
-928,81	-16,04	-877,89	-32,32	-952,24	-27,55	-847,99	-6,66	-860,05	-0,43	-948,66	-0,29
-829,04	-15,83	-778,31	-31,03	-852,40	-26,72	-748,24	-6,36	-760,14	-0,40	-849,02	-0,27
-728,82	-15,56	-678,03	-29,38	-752,26	-25,64	-647,94	-5,99	-659,96	-0,36	-748,84	-0,25
-628,82	-15,22	-578,24	-27,34	-652,19	-24,26	-548,14	-5,52	-560,02	-0,33	-649,12	-0,23
-528,82	-14,78	-477,99	-24,77	-552,39	-22,48	-448,10	-4,94	-459,98	-0,29	-548,81	-0,21
-428,62	-14,18	-377,94	-21,62	-452,27	-20,23	-347,98	-4,23	-359,80	-0,25	-448,77	-0,19
-329,00	-13,32	-278,14	-17,77	-352,32	-17,41	-248,22	-3,35	-260,02	-0,21	-349,17	-0,17
-228,71	-11,98	-178,04	-13,04	-252,20	-13,87	-148,05	-2,27	-160,06	-0,15	-249,04	-0,14
-157,82	-10,53	-100,32	-8,62	-174,98	-10,55	-79,49	-1,37	-81,04	-0,10	-170,38	-0,11
-108,01	-9,10	-49,69	-5,44	-124,90	-8,10	-29,51	-0,64	-30,70	-0,05	-120,46	-0,09
-58,08	-7,21	0,01	-2,05	-75,06	-5,41	20,29	0,18	19,19	0,02	-70,49	-0,06
-8,04	-4,76	50,16	1,48	-25,05	-2,45	70,53	0,96	69,37	0,08	-20,33	-0,03
61,36	-0,70	120,34	6,13	44,65	1,81	139,30	1,89	142,59	0,13	50,48	0,03
161,41	4,74	220,68	12,19	144,38	7,56	239,14	3,06	242,72	0,19	150,87	0,09
261,27	8,60	320,31	17,28	244,34	12,37	338,93	4,01	342,59	0,24	250,69	0,13
361,50	11,18	420,19	21,47	344,27	16,29	439,15	4,78	442,59	0,29	350,81	0,16
461,23	12,89	520,20	24,86	444,47	19,43	539,13	5,40	542,69	0,32	450,90	0,19
561,33	14,01	620,44	27,54	544,31	21,91	638,99	5,90	642,60	0,36	550,66	0,21
661,54	14,75	720,96	29,66	644,47	23,86	739,16	6,29	742,70	0,39	651,01	0,23
761,10	15,26	820,14	31,30	744,24	25,37	839,03	6,61	842,59	0,42	750,68	0,25
861,33	15,63	920,59	32,58	844,42	26,53	939,14	6,86	942,74	0,45	850,85	0,27
1345,82	16,46	1400,02	35,42	1373,36	29,18	1425,73	7,56	1456,29	0,58	1336,57	0,34
2346,45	17,26	2400,17	37,70	2375,49	31,11	2426,30	8,49	2458,17	0,82	2336,79	0,48
3344,06	17,60	3397,92	38,38	3373,41	31,89	3424,22	9,15	3456,11	1,04	3334,74	0,60
4346,20	17,80	4400,46	38,72	4375,44	32,41	4426,24	9,72	4458,05	1,24	4336,90	0,71
5343,94	17,94	5397,99	38,94	5373,72	32,82	5425,21	10,22	5457,66	1,45	5335,96	0,82
6345,86	18,04	6399,52	39,10	6374,95	33,17	6424,66	10,67	6456,25	1,64	6335,55	0,93
7345,77	18,13	7400,11	39,23	7375,17	33,48	7425,69	11,09	7457,93	1,84	7336,32	1,03
8343,76	18,20	8397,46	39,36	8373,10	33,75	8423,96	11,48	8455,70	2,03	8333,87	1,14
9345,36	18,26	9399,09	39,47	9374,90	34,02	9425,42	11,86	9457,54	2,22	9336,03	1,24

Magnetický moment byl měřen v elektromagnetických jednotkách na gram (emu/g) v závislosti na vnějším magnetickém poli vyjádřeném v Oerstedech (Oe). Přesnost měření byla $\pm 0,01$ emu/g.

3.2 Fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrových filmů

3.2.1 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze

Tabulka 13 obsahuje vývoj tvrdosti nátěrových filmů v průběhu 60. dnů od jejich aplikace na skleněné panely.

Tabulka 13. Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti metodou tlumení kyvadla.

Pigment	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	35. den	60. den
MgFe ₂ O ₄	3	14,1	23,4	23,1	30,7	35,4	36,0	44,0	44,0
	5	13,8	22,7	23,5	30,4	35,0	37,4	43,3	43,3
	10	15,8	24,9	24,6	32,6	36,1	37,3	44,4	44,4
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	3	15,6	25,8	25,3	33,4	36,8	37,8	45,1	45,1
	5	13,4	21,9	22,8	30,7	34,5	35,4	43,3	43,3
	10	18,6	27,8	26,8	35,0	35,0	39,8	47,0	47,0
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	3	16,9	25,8	25,8	32,2	36,8	39,6	45,6	45,6
	5	16,7	25,2	24,3	29,8	35,4	38,3	43,3	43,3
	10	11,6	15,8	17,8	27,7	32,8	35,9	41,0	41,0
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	3	14,4	22,5	23,0	31,7	35,3	38,6	44,0	44,0
	5	17,2	24,4	25,3	32,6	36,4	38,3	43,7	43,7
	10	9,9	13,3	11,9	22,8	27,4	31,6	36,5	36,5
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	3	16,0	24,7	24,4	31,6	34,4	37,6	42,1	42,1
	5	14,8	22,9	22,7	30,7	33,8	37,3	41,9	41,9
	10	14,2	23,8	22,9	30,9	33,6	37,8	43,6	43,6
ZnFe ₂ O ₄	3	15,3	24,2	23,7	30,9	34,7	38,3	42,6	42,6
	5	14,4	22,5	23,0	30,9	34,6	39,1	42,9	42,9
	10	13,4	21,2	21,1	28,9	31,8	35,9	40,0	40,0
MgFe ₂ O ₄ /PANI	3	11,1	15,6	15,4	24,4	28,2	32,3	37,5	37,5
	5	11,8	19,5	20,1	27,7	30,7	34,8	39,2	39,2
	10	11,5	18,4	18,5	26,3	29,8	35,0	38,9	38,9
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	9,7	13,3	14,9	23,2	28,0	31,7	36,8	36,8
	5	12,5	19,8	19,6	28,4	32,4	35,3	41,6	41,6
	10	11,1	17,4	18,2	26,9	30,1	33,0	39,5	39,5
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	10,2	14,5	16,2	24,3	28,5	32,9	36,3	36,3
	5	11,9	17,6	18,5	26,7	31,1	35,0	40,0	40,0
	10	10,5	17,4	16,8	25,4	29,6	33,6	38,1	38,1
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	10,1	15,5	16,2	24,3	28,6	32,4	37,3	37,3
	5	10,6	16,0	15,8	24,2	29,3	35,2	38,6	38,6
	10	10,4	15,6	17,0	24,8	29,9	35,2	39,2	39,2
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	10,0	15,2	15,9	23,4	27,5	34,2	36,3	36,3
	5	12,8	20,9	20,1	29,5	32,3	36,6	40,2	40,2
	10	10,6	17,3	17,8	25,6	29,5	34,2	37,5	37,5
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	3	11,5	18,6	19,7	21,5	31,0	33,4	40,6	40,6
	5	10,0	14,1	15,0	23,6	29,1	32,7	37,6	37,6
	10	10,9	18,1	18,9	26,2	29,5	34,4	38,5	38,5
TiO ₂	16,2	10,6	14,3	15,2	22,7	28,0	31,7	35,5	35,5

Měření bylo prováděno při teplotě 23 ± 1 °C, přesnost měření je $\pm 0,5$ %, DFT = 50 ± 5 μm.

3.2.2 Buchholzova vrypová zkouška

Tabulka 14 ukazuje hodnoty délky vtisku zhotoveného během Buchholzovy vrypové zkoušky.

Tabulka 14. Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky.

Pigment	OKP [%]	Délka vtisku [mm]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	35. den	60. den
MgFe ₂ O ₄	3	1,94	1,53	1,53	1,32	1,32	1,34	1,37	1,25
	5	1,76	1,46	1,52	1,31	1,28	1,25	1,26	1,20
	10	1,72	1,36	1,26	1,22	1,32	1,20	1,26	1,15
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	3	1,67	1,47	1,53	1,30	1,40	1,21	1,30	1,19
	5	2,05	1,72	1,55	1,44	1,33	1,24	1,38	1,28
	10	2,01	1,68	1,54	1,34	1,55	1,50	1,40	1,34
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	3	1,61	1,56	1,38	1,51	1,30	1,30	1,34	1,25
	5	1,49	1,50	1,39	1,32	1,24	1,27	1,37	1,21
	10	1,79	1,48	1,63	1,42	1,37	1,31	1,36	1,27
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	3	1,49	1,46	1,38	1,31	1,20	1,21	1,18	1,18
	5	1,93	1,46	1,58	1,35	1,29	1,29	1,27	1,31
	10	1,93	1,44	1,37	1,33	1,41	1,27	1,29	1,23
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	3	1,56	1,35	1,31	1,27	1,19	1,29	1,22	1,17
	5	1,39	1,29	1,33	1,25	1,19	1,16	1,19	1,09
	10	1,45	1,36	1,36	1,46	1,33	1,32	1,17	1,17
ZnFe ₂ O ₄	3	1,53	1,39	1,33	1,33	1,19	1,20	1,24	1,13
	5	1,91	1,54	1,35	1,44	1,27	1,22	1,30	1,16
	10	1,56	1,24	1,28	1,25	1,20	1,22	1,20	1,13
MgFe ₂ O ₄ /PANI	3	2,15	1,78	1,47	1,61	1,41	1,51	1,38	1,32
	5	1,70	1,46	1,40	1,39	1,52	1,44	1,33	1,26
	10	1,86	1,55	1,69	1,49	1,49	1,38	1,45	1,37
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	1,60	1,48	1,47	1,46	1,44	1,49	1,47	1,45
	5	1,57	1,38	1,36	1,42	1,39	1,33	1,32	1,25
	10	1,87	1,64	1,60	1,48	1,53	1,32	1,37	1,37
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	1,88	1,80	1,60	1,51	1,48	1,33	1,47	1,37
	5	1,62	1,63	1,48	1,53	1,40	1,31	1,39	1,29
	10	1,74	1,60	1,74	1,46	1,46	1,49	1,41	1,27
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	1,70	1,52	1,51	1,48	1,42	1,41	1,30	1,31
	5	1,65	1,54	1,58	1,48	1,36	1,45	1,40	1,31
	10	1,66	1,59	1,48	1,33	1,32	1,25	1,32	1,31
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	1,53	1,40	1,44	1,42	1,37	1,43	1,38	1,37
	5	1,66	1,52	1,41	1,47	1,31	1,31	1,32	1,35
	10	1,53	1,57	1,52	1,45	1,40	1,34	1,39	1,31
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	3	2,06	1,67	1,77	1,45	1,47	1,39	1,43	1,27
	5	1,92	1,70	1,60	1,55	1,52	1,40	1,42	1,32
	10	2,00	1,75	1,61	1,49	1,41	1,42	1,42	1,33
TiO ₂	16,2	1,86	1,71	1,67	1,60	1,40	1,33	1,45	1,43

Přesnost měření je $\pm 0,01$ mm, DFT = 50 ± 5 μ m.

3.2.3 Vyhodnocení odolnosti vůči methylethylketonu

Tabulka 15 zobrazuje výsledky měření odolnosti nátěrových filmů vůči působení methylethylketonu v průběhu 60 dnů.

Tabulka 15. Stanovení odolnosti nátěrů proti působení methylethylketonu.

Pigment	OKP [%]	Čas [s]							
		1. den	2. den	3. den	7. den	14. den	21. den	35. den	60. den
MgFe₂O₄	3	50	65	67	97	137	139	86	69
	5	35	47	36	56	61	86	89	70
	10	44	46	58	63	79	86	87	83
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	48	35	33	53	63	121	60	61
	5	22	32	38	34	48	58	59	47
	10	28	28	39	58	62	56	40	38
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	3	56	78	66	51	49	60	101	67
	5	47	35	48	68	61	81	73	65
	10	31	45	45	56	61	69	70	62
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	3	37	44	45	65	74	76	82	73
	5	41	50	42	52	57	63	63	77
	10	30	40	51	71	85	78	120	79
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	3	24	61	63	67	67	75	78	69
	5	49	61	60	69	95	85	79	71
	10	33	65	74	94	89	102	154	109
ZnFe₂O₄	3	47	51	45	70	81	98	125	109
	5	31	60	59	79	56	68	80	62
	10	36	65	61	73	84	69	90	60
MgFe₂O₄/PANI	3	46	65	80	85	75	82	65	84
	5	25	49	68	72	61	65	73	65
	10	36	63	72	69	80	83	103	91
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3	36	46	67	92	90	65	112	100
	5	47	71	63	65	63	67	105	74
	10	44	58	61	65	57	62	85	76
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3	70	78	75	74	114	114	168	89
	5	47	77	86	95	114	101	158	102
	10	41	57	65	96	108	109	125	80
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3	34	57	71	85	142	110	133	106
	5	47	47	81	79	117	118	122	86
	10	42	62	68	101	83	86	108	96
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3	40	47	67	109	108	107	119	84
	5	53	49	67	87	102	111	78	70
	10	47	59	52	70	98	101	127	58
ZnFe₂O₄/PANI	3	46	83	76	72	90	115	118	104
	5	47	69	87	84	95	99	118	135
	10	46	59	64	107	72	89	107	97
TiO₂	16,2	50	126	72	122	125	101	140	72

Odchylka ± 1 s, DFT = 50 ± 5 μm .

3.2.4 Výsledky stanovení čísla lesku

Tabulka 16 uvádí výsledky z měření čísla lesku a vývoj lesku v průběhu 60 dní.

Tabulka 16. Stanovení čísla lesku v závislosti na čase.

Pigment	OKP [%]	Lesk											
		1. den			2. den			3. den			7. den		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
MgFe₂O₄	3	75,4	95,0	95,7	73,1	94,5	95,1	74,3	94,3	94,9	72,2	94,2	94,7
	5	67,7	89,6	93,9	66,7	89,4	93,6	66,8	89,3	93,1	65,5	89,1	93,3
	10	68,7	89,5	94,0	66,8	88,7	93,5	67,2	89,0	94,2	64,0	87,3	92,9
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	75,8	93,9	94,9	74,8	93,5	94,2	74,3	93,6	94,2	73,9	93,8	94,2
	5	73,8	91,7	94,2	72,8	91,6	94,1	73,1	91,4	93,5	71,6	91,2	93,2
	10	63,7	87,0	91,3	61,9	86,5	90,5	63,1	86,8	91,5	60,8	86,2	90,8
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	3	84,3	97,2	97,1	83,5	97,1	96,9	84,1	97,3	97,0	82,7	97,1	96,8
	5	73,2	92,1	95,2	71,9	92,1	95,2	72,3	92,0	94,5	70,2	91,2	94,4
	10	72,4	90,9	95,8	70,8	90,3	95,6	67,5	88,9	94,8	66,0	88,7	95,1
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	3	57,6	87,4	96,4	54,1	86,2	96,2	53,9	86,1	95,7	49,7	84,3	95,4
	5	61,2	88,8	96,2	57,5	87,6	96,1	58,7	87,8	95,8	53,3	85,9	95,4
	10	66,5	89,7	96,6	63,9	88,9	96,8	63,8	88,6	96,1	59,7	87,3	95,8
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	3	67,5	90,7	96,6	63,9	89,3	96,2	64,9	89,8	96,4	62,2	88,8	96,2
	5	66,2	90,1	97,1	63,4	89,2	96,8	63,4	89,2	96,7	60,1	88,0	96,3
	10	68,1	90,2	96,4	65,1	89,3	96,3	65,4	89,2	96,0	61,8	88,1	95,9
ZnFe₂O₄	3	61,7	89,1	96,2	56,4	87,6	96,4	57,2	87,9	96,1	52,7	86,3	95,7
	5	66,5	90,6	96,7	63,4	89,8	96,6	64,1	89,7	96,2	59,7	88,1	96,0
	10	73,1	92,0	97,4	70,4	91,0	96,9	70,9	91,2	97,0	67,7	90,1	96,5
MgFe₂O₄/PANI	3	84,7	94,5	96,9	83,9	94,5	96,7	84,2	94,6	96,6	82,4	94,5	96,6
	5	81,8	92,5	95,9	82,1	92,5	95,3	81,2	92,3	95,2	81,0	92,2	95,1
	10	78,2	91,9	94,5	76,5	91,4	94,1	76,5	90,8	93,5	76,4	91,4	94,1
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3	80,7	93,3	97,2	80,1	92,8	96,3	80,3	92,9	96,5	77,7	92,8	96,6
	5	77,2	92,3	95,0	76,0	92,2	94,3	75,9	92,3	94,6	75,4	92,2	94,7
	10	77,1	91,0	93,4	75,9	90,1	93,1	76,5	90,6	92,6	74,9	90,1	92,8
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3	84,5	94,9	97,5	83,5	95,0	96,8	84,6	95,2	96,8	82,7	94,7	97,0
	5	72,3	91,9	94,0	72,7	91,9	93,5	71,6	91,8	93,3	72,0	92,0	93,5
	10	72,7	90,3	93,1	72,8	90,1	92,9	72,5	90,0	92,3	70,6	89,7	92,9
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3	83,3	94,9	97,5	82,8	94,9	97,3	83,9	95,1	96,6	83,6	95,3	97,1
	5	83,8	94,6	97,4	82,6	94,6	97,0	82,8	94,6	97,0	82,3	94,7	97,1
	10	71,2	89,7	93,4	69,4	89,7	93,4	69,8	89,6	93,3	68,2	89,2	93,3
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3	72,8	95,0	94,7	75,8	95,5	95,6	77,0	95,9	95,9	76,7	96,1	95,3
	5	78,3	94,5	96,5	79,0	94,5	96,4	80,6	94,9	96,6	80,9	95,0	96,6
	10	80,0	94,2	96,0	77,6	93,9	96,0	79,2	94,0	96,0	78,1	93,8	95,6
ZnFe₂O₄/PANI	3	84,6	95,8	97,6	84,8	96,0	97,5	84,5	96,0	97,3	83,9	96,1	97,1
	5	83,2	95,3	97,4	82,5	95,2	96,9	82,7	95,5	96,8	81,6	95,4	96,6
	10	86,1	95,7	97,6	84,7	95,6	97,5	85,4	95,6	97,4	85,0	95,5	97,1
TiO₂	16,2	88,4	97,7	98,1	88,4	97,8	97,8	88,8	97,9	97,4	88,2	97,9	97,0

Přesnost měření je $\pm 0,5$ °, DFT = 50 ± 5 μm .

Tabulka 17. Stanovení čísla lesku v závislosti na čase. Pokračování Tabulka 16.

Pigment	OKP [%]	Lesk											
		14. den			21. den			35. den			60. den		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
MgFe₂O₄	3	70,8	93,8	94,3	69,0	92,8	93,5	65,7	91,5	93,8	64,5	92,7	96,3
	5	63,6	88,4	92,5	60,7	87,2	91,9	57,7	86,2	92,1	56,4	86,4	94,6
	10	62,5	87,0	92,8	60,1	85,5	91,8	56,7	85,1	92,4	54,0	84,7	95,0
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	72,1	93,0	93,7	71,9	92,9	93,7	69,7	92,2	93,5	68,6	92,9	95,6
	5	69,8	90,8	93,4	69,1	90,2	93,3	66,4	89,2	92,8	65,1	90,0	94,8
	10	58,8	85,1	90,2	56,9	85,0	90,3	53,7	83,7	90,0	50,0	82,4	91,6
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	3	82,5	97,1	96,6	81,2	96,7	96,5	79,8	96,6	96,3	78,7	97,1	98,6
	5	69,5	91,3	94,6	68,0	90,6	94,1	65,7	89,8	93,9	64,4	90,5	96,5
	10	63,1	87,6	94,9	60,3	86,4	92,8	56,2	84,7	94,0	53,0	84,6	96,3
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	3	46,7	82,8	95,3	43,9	81,5	95,3	40,5	79,4	94,9	36,3	78,0	96,9
	5	52,2	85,4	95,3	48,9	84,0	94,9	45,6	82,4	94,8	41,6	81,2	96,3
	10	57,0	86,5	95,8	54,0	85,3	95,1	50,8	83,7	94,8	48,3	83,7	97,2
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	3	59,9	88,2	96,0	56,3	86,7	95,3	52,0	84,9	94,9	48,4	84,3	96,6
	5	57,1	87,2	96,2	54,0	86,0	95,3	50,0	84,4	95,6	46,2	83,2	97,4
	10	59,2	87,3	95,7	56,0	85,5	95,2	51,7	84,4	94,5	48,0	83,6	97,1
ZnFe₂O₄	3	51,1	85,3	95,5	48,1	84,1	94,5	44,2	82,3	95,1	39,9	80,0	96,4
	5	57,6	86,9	95,3	55,3	86,5	95,8	50,3	84,2	95,0	46,7	83,9	97,5
	10	65,7	89,7	96,5	62,0	87,9	95,8	58,8	87,0	96,1	55,3	86,7	98,1
MgFe₂O₄/PANI	3	82,8	94,8	96,5	81,5	94,5	96,0	79,2	94,0	95,9	77,1	95,3	99,0
	5	79,1	92,1	94,5	78,6	91,9	94,5	77,1	90,9	93,8	75,1	92,1	96,7
	10	73,3	90,5	93,1	71,6	89,9	93,4	69,0	89,3	92,9	66,4	89,5	95,3
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3	76,9	92,3	95,9	76,1	92,4	96,0	73,4	91,8	95,5	72,5	92,3	97,9
	5	74,5	92,3	94,3	73,6	91,9	94,3	70,4	90,7	93,5	68,1	91,3	95,9
	10	75,5	90,1	93,1	70,3	89,1	92,0	66,6	87,6	92,2	65,5	88,5	94,5
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3	82,9	95,2	96,7	81,8	94,8	96,1	80,8	94,2	95,8	79,7	95,2	98,5
	5	70,5	91,3	93,0	67,3	90,9	93,1	68,5	90,8	93,2	67,5	92,0	95,6
	10	69,1	89,1	92,1	68,2	88,9	91,9	65,5	88,2	92,1	62,0	87,9	94,3
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3	83,0	95,5	97,2	82,0	95,1	96,6	80,1	94,3	95,8	80,3	96,0	99,0
	5	82,0	94,8	97,1	81,6	94,6	96,7	80,0	94,3	96,5	76,7	94,3	98,8
	10	65,7	88,4	92,6	65,0	88,2	92,7	61,0	86,8	91,9	57,5	86,6	94,5
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3	71,7	95,4	94,2	74,1	95,5	94,4	72,3	94,9	94,4	72,2	96,3	97,5
	5	78,5	94,7	96,3	79,1	94,4	96,0	75,7	94,0	95,8	76,0	95,3	98,5
	10	77,0	93,4	95,4	75,0	92,8	95,1	72,5	92,4	95,1	70,1	92,6	97,6
ZnFe₂O₄/PANI	3	83,4	96,1	97,0	82,9	95,9	97,1	79,7	94,7	96,5	79,6	96,4	99,4
	5	82,0	95,5	96,5	80,0	95,1	96,6	77,7	94,3	96,0	75,8	95,3	98,9
	10	83,8	95,3	97,1	82,7	95,1	96,7	80,1	94,0	96,5	77,7	94,5	99,0
TiO₂	16,2	87,5	97,9	96,8	86,9	97,8	96,1	85,4	97,4	96,5	85,3	98,7	99,0

Přesnost měření je $\pm 0,5^\circ$, DFT = $50 \pm 5 \mu\text{m}$.

3.3 Elektrochemická technika lineární polarizace

Tabulka 18 ukazuje výsledky z elektrochemické techniky lineární polarizace prováděné na testovaných nátěrových filmech nanesených na ocelových panelech.

Tabulka 18. Výsledky z měření polarizačního odporu, DFT = $90 \pm 5 \mu\text{m}$.

Pigment	OKP [%]	E_{cor} [mV]	I_{cor} [μA]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ω]	CR [mm·rok ⁻¹]
MgFe₂O₄	3	-471	$7,10 \cdot 10^{-8}$	12,4	11,3	$3,09 \cdot 10^{10}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$
	5	-470	$1,10 \cdot 10^{-7}$	21,4	13,6	$3,19 \cdot 10^{10}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$
	10	-266	$1,00 \cdot 10^{-5}$	27,1	17,6	$8,83 \cdot 10^8$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	-302	$2,70 \cdot 10^{-7}$	31,0	16,8	$2,08 \cdot 10^{10}$	$3,94 \cdot 10^{-9}$
	5	-306	$2,80 \cdot 10^{-7}$	11,9	12,6	$7,53 \cdot 10^9$	$4,13 \cdot 10^{-9}$
	10	-164	$1,10 \cdot 10^{-5}$	23,1	12,2	$2,89 \cdot 10^8$	$1,62 \cdot 10^{-5}$
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	3	-373	$1,20 \cdot 10^{-7}$	16,6	16,0	$1,20 \cdot 10^{10}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$
	5	-456	$3,80 \cdot 10^{-5}$	18,3	18,0	$8,99 \cdot 10^7$	$5,76 \cdot 10^{-5}$
	10	-414	$4,80 \cdot 10^{-5}$	21,0	17,5	$7,68 \cdot 10^7$	$7,09 \cdot 10^{-5}$
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	3	-613	$3,10 \cdot 10^{-6}$	28,0	24,6	$2,45 \cdot 10^9$	$4,43 \cdot 10^{-8}$
	5	-577	$3,00 \cdot 10^{-3}$	27,6	23,7	$3,13 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^{-5}$
	10	-396	$1,80 \cdot 10^{-2}$	21,8	26,2	$5,22 \cdot 10^5$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	3	-553	$5,90 \cdot 10^{-5}$	23,4	21,7	$1,48 \cdot 10^8$	$8,72 \cdot 10^{-5}$
	5	-157	$1,00 \cdot 10^{-5}$	15,3	14,4	$2,79 \cdot 10^8$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
	10	-364	$7,20 \cdot 10^{-4}$	26,1	26,8	$5,79 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^{-5}$
ZnFe₂O₄	3	-514	$4,20 \cdot 10^{-5}$	37,2	36,0	$1,83 \cdot 10^8$	$6,21 \cdot 10^{-5}$
	5	-293	$2,00 \cdot 10^{-3}$	30,2	22,1	$2,41 \cdot 10^6$	$2,91 \cdot 10^{-5}$
	10	-515	$1,50 \cdot 10^{-4}$	18,9	13,2	$1,83 \cdot 10^7$	$2,27 \cdot 10^{-6}$
MgFe₂O₄/PANI	3	-535	$1,00 \cdot 10^{-3}$	26,1	24,5	$8,80 \cdot 10^6$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
	5	-302	$6,00 \cdot 10^{-6}$	28,1	28,2	$1,11 \cdot 10^9$	$8,87 \cdot 10^{-8}$
	10	-308	$6,10 \cdot 10^{-6}$	27,3	27,3	$1,10 \cdot 10^9$	$8,85 \cdot 10^{-8}$
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3	-282	$9,90 \cdot 10^{-5}$	35,8	38,8	$7,33 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^{-6}$
	5	-280	$4,20 \cdot 10^{-5}$	36,2	23,1	$1,81 \cdot 10^8$	$6,21 \cdot 10^{-5}$
	10	-156	$2,10 \cdot 10^{-3}$	21,9	17,2	$2,33 \cdot 10^6$	$2,95 \cdot 10^{-5}$
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3	-173	$2,20 \cdot 10^{-5}$	36,1	34,5	$1,79 \cdot 10^8$	$6,20 \cdot 10^{-5}$
	5	-192	$8,50 \cdot 10^{-7}$	18,3	12,0	$3,45 \cdot 10^9$	$1,27 \cdot 10^{-8}$
	10	-198	$8,80 \cdot 10^{-7}$	19,1	13,6	$3,58 \cdot 10^9$	$1,25 \cdot 10^{-8}$
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3	-446	$1,80 \cdot 10^{-7}$	35,2	36,1	$3,51 \cdot 10^5$	$2,44 \cdot 10^{-2}$
	5	-489	$1,70 \cdot 10^{-2}$	35,8	36,1	$3,86 \cdot 10^5$	$2,38 \cdot 10^{-2}$
	10	-500	$1,60 \cdot 10^{-2}$	35,1	37,4	$3,94 \cdot 10^5$	$2,36 \cdot 10^{-2}$
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3	-501	$3,20 \cdot 10^{-3}$	36,8	37,1	$2,55 \cdot 10^6$	$4,39 \cdot 10^{-5}$
	5	-498	$3,10 \cdot 10^{-3}$	37,1	39,3	$2,54 \cdot 10^6$	$4,40 \cdot 10^{-5}$
	10	-501	$3,00 \cdot 10^{-3}$	36,2	43,7	$2,46 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^{-5}$
ZnFe₂O₄/PANI	3	-544	$1,80 \cdot 10^{-2}$	38,3	39,6	$1,91 \cdot 10^5$	$2,26 \cdot 10^{-2}$
	5	-117	$1,10 \cdot 10^{-2}$	36,2	36,2	$5,77 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^{-2}$
	10	-452	$1,20 \cdot 10^{-2}$	34,1	34,1	$5,66 \cdot 10^5$	$1,71 \cdot 10^{-2}$
TiO₂	16,2	-544	$1,10 \cdot 10^{-3}$	33,0	33,0	$6,42 \cdot 10^6$	$1,48 \cdot 10^{-5}$

3.4 Vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek

3.4.1 Vyhodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu

Tabulka 19 obsahuje údaje zjištěné při expozici kontrolního panelu vodným výluhům pigmentů a nátěrových filmů s obsahem těchto pigmentů. Demineralizovaná, redestilovaná a kohoutková voda sloužily jako referenční vzorky.

Tabulka 19. Hodnoty hmotnostních úbytků, relativních korozních ztrát (X) vztažených na expozici plíšků redestilované vodě a rychlosti koroze (v_k) vyjádřené jako úbytek hmotnosti na ploše za jeden den.

Vzorek	Pigmenty a plnivo			NF při OKP = 5 %		
	úbytek hmotnosti [mg]	X [%]	v_k [$g \cdot m^{-2} \cdot den^{-1}$]	úbytek hmotnosti [mg]	X [%]	v_k [$g \cdot m^{-2} \cdot den^{-1}$]
MgFe ₂ O ₄	1,8	35	$1,21 \cdot 10^{-3}$	2,8	85	$1,88 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	1,6	31	$1,07 \cdot 10^{-3}$	1,2	36	$8,05 \cdot 10^{-4}$
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	4,2	81	$2,82 \cdot 10^{-3}$	3,3	100	$2,21 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	4,0	77	$2,68 \cdot 10^{-3}$	1,5	45	$1,01 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	4,4	85	$2,95 \cdot 10^{-3}$	2,7	82	$1,81 \cdot 10^{-3}$
ZnFe ₂ O ₄	3,5	67	$2,35 \cdot 10^{-3}$	3,0	91	$2,01 \cdot 10^{-3}$
MgFe ₂ O ₄ /PANI	3,4	65	$2,28 \cdot 10^{-3}$	2,7	82	$1,81 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	4,0	77	$2,68 \cdot 10^{-3}$	2,8	85	$1,88 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	2,9	56	$1,95 \cdot 10^{-3}$	2,7	82	$1,81 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	4,1	79	$2,75 \cdot 10^{-3}$	2,7	82	$1,81 \cdot 10^{-3}$
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	2,8	54	$1,88 \cdot 10^{-3}$	2,8	85	$1,88 \cdot 10^{-3}$
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	3,1	60	$2,08 \cdot 10^{-3}$	2,5	76	$1,68 \cdot 10^{-3}$
TiO ₂ (OKP = 16,2 %)	3,0	57	$2,00 \cdot 10^{-3}$	2,3	70	$1,54 \cdot 10^{-3}$
Demineralizovaná voda	6,1	117	$4,09 \cdot 10^{-3}$	3,3	100	$2,21 \cdot 10^{-3}$
Redestilovaná voda	5,2	100	$3,49 \cdot 10^{-3}$	4,9	148	$3,29 \cdot 10^{-3}$
Kohoutková voda	4,6	88	$3,09 \cdot 10^{-3}$	5,4	164	$3,62 \cdot 10^{-3}$

Testovací vzorek byl pigment a NF s OKP = 5 %. Odchylka $\pm 0,2$ mg.

3.4.2 Vyhodnocení puchýřů v nátěrovém filmu, koroze v ploše panelu a koroze v řezu

Následující tabulky obsahují vyhodnocení korozních projevů na nátěrových filmech a zkušebních panelech po expozici jednotlivým typům korozních prostředí.

Tabulka 20. Výskyt puchýřů v nátěrových filmech a koroze v ploše zkušební panelu, Zkouška odolnosti proti vlhkosti, 960 h, DFT = 105 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře			Koroze v ploše panelu [%]
		480 h	720 h	960 h	
MgFe ₂ O ₄	3	6M	6MD	6MD	-
	5	6M	6M	6MD	-
	10	6MD	6D	6D	-
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	3	8MD	6M	6M	0,1
	5	8D	6F	6F	0,03
	10	6MD	6D	6F	-
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	3	8M	8MD	8D	3
	5	6M	6MD	6MD	1
	10	8D	6M	6M	-
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	3	-	8F	8M	-
	5	8F	8M	8D	-
	10	8MD	8D	6F	0,1
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	3	8F	6F	6M	0,03
	5	-	8M	6F	-
	10	-	8M	6F	0,03
ZnFe ₂ O ₄	3	-	8F	8M	-
	5	-	8F	6F	0,03
	10	-	-	8F	0,03
MgFe ₂ O ₄ /PANI	3	8F	8F	8M	0,1
	5	-	-	8F	0,03
	10	-	-	8F	0,1
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	-	-	-
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	-	-	-
	5	-	-	8MD	0,03
	10	-	-	8MD	0,3
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	-	-	-
	5	-	8M	8M	16
	10	8MD	8MD	8MD	16
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8F	8F	1
	5	-	8F	8F	3
	10	8F	8MD	8D	33
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8F	8F	1
	5	8M	8MD	8MD	16
	10	8F	8M	8MD	16
TiO ₂	16,2	-	8M	8M	3

Tabulka 21. Výskyt puchýřů v nátěrových filmech a koroze v ploše zkušební panelu, Zkouška mlhou solného elektrolytu, 1920 h, DFT = 110 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře			Koroze v ploše panelu [%]
		720 h	1440 h	1920 h	
MgFe₂O₄	3	8F	8M	6F	0,03
	5	8M	8MD	8MD	0,1
	10	8M	8M	8MD	0,03
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	8F	6F	6F	0,03
	5	-	-	8F	-
	10	-	-	-	0,1
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	3	-	-	-	0,03
	5	-	-	-	0,03
	10	-	-	-	-
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	3	-	-	6F	0,03
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	3	-	-	-	-
	5	-	-	-	0,03
	10	-	-	-	-
ZnFe₂O₄	3	-	-	-	0,03
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	0,03
MgFe₂O₄/PANI	3	-	8F	8M	0,03
	5	-	8F	6M	-
	10	-	-	8F	0,03
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3	-	8F	6F	-
	5	-	6F	4F	0,03
	10	-	8F	6F	0,03
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3	-	8F	2F	0,03
	5	-	-	6F	0,03
	10	-	-	6F	0,03
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3	-	-	-	0,1
	5	-	8F	8F	0,03
	10	-	8F	8F	-
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3	2F	2F	2F	0,03
	5	-	-	8F	-
	10	-	-	8F	0,03
ZnFe₂O₄/PANI	3	-	-	-	0,1
	5	-	-	-	-
	10	-	-	8F	0,03
TiO₂	16,2	8F	6F	6F	0,1

Tabulka 22. Výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a v okolí zkušebního řezu, koroze zkušebního řezu a koroze v ploše panelu zjištěné po stažení NF. Zkouška mlhou solného elektrolytu, 1440 h, DFT = 120 ± 5 μm .

Pigment	OKP [%]	Puchýře				Koroze v řezu [mm]	Koroze v ploše panelu [%]
		720 h		1440 h			
		v ploše	v řezu	v ploše	v řezu		
MgFe₂O₄	3	8F	6F	8M	6F	0,2	-
	5	8M	6M	8MD	6F	0,6	0,03
	10	8M	4F	8M	4F	0,1	-
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	8F	4M	6F	4M	0,3	-
	5	-	4F	-	6F	0,2	0,03
	10	-	4F	-	4F	0,2	-
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	3	-	6M	-	6M	0,3	0,1
	5	-	6F	-	6F	0,1	0,03
	10	-	6M	-	6M	0,2	0,1
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	3	-	4M	-	2F	0,2	-
	5	-	4F	-	2F	0,3	-
	10	-	4F	-	4M	0,1	-
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	3	-	4M	-	4M	0,3	-
	5	-	4F	-	6M	0,2	-
	10	-	6M	-	6M	0,2	-
ZnFe₂O₄	3	-	4M	-	4F	0,2	-
	5	-	4M	-	6MD	0,1	-
	10	-	4F	-	2F	0,3	0,03
MgFe₂O₄/PANI	3	-	2F	6F	2M	0,2	0,3
	5	-	2M	8F	2M	0,3	-
	10	-	4M	-	2F	0,2	-
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	3	-	4M	8F	2F	0,4	0,03
	5	-	4F	6F	4M	0,2	-
	10	-	4MD	8F	2M	0,1	-
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	3	-	2M	8F	2F	0,4	0,03
	5	-	8M	-	6F	0,3	0,03
	10	-	4M	-	4MD	0,4	0,3
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	3	-	2F	-	6M	0,3	0,03
	5	-	4M	8F	6MD	0,2	-
	10	-	4M	8F	4M	0,3	-
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	3	-	4F	2F	6F	0,3	0,1
	5	-	4F	-	6MD	0,3	0,1
	10	-	6M	-	6M	0,2	0,03
ZnFe₂O₄/PANI	3	-	4F	-	8F	0,3	0,03
	5	-	4M	-	4M	0,2	0,03
	10	-	4M	-	2M	0,1	0,1
TiO₂	16,2	8F	4F	6F	6MD	0,3	0,1

Tabulka 23. Výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu a v okolí zkušebního řezu, koroze zkušebního řezu a koroze v ploše panelu zjištěné po stažení NF. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO₂, 960 h, DFT = 110 ± 5 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře				Koroze v řezu [mm]	Koroze v ploše panelu [%]
		480 h		960 h			
		v ploše	v řezu	v ploše	v řezu		
MgFe ₂ O ₄	3	8D	8D	6D	6M	0,6	0,1
	5	8D	6MD	6D	6M	0,6	0,1
	10	8D	6D	4M	6M	0,2	0,1
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	3	8F	8D	8M	6D	0,7	0,03
	5	8F	8D	8M	6D	1,0*	0,03
	10	6F	8D	6F	6MD	0,8	0,1
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	3	8F	8D	8M	6M	0,7	0,1
	5	-	8D	8F	6D	0,8	0,03
	10	8F	8MD	8M	6D	0,7	0,03
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	3	-	8MD	8F	6M	0,2	-
	5	-	8D	8M	6M	0,1	-
	10	8M	8MD	6F	6F	0,5	0,03
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	3	-	8D	8F	6M	0,3	-
	5	-	8MD	8F	6MD	0,4	-
	10	-	8M	8F	6M	0,5	0,03
ZnFe ₂ O ₄	3	-	8MD	8F	6MD	0,5	-
	5	-	8MD	-	6F	0,4	-
	10	-	8M	-	8MD	0,4	0,03
MgFe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8M	-	6MD	1	0,1
	5	-	8M	-	6MD	0,8	0,1
	10	-	8M	8F	4M	0,8	0,03
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8MD	-	4MD	0,8	0,03
	5	-	8MD	-	4MD	0,8	0,1
	10	-	8M	-	4MD	0,7	0,03
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8MD	-	6D	1,4*	0,03
	5	-	8MD	-	8D	1,4*	0,03
	10	-	6F	-	4M	0,4	0,1
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8M	-	4M	0,9	0,03
	5	-	8MD	-	6M	0,9*	0,03
	10	-	8D	-	6M	1,1*	-
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8M	-	6M	0,8*	0,1
	5	-	8MD	-	6M	0,7	0,1
	10	-	8MD	-	6M	1,2*	0,03
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	3	-	8M	-	6F	0,9	0,03
	5	-	8M	8M	6M	0,5	3
	10	-	8MD	-	6M	1,3*	0,3
TiO ₂	16,2	-	8MD	-	6D	0,9	0,03

Značka „*“ za hodnotou koroze v řezu značí výskyt nitkové koroze rozšiřující se od řezu.

3.4.3 Vyhodnocení koroze v ploše panelu a puchýřů v nátěrovém filmu v roztocích NaCl o různém pH

Tabulka 24. Výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu, Zkouška odolnosti proti působení roztoku NaCl o různém pH, 1440 h, DFT = 35 ± 5 μm.

Pigment OKP = 5 %	Puchýře v ploše					
	pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10	pH = 12
MgFe ₂ O ₄	6F	6F	8M	-	-	6F
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	8MD	8M	-	-	-	-
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	6F	8M	8F	-	-	-
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	4M	4F	8M	-	-	8F
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	6M	4M	8M	8F	-	8F
ZnFe ₂ O ₄	8M	8F	-	-	-	8F
MgFe ₂ O ₄ /PANI	6F	8M	-	-	-	-
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	8F	8M	-	-	-	-
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	4F	8F	-	-	-	8F
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	8F	-	-	-	-	-
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	6F	8M	-	-	-	-
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	8F	8F	-	-	-	8M
TiO ₂ (OKP = 16,2 %)	8M	8F	8F	-	-	8F

Tabulka 25. Výskyt prokorodování v ploše nátěrového filmu, Zkouška odolnosti proti působení roztoku NaCl o různém pH, 1440 h, DFT = 35 ± 5 μm.

Pigment OKP = 5 %	Prokorodování [%]					
	pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10	pH = 12
MgFe ₂ O ₄	-	-	-	-	-	0,3
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	16	10	1	-	-	-
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	10	16	1	-	-	-
ZnFe ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-
MgFe ₂ O ₄ /PANI	-	-	-	-	-	-
Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄ /PANI	-	-	-	-	-	-
Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄ /PANI	-	-	-	-	-	-
Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄ /PANI	-	-	-	-	-	-
Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄ /PANI	-	-	-	-	-	-
ZnFe ₂ O ₄ /PANI	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ (OKP = 16,2 %)	-	-	-	-	-	0,1

Tabulka 26. Výskyt koroze v ploše panelu hodnocený na panelu s odstraněným nátěrem, Zkouška odolnosti proti působení roztoku NaCl o různém pH, 1440 h, DFT = $35 \pm 5 \mu\text{m}$.

Pigment OKP = 5 %	Koroze v ploše panelu [%]					
	pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10	pH = 12
MgFe₂O₄	16	10	1	0,3	0,1	1
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄	3	3	1	0,1	0,1	0,03
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄	16	10	0,3	0,1	0,03	0,03
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄	33	16	1	0,03	0,03	0,1
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄	16	16	10	0,1	0,03	0,1
ZnFe₂O₄	1	0,3	0,3	0,03	0,03	0,3
MgFe₂O₄/PANI	3	1	1	0,1	0,1	1
Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄/PANI	0,03	1	0,1	0,1	0,03	0,3
Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄/PANI	10	1	0,1	0,1	0,3	3
Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄/PANI	1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,3
Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄/PANI	1	1	0,1	0,1	0,1	0,3
ZnFe₂O₄/PANI	0,3	0,3	0,1	0,03	0,3	3
TiO₂ (OKP = 16,2 %)	1	0,3	0,3	0,03	0,03	0,1

4 DISKUZE

4.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů, plniva a pojiva

Hustota směsných oxidů se pohybovala v rozmezí $4,53 - 5,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (MgFe_2O_4 a ZnFe_2O_4). Na základě měření hustoty syntetizovaných pigmentů bylo zjištěno, že s rostoucím poměrem zinkového atomu ve sloučenině roste i hustota pigmentu, což ukazuje na správnou syntézu a koresponduje s výsledky rentgenové strukturní analýzy. Hustota povrchově upravených pigmentů se pohybovala v rozmezí $3,77 - 4,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (MgFe_2O_4 pokrytý PANI a ZnFe_2O_4 pokrytý PANI). Nižší hustota povrchově upravených pigmentů ukazuje na úspěšné pokrytí polyanilinem. Spotřeba oleje neupravených pigmentů se pohybovala mezi $18,65 - 10,92 \text{ g}/100\text{g}$ oleje ($\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$). U povrchově upravených pigmentů to bylo mezi $36,35 - 31,28 \text{ g}/100\text{g}$ oleje ($\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a MgFe_2O_4), což v některých případech více než dvakrát převyšuje neupravené pigmenty, toto ukazuje jednak na vyšší měrný povrch upravených pigmentů, jelikož velikost částic upravených a neupravených pigmentů byla podle SEM analýzy stejná. Dalším důvodem zvýšení spotřeby oleje je také vznik samotné polyanilinové sole mimo pigmenty. Hodnoty olejového čísla tím ukazují na úspěšné pokrytí pigmentů vrstvou polyanilinu. Tento závěr koresponduje se SEM analýzou.

Závěry z měření fyzikálně-chemických vlastností pigmentů, plniva a pojiva

- Hustota pigmentů se zvyšovala se zvyšujícím se obsahem zinkového atomu v pigmentu.
- Spotřeba oleje je u povrchově upravených pigmentů více než dvojnásobná oproti neupraveným pigmentům.

4.1.1 Morfologie pigmentů

Obrázek 8 až Obrázek 10 ukazuje snímky připravených pigmentů při různém zvětšení. Částice pigmentu jsou isometrické, nedefinovaného tvaru a jejich velikost se pohybuje mezi $0,5$ až $1,5 \mu\text{m}$.

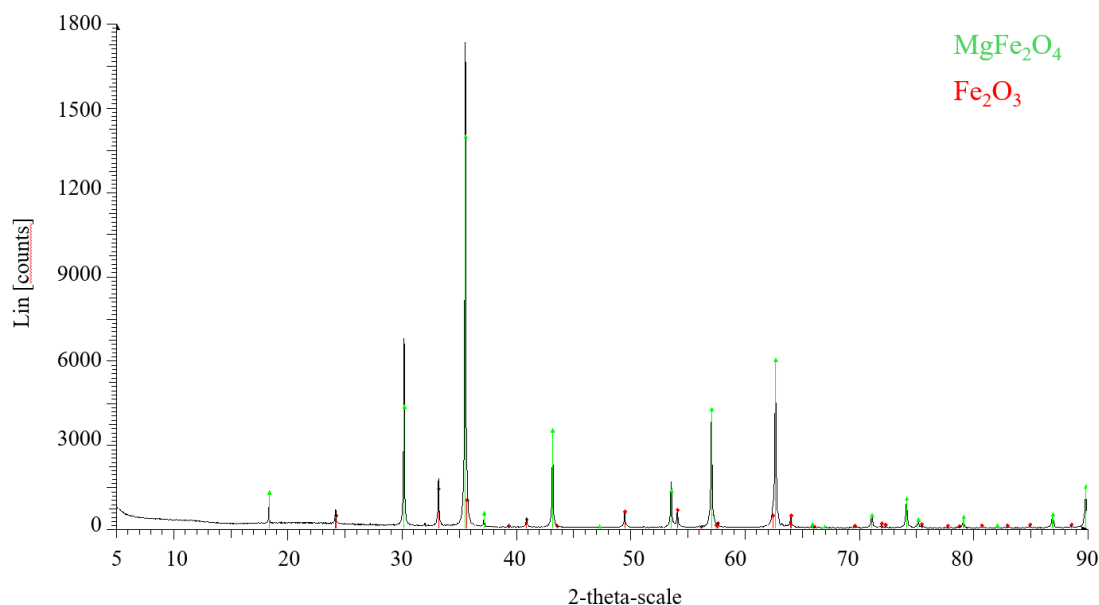
Obrázek 11 až Obrázek 13 nám ukazuje pigmenty povrchově upravené polyanilinem. Na snímcích s maximálním zvětšením (vlevo nahoře) lze jasně pozorovat, že pigmenty jsou z velké části pokryty vrstvou jiného materiálu, což je v našem případě polyanilin. Pigmenty pokryté polyanilinem vykazují stejnou morfologii a velikost částic jako neupravené pigmenty, je však patrná větší tendence tvořit aglomeráty.

Závěry z měření morfologie pigmentů

- Velikost částic se pohybuje v rozmezí 0,5 až 1,5 μm .
- Na povrchově upravených pigmentech je viditelná vrstva jiného materiálu, což potvrzuje úspěšné pokrytí částic polyanilinem.

4.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Na základě vyhodnocení charakteristických píků difraktogramu pigmentu ZnFe_2O_4 bylo potvrzeno, že se jedná o franklinit, tedy směsný oxid zinku a železa s atomy uspořádanými ve spinelové krystalové mřížce. Obdobně byla zhotovena spektra pro ostatní pigmenty s obecnou strukturou $\text{Zn}_{x-1}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, kde $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ a 1. Spinelové struktura takových směsných oxidů již byla potvrzena i v jiných studiích. [112] Až na pigment MgFe_2O_4 neobsahovaly připravené pigmenty stopy výchozích surovin. V pigmentu MgFe_2O_4 byl nalezen hematit Fe_2O_3 , který pochází z jedné z výchozích surovin, a to magnetitu Fe_3O_4 . V difraktogramu jsou charakteristické píky hematitu vyznačeny červeně, viz



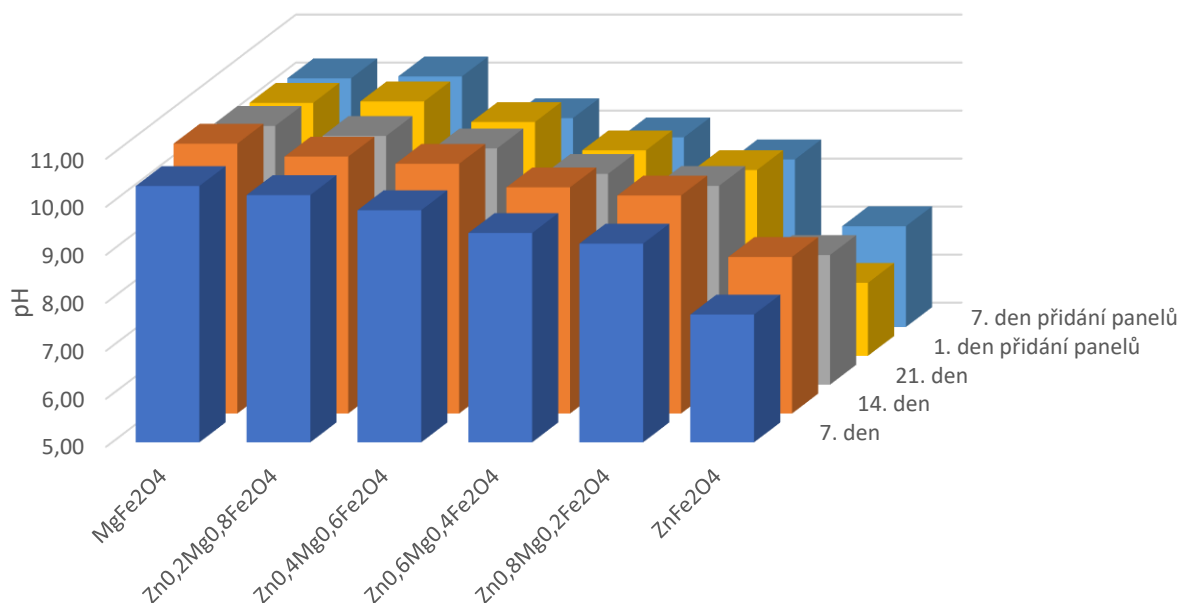
Obrázek 15.

Závěry z rentgenová difrakční analýzy

- Byla potvrzena spinelová struktura vybraných směsných oxidů s obsahem kationtů Zn^{2+} , Mg^{2+} a Fe^{3+} .
- Krom pigmentu, kde byla identifikována přítomnost výchozí látky MgFe_2O_4 nebyly v připravených pigmentech nalezeny stopy výchozích látek či jiného znečištění.

4.1.3 pH a vodivost vodných výluhů pigmentů

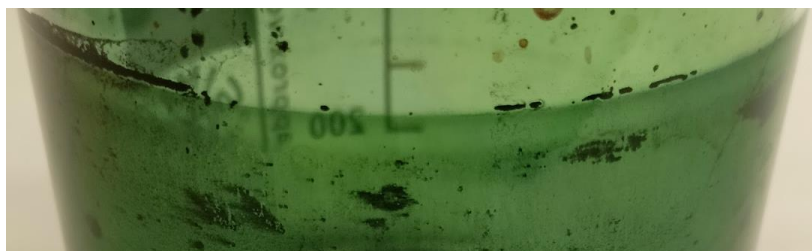
Z hodnot pH neupravených pigmentů lze pozorovat růst pH s rostoucím zastoupením hořčíkového atomu ve směsném oxidu. pH pigmentu ZnFe_2O_4 se pohybuje v rozmezí 8,26 – 6,52. Naproti tomu pH pigmentu MgFe_2O_4 nabývá hodnot 10,62 – 10,18. Zvyšující se pH může být vysvětleno bazickým charakterem Mg^{2+} kationtů, jelikož jsou odvozeny od středně silné zásady.



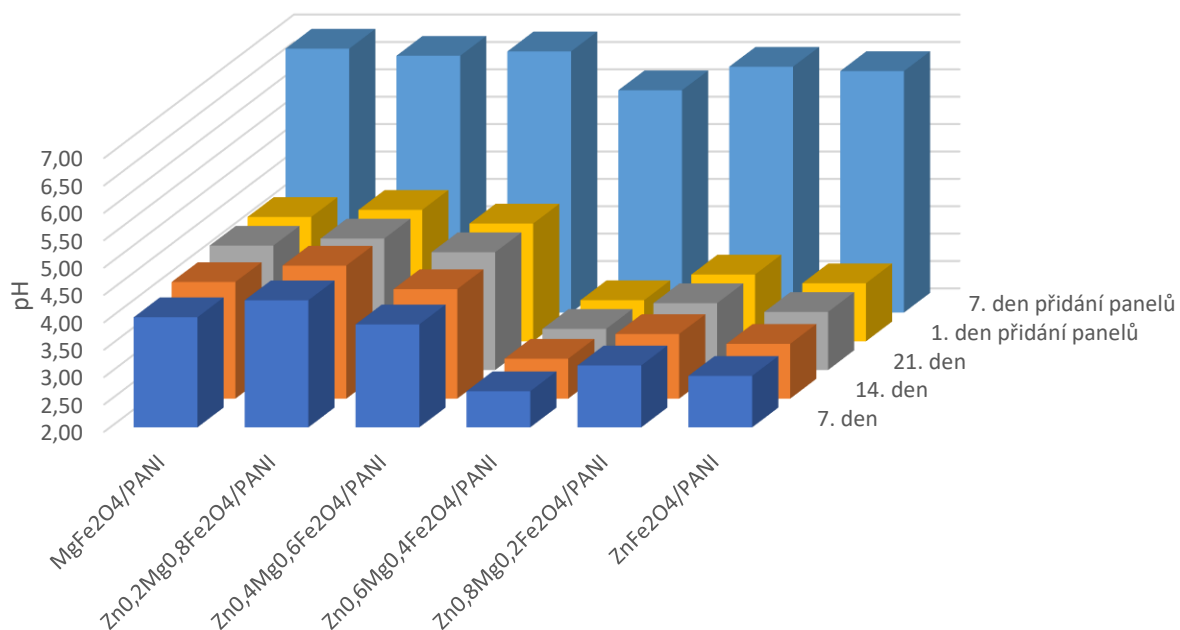
Obrázek 18. pH vodných výluhů pigmentů v čase.

pH vodných výluhů pigmentů pokrytých polyanilinem se pohybuje v kyselé oblasti, a to v rozmezí 2,75 – 4,40 ($\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI a $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI) 21.den loužení. Nízké pH je způsobeno uvolňováním kyselých aniontů kyseliny fosforečné, která byla použita jako dopující složka polyanilinu. Pozorujeme také, že pH vodného výluhu pigmentů pokrytých polyanilinem po expozici kontrolního panelu prudce vzroste z hodnot 2,75 – 4,4 na 6,06 – 6,82 ($\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI a MgFe_2O_4 pokrytý PANI). Tento jev může být vysvětlen reakcí kyselých aniontů kyseliny fosforečné s korozními splodinami oceli vznikajícími během korozních procesů na povrchu zkušebních panelů i s ocelí samotnou.

Dále nízké pH vodného výluhu spolu s jeho vysokou vodivostí ukazuje na přítomnost alespoň částečně protonovaného emeraldinu. Tento závěr potvrzuje také zelená barva polyanilinu, který během procesu pokrývání pigmentů ulpěl v tenké vrstvě na stěnách reakční nádoby, viz Obrázek 19.

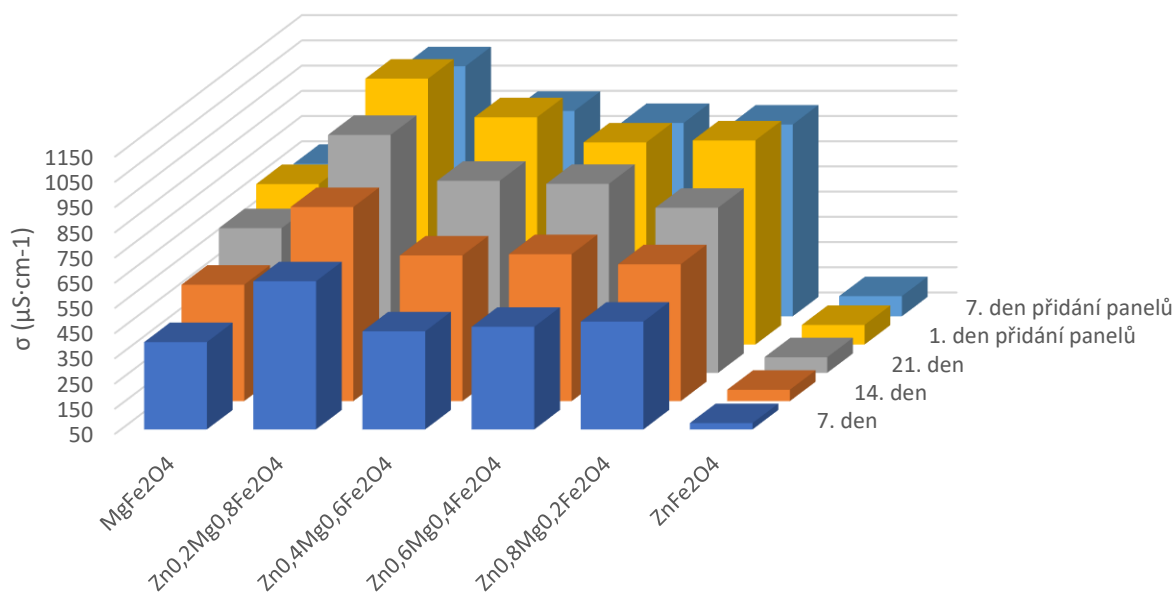


Obrázek 19. Zeleně zbarvený protonovaný emeraldin vyloučený na stěnách reakční nádoby.



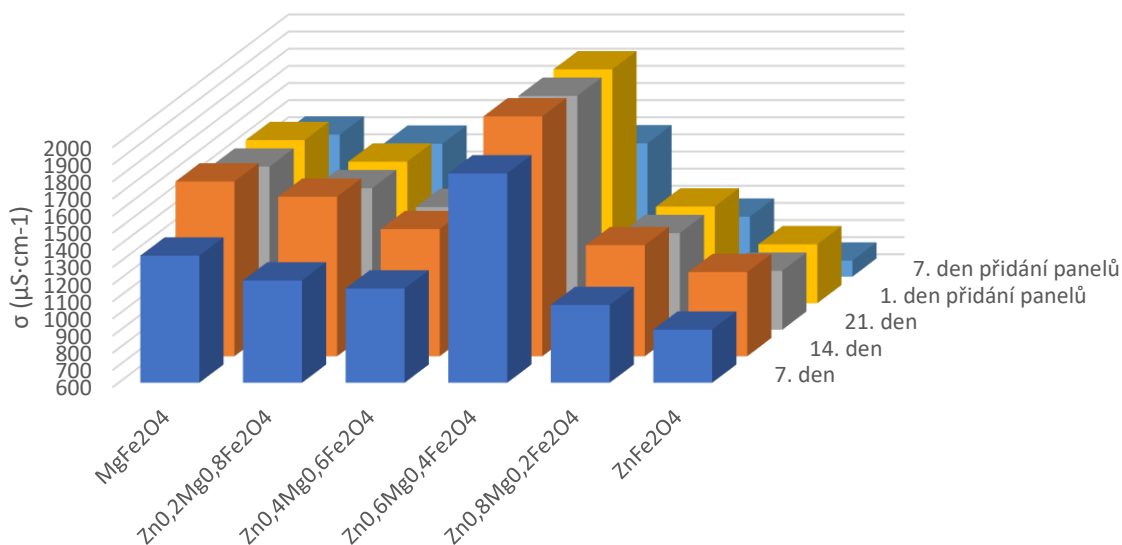
Obrázek 20. pH vodných výluhů pigmentů pokrytých polyanilinem v čase.

Vodivost vodných výluhů se s rostoucí dobou expozice zvyšuje a dosahuje 21. dne hodnot mezi 112 a 994 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (ZnFe₂O₄ a Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄). Vodivost vodných výluhů pigmentů je způsobena přítomností látek rozpustných ve vodě, které disociují na ionty. Pokles vodivosti po přidání zkušebních panelů může být způsoben reakcí takových iontů s korozními zplodinami, nebo s ocelí samotnou za tvorby nerozpustných sraženin a tím pádem i ke snížení vodivosti.



Obrázek 21. Vodivost vodných výluhů pigmentů v čase.

Vodivost výluhů povrchově upravených pigmentů dosahuje 21. dne hodnot 944 až 1965 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (ZnFe₂O₄ pokrytý PANI a Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe₂O₄ pokrytý PANI) a v některých případech tak více než dvojnásobně převyšuje vodivost neupravených pigmentů. Vysoká vodivost je způsobena uvolněním dopujících aniontů kyseliny fosforečné do roztoku během smáčení pigmentu. Vyšší vodivost povrchově upravených pigmentů koresponduje s výsledky stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě. Obsah těchto látek je totiž v upravených pigmentech v některých případech až trojnásobný, viz kapitola 3.1.4.



Obrázek 22. Vodivost vodných výluhů pigmentů pokrytých polyanilinem v čase.

Závěry z měření pH a vodivosti vodných výluhů pigmentů

- Pozorujeme nárůst pH vodných výluhů pigmentů se zvětšujícím se zastoupením Mg atomu v pigmentu
- Nízké pH a vysoká vodivost spolu s barevným odstínem polyanilinu ukazují na přítomnost alespoň částečně protonovaného emeraldinu.
- pH vodných výluhů pigmentů pokrytých polyanilinem je silně kyselé. Po vložení kontrolních panelů vzroste v průměru z 3,6 na 6,5 vlivem reakce fosforečnanových aniontů s ocelí a korozními zplodinami.
- Vodivost výluhů povrchově upravených pigmentů je v průměru více než dvojnásobná oproti neupraveným variantám.

4.1.4 Stanovení látek rozpustných ve vodě – metoda extrakce za horka a metoda extrakce za studena

Obsah látek rozpustných ve vroucí vodě se u neupravených pigmentů pohyboval v rozmezí 0,60 – 0,97 % (Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄ a Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄). V případě povrchově upravených pigmentů byl obsah v rozmezí 1,07 – 2,77 % (MgFe₂O₄ pokrytý PANI a Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe₂O₄ pokrytý PANI). Pigmenty pokryté polyanilinem obsahují významně větší množství látek rozpustných ve vodě oproti neupraveným pigmentům.

Obsah látek rozpustných ve vodě při laboratorní teplotě se u neupravených pigmentů pohyboval v rozmezí 0,10 – 0,29 % (Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄ a Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄). V případě povrchově

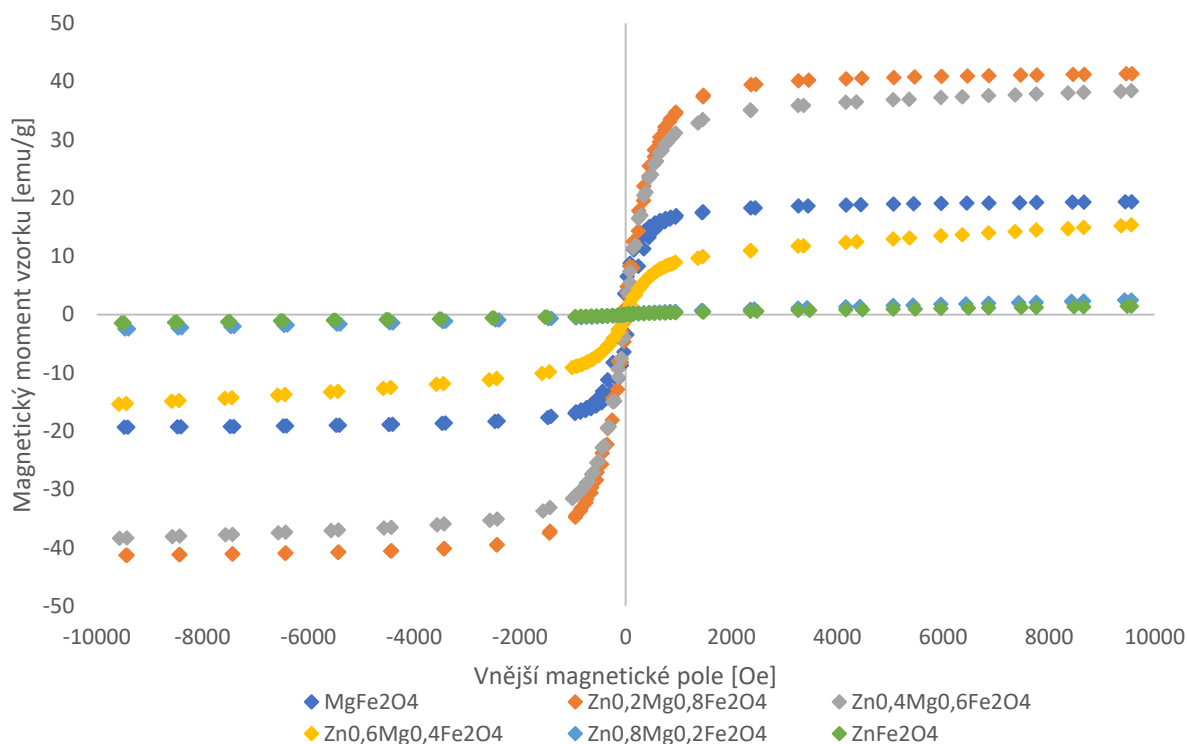
upravených pigmentů byl obsah v rozmezí 0,20 – 0,71 % (ZnFe_2O_4 pokrytý PANI a $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI). Tento výsledek koresponduje s metodou extrakce za horka.

Závěry ze stanovení látek rozpustných ve vodě

- Obsah látek rozpustných ve vodě je v případě povrchově upravených pigmentů v průměru více než dvou a půl násobný oproti neupraveným variantám.
- Nejnižší obsah látek rozpustných ve vodě extrakcí za horka měl pigment $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (0,60 %)

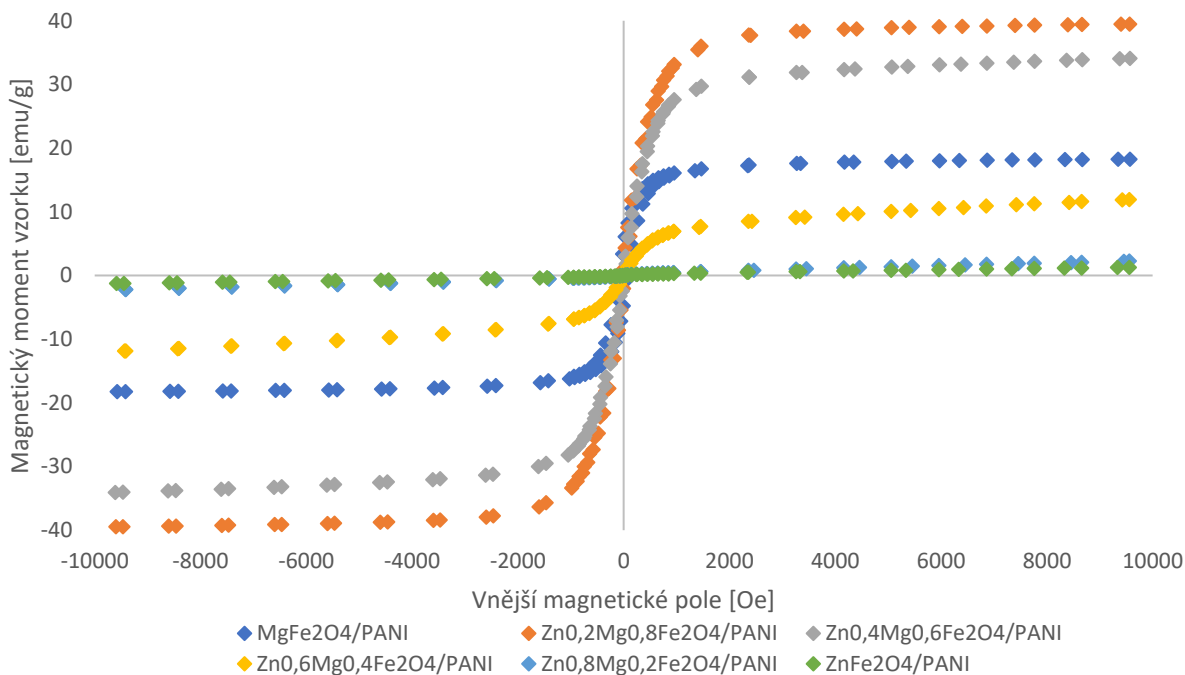
4.1.5 Měření magnetických vlastností

Největších hodnot magnetického momentu dosahovaly pigmenty $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ s hodnotami 41,34 a 38,43 emu/g. Tyto pigmenty vykazovaly vysokou responzivitu na působící magnetické pole a jsou tím pádem vhodným kandidátem do magnetorheologických nátěrových hmot a jiných suspenzí. Z šířky hysterezní smyčky lze také vyvodit, že tyto pigmenty můžeme považovat za superparamagnetické, což znamená, že jejich orientace podle magnetického pole je téměř okamžitá a rychle vratná, což je dobrý předpoklad pro použití takových pigmentů například do spojek, brzd, nebo ventilů, kde je potřeba rychlá odezva a rychlý opětovný návrat částic, při působení, popřípadě absenci vnějšího magnetického pole.



Obrázek 23. Závislost magnetického momentu vzorku vyjádřeného v elektromagnetických jednotkách (emu) na gram na velikosti vnějšího magnetického pole vyjádřeného v Oerstedech (Oe) pro vzorky testovaných pigmentů.

Z pigmentů povrchově upravených polyanilinem dosahovaly největších hodnot magnetického momentu také pigmenty $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ s hodnotami 39,47 a 34,08 emu/g. Mírné snížení magnetického momentu je dáno obsaženým polyanilinem, který není magneticky aktivní látkou a snižuje tedy rezpozivitu pigmentů na působící magnetické pole. Oproti neupraveným pigmentům se však v případě $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ jedná pouze o 5% snížení magnetického momentu a případné použití do rheologických systémů tím není omezeno.



Obrázek 24. Závislost magnetického momentu vzorku vyjádřeného v elektromagnetických jednotkách (emu) na gram na velikosti vnějšího magnetického pole vyjádřeného v Oerstedech (Oe) pro vzorky testovaných pigmentů pokrytých polyanilinem.

Závěry z měření magnetických vlastností pigmentů

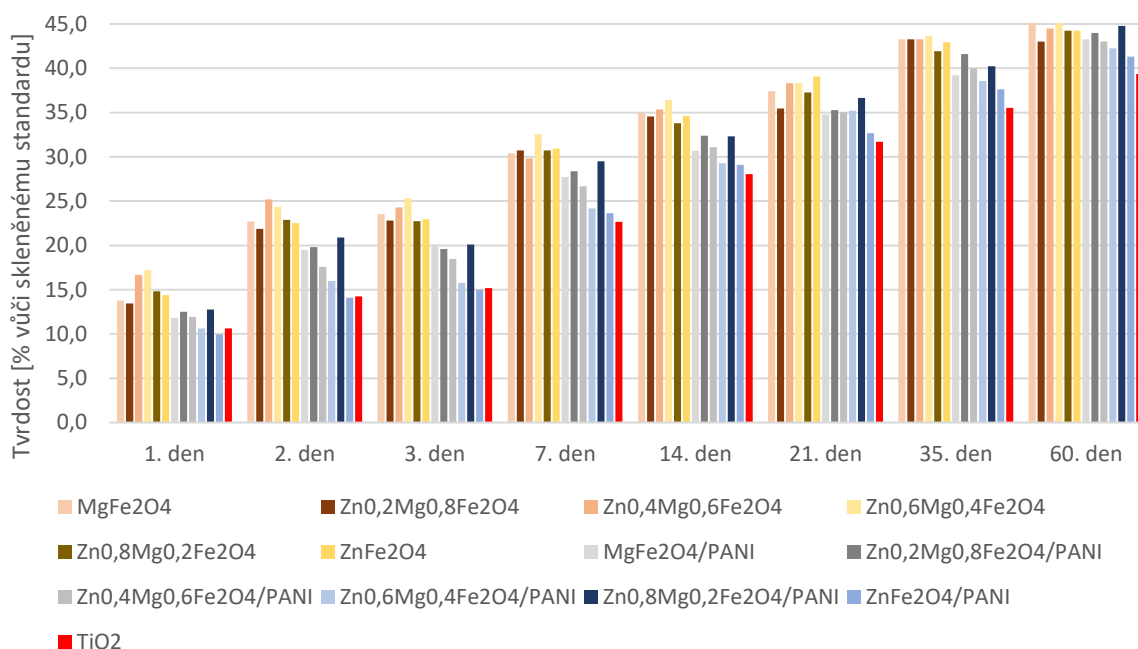
- Nejvyšší magnetický moment byl naměřen u pigmentu $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$. (41,34 emu/g)
- Pigmenty upravené polyanilinem vykazovaly obecně nižší hodnoty magnetického momentu, pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ povrchově upravený polyanilinem měl však pouze o 5 % nižší magnetický moment. (39,47 emu/g)

4.2 Fyzikálně-chemická a mechanická odolnost nátěrových filmů

4.2.1 Měření povrchové tvrdosti útlumem kyvadla podle Persoze

Epoxyesterová pryskyřice, která byla použita jako pojivo pro testované nátěrové hmoty zasychá odpařením rozpouštědla a následně dochází k zesítnění oxopolymeračním mechanismem pomocí vzdušného kyslíku. První den po nanesení nátěrových hmot se relativní povrchová tvrdost pohybovala v rozmezí 9,7 – 18,6 % ($Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 % a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 10 %). 60. den měření byla tvrdost v rozmezí 39,1 – 47,7 % (TiO_2 , OKP = 16,2 % a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 10 %). Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů se v průběhu měření zvyšovala, toto ukazuje na zasychání a vytvrzování nátěrových filmů. Na základě růstu tvrdosti nátěrového filmu je možné usoudit, že k vytvrzení došlo mezi 35. a 60. dnem, jelikož mezi těmito dny došlo jen k malému nárůstu tvrdosti. Mezi 21. a

35. dnem pozorujeme průměrně 14% nárůst tvrdosti, kdežto mezi 35. a 60. dnem byl nárůst pouze 6 %. Z grafu je patrné, že již 2. den po nanesení překonávají vzorky pigmentované připravenými pigmenty svou povrchovou tvrdostí nátěr obsahující TiO₂. Tento jev je možné vysvětlit vznikem pevných mýdel Zn²⁺ a Mg²⁺ iontů s karboxylovými skupinami epoxyesterové pryskyřice. Dále je patrné, že tvrdost nátěrových filmů s povrchově upraveným pigmentem je ve všech stádiích zasychání nižší než u neupravených variant. Na základě tohoto pozorování je možné říci, že přítomnost polyanilinu v nátěrové hmotě zpomaluje zasychání epoxyesterové pryskyřice. Vůbec nejvyšší povrchové tvrdosti dosáhl nátěrový film pigmentovaný Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄ při OKP = 10 %, který měl 60. den měření tvrdost 47,7 % vůči skleněnému standardu.



Obrázek 25. Tvrdost nátěrových filmů měřená útlumem kyvadla. Graf obsahuje nátěrové filmy pigmentované na OKP = 5 %. DFT = 50 ± 5 μm.

Závěry z měření povrchové tvrdosti útlumem kyvadla podle Persoze

- K vytvrzení nátěrových filmů došlo mezi 35. a 60. dnem po aplikaci na skleněné panely.
- Polyanilin obsažený v NF zpomaloval jejich zasychání.
- Připravené pigmenty urychlily zasychání nátěrového filmu oproti referenční TiO₂.
- Nejvyšší tvrdost byla naměřena u NF pigmentovaného Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄ při OKP = 10 %. (47,7 %)

4.2.2 Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky

První den po nanesení nátěrových filmů se velikost vtisku pohybovala v rozmezí 1,39 – 2,15 mm ($Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 5 % a $MgFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 %), 60. den měření byla velikost vtisku 1,09 – 1,45 mm ($Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 5 % a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 %). Zmenšení velikosti vtisku ukazuje zvyšující se tvrdost organických povlaků a výsledky Buchholzovy zkoušky tím korespondují s výsledky měření útlumu kyvadla.

Závěry z Buchholzovy vrypové zkoušky

- Velikost vtisku se snižovala a výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky korespondují se zkouškou měření útlumu kyvadla.

4.2.3 Odolnost proti působení MEK

Výsledek měření odolnosti nátěrových filmů proti působení MEK se první den měření pohyboval v rozmezí 22 – 70 sekund ($Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 5 % a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 %), 60. den měření byl výsledek v rozmezí 38 – 135 sekund ($Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 10 % a $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 5 %). Odolnost proti působení MEK se v čase zvyšuje, což je spojeno se zasycháním nátěrového filmu. Nátěrové filmy obsahující pigmenty povrchově upravené PANI vykazovaly větší odolnost proti působení MEK. Čas, po který odolávaly povrchově upravené pigmenty působení MEK 60. den měření se pohyboval v rozmezí 58 – 135 sekund ($Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI OKP = 5 % a $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 5 %), naproti tomu v případě neupravených pigmentů byl čas mezi 38 – 109 sekundami ($Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 10 % a $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 10 %). Vůbec nejvyšší odolnost byla pozorována u nátěrového filmu s obsahem pigmentu $ZnFe_2O_4$ pokrytého PANI při OKP = 5 % s časem 135 sekund.

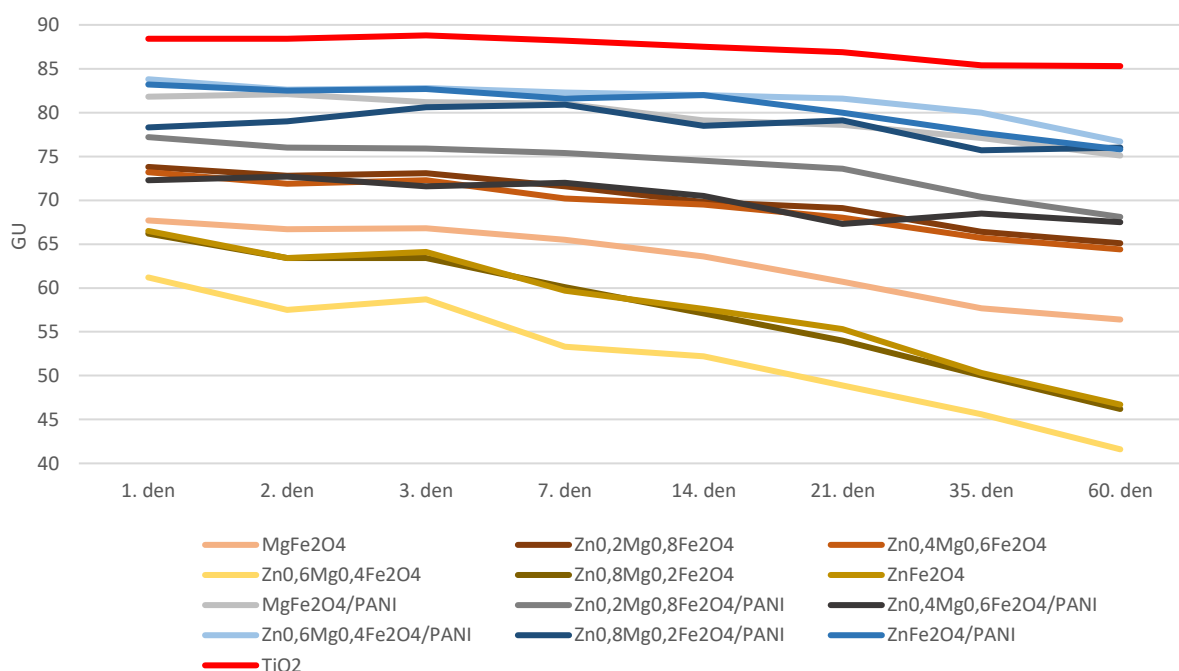
Závěry z měření odolnosti proti působení MEK

- Nejvyšší odolnost proti působení MEK byla zjištěna u NF s obsahem $ZnFe_2O_4$ pokrytého PANI při OKP = 5 %. (135 s)
- Nátěrové filmy s obsahem PANI byly odolnější proti působení MEK než NF obsahující neupravené varianty s průměrným časem měření delším o 25 %.

4.2.4 Měření čísla lesku

Jelikož všechny testované nátěry dosahují vysokého lesku, bylo číslo lesku hodnoceno pro úhel 20 °. [101] Z grafu je patrné, že lesk nátěrových filmů se po celou dobu schnutí

snižoval. První den měření se číslo lesku pohybovalo mezi 57,6 – 88,4 GU ($Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3 % a TiO_2 , OKP = 16,2 %) a 60. den měření mezi 36,3 – 85,3 GU ($Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3 % a TiO_2 , OKP = 16,2 %). Nejvyššího lesku dosahoval srovnávací nátěrový film pigmentovaný TiO_2 , jeho číslo lesku bylo 60. den měření 85,3 GU. Nejvyššího lesku dosahují formulace při OKP = 3 % a nejnižšího lesku naopak nátěrové filmy s obsahem pigmentu 10 %. Organické povlaky obsahující pigmenty povrchově upravené polyanilinem dosahovaly 60. den měření číslo lesku 57,5 – 80,3 GU ($Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI OKP = 10 % a $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 %) a obecně vykazovaly vyšší lesk než nátěrové filmy obsahující neupravené pigmenty. Ty měly 60. den měření číslo lesku v rozmezí 36,3 – 78,7 GU ($Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3 % a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$, OKP = 3 %).



Obrázek 26. Číslo lesku. Graf obsahuje nátěrové filmy pigmentované na OKP = 5 %. Měřeno pod úhlem 20 °. DFT = 50 ± 5 μm.

Závěry z měření čísla lesku

- Všechny připravené nátěry dosahují vysokého stupně lesku.
- NF pigmentované na OKP = 3 % dosahují nejvyššího lesku.
- NF pigmentované PANI mají v průměru o 35 % vyšší lesk než NF obsahující neupravené pigmenty.

4.3 Elektrochemická technika lineární polarizace

Hodnota teoretické rychlosti koroze se pro NF pigmentované neupravenými pigmenty pohybovala v rozmezí $4,13 \cdot 10^{-9} - 2,66 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ ($\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 5 % a $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 10 %). V případě pigmentů povrchově upravených polyanilinem byla rychlost koroze $8,87 \cdot 10^{-8} - 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ (MgFe_2O_4 pokrytý PANI při OKP = 5 % a ZnFe_2O_4 pokrytý PANI při OKP = 5 %). Z měření je patrné, že teoretická rychlost koroze je v případě téměř všech pigmentů nejvyšší při OKP = 10 %, výjimkou jsou pouze pigmenty MgFe_2O_4 a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokryté PANI. Avšak i u těchto pigmentů je rychlost koroze stále srovnatelná s referenční TiO_2 ($1,48 \cdot 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$). Při porovnání NF s obsahem povrchově upravených a neupravených pigmentů pozorujeme mírně vyšší průměrnou rychlost koroze u NF s obsahem polyanilinu, a to asi o 5 %. Vůbec nejnižší rychlosti koroze dosáhl při této zkoušce NF pigmentovaný $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 5 % s rychlostí koroze dosahující hodnoty $4,13 \cdot 10^{-9} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$.

Závěry z elektrochemické techniky lineární polarizace

- Teoretická rychlost koroze byla obecně vyšší při OKP = 10 %.
- NF s obsahem povrchově upravených pigmentů vykazovaly mírně vyšší rychlost koroze oproti NF obsahující neupravené pigmenty.
- nejnižší rychlosti koroze dosáhl NF pigmentovaný $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 5 % ($4,13 \cdot 10^{-9} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$)

4.4 Zrychlené korozní zkoušky

4.4.1 Vyhodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu

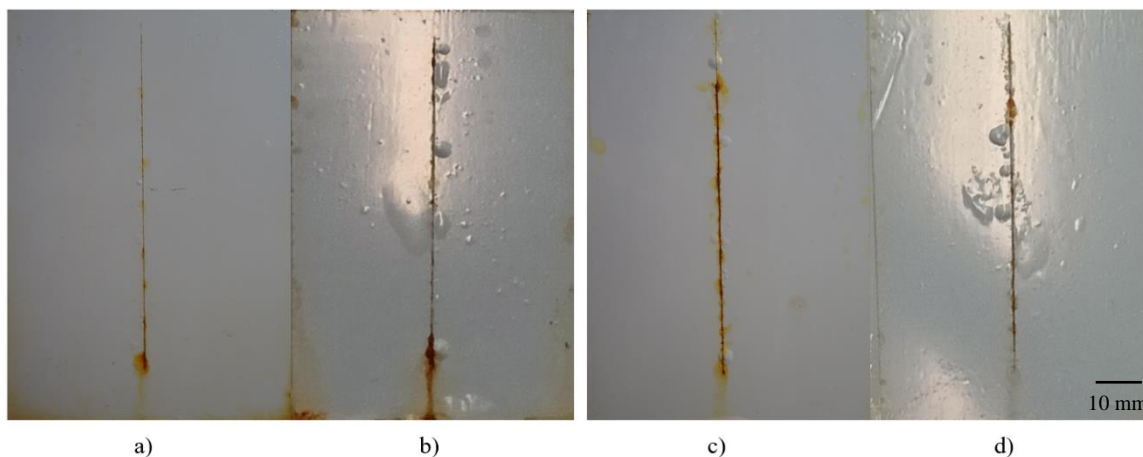
Rychlost koroze na základě hmotnostních změn se pro testované pigmenty pohybovala v rozmezí $1,07 \cdot 10^{-3} - 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$ ($\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$). V případě destilované vody byla rychlost koroze $4,09 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$. Teoretická rychlost koroze byla v případě všech testovaných pigmentů nižší než rychlost koroze v destilované, redestilované, či kohoutkové vodě. Nejnižšího hmotnostního úbytku dosáhl pigment $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a jeho korozní rychlost byla 31 % rychlosti koroze v destilované vodě. Tento výsledek koresponduje s měřením polarizačního odporu. Při zjišťování hmotnostních korozních ztrát pro nátěrové filmy při OKP = 5 % dosáhl nejnižších ztrát NF s obsahem tohoto pigmentu a jeho korozní rychlost byla v tomto případě 36 % rychlosti koroze v destilované vodě.

Závěry z hodnocení ochranných vlastností pigmentů podle hmotnostních změn podkladového kovu

- Teoretická rychlost koroze byla pro všechny připravené pigmenty nižší než ve srovnávacím prostředí.
- Nejnižší rychlost koroze byla naměřena u pigmentu $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
($1,07 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$)

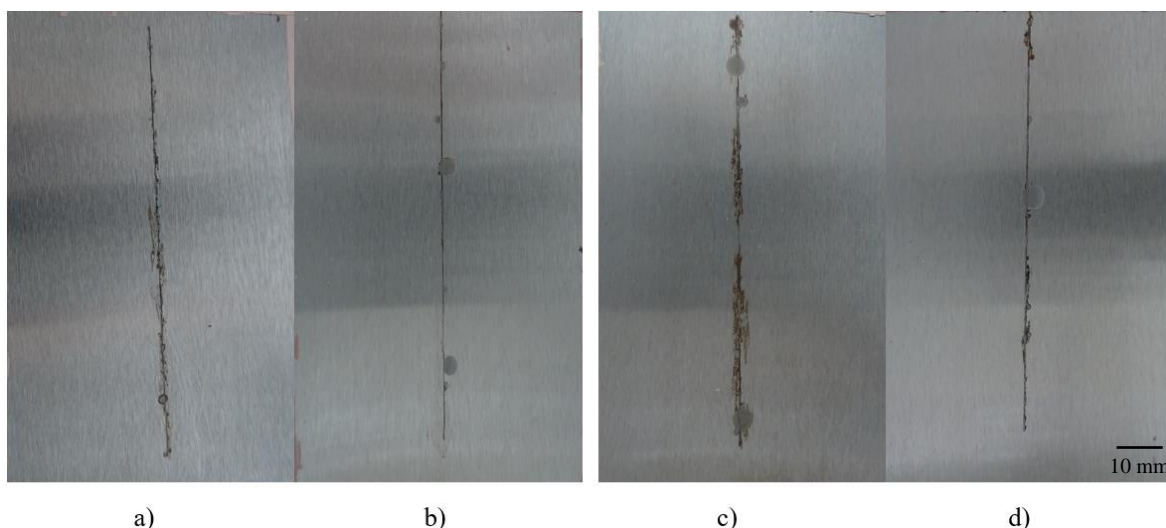
4.4.2 Korozní zkoušky v prostředí mlhy solného elektrolytu

Z hlediska výskytu puchýřů ve zkušebním řezu vykazují nátěrové filmy obsahující polyanilinem pokryté pigmenty mírně vyšší tendenci k jejich tvorbě. U čtyř formulací obsahujících tyto pigmenty dosáhly puchýře v řezu úrovně 2M (MgFe_2O_4 , OKP = 3 a 5 %, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 10 % a ZnFe_2O_4 , OKP = 10 %). Na základě vizuálního srovnání je také pozorovatelná větší míra rozšiřování koroze z řezu do plochy zkušebního panelu u nátěrů obsahujících pigmenty pokryté polyanilinem.



Obrázek 27. Srovnání výskytu puchýřů v okolí zkušebního řezu. a) MgFe_2O_4 , b) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, c) MgFe_2O_4 pokrytý PANI, d) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI. Zkouška mlhou solného elektrolytu, OKP = 3 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.

Z hlediska koroze podkladového panelu ve zkušebním řezu se širší koroze pohybovala v rozmezí 0,1 – 0,6 mm (viz kapitola 3.4.2). Mezi nátěry obsahujícími povrchově upravené, nebo neupravené pigmenty nebyly v tomto ohledu významné rozdíly. Lze však pozorovat menší velikost koroze zkušebního řezu u nátěrových filmů pigmentovaných na vyšší koncentrace. Vyjma NF pigmentovaných $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI je u nátěrových filmů pigmentovaných na OKP = 10 % nejnižší koroze ve zkušebním řezu oproti koncentracím 3 a 5 %.



Obrázek 28. Srovnání koroze zkušebního řezu. a) MgFe_2O_4 OKP = 3 %, b) MgFe_2O_4 OKP = 10 %, c) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ OKP = 3 %, d) $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ OKP = 10 %. Zkouška mlhou solného elektrolytu, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.

Při hodnocení panelů se zkušebním řezem bylo zjištěno, že u nátěrových filmů pigmentovaných $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a ZnFe_2O_4 nedocházelo ke vzniku puchýřů v ploše při všech koncentracích. Naproti tomu v případě NF s obsahem PANI byly bez výskytu puchýřů pouze NF pigmentované $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI při OKP = 3 % a ZnFe_2O_4 pokrytý PANI při OKP = 3 a 5 %. NF s obsahem PANI tedy měly vyšší tendenci tvořit puchýře. Při zkoumání koroze ocelového panelu po stažení nátěrových filmů byla nejvyšší míra koroze po 1920 hodinách pouhých 0,1 % (viz kapitola 3.4.2). Mezi nátěry s obsahem neupravených a povrchově upravených pigmentů byl z hlediska koroze v ploše panelu rozdíl v průměru asi 10 % a vyšší míra koroze byla u NF s obsahem PANI. V tomto ohledu výsledky ze zkoušky mlhou solného elektrolytu korespondují s výsledky měření polarizačního odporu. Nejvyšší antikorozi odolnosti dosáhl při zkoušce odolnosti proti působení mlhy solného elektrolytu organický povlak pigmentovaný ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %. Tento nátěrový film nevykazoval puchýře v ploše, ani korozi ocelového panelu v ploše, koroze v řezu byla 0,1 mm.



Obrázek 29. Zkouška mlhou solného elektrolytu, ZnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 pokrytý PANI, MgFe_2O_4 , OKP = 5 % 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.

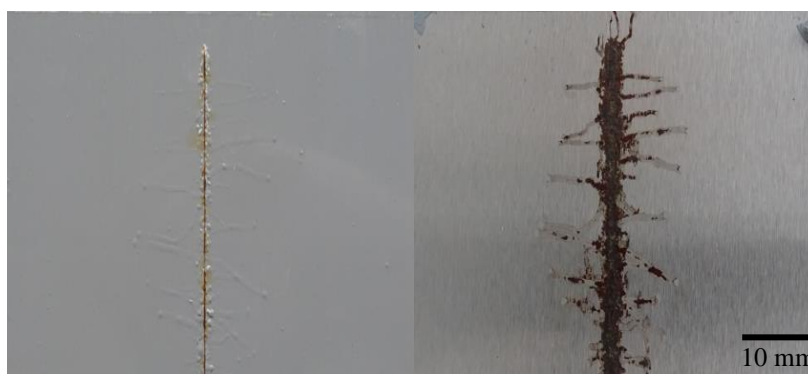
Závěry z korozní zkoušky v prostředí mlhy solného elektrolytu

- Koroznímu prostředí mlhy solného elektrolytu nejlépe odolával nátěr pigmentovaný ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %. (1440 hodin bez puchýřů, bez koroze v ploše, koroze řezu 0,1mm)
- U NF s obsahem PANI byl zjištěn vyšší výskyt puchýřů v ploše panelu a vykazovaly vyšší míru koroze podkladového kovu.
- NF pigmentované na OKP = 10 % vykazují nejnižší míru koroze v řezu.
- Z hlediska koroze zkušebního řezu nebyly znatelné rozdíly mezi NF s obsahem povrchově upravených a neupravených pigmentů.

4.4.3 Korozní zkoušky v prostředí vlhkých atmosfér s obsahem SO_2

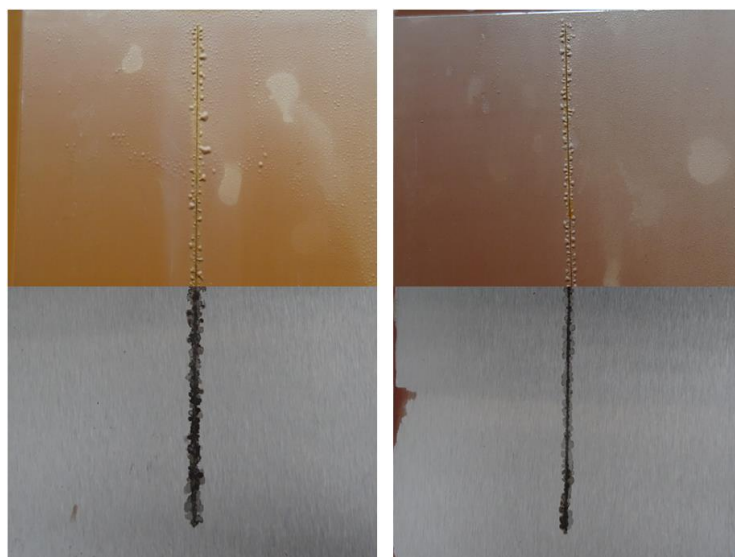
Na základě vyhodnocení puchýřů v ploše NF bylo zjištěno, že filmy obsahující povrchově upravené pigmenty mají mnohem menší tendenci ke tvorbě puchýřů. NF pigmentované neupravenými pigmenty obsahovaly puchýře velikosti až 4M (MgFe_2O_4 , OKP = 10 %) a jediný nátěr bez výskytu puchýřů byl zaznamenán u NF s obsahem ZnFe_2O_4 . Kdežto v NF s obsahem polyanilinu vznikaly puchýře pouze ve dvou formulacích a nejvýše 8M (MgFe_2O_4 pokrytý PANI, OKP = 10 % a ZnFe_2O_4 pokrytý PANI, OKP = 5 %). Můžeme také pozorovat vyšší snahu tvorby puchýřů v nátěrech s vyšší koncentrací pigmentu. Výskyt puchýřů v okolí řezu byl naopak vyšší v případě povrchově upravených pigmentů. U NF obsahujících neupravený pigment dosahovaly puchýře okolo řezu stupně 8MD – 6D (viz

kapitola 3.4.2), kdežto u povrchově upravených variant byly puchýře 8D – 4MD (viz kapitola 3.4.2). Koroze zkušebního řezu byla pro NF s obsahem polyanilinu (0,4 – 1,4 mm; $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 % a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 10 %) také vyšší oproti neupraveným variantám (0,1 – 1 mm; $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 5 % a $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$, OKP = 5 %). U některých zkušebních panelů došlo ke vzniku nitkové koroze, která se šířila směrem od zkušebního řezu. Tento druh koroze se vyskytoval především u NF s obsahem polyanilinu a spolu s nízkým výskytem puchýřů v ploše tak můžeme soudit na vyšší přilnavost těchto nátěrů oproti NF obsahujícím neupravené pigmenty.



Obrázek 30. Výskyt nitkové koroze rozšiřující se od řezu. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ upravený PANI, OKP = 5 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.

Koroze v ploše panelu vyhodnocená po odstranění nátěru dosahovala nejvýše 3 % plochy panelu. Prostředí s obsahem SO_2 nejlépe odolával NF pigmentovaný $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ v koncentraci 3 % OKP. Koroze v řezu dosahovala pouze 0,2 mm a plocha panelu byla zcela nezkorodovaná při výskytu puchýřů 8F po 960 hodinách. Dobrého výsledku dosáhl také čistý $ZnFe_2O_4$ při OKP = 5 %, který byl bez výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu pouze 0,4 mm. Odolnost čistého $ZnFe_2O_4$ proti působení SO_2 , kde pH kondenzátu dosahuje hodnot 1 – 2, koresponduje s výsledky zkoušky odolnosti proti prostředí o různém pH, ve kterém vykazoval nátěr obsahující tento pigment velmi dobrou odolnost proti prostředí o pH = 2.



Obrázek 31. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %, $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.

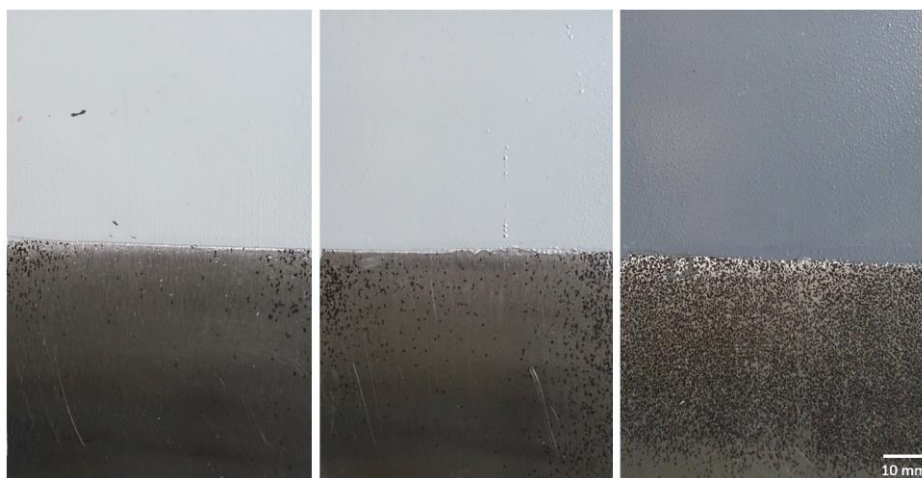
Závěry z korozní zkoušky v prostředí vlhkých atmosfér s obsahem SO_2

- U NF s obsahem PANI byl zjištěn menší výskyt puchýřů v ploše panelu, vykazovaly však vyšší míru koroze podkladového kovu.
- Koroznímu prostředí vlhkosti s obsahem SO_2 nejlépe odolával nátěr pigmentovaný $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ v koncentraci 3 % OKP a ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %.
- U NF s obsahem PANI byla vyšší koroze zkušebního řezu a také vyšší výskyt puchýřů v řezu.

4.4.4 Korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti

V době ukončení zkoušky byla velikost puchýřů nejvýše 6D a konkrétně nátěrový film s obsahem $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI byl bez výskytu puchýřů ve všech koncentracích. Přítomnost PANI v nátěrovém filmu je také faktor, který přispívá ke snížení tvorby puchýřů. U NF pigmentovaných čistými pigmenty se vyskytují puchýře v rozsahu 8F – 6D (ZnFe_2O_4 , OKP = 10 % a MgFe_2O_4 , OKP = 3 %). V případě povrchově upravených pigmentů pozorujeme buď bez puchýřů, nebo nejvýše 8D ($\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytým PANI, OKP = 10 %). Míra koroze ocelového panelu zjištěná po stažení nátěrových filmů se pohybovala od 0 – 33 % (viz kapitola 3.4.2). Můžeme pozorovat, že se zvyšující se koncentrací se také zvyšuje míra koroze, jelikož u všech vzorků pigmentovaných na úroveň 3 % OKP byla zkorodovaná plocha nejvýše 3 %, kdežto při koncentraci 10 % OKP to bylo 33 %. Tento jev je znázorněn na následujícím obrázku, kde jsou zobrazeny panely ošetřené nátěrovým filmem pigmentovaným

$Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytým PANI při koncentraci 3, 5 a 10 %. Vyšší míra koroze a puchýřů v ploše panelu při vyšším OKP je zde zřejmá.



Obrázek 32. Znázornění vyššího podkorodování a výskytu puchýřů při vyšším OKP. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$.

U nátěrů obsahujících neupravené pigmenty byla míra koroze nižší než u NF pigmentovaných povrchově upravenými variantami, a to navzdory vyšší tvorbě puchýřů. Nejlepší výsledky vykazoval při této zkoušce NF obsahující pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI při OKP = 3 %, jelikož po 960 hodinách vystavení nevykazoval ani výskyt puchýřů, ani podkorodování.



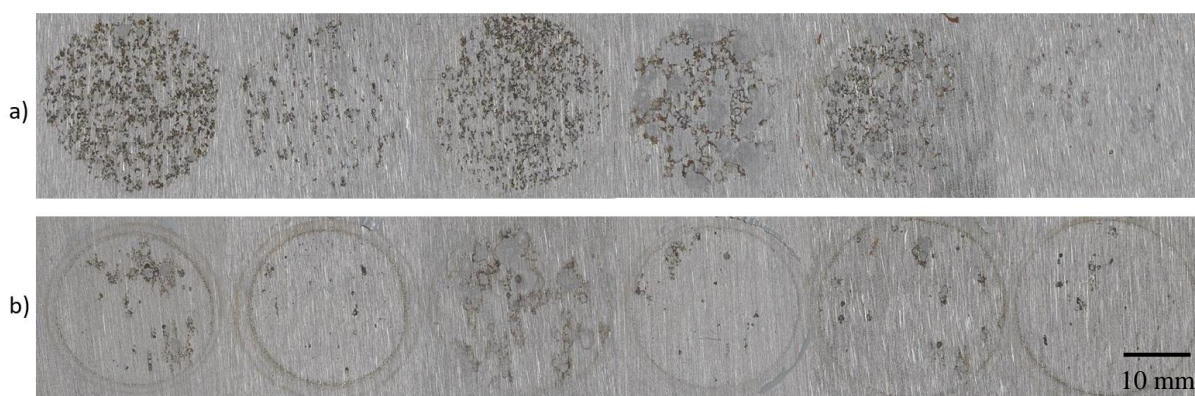
Obrázek 33. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$.

Závěry z korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti

- Nejlepší výsledky vykazoval při zkoušce odolnosti proti vlhkosti NF pigmentovaný $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pokrytým PANI při OKP = 3 %.
- Bylo zjištěno, že NF pigmentované na vyšší OKP jsou náchylnější ke vzniku koroze v ploše panelu.
- U NF s obsahem PANI byl zjištěn menší výskyt puchýřů v ploše panelu, vykazovaly však vyšší míru koroze podkladového kovu oproti NF pigmentovaných neupravenými variantami.

4.4.5 Korozní zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH

U všech testovaných vzorků docházelo ke zvýšenému výskytu puchýřů a korozi podkladového kovu v roztocích o $pH = 2$ a 4 . Po odstranění nátěrů bylo v těchto roztocích v některých případech až 33 % plochy zkorodováno ($Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$). V kyselém prostředí totiž probíhá vodíková depolarizace, která urychluje proces koroze oproti klasické kyslíkové v neutrálním a zásaditém prostředí. Nátěrové filmy s obsahem pigmentů povrchově upravených polyanilinem vykazovaly vyšší odolnost proti korozi v kyselém prostředí o $pH = 2$ a 4 .



Obrázek 34. zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH, prostředí o $pH = 2$. a) Nátěrové filmy pigmentované $MgFe_2O_4$ až $ZnFe_2O_4$ při OKP = 5 %. b) Nátěrové filmy pigmentované $MgFe_2O_4$ až $ZnFe_2O_4$ pokrytými polyanilinem při OKP = 5 %. 1440 h, DFT = $35 \pm 5 \mu m$.

Zvýšenou odolnost nátěrových filmů s obsahem polyanilinu můžeme vysvětlit jednak protonací polyanilinové sole v kyselém prostředí a uvolněním fosforečnanových aniontů, které reakcí s kovovým podkladem vytvářejí nerozpustnou ochrannou vrstvu na povrchu panelu. Dále může také polyanilin působit filtračním mechanismem, během kterého dochází k pohlcování agresivních chloridových iontů protonovaným polyanilinem a je tím pádem zabráněno jejich přístupu k povrchu kovu.

Závěry z korozní zkouška odolnosti proti roztoku NaCl o různém pH

- Nátěrové filmy jsou náchylnější ke vzniku puchýřů a korozi podkladového kovu v prostředích o nízkém pH.
- NF s obsahem PANI lépe odolávají korozi v kyselém prostředí s obsahem NaCl.
- Nejvyšší ochranu proti korozi poskytoval NF pigmentovaný ZnFe_2O_4 pokrytým PANI.

4.4.6 Hodnocení životnosti nátěrových povlaků

NF pigmentované $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 3 a 5 %, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 5 % a $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytých PANI při OKP = 3 % lze na základě zkoušek mlhou solného elektrolytu a odolnosti proti vlhkosti doporučit do korozních prostředí stupně agresivity C3 s životností vysoká, C4 s životností středně vysoká.

NF pigmentované $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 10 % a ZnFe_2O_4 při OKP = 5 % byly po expozici mlze solného elektrolytu po 1440 hodinách bez výskytu puchýřů v ploše, koroze v ploše a koroze řezu činila 0,1 mm. Tyto NF lze tedy do podobně namáhaného prostředí doporučit pro stupeň agresivity C4 velmi vysokou životností. NF pigmentovaný $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytých PANI při OKP = 3 %, byl po expozici kondenzace vlhkosti po 720 hodinách bez výskytu puchýřů, koroze v ploše panelu a prokorodování. Tento nátěrový film lze tedy do podobně namáhaného prostředí doporučit pro stupeň agresivity C4 a velmi vysokou životností.

5 POZNATKY A PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE

Přínosy ze studia fyzikálně-mechanické a chemické odolnosti nátěrových filmů

Při studiu fyzikálně-mechanické a chemické odolnosti nátěrových filmů bylo zjištěno, že k vytvrzení nátěrových filmů došlo mezi 35. a 60. dnem. Polyanilin obsažený v NF zpomaloval jejich zasychání a připravené pigmenty urychlily zasychání nátěrového filmu oproti referenční TiO_2 . Nátěrové filmy s obsahem PANI byly odolnější proti působení MEK než NF obsahující neupravené varianty s průměrným časem měření delším o 25 %. NF pigmentované PANI mají v průměru o 35 % vyšší lesk než NF obsahující neupravené pigmenty.

Přínosy ze studia antikoročních vlastností nátěrových filmů

Na základě zrychlených cyklických zkoušek bylo zjištěno, že zejména v případě nátěrových filmů obsahujících polyanilin dosahují nejvyšší antikoroční účinnosti povlaky s OKP = 3 a 5 %. Je však nutné podotknout, že v prostředí mlhy solného elektrolytu naopak nátěry s vyšším OKP zabraňovaly lépe korozi zkušebního řezu. Bylo také zjištěno, že nátěrové filmy pigmentované částicemi upravenými polyanilinem měly v prostředí vlhkosti menší tendenci ke tvorbě puchýřů oproti neupraveným částicím. U povlaků s obsahem polyanilinu byl však pozorován vyšší výskyt koroze podkladového kovu. Dále bylo zjištěno, že NF pigmentované povrchově upravenými částicemi dobře odolávají kyselému prostředí s vysokým obsahem chloridových iontů. Bylo zjištěno, že do prostředí mlhy solného elektrolytu a prostředí vlhkosti s obsahem SO_2 je z testovaných nátěrových hmot nejvhodnější s obsahem pigmentu ZnFe_2O_4 při OKP = 5 %, jelikož účinně potlačuje korozi v ploše panelu, a také korozi v místě zkušebního řezu. Do prostředí vlhkosti je nejvhodnější nátěrový film obsahující polyanilinem upravený pigment $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 3 %. Jelikož byla u tohoto pigmentu nalezena vysoká odezva na působící magnetické pole, jeví se jako vhodný kandidát do antikoročních nátěrových hmot s možností manipulace pomocí vnějšího magnetického pole.

Přínosy na základě hodnocení předpokládané životnosti nátěrových povlaků

Nejvyšší antikoroční účinnost byla nalezena u NF pigmentovaných $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 3 a 5 %, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP = 5 % a $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytých PANI při OKP = 3 %, které můžeme doporučit do prostředí stupně agresivity C3 s životností vysokou, nebo C4 s životností středně vysokou.

Specificky pro prostředí kondenzace vlhkosti pak můžeme doporučit NF pigmentovaný $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytých PANI při OKP = 3 % se stupněm agresivity C4 a velmi vysokou životností.

6 ZÁVĚR

V této práci byly syntetizovány pigmenty na bázi směsných oxidů s obsahem kovů Zn, Mg a Fe metodou reakce v pevné fázi. Dále byla provedena povrchová úprava syntetizovaných pigmentů na bázi směsných oxidů polyanilin fosfátem. Připravené pigmenty byly charakterizovány z hlediska fyzikálně-chemických vlastností.

Byl studován vliv syntetizovaných směsných oxidů v kombinaci s polyanilinem při OKP = 3, 5 a 10 % na fyzikálně-chemické a antikorozi vlastnosti nátěrových filmů na bázi epoxyesterové pryskyřice. Připravené nátěrové filmy byly testovány mimo jiné měřením povrchové tvrdosti útlumem kyvadla, Buchholzovy vrypové zkoušky, odolnosti proti MEK, měření čísla lesku, elektrochemické techniky lineární polarizace, korozní zkoušky mlhou solného elektrolytu, zkoušky odolnosti proti vlhkým atmosférám s obsahem SO₂, zkoušky odolnosti proti vlhkosti a zkoušky odolnosti proti roztokům NaCl o různém pH. Zkoumány byly také magnetické vlastnosti připravených pigmentů.

V korozních zkoušce odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO₂ a zkoušce mlhou solného elektrolytu dosahovaly nejvyšší antikorozi účinnosti organické povlaky pigmentované částicemi ZnFe₂O₄ při OKP = 5 %, které vykazovaly vysokou míru ochrany proti korozi v ploše panelu, výskytu puchýřů i korozi zkušebního řezu. V korozní zkoušce odolnosti vlhkým atmosférám vykazovaly nejvyšší antikorozi účinnost nátěrové filmy s obsahem Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄ pokrytým PANI při OKP = 3 %. Volbou vhodné kombinace pigmentu a nátěrové hmoty lze zvýšit ochranu podkladového kovu před korozními vlivy okolního prostředí.

Na základě výsledků této práce bylo zjištěno, že zkoumaná kombinace pigmentů může nalézt uplatnění jako magneto-rheologické nátěrové hmoty, nebo nátěrové hmoty s elektromagnetickým stíněním a antikorozi vlastnostmi. V budoucích studiích se můžeme zabývat například kombinací s různými pojivy, rozšířit koncentrační řadu při hledání optimální koncentrace, či stanovit elektro-rheologické vlastnosti a schopnost elektromagnetického stínění.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KALEDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.
- [2] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4576-5.
- [4] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. *Nátěrové hmoty — Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy — Část 5: Ochranné nátěrové systémy*. 2018.
- [5] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. *Koroze kovů a slitin - Korozní agresivita atmosfér - Klasifikace, stanovení a odhad*. 2012.
- [6] SORENSEN, P. A. Anticorrosive coatings: a review. *SpringerLink* [online]. 2009 [cit. 2024-02-16]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-008-9144-2>
- [7] KENNETH B. TATOR, P.E. An Overview of Alkyd Resins. *Corrosionpedia* [online]. [cit. 2024-01-15]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/2/4586/substances/organic-compound/an-overview-of-alkyd-resins>
- [8] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy - Část 5: Ochranné nátěrové systémy*. 06/2020. 2020.
- [9] KEMA AJEKWENE, Kingsley. Properties and Applications of Acrylates. In: SERRANO-AROCA, Ángel a Sanjukta DEB, ed. *Acrylate Polymers for Advanced Applications* [online]. IntechOpen, 2020, 2020-5-6 [cit. 2024-01-15]. ISBN 978-1-78985-183-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.89867
- [10] UNDRUM, H. *Silicate and epoxy zinc primers: A review*. 2006, 52-57.

- [11] BLEILE, H. a S.D. RODGERS. Marine Coatings. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, s. 5174-5185 [cit. 2024-01-16]. ISBN 9780080431529. Dostupné z: doi:10.1016/B0-08-043152-6/00899-8
- [12] CORROSIONPEDIA. Polyaspartic Coating. *Corrosionpedia* [online]. [cit. 2024-01-16]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/definition/5164/polyaspartic-coating>
- [13] CORROSIONPEDIA. Polyaspartic. *Corrosionpedia* [online]. [cit. 2024-01-16]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/definition/4401/polyaspartic>
- [14] ABOORVAKANI, R., S. John KENNADY VETHANATHAN a K.U. MADHU. Influence of Zn concentration on zinc oxide nanoparticles and their anti-corrosion property. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, **834** [cit. 2024-01-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2020.155078
- [15] MERACHTSAKI, Domna, Ilias TOLIOPOULOS, Efrosini PELEKA a Anastasios ZOUBOULIS. Anticorrosion Performance of Magnesium Hydroxide Coatings on Steel Substrates. *Construction Materials* [online]. 2022, **2**(3), 166-180 [cit. 2024-01-19]. ISSN 2673-7108. Dostupné z: doi:10.3390/constrmater2030012
- [16] STEINEROVÁ, D., A. KALEDOVÁ, J. MACHOTOVÁ a M. KOHL. Anticorrosion coatings based on novel acrylate binders containing MeO nanoparticles. *Koroze a ochrana materialu* [online]. 2019, 2019-12-01, **63**(4), 153-158 [cit. 2024-01-19]. ISSN 1804-1213. Dostupné z: doi:10.2478/kom-2019-0020
- [17] HUSSAIN, Ahmed Khalid, N. SEETHARAMAIAH, Moorthi PICHUMANI a Ch. Shilpa CHAKRA. Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2021, **153** [cit. 2024-01-22]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2020.106040
- [18] KALEDOVA, Andréa. Effects of non-isometric pigment particles in organic coatings for corrosion protection. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2000, 2000-10-01, **29**(5), 288-298 [cit. 2024-01-22]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699420010353456

- [19] OGWU, Abraham, Randal W. TUSTISON, Thomas HELLWIG, Saul DOHERTY, David HADDOW, Klaus-Peter MOELLMAN a Francis PLACIDO. *Electrochemical investigation of the stability and corrosion resistance of boron phosphide films prepared by PECVD* [online]. In: . 365- [cit. 2024-01-22]. Dostupné z: doi:10.1117/12.603337
- [20] MA, I. A. Wonnie, Sh. AMMAR, Sachin S. A. KUMAR, K. RAMESH a S. RAMESH. A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2022, **19**(1), 241-268 [cit. 2024-02-05]. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-021-00547-0
- [21] VAIDYA, Nishtha, Amarpreet Kour BHATIA a Shippi DEWANGAN. Organic corrosion inhibitors. In: *Computational Modelling and Simulations for Designing of Corrosion Inhibitors* [online]. Elsevier, 2023, s. 33-53 [cit. 2024-02-05]. ISBN 9780323951616. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-95161-6.00015-1
- [22] SPINELS (Normal or Inverse). *All 'Bout Chemistry* [online]. [cit. 2023-11-29]. Dostupné z: <http://www.chemohollic.com/2016/07/spinels-normal-or-inverse.html>
- [23] NOVÁK, P. Transition Metal Oxides: Magnetism. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, s. 9397-9402 [cit. 2024-02-12]. ISBN 9780080431529. Dostupné z: doi:10.1016/B0-08-043152-6/01699-5
- [24] SMART, Lesley E., Lesley E. MOORE, Lesley E. SMART a Elaine A. MOORE. *Solid State Chemistry* [online]. CRC Press, 2005 [cit. 2023-10-18]. ISBN 9780429209734. Dostupné z: doi:10.1201/b12396
- [25] KALEDOVÁ, A. a D. VESELÝ. Synthesis and properties of pigments based on $X_x Zn_y Fe_2 O_4$ ferrites with non-isometric particles. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2007, 2007-07-10, **36**(4), 195-215 [cit. 2023-12-05]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699420710761807
- [26] AHMED, Nivin M. a Mohamed M. SELIM. Tailored ferrites-kaolin anticorrosive hybrid pigments in solvent-based paints for protection of cold-rolled steel. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2010, 2010-03-23, **39**(2), 101-111 [cit. 2023-12-05]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699421011028699

- [27] CHAUDHRY, A.U., Vikas MITTAL, M.I. HASHMI a Brajendra MISHRA. Evaluation of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles as anti-corrosion pigment in organic coatings for carbon steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2017, 2017-11-06, **64**(6), 644-653 [cit. 2023-12-05]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/ACMM-10-2016-1725
- [28] MISZCZYK, A. a K. DAROWICKI. Study of anticorrosion and microwave absorption properties of NiZn ferrite pigments. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2011, 2011-01-11, **58**(1), 13-21 [cit. 2023-12-05]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035591111097657
- [29] ULBRICH, Miroslav a Andrea KALEDOVÁ. Properties of Organic Coatings with Nonisometric Ferrite Particles. *Physics Procedia* [online]. 2013, **44**, 247-255 [cit. 2024-02-06]. ISSN 18753892. Dostupné z: doi:10.1016/j.phpro.2013.04.030
- [30] KALEDOVÁ, Andrea, Petr RYŠÁNEK a Kateřina NECHVÍLOVÁ. Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester resin-based coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2015, **86**, 147-163 [cit. 2024-02-07]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.009
- [31] KALEDOVÁ, A., D. VESELÝ a J. BRODINOVÁ. Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2004, 2004-02-01, **51**(1), 6-17 [cit. 2024-02-07]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035590410512681
- [32] KALEDOVÁ, A., J. SNUPÁREK a P. KALENDA. Nontoxic Spinel-Type Pigments in Anticorrosive Coatings. In: BIERWAGEN, Gordon P., ed. *Organic Coatings for Corrosion Control* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 1998, 1998-03-30, s. 366-379 [cit. 2024-02-07]. ACS Symposium Series. ISBN 9780841235496. Dostupné z: doi:10.1021/bk-1998-0689.ch030
- [33] KANTOROVÁ, M. a D. VESELÝ. Mixed Metal Oxides with the Structure of Perovskite for Anticorrosion Organic Coatings. *Physics Procedia* [online]. 2013, **44**, 213-223 [cit. 2024-02-07]. ISSN 18753892. Dostupné z: doi:10.1016/j.phpro.2013.04.026

- [34] KALEDOVÁ, A., D. VESELÝ a P. KALENDA. Pigments with Ti^{4+} – Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} -based on mixed metal oxides with spinel and perovskite structures for organic coatings. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2007, 2007-01-16, **36**(1), 3-17 [cit. 2024-02-07]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699420710718715
- [35] ZHANG, Anjie, Bin MU, Xiaowen WANG a Aiqin WANG. CoAl₂O₄/Kaoline Hybrid Pigment Prepared via Solid-Phase Method for Anticorrosion Application. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2018, 2018-11-29, **6** [cit. 2024-02-08]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2018.00586
- [36] HAMZAH, Mohammed Hussein, Sara EAVANI a Ezzat RAFIEE. CoAl₂O₄/TiO₂ nano composite as an anti-corrosion pigment. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2020, **242** [cit. 2024-02-08]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122495
- [37] *Dynamic Processes in Solids* [online]. Elsevier, 2023 [cit. 2023-11-30]. ISBN 9780128188767. Dostupné z: doi:10.1016/C2018-0-04797-0
- [38] KALEDOVÁ, A. a D. VESELÝ. The properties of ZnFe₂O₄ as an anticorrosion pigment dependent upon the structure of initial Fe₂O₃. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2008, 2008-06-27, **55**(4), 175-190 [cit. 2023-12-05]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035590810887673
- [39] MISZCZYK, A. a K. DAROWICKI. Study of anticorrosion and microwave absorption properties of NiZn ferrite pigments. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2011, 2011-01-11, **58**(1), 13-21 [cit. 2024-02-12]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035591111097657
- [40] ABU AYANA, Y.M., S.M. EL-SAWY a S.H. SALAH. Zinc-ferrite pigment for corrosion protection. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 1997, **44**(6), 381-388 [cit. 2024-02-12]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035599710367681
- [41] KALEDOVÁ, Andrea, Petr RYŠÁNEK a Kateřina NECHVÍLOVÁ. Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester resin-based coatings. *Progress in*

- Organic Coatings* [online]. 2015, **86**, 147-163 [cit. 2024-02-12]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.009
- [42] *Method for preparation of ferrites*. US09/041. Uděleno 1998. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/US6193904B1/en>
- [43] ZIGANSHINA, Mayya, Sergey STEPIN, Sergey KARANDASHOV a Veronika MENDELSON. Complex oxides – non-toxic pigments for anticorrosive coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2020, 2020-05-29, **67**(4), 395-405 [cit. 2023-12-05]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/ACMM-12-2019-2222
- [44] WANG, Jing, Tong DENG, Yulong LIN, Caiqin YANG a Wenhong ZHAN. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic particles prepared by co-precipitation method: Effect of mixture procedures of initial solution. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2008, **450**(1-2), 532-539 [cit. 2023-11-30]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.099
- [45] GOLDMAN, A. a A. M. LAING. A NEW PROCESS FOR COPRECIPITATION OF FERRITES. *Le Journal de Physique Colloques* [online]. 1977, **38**(C1), C1-297-C1-301 [cit. 2024-02-09]. ISSN 0449-1947. Dostupné z: doi:10.1051/jphyscol:1977162
- [46] ZHU, Yimei, Hiromi INADA, Achim HARTSCHUH, et al. Sol-Gel Method. In: BHUSHAN, Bharat, ed. *Encyclopedia of Nanotechnology* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, s. 2459-2470 [cit. 2024-02-09]. ISBN 978-90-481-9750-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-90-481-9751-4_359
- [47] YENER, Doruk O. a Herbert GIESCHE. Synthesis of Pure and Manganese-, Nickel-, and Zinc-Doped Ferrite Particles in Water-in-Oil Microemulsions. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2001, **84**(9), 1987-1995 [cit. 2024-02-09]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00947.x
- [48] KOŠAK, A., D. MAKOVEC, A. ŽNIDARŠIČ a M. DROFENIK. Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, **24**(6), 959-962 [cit. 2024-02-09]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(03)00524-7

- [49] YANG, Guijun a Soo-Jin PARK. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials* [online]. 2019, **12**(7) [cit. 2024-02-09]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12071177
- [50] PARAUHA, Yatish R., Vaibhavi SAHU a S.J. DHOBLE. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2021, **267** [cit. 2024-02-12]. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2021.115054
- [51] JACOB, Binu P., Ashok KUMAR, R. P. PANT, Sukhvir SINGH a E. M. MOHAMMED. Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2011, **34**(7), 1345-1350 [cit. 2024-02-12]. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-011-0326-7
- [52] K, Namsheer a Chandra Sekhar ROUT. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances* [online]. 2021, 2021-02-03, **11**(10), 5659-5697 [cit. 2023-10-18]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA07800J
- [53] KINLEN, Patrick J., Vinod MENON a Yiwei DING. A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1999, 1999-10-01, **146**(10), 3690-3695 [cit. 2024-02-12]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1392535
- [54] NGUYEN THI LE, H, B GARCIA, C DESLOUIS a Q LE XUAN. Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron. *Electrochimica Acta* [online]. 2001, **46**(26-27), 4259-4272 [cit. 2024-02-12]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/S0013-4686(01)00699-5
- [55] HIEN, N.T.L., B. GARCIA, A. PAILLERET a C. DESLOUIS. Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films. *Electrochimica Acta* [online]. 2005, **50**(7-8), 1747-1755 [cit. 2024-02-12]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2004.10.072
- [56] RAJKUMAR, R. a C. VEDHI. Study of the corrosion protection efficiency of polypyrrole/metal oxide nanocomposites as additives in anticorrosion coating. *Anti-*

- Corrosion Methods and Materials* [online]. 2020, 2020-04-11, **67**(3), 305-312 [cit. 2024-02-12]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/ACMM-11-2019-2204
- [57] VALENÇA, Demétrius Perrelli, Kleber Gonçalves Bezerra ALVES, Celso Pinto de MELO a Nadège BOUCHONNEAU. Study of the Efficiency of Polypyrrole/ZnO Nanocomposites as Additives in Anticorrosion Coatings. *Materials Research* [online]. 2015, **18**(suppl 2), 273-278 [cit. 2024-02-12]. ISSN 1980-5373. Dostupné z: doi:10.1590/1516-1439.371614
- [58] KALEDOVÁ, Andrea, David VESELÝ, Miroslav KOHL a Jaroslav STEJSKAL. Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2014, **77**(9), 1465-1483 [cit. 2024-02-12]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2014.04.012
- [59] RAMMELT, U, P.T NGUYEN a W PLIETH. Protection of mild steel by modification with thin films of polymethylthiophene. *Electrochimica Acta* [online]. 2001, **46**(26-27), 4251-4257 [cit. 2024-02-13]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/S0013-4686(01)00688-0
- [60] GUO, Ruibin, Xudong GUO, Hebing PEI, Wentong LIU, Wei GUO, Mengqi FANG, Nijuan LIU a Zunli MO. Polyphenylene sulfide hydrophobic composite coating with high stability, corrosion resistance and antifouling performance. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2021, **27** [cit. 2024-02-13]. ISSN 24680230. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfin.2021.101577
- [61] LV, Chongjiang, Huaiyuan WANG, Zhanjian LIU, Chijia WANG, Wenbo ZHANG, Meiling LI a Yanji ZHU. Fabrication of durable fluorine-free polyphenylene sulfide/silicone resin composite superhydrophobic coating enhanced by carbon nanotubes/graphene fillers. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2019, **134**, 1-10 [cit. 2024-02-13]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2019.04.042
- [62] STEJSKAL, Jaroslav, Pavel KRATOCHVÍL a Aubrey D. JENKINS. The formation of polyaniline and the nature of its structures. *Polymer* [online]. 1996, **37**(2), 367-369 [cit. 2023-11-08]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(96)81113-X

- [63] ZHAO, Chen, Xiaoteng JIA, Kewei SHU, Changchun YU, Gordon G. WALLACE a Caiyun WANG. Conducting polymer composites for unconventional solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2020, 2020-03-3, **8**(9), 4677-4699 [cit. 2023-10-25]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA13432H
- [64] REDDY, Kakarla Raghava, K.V. KARTHIK, S.B. Benaka PRASAD, Sarvesh K. SONI, Han M. JEONG a Anjanapura V. RAGHU. Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts. *Polyhedron* [online]. 2016, **120**, 169-174 [cit. 2023-10-25]. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2016.08.029
- [65] ZHOU, Jing, Zhigao LU, Xingjun ZHU, Xuejiao WANG, Yi LIAO, Zhanfang MA a Fuyou LI. NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles. *Biomaterials* [online]. 2013, **34**(37), 9584-9592 [cit. 2023-10-25]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2013.08.075
- [66] KUMAR, Vished, Vithoba PATIL, Amey APTE, Namdev HARALE, Pramod PATIL a Sulabha KULKARNI. Ultrasensitive Gold Nanostar–Polyaniline Composite for Ammonia Gas Sensing. *Langmuir* [online]. 2015, 2015-12-08, **31**(48), 13247-13256 [cit. 2023-10-25]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.5b03018
- [67] KINLEN, P, V MENON a Y DING. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999, **146**, 3690.
- [68] CHANDRASEKHAR, P. Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach. *Springer Science & Business Media*. 2013.
- [69] DESHPANDE, Pravin P., Niteen G. JADHAV, Victoria J. GELLING a Dimitra SAZOU. Conducting polymers for corrosion protection: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2014, **11**(4), 473-494 [cit. 2023-10-31]. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-014-9586-7
- [70] HUANG, W.F., Y.L. XIAO, Z.J. HUANG, Gary C.P. TSUI, K.W. YEUNG, C.Y. TANG a Q. LIU. Super-hydrophobic polyaniline-TiO₂ hierarchical nanocomposite as

- anticorrosion coating. *Materials Letters* [online]. 2020, **258** [cit. 2023-10-31]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.126822
- [71] FANG, Jianjun, Ke XU, Lihua ZHU, Zhixiong ZHOU a Heqing TANG. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. *Corrosion Science* [online]. 2007, **49**(11), 4232-4242 [cit. 2023-11-08]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2007.05.017
- [72] GAO, Fangjian, Jie MU, Zhenxiao BI, Shun WANG a Zili LI. Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2021, **151** [cit. 2023-12-01]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2020.106071
- [73] KALEDOVÁ, Andrea, Irina SAPURINA, Jaroslav STEJSKAL a David VESELÝ. Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. *Corrosion Science* [online]. 2008, **50**(12), 3549-3560 [cit. 2023-11-08]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2008.08.044
- [74] HENRIQUES, Ruan R., Julia CAMPOS, Loan F.S. CALHEIROS a Bluma G. SOARES. Epoxy-based coating containing polyaniline/zinc phosphate hybrid: Effect of hardener on anticorrosion performance. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2021, **160** [cit. 2023-12-01]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2021.106532
- [75] KALEDOVÁ, Andrea, David VESELÝ, Irina SAPURINA a Jaroslav STEJSKAL. Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2008, **63**(2), 228-237 [cit. 2023-12-01]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2008.06.005
- [76] KALEDOVÁ, Andrea, Irina SAPURINA, Jaroslav STEJSKAL a David VESELÝ. Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. *Corrosion Science* [online]. 2008, **50**(12), 3549-3560 [cit. 2023-12-01]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2008.08.044

- [77] BRODINOVÁ, Jitka. *Vliv povrchové úpravy vodivým polymerem na antikorozi vlnosti pigmentů na bázi feritů zinku, hořčíku a vápníku*. Pardubice, 2010. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [78] MITTAL, Vikas, A. U. CHAUDHRY a M. I. KHAN. Comparison of Anti-Corrosion Performance of Polyaniline Modified Ferrites. *Journal of Dispersion Science and Technology* [online]. 2012, **33**(10), 1452-1457 [cit. 2024-02-07]. ISSN 0193-2691. Dostupné z: doi:10.1080/01932691.2011.620827
- [79] BEDNARCZYK, Katarzyna, Wiktor MATYSIAK, Tomasz TAŃSKI, Henryk JANECZEK, Ewa SCHAB-BALCERZAK a Marcin LIBERA. Effect of polyaniline content and protonating dopants on electroconductive composites. *Scientific Reports* [online]. 2021, **11**(1) [cit. 2024-02-14]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-021-86950-4
- [80] KOHL, M. a A. KALEDOVÁ. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2015, **86**, 96-107 [cit. 2024-02-15]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2015.04.006
- [81] HU, Chuanbo, Tingzhen LI, Huawei YIN, Lei HU, Jianting TANG a Kangning REN. Preparation and corrosion protection of three different acids doped polyaniline/epoxy resin composite coatings on carbon steel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2021, **612** [cit. 2024-02-15]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2020.126069
- [82] DOMINIS, Anton J., Geoffrey M. SPINKS a Gordon G. WALLACE. Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2003, **48**(1), 43-49 [cit. 2024-02-15]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/S0300-9440(03)00111-5
- [83] PLESU, Nicoleta, Gheorghe ILIA, Aurelia PASCARIU a Gabriela VLASE. Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends. *Synthetic Metals* [online]. 2006, **156**(2-4), 230-238 [cit. 2024-02-15]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2005.11.006

- [84] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Všeobecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 5: Stanovení spotřeby oleje*. 11/1997.
- [85] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Všeobecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 10: Stanovení hustoty - Pykometrická metoda*. 11/1997.
- [86] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Obecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 9: Stanovení hodnoty pH vodné suspenze*. 10/2019.
- [87] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Obecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 14: Stanovení rezistivity vodného výluhu*. 10/2019.
- [88] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. *Všeobecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 3: Stanovení látek rozpustných ve vodě - Metoda extrakce za horka*. 1. 2001.
- [89] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. *Všeobecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 8: Stanovení látek rozpustných ve vodě - Metoda extrakce za studena*. 2001.
- [90] Analyzetest.com. *Analyzetest.com* [online]. [cit. 2024-03-19]. Dostupné z: <https://www.analyzetest.com/2021/03/16/interpretation-of-vibrating-sample-magnetometer-vsm-analysis/>
- [91] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Stanovení tloušťky nátěru*. 5/2020.
- [92] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. 6/2023n. 1.
- [93] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Buchholzova vrypová zkouška*. 12/2003.
- [94] AUTOR, Nenalezený. Standard Practice for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub. *Nenalezený vydavatel* [online]. [cit. 2024-02-18]. Dostupné z: <https://www.astm.org/d4752-10.html>

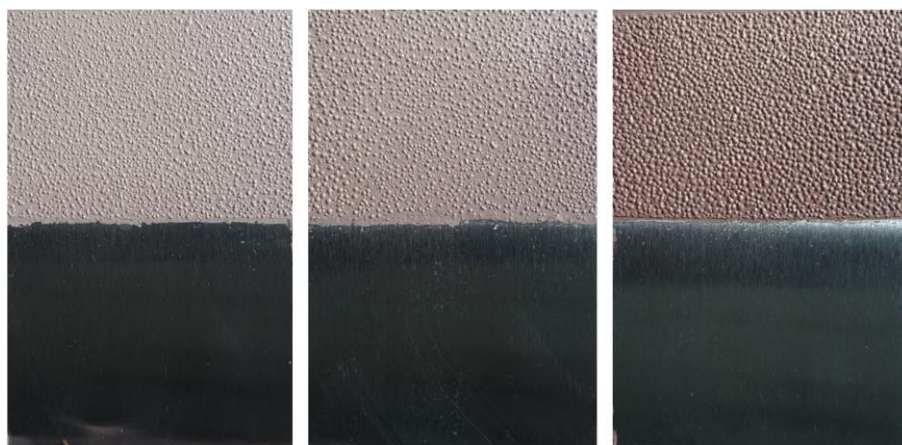
- [95] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Stanovení čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°*. 2/2016.
- [96] SPEIGHT, James G. Corrosion. In: *Subsea and Deepwater Oil and Gas Science and Technology* [online]. Elsevier, 2015, s. 213-256 [cit. 2024-02-17]. ISBN 9781856175586. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-85617-558-6.00008-8
- [97] Měření korozních dějů. *Nenalezený vydavatel* [online]. [cit. 2024-02-17]. Dostupné z: https://automa.cz/cz/casopis-clanky/mereni-koroznich-deju-2006_08_31311_923/
- [98] KALEDOVÁ, Andrea. *Metody testování vlastností organických povlaků*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001. ISBN 8071943983.
- [99] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Vyhodnocování ochranných vlastností nátěrů podle hmotnostních změn*. 1/1985.
- [100] Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing. *Nenalezený vydavatel* [online]. [cit. 2024-02-18]. Dostupné z: <https://www.astm.org/g0085-19.html>
- [101] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Koroze kovů a slitin - Zkouška oxidem siřičitým ve vlhké atmosféře (s určeným objemem plynu)*. 1/2023.
- [102] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti - Část 2: Kondenzace (expozice v komoře se zásobníkem ohřáté vody)*. 11/2018.
- [103] ASTM. *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*. 1. 2017.
- [104] Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. *Nenalezený vydavatel* [online]. [cit. 2024-02-17]. Dostupné z: <https://www.astm.org/d0610-08r19.html>
- [105] WARBURTON, YJ a DL GIBBON. Salt Spray Performance Evaluation: Proposed Image-Analysis-Based Test Method. In: KETOLA, WD a JD EVANS, ed. *Durability 2000: Accelerated and Outdoor Weathering Testing* [online]. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2000, 2000-

1-1, 3-3-12 [cit. 2024-02-17]. ISBN 978-0-8031-2856-9. Dostupné z:
doi:10.1520/STP12470S

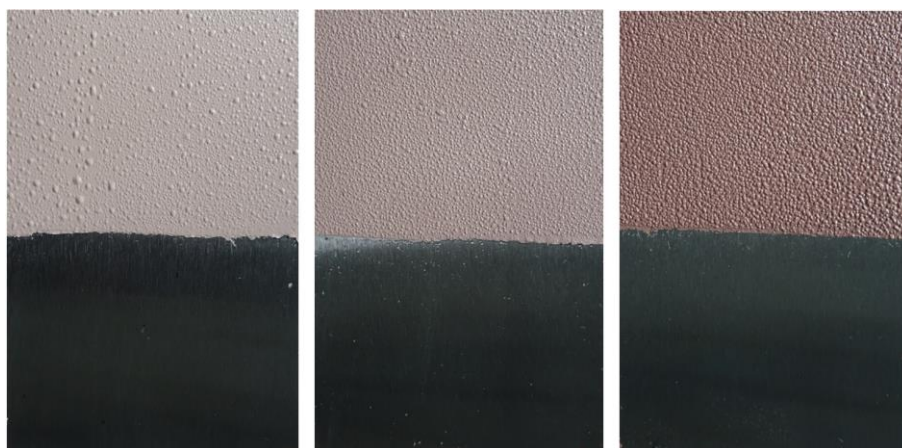
[106] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Nátěrové hmoty - Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy - Část 2: Klasifikace vnějšího prostředí*. 6/2019.

[107] SAQIB, H., S. RAHMAN, Resta SUSILO, Bin CHEN a Ning DAI. Structural, vibrational, electrical, and magnetic properties of mixed spinel ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by co-precipitation. *AIP Advances* [online]. 2019, 2019-05-01, **9**(5) [cit. 2024-02-20]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.5093221

8 PŘÍLOHY



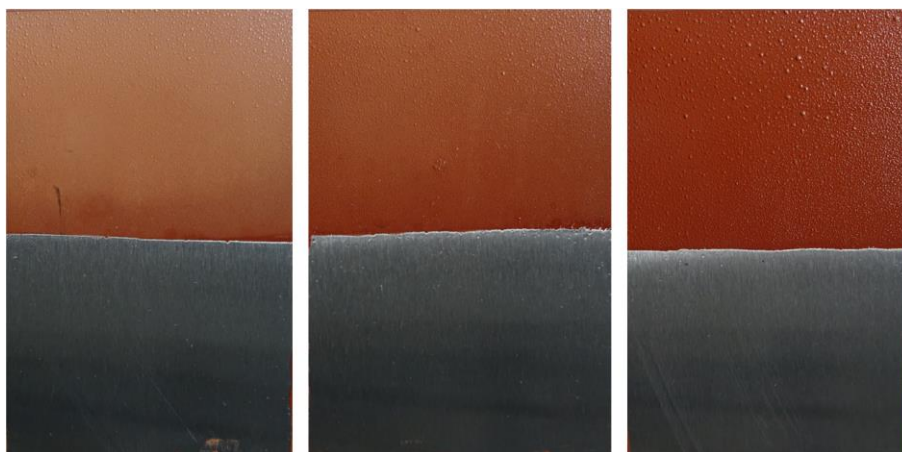
Obrázek 35. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, MgFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



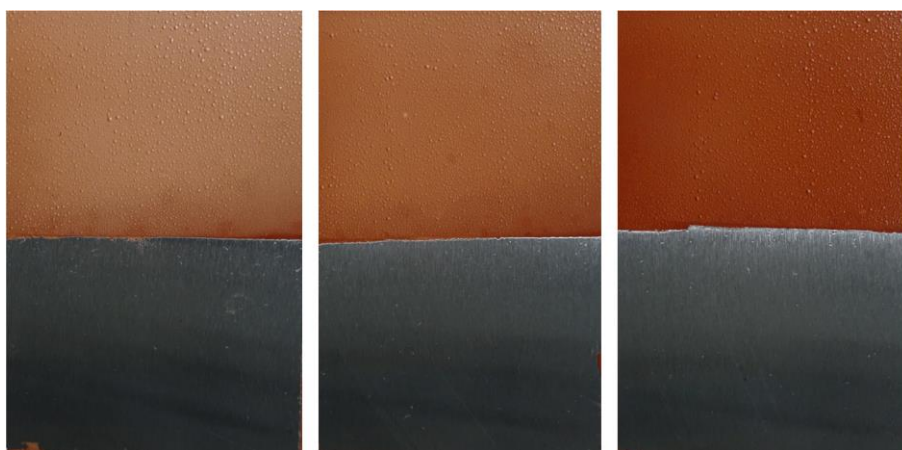
Obrázek 36. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



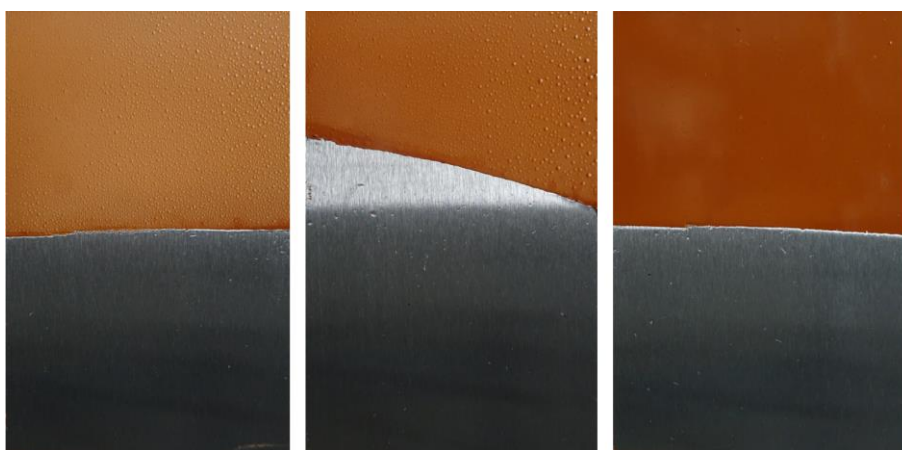
Obrázek 37. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



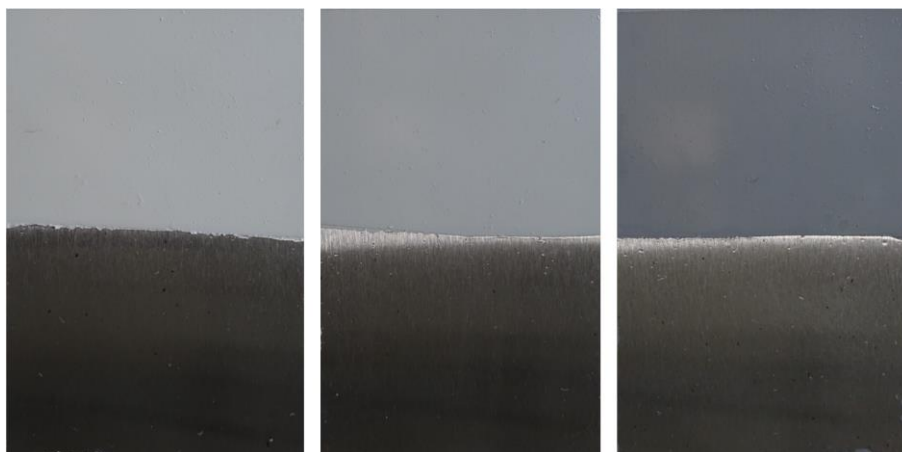
Obrázek 38. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$.



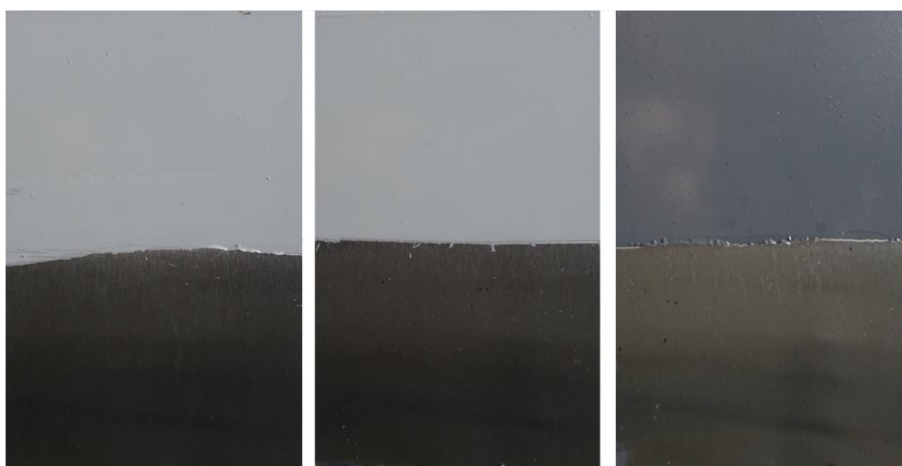
Obrázek 39. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$.



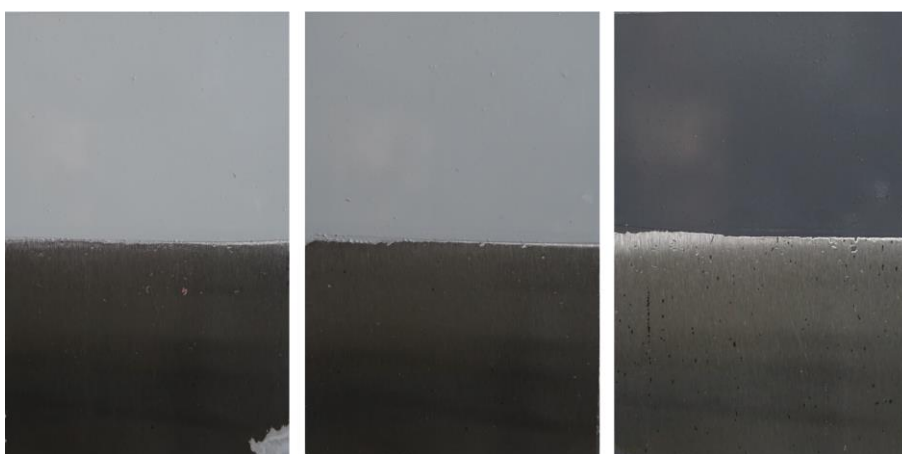
Obrázek 40. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $ZnFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu m$.



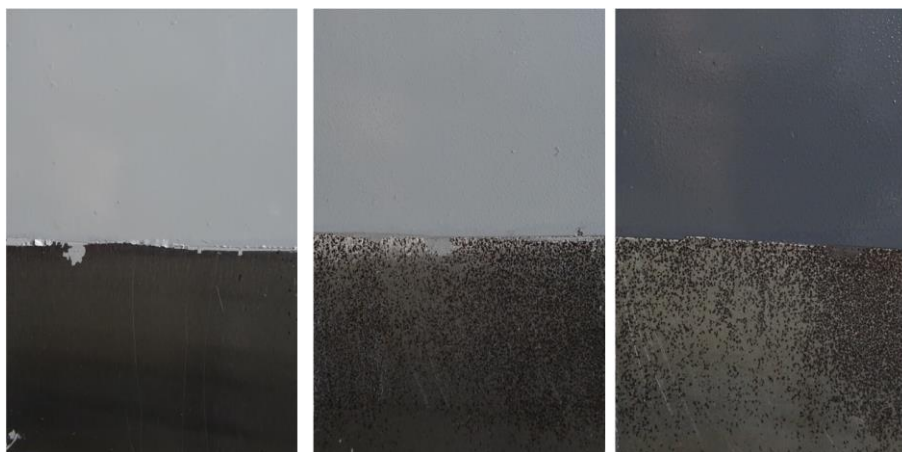
Obrázek 41. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, MgFe₂O₄ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = 105 ± 5 μm.



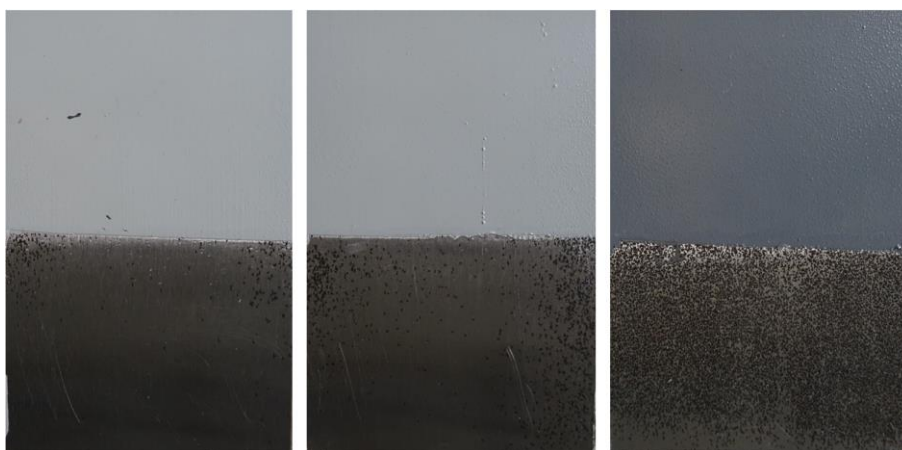
Obrázek 42. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe₂O₄ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = 105 ± 5 μm.



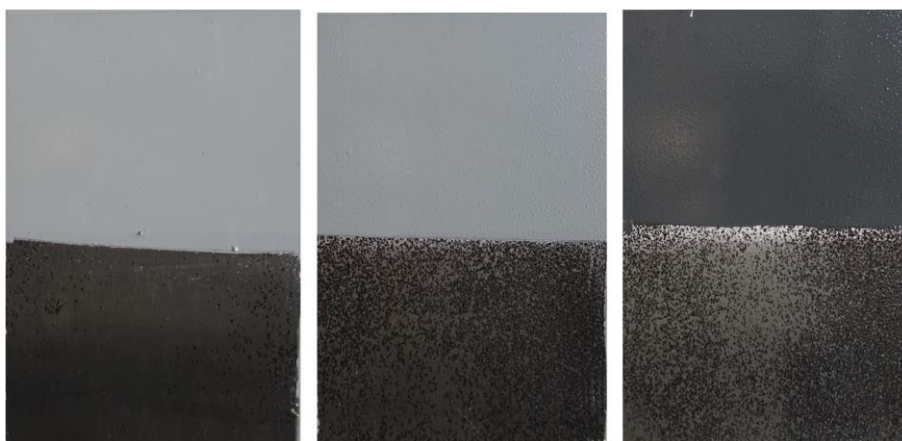
Obrázek 43. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, Zn_{0.4}Mg_{0.6}Fe₂O₄ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = 105 ± 5 μm.



Obrázek 44. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



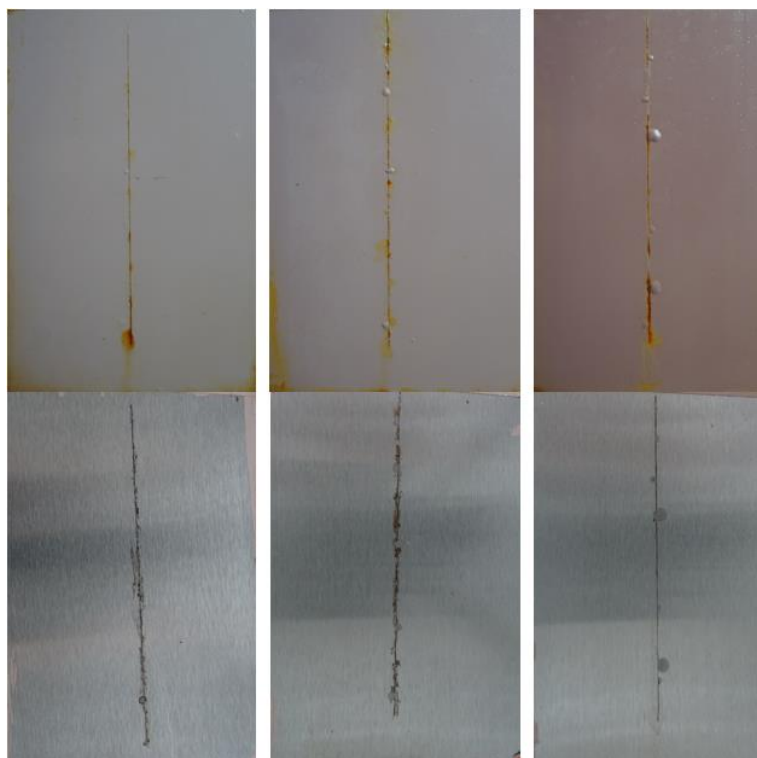
Obrázek 45. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



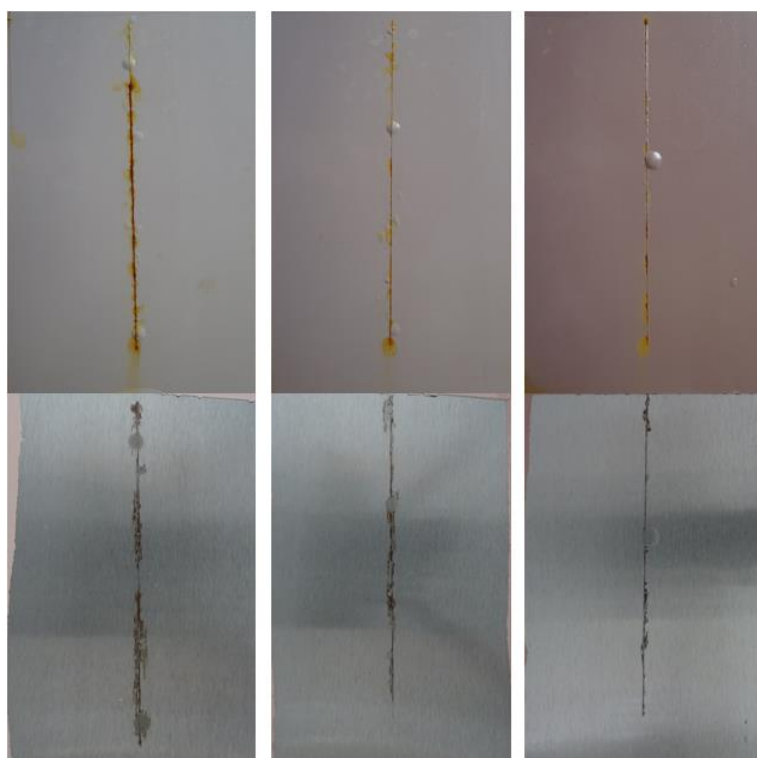
Obrázek 46. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, ZnFe_2O_4 pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



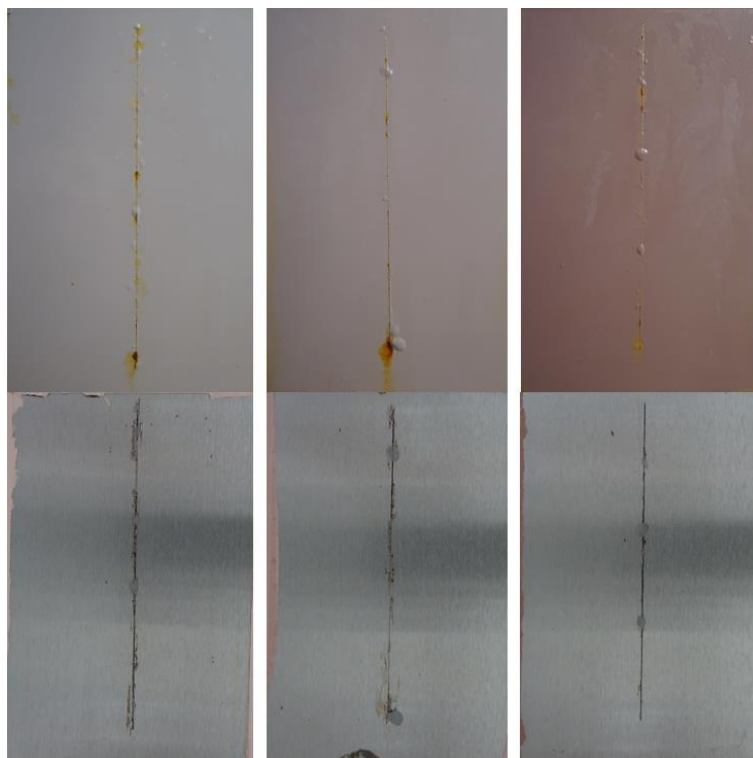
Obrázek 47. Zkouška odolnosti proti vlhkosti, TiO_2 , OKP = 16,2 %, 960 h, DFT = $105 \pm 5 \mu\text{m}$.



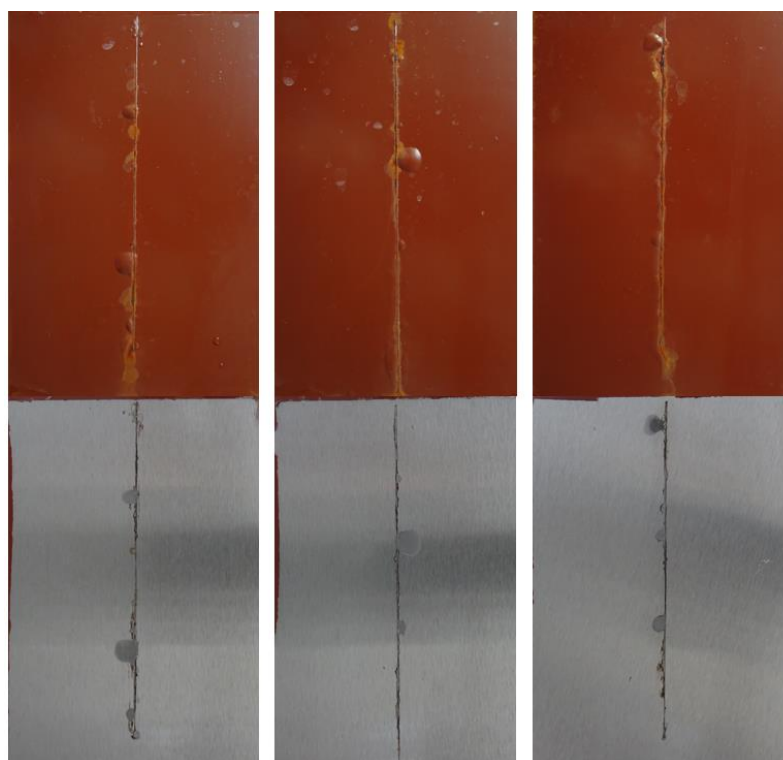
Obrázek 48. Zkouška mlhou solného elektrolytu, MgFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



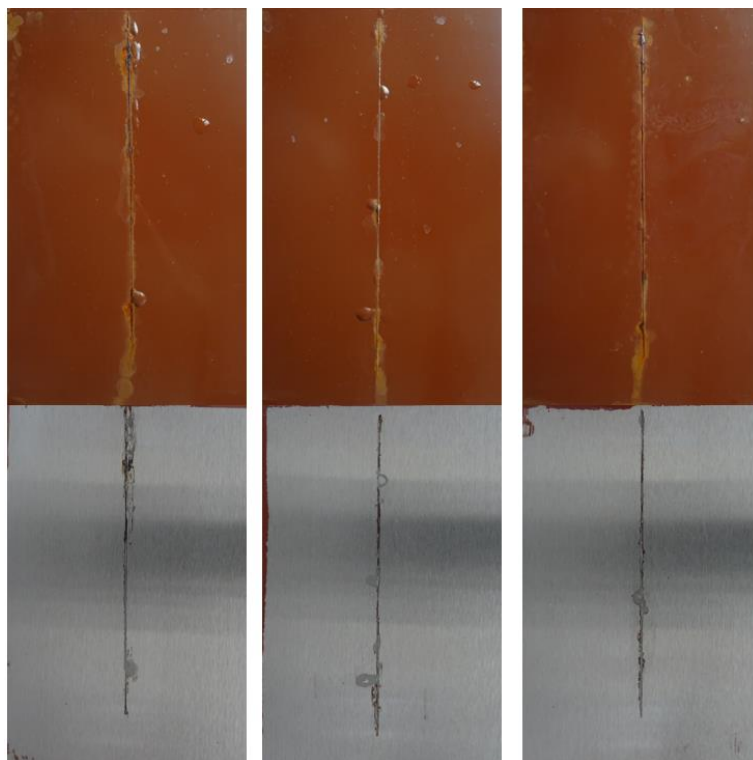
Obrázek 49. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



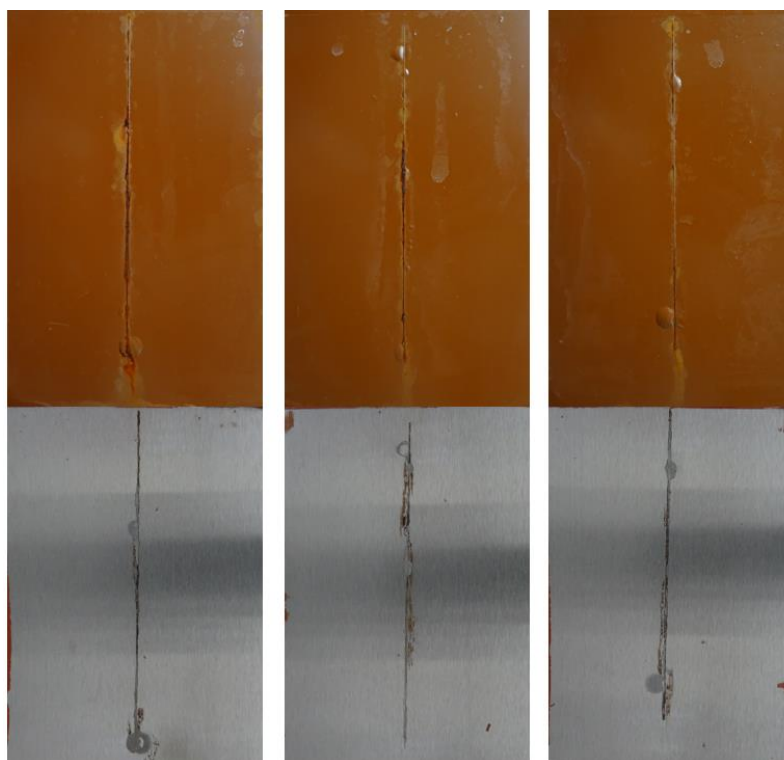
Obrázek 50. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$.



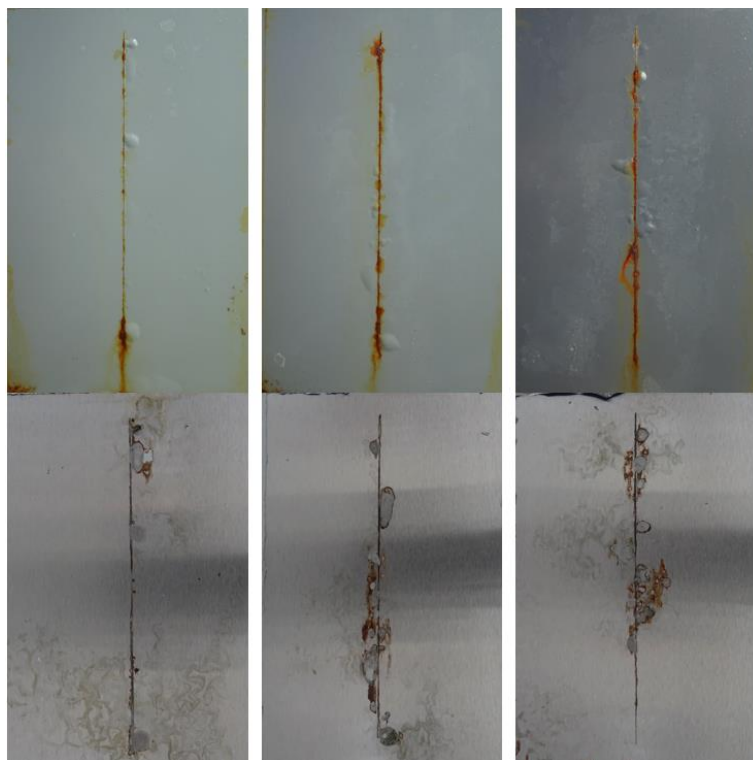
Obrázek 51. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$.



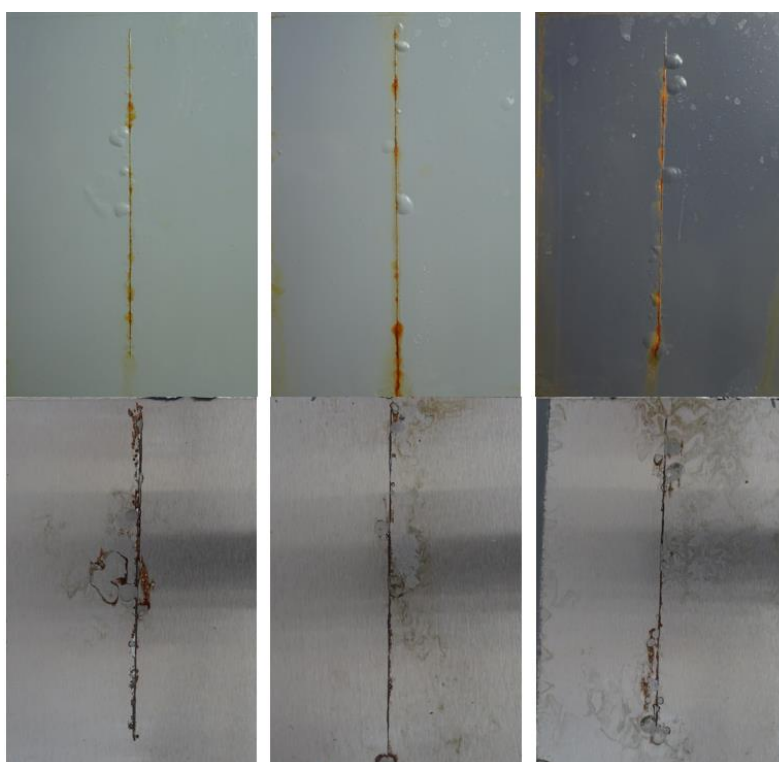
Obrázek 52. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



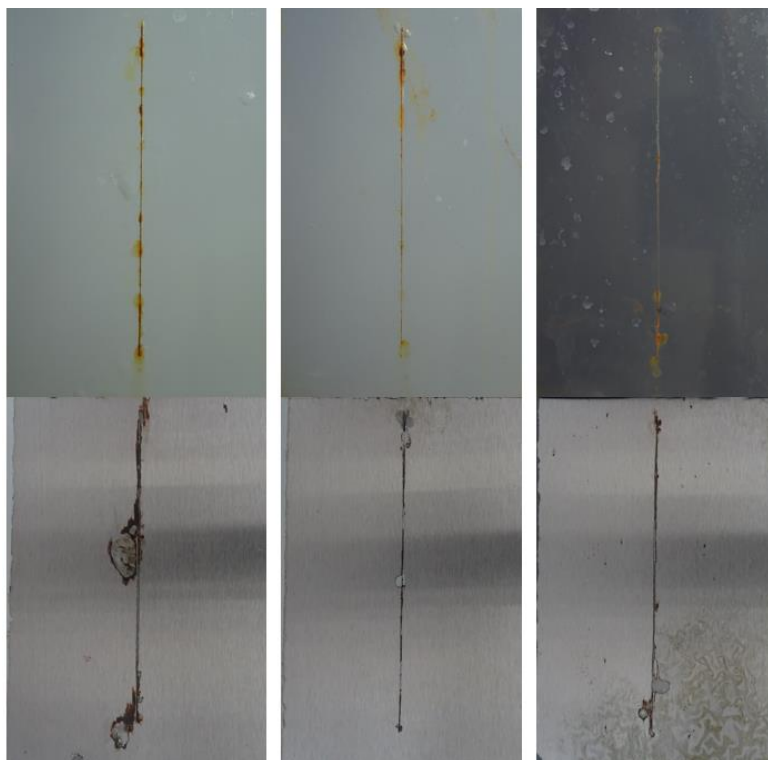
Obrázek 53. Zkouška mlhou solného elektrolytu, ZnFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



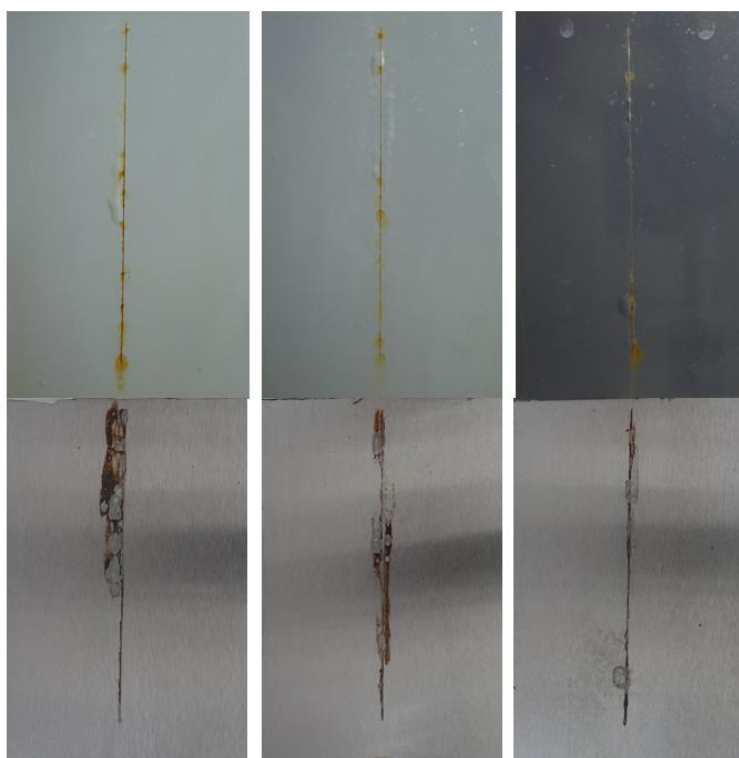
Obrázek 54. Zkouška mlhou solného elektrolytu, MgFe_2O_4 pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



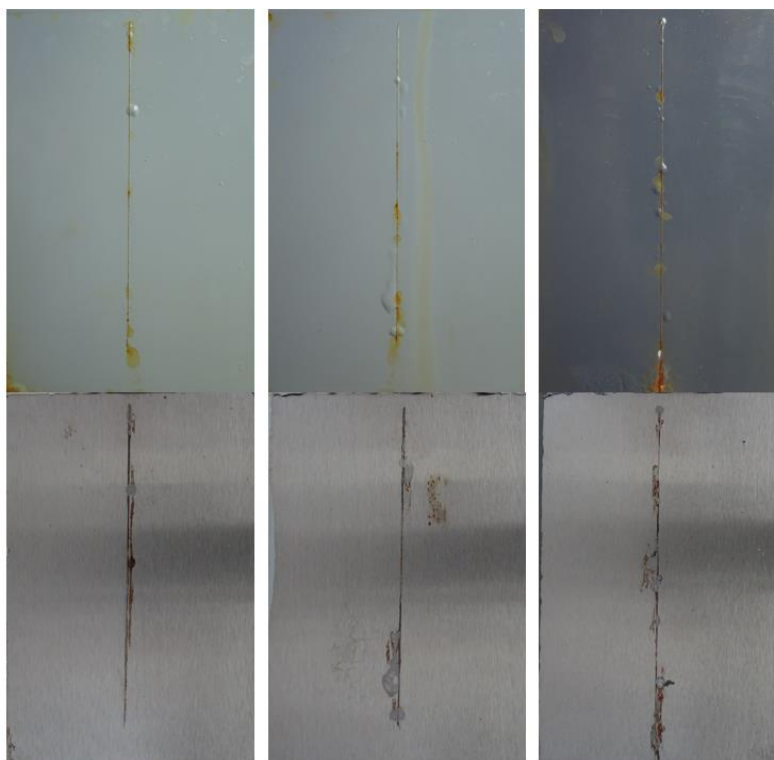
Obrázek 55. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



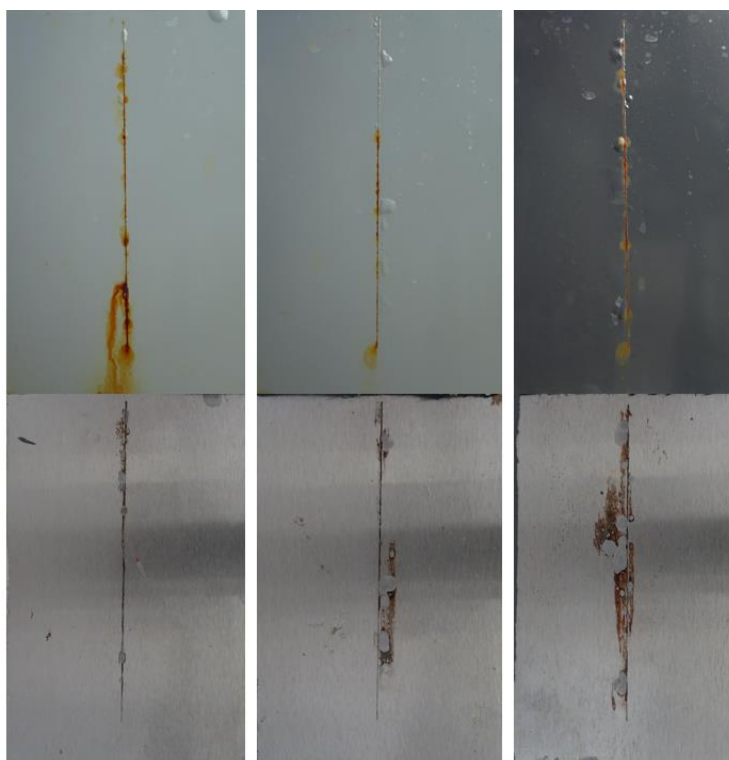
Obrázek 56. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$.



Obrázek 57. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$.



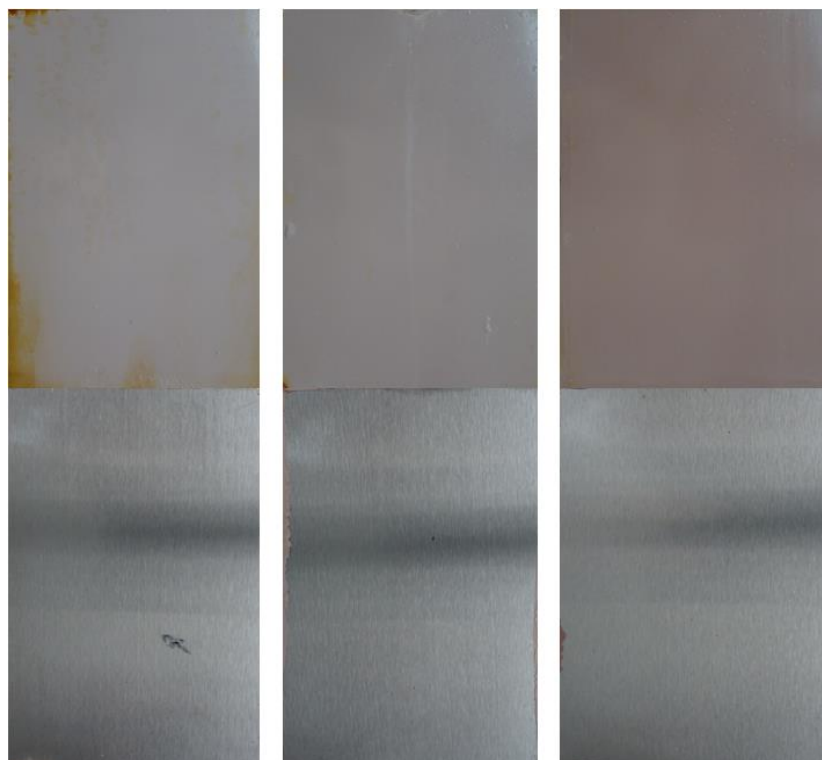
Obrázek 58. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$.



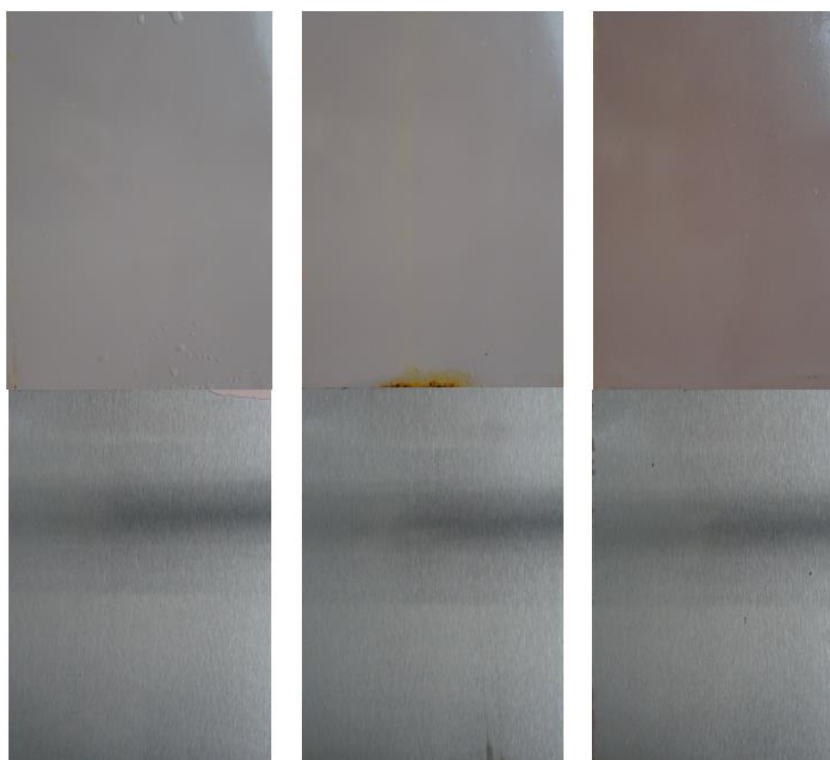
Obrázek 59. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu m$.



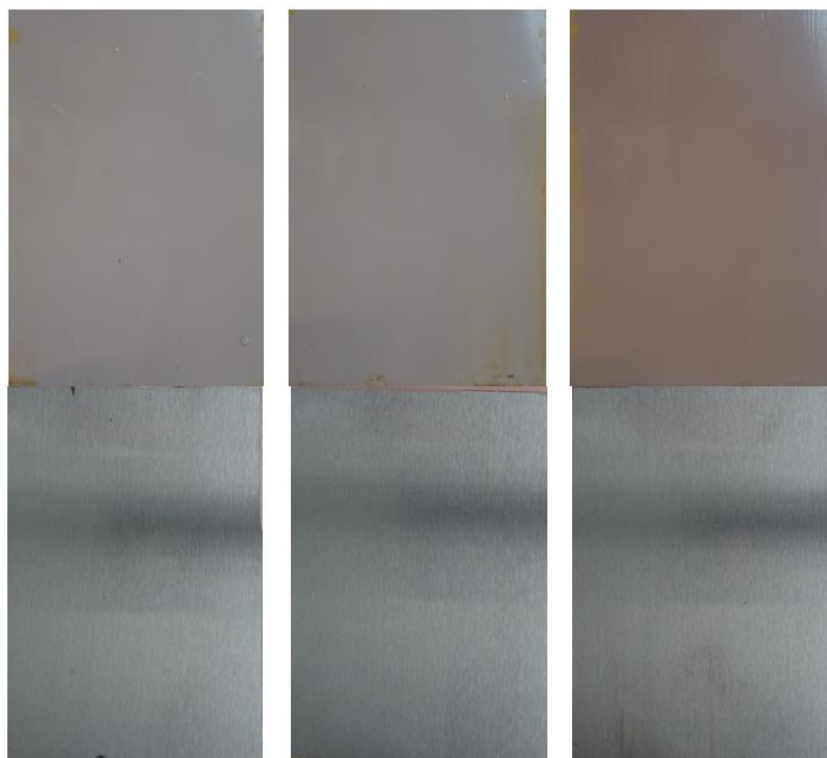
Obrázek 60. Zkouška mlhou solného elektrolytu, TiO_2 , OKP = 16,2 %, 1440 h, DFT = $120 \pm 5 \mu\text{m}$.



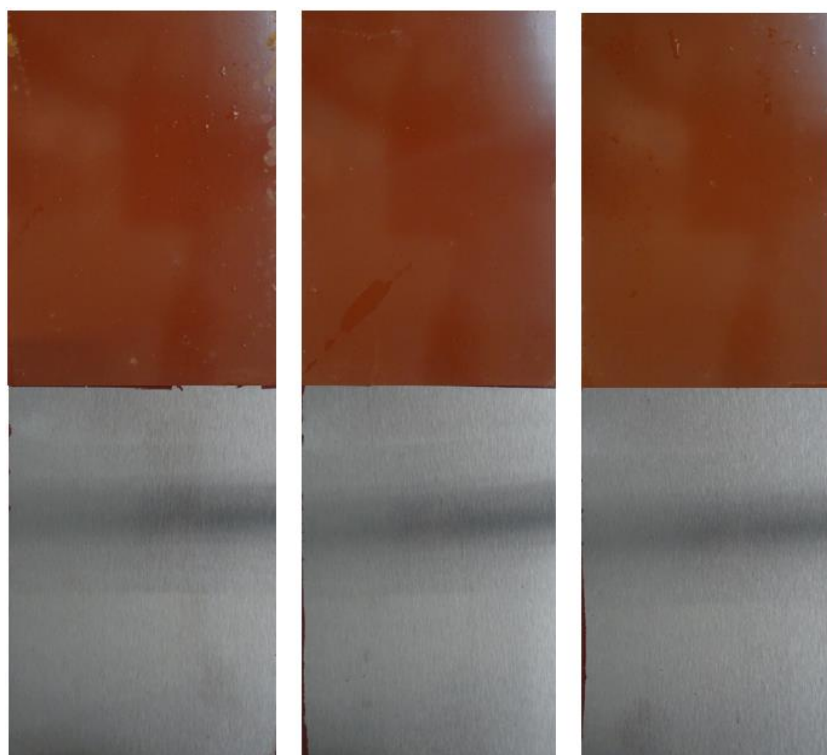
Obrázek 61. Zkouška mlhou solného elektrolytu, MgFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



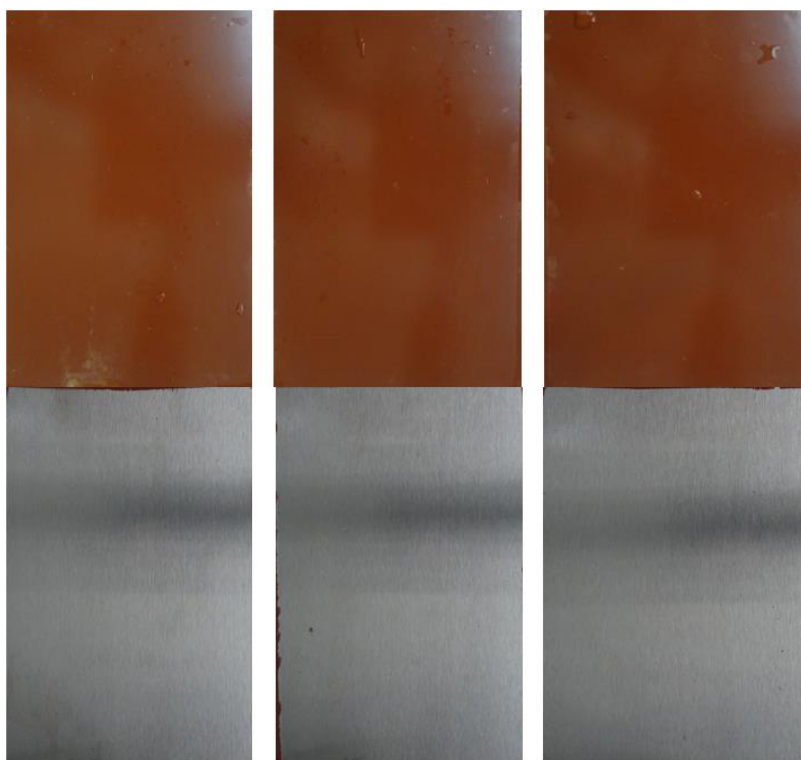
Obrázek 62. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



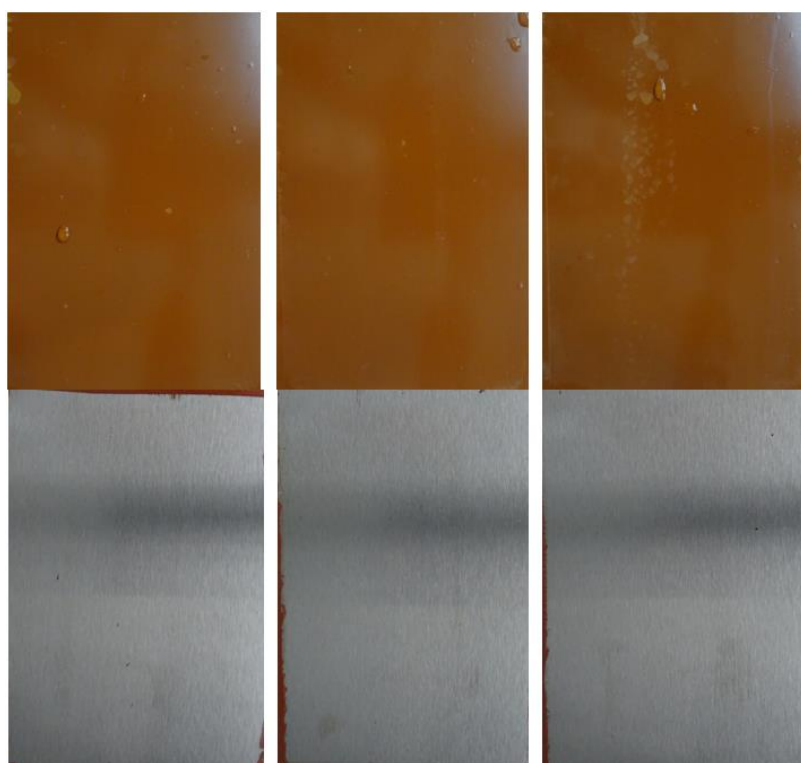
Obrázek 63. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



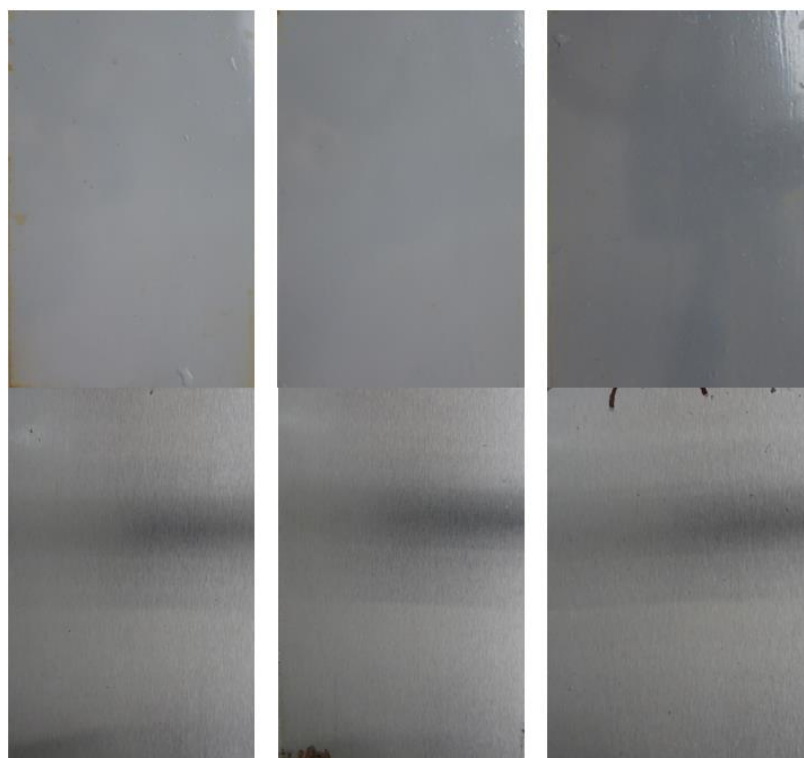
Obrázek 64. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



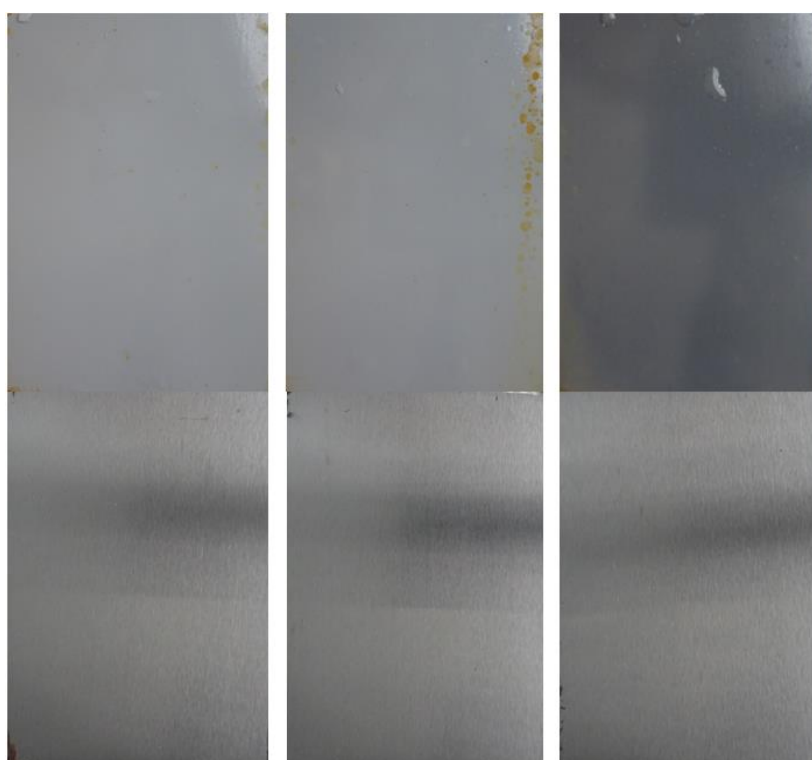
Obrázek 65. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



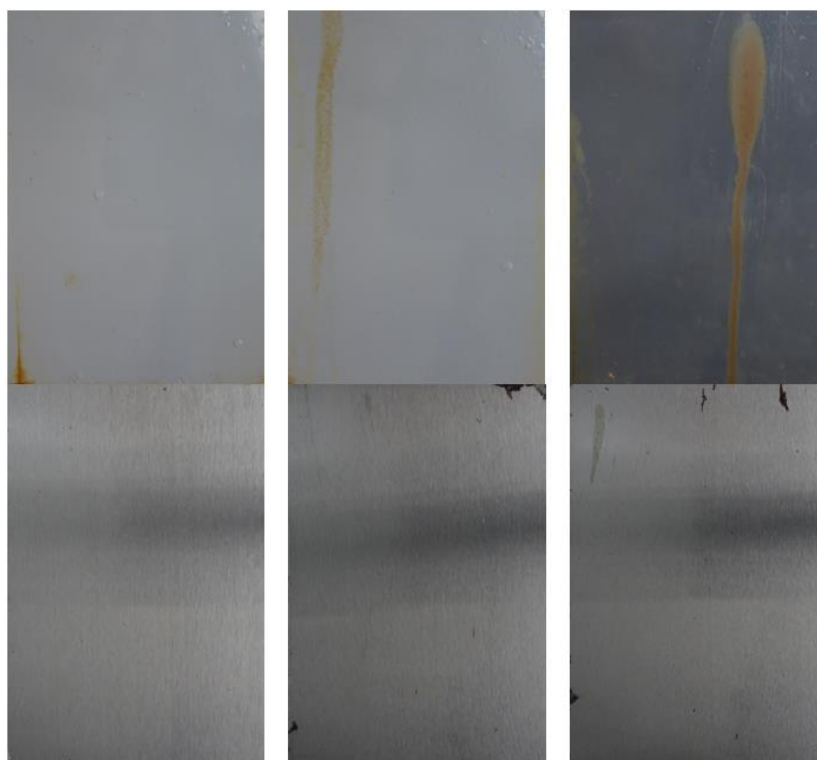
Obrázek 66. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



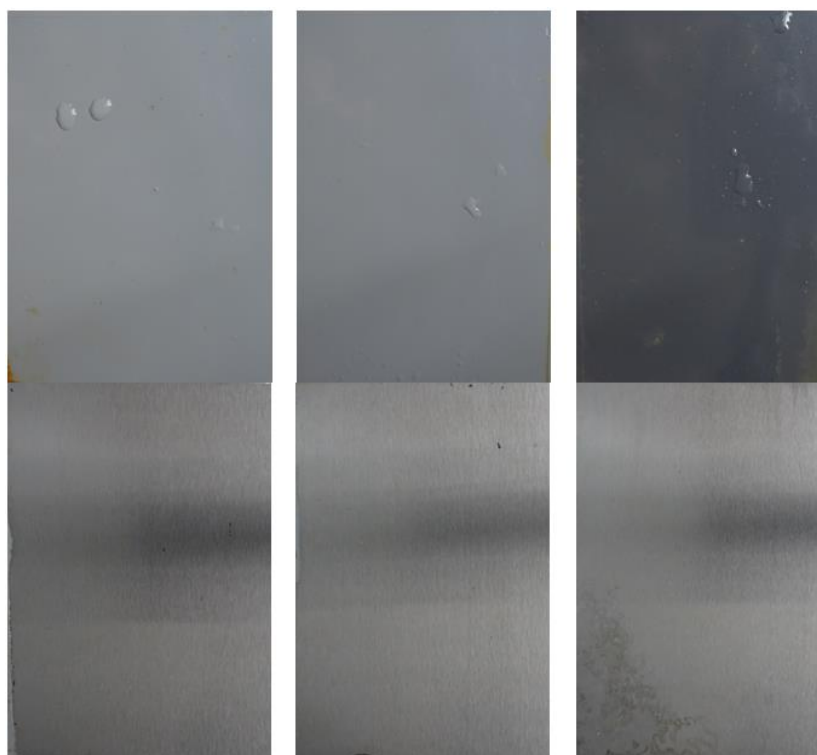
Obrázek 67. Zkouška mlhou solného elektrolytu, MgFe_2O_4 pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



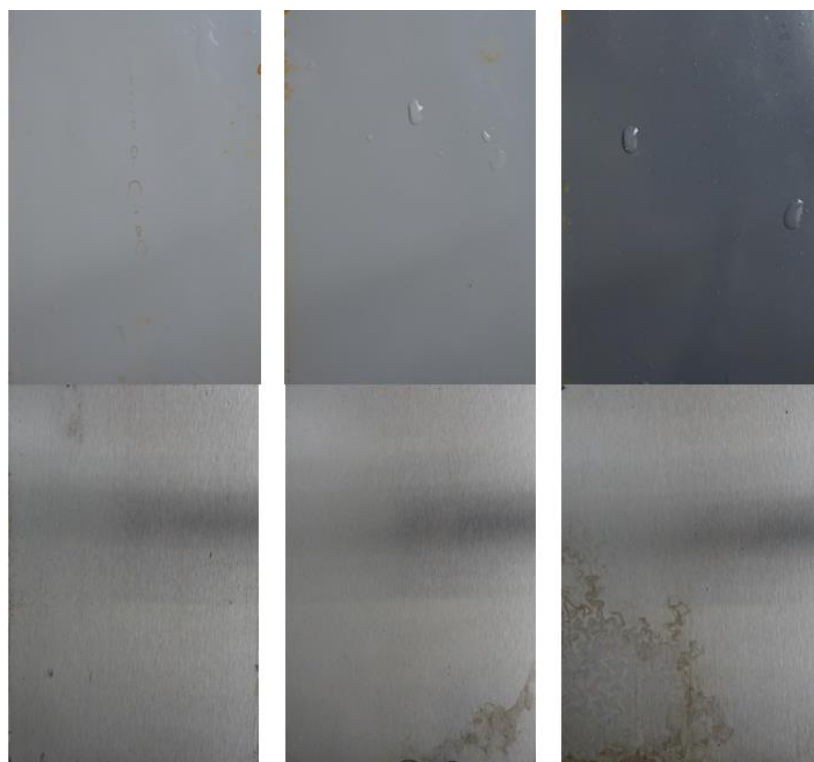
Obrázek 68. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



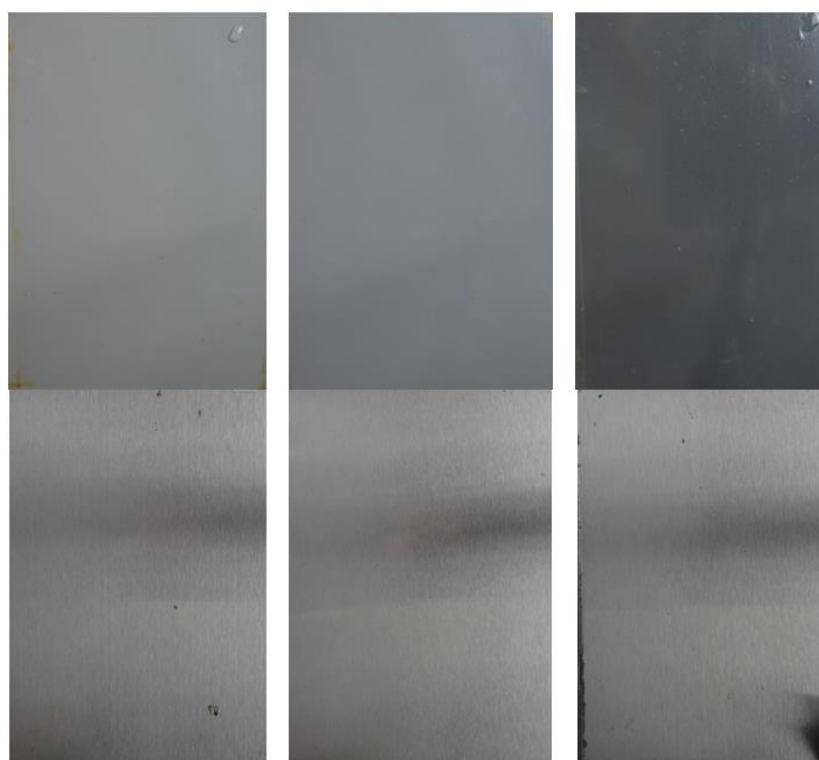
Obrázek 69. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



Obrázek 70. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



Obrázek 71. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



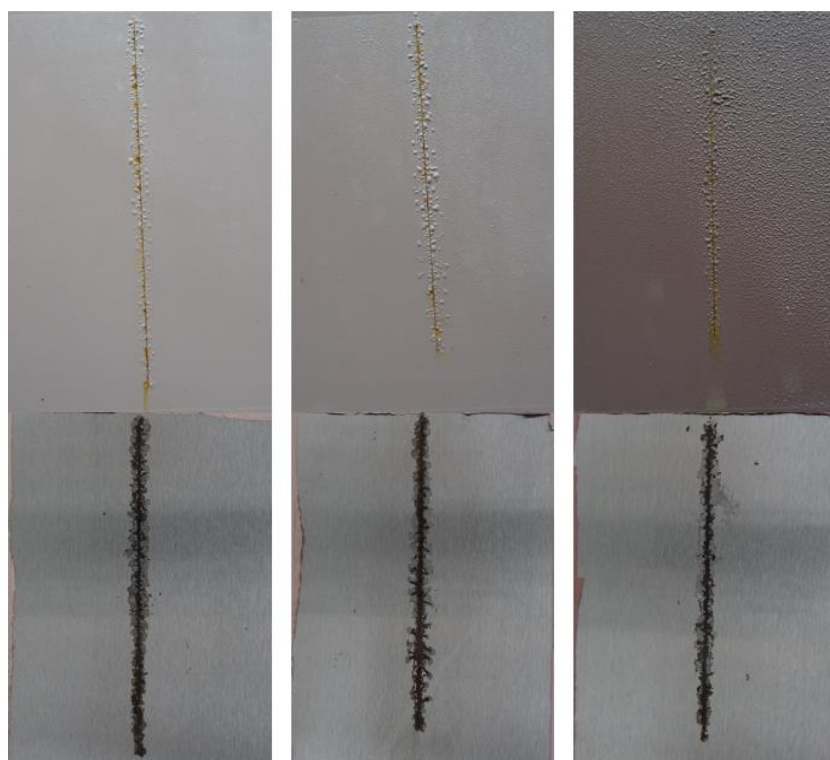
Obrázek 72. Zkouška mlhou solného elektrolytu, $ZnFe_2O_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu m$.



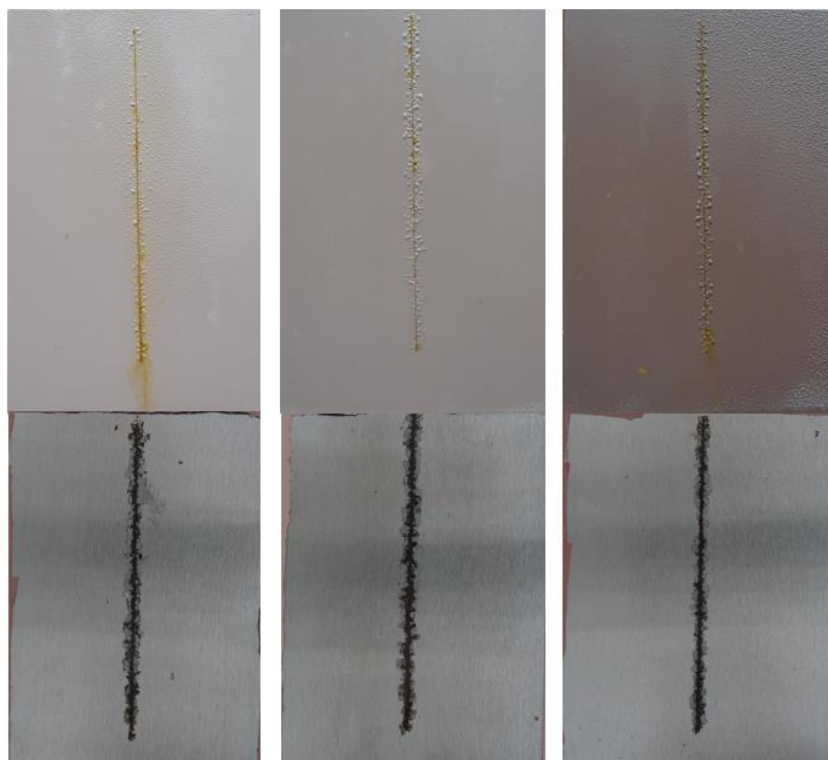
Obrázek 73. Zkouška mlhou solného elektrolytu, TiO_2 , OKP = 16,2 %, 1920 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



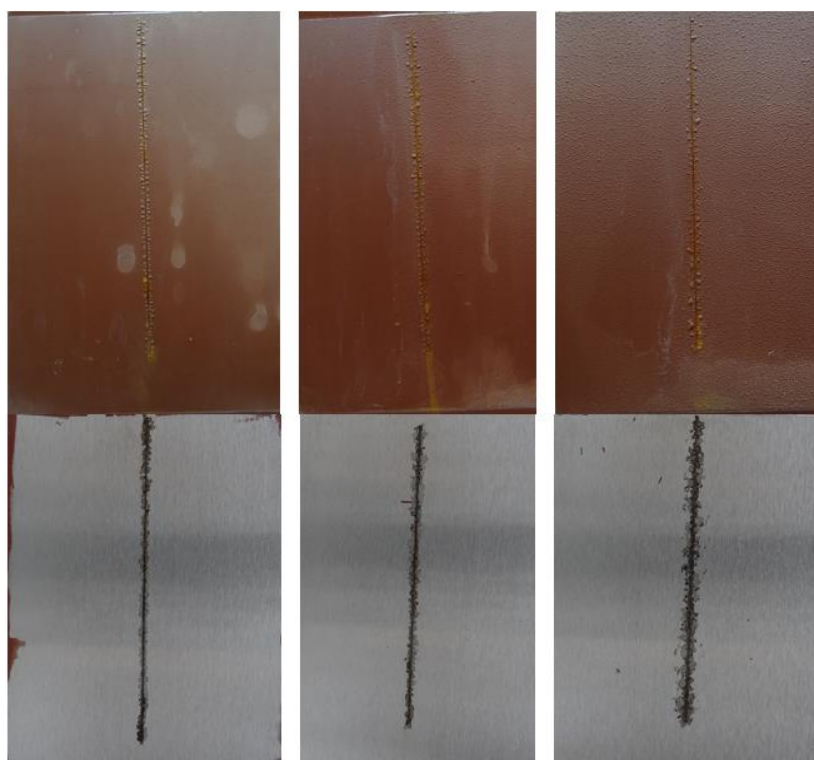
Obrázek 74. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , MgFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



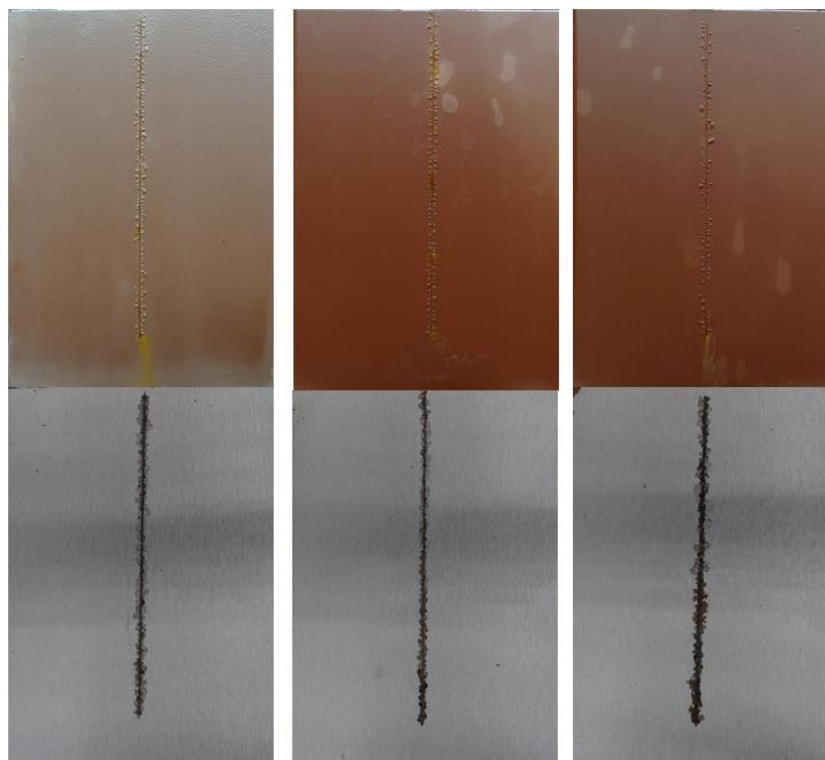
Obrázek 75. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



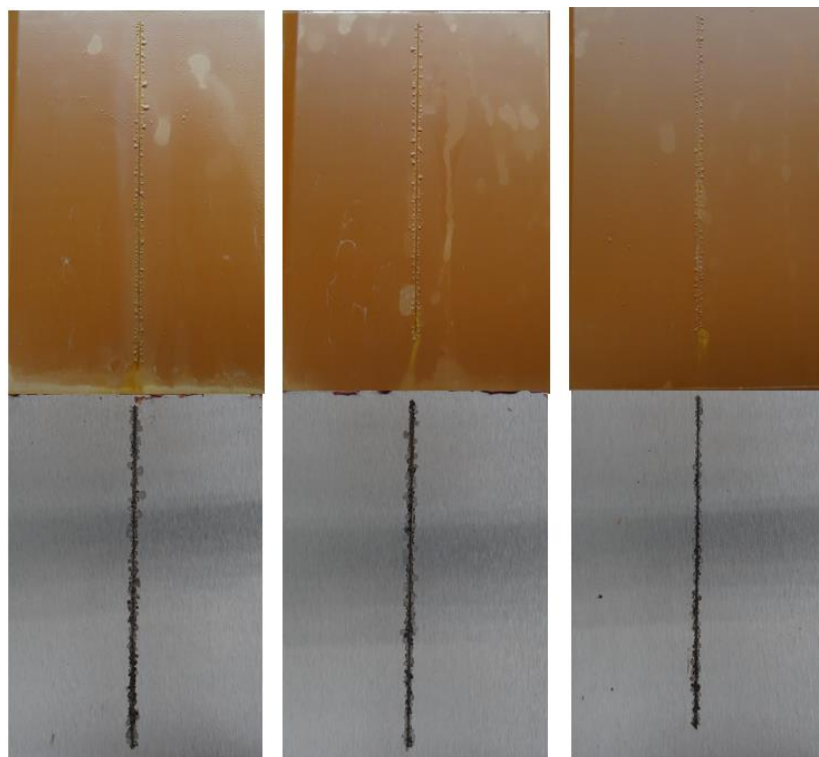
Obrázek 76. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



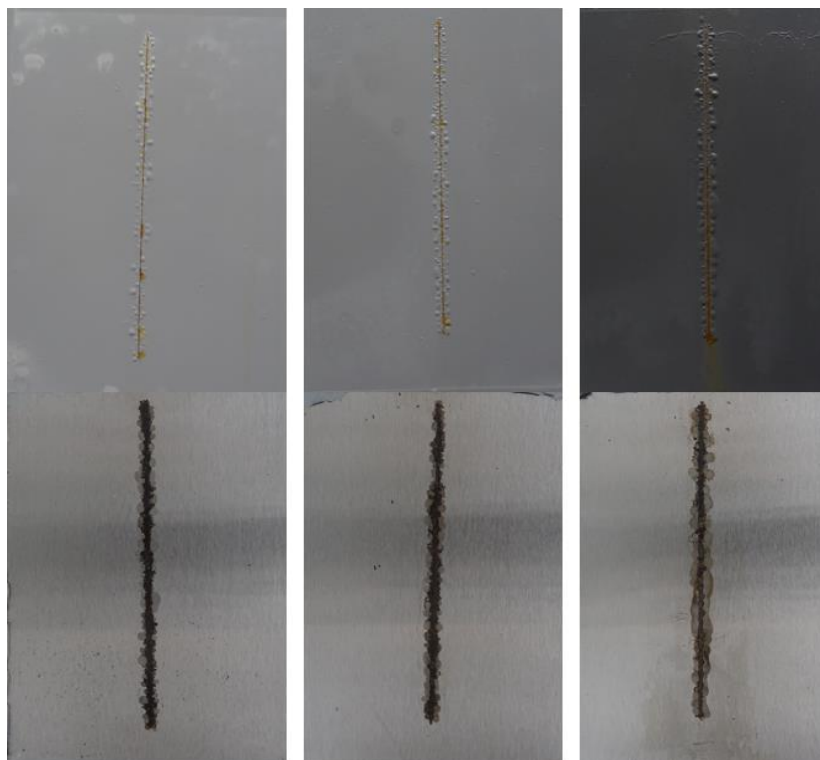
Obrázek 77. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



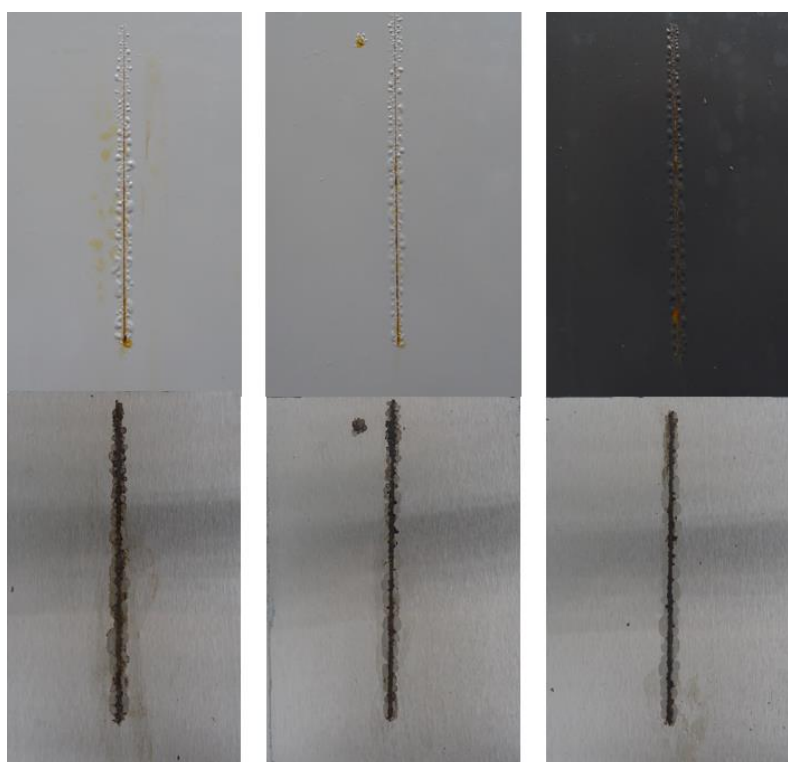
Obrázek 78. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



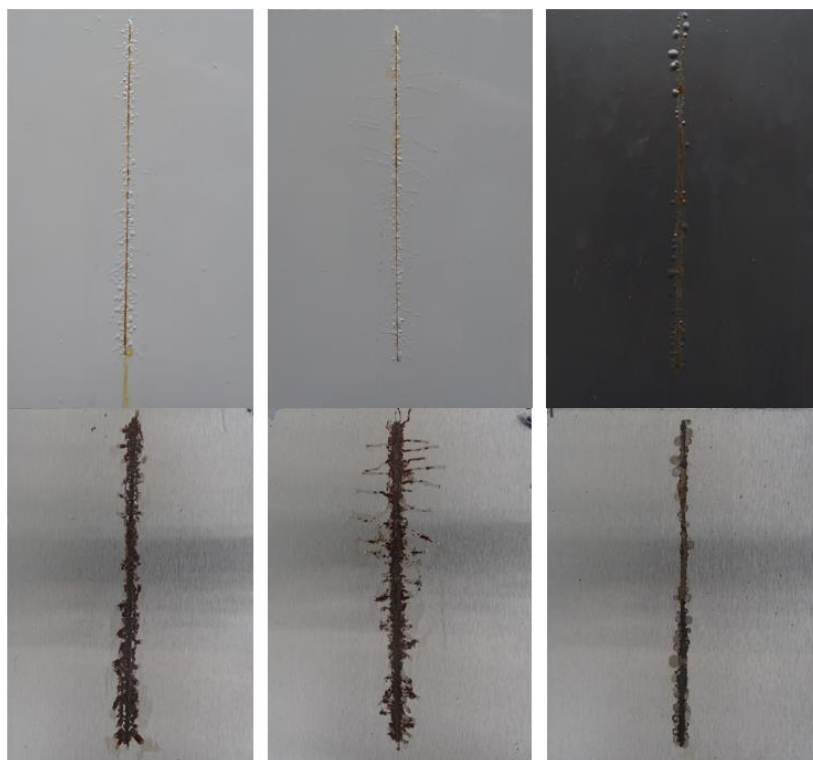
Obrázek 79. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , ZnFe_2O_4 , OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



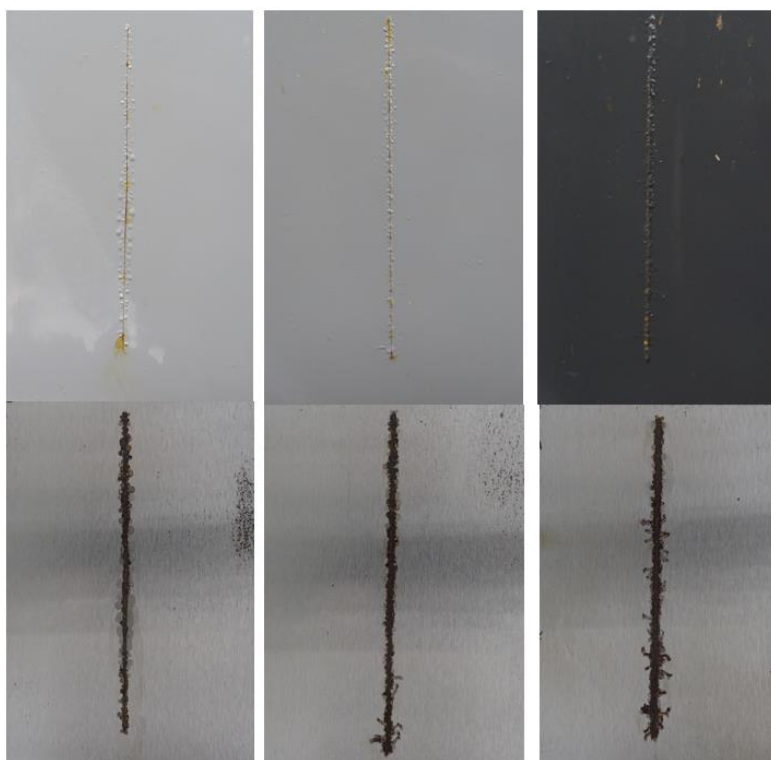
Obrázek 80. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , MgFe_2O_4 pokrytý PANI OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



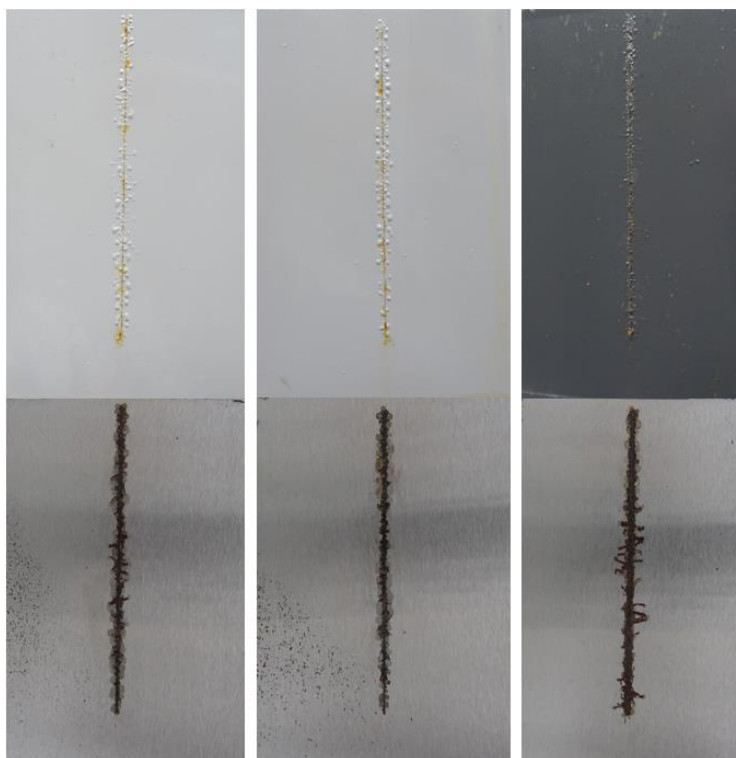
Obrázek 81. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



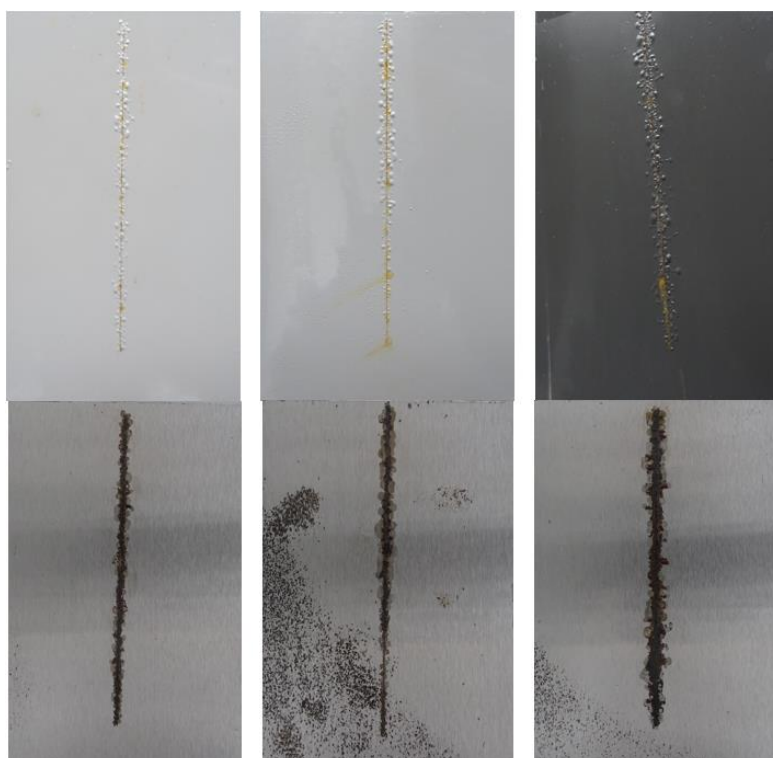
Obrázek 82. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



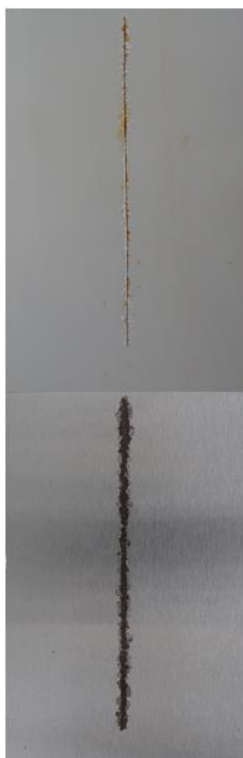
Obrázek 83. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



Obrázek 84. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



Obrázek 85. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO_2 , ZnFe_2O_4 pokrytý PANI, OKP = 3, 5 a 10 %, 960 h, DFT = $110 \pm 5 \mu\text{m}$.



Obrázek 86. Zkouška odolnosti proti vlhkosti s obsahem SO₂, TiO₂, OKP = 16,2 %, 960 h, DFT = 110 ± 5 μm.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Vliv polyanilin fosfátu na korozně-inhibiční vlastnosti epoxyesterových filmů s obsahem pigmentů na bázi směsných oxidů
Autor práce	Bc. Ondřej Mušálek
Obor	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby	2024
Vedoucí práce	Ing. Miroslav Kohl Ph.D.
Anotace	<p>Tato diplomová práce se zabývá studiem vybraného vodivého polymeru, jímž byl polyanilin, v kombinaci se syntetizovanými pigmenty na bázi směsných oxidů kovů s obsahem kationtů Zn, Mg a Fe určených na antikorozi ochranu kovů pomocí nátěrových hmot. V rámci této práce byla vyhodnocována antikorozi účinnost připravených modelových nátěrových hmot na základě výsledků zkoušek v prostředí mlhy solného elektrolytu, vlhké atmosféry s obsahem SO₂ a zkoušky odolnosti proti vlhkosti. Hodnocen byl také vliv pigmentu na fyzikálně-mechanickou a chemickou odolnost nátěrových filmů.</p>
Klíčová slova	Protikorozi ochrana, směsný oxid, polyanilin, nátěrová hmota, antikorozi pigment, epoxyesterová pryskyřice, ferit.