

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Formulace a studium ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem zinku,
vodivých polymerů a vybraných sulfidů a oxidů

Ondřej Veselý

Bakalářská práce

2023/2024

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

Formulation and study of protective properties of coatings containing zinc,
conductive polymers and selected sulphides and oxides

Ondřej Veselý

Bachelor thesis

2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Ondřej Veselý
Osobní číslo:	C21059
Studijní program:	B0531A130013 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů
Téma práce:	Formulace a studium ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem zinku, vodivých polymerů a vybraných sulfidů a oxidů
Zadávací katedra:	Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma. Připravte PANI fosfát v dostatečném množství pro laboratorní experimenty, cca 50g.
2. Charakterizujte pigmenty vybrané pro kombinaci se zinkovým prachem z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot (hustota, spotřeba oleje, hodnota KOKP, popř. další).
3. Připravte sérii modelových nátěrových filmů na bázi epoxyesterové pryskyřice s obsahem vybraných speciálních pigmentů (ZnS, ZnO, MoS₂, MoO₃), pigmentovaných dále polyanilinovou solí a doplněných zinkem na konstantní poměr pevných částic $OKP_{pigment+Zn+VP}/KOKP=Q=konst.$ Připravte rovněž standardy k porovnání vlastností.
4. Antikoroziční účinnost studovaných nátěrových filmů studujte pomocí cyklických korozních zkoušek v korozních atmosférách.
5. Určete vliv testovaných sulfidů a oxidů na mechanickou a korozní odolnost pigmentovaných i nepigmentovaných nátěrových filmů. Stanovte hodnoty povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skle a další důležité parametry pro charakterizaci fyzikálních vlastností filmů.
6. Získané výsledky diskutujte podle obsahu speciálního pigmentu a jeho poměru s polyanilinovou solí v nátěrovém filmu. Vezměte v úvahu i typ korozního prostředí. Stanovte typ pigmentu a optimální podíl tohoto pigmentu pro zajištění vysoké antikoroziční účinnosti nátěrů.
7. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit.
8. Zhodnoťte přínosy bakalářské práce.
9. Získané informace přehledně zpracujte formou bakalářské práce v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Karolína Bošíková**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **22. prosince 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

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

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu 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 1. 7. 2024

Ondřej Veselý

Bakalářská 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



Poděkování:

Rád bych vyjádřil svou upřímnou vděčnost všem, kteří mi pomohli při psaní této bakalářské práce. Na prvním místě děkuji svému vedoucímu práce, Ing. Miroslavu Kohlovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, cenné rady a trpělivost, kterou mi po celou dobu psaní věnoval. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Karolíně Bošťíkové, která mi poskytla nezbytné rady, materiály a informace potřebné pro tuto práci. Nemohu zapomenout na podporu své rodiny a přátel, kteří mi byli po celou dobu oporou a poskytovali mi psychickou podporu a motivaci. Vaše trpělivost a povzbuzení mi dodávaly sílu pokračovat.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu struktury, složení a koncentrace organických a anorganických pigmentů s obsahem zinku, vodivých polymerů a vybraných sulfidů a oxidů na antikorozi a fyzikální vlastnosti organických povlaků na bázi epoxysterové pryskyřice. Byly porovnávány vlastnosti nátěrových hmot s obsahem nově syntetizovaného organického pigmentu – polyanilin. Zinkem pigmentované nátěrové hmoty obsahující organický pigment byly porovnávány s nátěrovými hmotami, které byly pigmentované anorganickými pigmenty, jednalo se o sulfid zinečnatý, oxid zinečnatý, sulfid molybdeničitý a oxid molybdenový. U všech pigmentů byla stanovena jejich hustota a olejové číslo, z nichž byla následně vypočtena kritická objemová koncentrace, také bylo sledováno pH a měrná elektrická vodivost roztoků pigmentů v závislosti na čase. Organické povlaky byly aplikovány na skleněné a ocelové panely. Následně u nich byly testovány jejich fyzikálně – mechanické vlastnosti, jako je odolnost organického povlaků vůči ohybu, úderu, vrypu, hloubení a byla také stanovena přilnavost organického povlaku mřížkovou metodou. Ocelové panely, opatřeny organickými povlaky, byly také podrobeny zrychleným korozním zkouškám, při nichž byla sledována jejich antikorozi účinnost. Organické povlaky byly vystaveny i vlivu nepřímých korozních zkoušek, jako je elektrochemické měření lineární polarizace a stanovení odolnosti vůči vodnému roztoku elektrolytu v závislosti na pH.

KLÍČOVÁ SLOVA

Korozní odolnost, epoxysterová pryskyřice, zinek, nátěrový film, pigment, organický povlak

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with the study of the influence of the structure, composition and concentration of organic and inorganic pigments containing zinc, conductive polymers and selected sulphides and oxides on the anticorrosive and physical properties of organic coatings based on epoxy ester resin. The properties of coatings containing a newly synthesized organic pigment, polyaniline, was compared. Coatings containing organic pigment were compared with coatings that were pigmented with inorganic pigments, these were zinc sulfide, zinc oxide, molybdenum sulfide and molybdenum oxide. For all pigments, their density and oil number were determined, from which the critical bulk concentration was then calculated, the pH and specific electrical conductivity of the pigment solutions were also monitored as a function of time. Organic coatings were applied to glass and steel panels. Subsequently, their physical and mechanical properties such as the resistance of the organic coatings to bending, impact, indentation, pitting were tested, and the adhesion of the organic coating was also determined by the grid method. The steel panels, coated with organic coatings, were also subjected to accelerated corrosion tests to observe their anti-corrosion performance. The organic coatings were also subjected to indirect corrosion tests, such as electrochemical measurements of linear polarization and pH-dependent resistance to aqueous electrolyte solution.

KEYWORDS

Corrosion resistance, epoxy ester resin, zinc, coating film, pigment, organic coating

OBSAH

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	13
ÚVOD	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Organické povlaky	15
1.1.1 Organické antikorozní nátěry	15
1.1.2 Životnost povlaků.....	16
1.1.3 Fyzikální, chemické a elektrochemické působení ochrany nátěrů.....	16
1.2 Anorganické pigmenty a polyanilinová sůl.....	18
1.2.1 Sulfid zinečnatý – ZnS	19
1.2.2 Oxid zinečnatý – ZnO	20
1.2.3 Sulfid molybdeničitý – MoS ₂	21
1.2.4 Oxid molybdenový – MoO ₃	22
1.2.5 Polyanilin (PANI)	25
1.3 Zinek a jeho sloučeniny	26
1.3.1 Historie a použití zinku	26
1.3.2 Toxicita zinku.....	28
1.3.3 Výroba zinkového prachu	29
1.3.4 Lamelární a sférické částice zinku	31
1.3.5 Nátěrové filmy s obsahem zinku.....	32
1.4 Faktory ovlivňující korozi a její simulace u zinkových organických povlaků.....	33
1.4.1 Tvorba koroze a její produkty	35
1.4.2 Působení vody	37
1.4.3 Působení SO ₂	37
1.4.4 Působení UV záření.....	37
1.4.5 Simulace koroze u experimentálních metod	38
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	40
2.1 Cíl práce	40
2.2 Přehled a specifikace surovin.....	41
2.2.1 Použité pigmenty.....	41
2.2.2 Další chemikálie použité pro testování	41
2.3 Přístroje a vybavení.....	42

2.3.1	Přístroje sloužící k přípravě a charakterizaci částic pigmentů a plniv	42
2.3.2	Přístroje a pomůcky sloužící k přípravě a zhotovení nátěrových hmot	42
2.3.3	Přístroje pro stanovení fyzikálních vlastností a mechanické odolnosti nátěrových filmů	42
2.3.4	Přístroje a zařízení ke stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů	43
2.4	Specifikace vlastností pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin.....	43
2.4.1	Stanovení hustoty pigmentů.....	43
2.4.2	Stanovení spotřeby oleje a kritické objemové koncentrace pigmentů (KOKP).....	43
2.5	Metody pro hodnocení vlastností pigmentů.....	44
2.5.1	Stanovení pH vodných výluhů pigmentů.....	44
2.5.2	Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů	44
2.5.3	Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů	44
2.6	Stanovení obsahu netěkavých složek v pojivové složce	45
2.7	Příprava modelových nátěrových hmot.....	45
2.7.1	Formulace modelových nátěrových hmot	45
2.7.2	Příprava nátěrových hmot	47
2.8	Příprava zkušebních vzorků	48
2.8.1	Příprava zkušebních vzorků na ocelové a skleněné panely.....	48
2.9	Metody hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech 49	
2.9.1	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla	49
2.9.2	Stanovení lesku nátěrových filmů	49
2.9.3	Bucholzova vrypová zkouška	49
2.9.4	MEK test	50
2.10	Metody hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech 50	
2.10.1	Měření suché tloušťky nátěrového filmu	50
2.10.2	Stanovení odolnosti nátěrového filmu padajícím závažím.....	51
2.10.3	Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu.....	51
2.10.4	Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení.....	51
2.10.5	Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou	51
2.11	Zrychlené cyklické korozní zkoušky.....	52
2.11.1	Stanovení odolnosti v neutrální mlze	52
2.11.2	Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem SO ₂	52
2.12	Nepřímé korozní zkoušky	52
2.12.1	Elektrochemické měření lineární polarizace.....	52

2.12.2	Stanovení odolnosti vodnému roztoku elektrolytu v závislosti na pH	54
2.13	Hodnocení korozních zkoušek	54
2.13.1	Hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu	54
2.13.2	Hodnocení stupně koroze v ploše panelu	55
2.13.3	Hodnocení tvorby puchýřů	56
2.14	Hodnocení životnosti organických povlaků	56
3	VÝSLEDKY A HODNOCENÍ	58
3.1	Charakterizace pigmentů a plniv	58
3.2	Hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech	61
3.2.1	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla	61
3.2.2	Vyhodnocení Buchholtzovy vrypové zkoušky	62
3.2.3	Vyhodnocení MEK testu	63
3.3	Hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů	64
3.3.1	Hodnocení odolnosti vůči ohybu, padajícímu závaží, hloubení a přilnavosti	64
3.4	Hodnocení zrychlených korozních zkoušek	65
3.4.1	Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu v atmosféře solného elektrolytu	65
3.4.2	Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu v atmosféře s obsahem SO ₂	67
3.4.3	Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči působení vodného roztoku elektrolytu v závislosti na pH	68
3.4.4	Hodnocení účinnosti studovaných organických povlaků pomocí elektrochemické zkoušky lineární polarizace	69
4	DISKUSE K VÝSLEDKŮM	70
4.1	Diskuse ke stanovení fyzikálně – chemických vlastností pigmentů a vlastností pojiva a morfologie částic pigmentů	70
4.2	Diskuse k vyhodnocení pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z vodných výluhů pigmentů	71
4.3	Diskuse k fyzikálně – mechanickým vlastnostem a chemické odolnosti nátěrových filmů stanovených na skleněných panelech	71
4.3.1	Diskuse ke stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla a odolnosti Buchholtzově vrypové zkoušce	71
4.3.2	Diskuse ke změně lesku nátěrových filmů	72
4.3.3	Diskuse ke chemické odolnosti vůči methylethylketonu	72
4.4	Diskuse k mechanickým zkouškám	73
4.5	Diskuse k vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek	73
4.5.1	Diskuse ke zrychlené korozní zkoušce v atmosféře neutrálního solného elektrolytu	73

4.5.2	Diskuse ke zrychlené korozní zkoušce v prostředí s obsahem SO ₂	74
4.6	Diskuse k vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů vůči působení vodných roztoků elektrolytu v závislosti na pH.....	75
4.7	Diskuse k hodnocení elektrochemické zkoušky lineární polarizace v prostředí 1M roztoku chloridu sodného.....	75
4.8	Určení stupně agresivity korozního prostředí	76
5	PŘÍNOSY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	77
6	ZÁVĚR	78
	POUŽITÁ LITERATURA.....	79
	SEZNAM TABULEK.....	82
	SEZNAM ROVNIC.....	84
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	85
	PŘÍLOHA – FOTOGRAFICKÉ ZÁZNAMY	86

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

DFT	suchá tloušťka filmu [μm]
D	density [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
F	few
M	medium
MD	medium dense
D	dense
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu
MEK	methyl(ethyl)keton
O.Č.	olejové číslo [$\text{g}/100\text{ g pigmentu}$]
OKP	objemová koncentrace pigmentu [%]
UV	ultrafialové záření
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace H^+ iontů
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
F	Faradayova konstanta [$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$]
E	elektrodový potenciál [V]
ρ_o	hustota lněného oleje [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_p	hustota pigmentu [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
V^o	spotřeba lněného oleje [ml]

ÚVOD

Významnost korozní ochrany roste v současné době, když podle zprávy společnosti IHS Markit z roku 2018 celosvětový průmysl antikorozních nátěrů představoval 10 % celkového trhu s nátěrovými hmotami v tomto roce, z čehož vysoce účinné antikorozní nátěry představovaly pouze 7 %. Tato bakalářská práce se mimo jiné zaměřuje na ochranu konstrukčních materiálů ochrannými nátěry s vysokým obsahem zinku.

Hlavním cílem této práce bylo studium vlivu vodivého polymeru (konkrétně polyanilin fosfátu) a vybraných zástupců ze skupiny sulfidů a dichalokogenidů přechodných kovů (ZnS a MoS₂) a oxidů přechodných kovů (MoO₃ a ZnO) na antikorozní účinnost zinkem pigmentovaných epoxyesterových systémů. Zinkem plněné nátěrové hmoty se vyznačují vysokou účinností pro korozní prostředí s vysokým stupněm agresivity. K dosažení tohoto cíle byly potřeba formulace a studium ochranných vlastností nátěrových hmot. Skutečnost, že ochranné povlaky zabírají pouze velmi malý zlomek celkového objemu materiálu, ukazuje důraz na vysoké požadavky na tyto materiály. Povlak musí poskytovat kontinuální bariéru a jakákoliv sebemenší nedokonalost může způsobit degradaci a vznik koroze.

Doufám, že tato práce přispěje k lepšímu porozumění problematiky a nabídne nové pohledy a řešení, která mohou být užitečná jak v akademické sféře, tak v praktické aplikaci

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Organické povlaky

1.1.1 Organické antikoroziční nátěry

Organické antikoroziční nátěry jsou velmi důležité pro ochranu konstrukcí proti korozi, která může způsobit značné ekonomické ztráty. Tyto nátěry slouží jako bariéra proti korozi, ale také třeba i k maskování nebo dekoraci. S rychlým rozvojem chemického ale i stavebního průmyslu se organické nátěry potýkají s rozmanitými a složitými provozními podmínkami. Mezi tyto podmínky se řadí vysoká teplota, vlhkost, solné či písčité prostředí.

Podle zprávy společnosti IHS Markit z roku 2018 celosvětový průmysl antikorozičních nátěrů představoval 10 % celkového trhu s nátěrovými hmotami v tomto roce, z čehož vysoce účinné antikoroziční nátěry představovaly pouze 7 %. Funkce organického povlaku na povrchu je např. zabránit poškození vlivem větru, písku a dalších faktorů. Obecně platí, že se používají odpovídající organické nátěry podle závislosti na konkrétním pracovním prostředí a nátěry by měly být přizpůsobeny povrchové úpravě podkladu. Porucha antikorozičního povlaku může být jednou z příčin koroze podkladu. Defekt antikorozičního povlaku je jedním z faktorů, které přispívají k rozvoji koroze na podkladu. Podle výzkumů lze konstatovat, že až 20 % všech nehod s letadly lze přičíst korozi nebo únavě materiálu způsobené korozí. Povlak postupně podléhá fyzikálním nebo chemickým změnám, pokud je vystaven silnému ultrafialovému záření, vysoké teplotě, vysoké vlhkosti a dalším vlivům prostředí, což má za následek postupný úbytek ochranného povlaku, což způsobí korozi podkladu.

Obecně lze říct, že organické nátěry chrání třemi způsoby: Za první, povlak blokuje difúzi korozivních médií na rozhraní mezi kovem a povlakem. Ačkoli mohou například částice vody a kyslíku proniknout povlakem, větší korozivní ionty jím pronikají obtížně a povlak účinně brání pohybu iontům mezi katodovou a anodovou oblastí. Za druhé, inhibitor koroze a pigmentové částice v organickém povlaku mohou být hydrolyzovány a pasivovány nebo reagovat s korozivními ionty a chránit tak substrát před korozí. Za třetí, pokud je povlak dobře přichycený ke kovu, předchází to odškrábání povlaku v důsledku jeho poškození a hromadění produktů koroze. Organické antikoroziční nátěry se staly jedněmi z nejpoužívanějších nátěrů u konstrukcí díky principu katodické ochrany obětované anody, která může chránit podklad před korozí v extrémně drsném prostředí [4].

Antikoroziční nátěry se především aplikují k ochraně pevných kovových povrchů a občas i některých nekovových materiálů. Při výběru vhodného systému protikoroziční ochrany musíme brát v úvahu povahu korozního prostředí, které ohrožuje chráněné objekty, jako je například

potrubí, konstrukce, vozidla, lodě, mosty, zařízení v průmyslových provozech a budovy. To prostředí může být městské nebo venkovské, může se nacházet pod zemí, v podzemních tunelech nebo na otevřeném prostranství, v mořském prostředí, hornictví nebo průmyslové oblasti, a ve všech těchto situacích hrozí koroze. Nicméně nátěry musí být vybírány tak, aby byly kompatibilní s materiálem podkladu, jeho složením a podmínkami, kterým bude materiál v terénu vystaven [5].

1.1.2 Životnost povlaků

Organický nátěr může být vystaven velmi náročným podmínkám a jeho korozní odolnost bude tedy ovlivněna mnoha faktory jako je teplota, vlhkost, ultrafialové záření, eroze písku a prachu, pórovitost, rezistivita atd. V současné době není možné kvantitativně popsat, jak tyto faktory ovlivňují životnost těchto nátěrů. Momentálně existují dvě představy o předpovědi životnosti organických nátěrů. Zaprvé, ignorovat mechanismus selhání a ovlivňující faktory a použít čistě matematickou teorii ke stanovení poruchovosti povlaku. Zadruhé, analyzovat vlivy jednotlivých faktorů a vytvořit matematický model založený na mechanismu selhání povlaku. Nevýhodou druhého přístupu je, že často se provádí výzkum pouze na základě jediné proměnné. Při vytváření modelu je proces stárnutí povlaku příliš idealizovaný a neexistuje žádná hloubková studie o vzájemném působení jednotlivých faktorů např. rozložení hmotnosti, takže se často nepoužívá v širokém měřítku. V současné době neexistuje moc studií o předpovědi životnosti organických látek nátěrů, což také ukazuje, že znalost spojená s předpovědi životnosti byla v této oblasti vždy zásadním problémem [4].

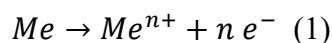
1.1.3 Fyzikální, chemické a elektrochemické působení ochrany nátěrů

Fyzikálně působící antikorozi pigmenty, často označované jako neaktivní nebo pasivní pigmenty, jsou látky, které jsou chemicky inertní a jejich účinnost spočívá v tom, že vytvářejí bariéru, která brání průniku částic urychlujících korozi, jako je například kyslík (O_2) nebo voda (H_2O). Tato bariéra je tvořena jednotlivými částicemi pigmentu, které jsou dispergovány v pojivu a jsou v co nejvíce těsném kontaktu. Tento kontakt významně omezuje schopnost částic proniknout a reagovat s kovovým podkladem. U lamelárních pigmentů, které mají částice uspořádané v pravidelném vzoru, je tato antikorozi ochrana ještě posílena, což zvyšuje efektivitu ochrany proti korozi. Lamelární částice pigmentu vytváří tzv. interferenční efekt. Struktura těchto pigmentů obvykle zahrnuje tenké vrstvy částic, které jsou uspořádány vedle sebe v pravidelném vzoru. Tyto částice mohou být například tenké destičky. Mezi těmito částicemi dochází k interferenci světla, což vede k různým barevným odrazům. Interferenční efekt vzniká, když světlo dopadá na tyto lamelární pigmenty. Světlo se odráží od různých vrstev

částic, a v důsledku toho dochází k interferenci mezi odraženými vlnami. Výsledkem je, že různé vlnové délky světla jsou posunuty do fází a interferují buď konstruktivně (posílení barvy) nebo destruktivně (oslabení barvy). To vytváří efektivní barevnou změnu v závislosti na úhlu pozorování a osvětlení. Tento typ pigmentů umožňuje vytvářet zajímavé vizuální efekty, jako jsou lesklé nebo perleťové barvy. Lamelární pigmenty jsou proto oblíbené v průmyslu, kde se vyžaduje estetická a vizuální atraktivita výrobků.

Chemicky působící antikorozi pigmenty, známé také jako aktivní pigmenty, obsahují rozpustné složky, které mají schopnost udržovat stálou hodnotu pH v organickém povlaku. Tato forma ochrany funguje tak, že tyto rozpustné složky reagují s pojivem, kovovým podkladem a dalšími ionty v nátěrovém systému. Během této reakce mohou vzniknout nové sloučeniny, které následně fungují jako inhibitory koroze. Tento proces umožňuje aktivním pigmentům udržovat ochranné vlastnosti nátěrového systému a zabraňuje korozi na kovovém podkladu.

Elektrochemicky působící antikorozi pigmenty mají za úkol pasivovat kovový povrch. Tento druh působení využívají například galvanické nátěry, které se řadí mezi nátěry s vysokým obsahem zinku. Poskytují obětovaný typ nátěru a katodický typ ochrany pro železný podklad. Tyto základní nátěry musí být přímo nanášeny na povrch podkladu. Obecná rovnice elektrochemické koroze: [5,10]



Kovový atom přechází na ion s kladným nábojem a současně se uvolňuje elektron. Na povrchu kovu dochází k elektrodové reakci, tj. katodická a anodická reakce. Na katodě se roztok stává alkalickým, tedy se tvoří OH⁻ ionty nebo se H⁺ ionty spotřebovávají. K elektrodové reakci může dojít různými způsoby např. redukcí jiného kovu na povrchu materiálu, v mezikrystalické hmotě (zrno krystalu proti rozhraní zrn), oxidovaným povrchem (okujemi) proti čistému kovovému povrchu, mechanicky tvářenou nebo namáhanou částí proti původní nenamáhané části, vyžiháním části materiálu proti ostatnímu materiálu (svarové spoje). Povrch kovu zůstává neustále odkrytý a náchylný korozi. Pasivní stav kovu nastává tehdy, když se na povrchu po překročení určité rychlosti dílčích anodických reakcí tvoří těžko rozpustné pevné sloučeniny místo rozpustného korozního produktu. Tato pasivní vrstva výrazně zpomaluje korozi, například u chromu, korozivzdorných ocelí, titanu, hliníku a podobných materiálů. Kovové materiály schopné vytvářet pasivní vrstvu projevují mnohem větší odolnost proti korozi, než by odpovídalo jejich postavení v elektrochemické řadě na základě ušlechtilosti [10]. Elektrochemický účinek povlaků obsahující zinkové částice nelze zcela srovnávat s účinky zinkových kovových vrstev na ocelovém podkladu (například postříkem taveným zinkem).

Tyto povlaky obsahují kromě zinku také pojiva, která slouží k obalení zinkových částic a zvyšují tak odolnost povlaku natolik, že elektrická vodivost klesne pod kritickou hodnotu, pod kterou povlak nemůže plnit funkci elektrochemické ochrany [11].

Jakmile je zinkový a vrchní nátěr aplikován na substrát jako spojitá vrstva, systém povlaku působí jako bariérový nátěr v prostředí náchylném ke korozi a lze ho oprávněně nazvat bariérovým nátěrem. Povlak plně izoluje substrát od okolního prostředí. Teprve poté, co v povlaku vznikne defekt a částečně vystaví substrát korozi, hraje zinkový nátěr svou roli v poskytování obětované koroze, která oddaluje nástup elektrochemické reakce (koroze) substrátu. Množství obětované ochrany závisí na proměnných, jako je čistota použitého zinkového prachu, přítomnost vlhkosti a elektrická vodivost mezi substrátem a mezi vzájemně propojenými zinkovými částicemi. Použitý nátěr je anodický vůči substrátu, který funguje jako katoda. Jakmile jsou zinkové částice přeměněny na oxid zinku, obětovaná ochrana skončí. Anorganické zinkové povlaky poskytují lepší ochranu proti korozi než organické zinkové povlaky [6].

1.2 Anorganické pigmenty a polyanilinová sůl

Nejběžnějším způsobem ochrany kovových materiálů je použití organických či anorganických povlaků pigmentovaných antikorozními pigmenty. Tato metoda zajišťuje chemickou nebo elektrochemickou reakci antikorozního pigmentu s kovem samotným nebo s korozivní látkou pronikající skrz ochranný povlak. Některé z běžně používaných pigmentů v takových barvách jsou zinek a různé feritové sloučeniny. Protože zinek a zejména zinkový oxid jsou velmi vhodné ke smíchání s jinými pigmenty, vývoj v oblasti těchto pigmentů je zaměřen na testování protikorozních vlastností systému pigmentovaných a směsí pigmentů. Cílem vývoje optimální směsi pigmentů je zvýšit protikorozní účinnost netoxických pigmentů a přiblížit ji účinnosti toxických pigmentů používaných v minulosti (ale velmi účinných) chromátových a olověných pigmentů. Takový vývoj je nezbytný k dodržení přísných environmentálních norem, které se stále zpřísňují. Nejnovější legislativa Evropské unie týkající se organických povlaků nabyla účinnosti v roce 2010 a měla za cíl snížit obsah výbušných organických sloučenin v barvách [15].

Hlavním záměrem je vyvinout pigment či směs pigmentů, jenž kombinuje několik protikorozních mechanismů, jako jsou mechanismy bariérový, elektrochemické nebo chemické. Byly vyvinuty intenzivní snahy zaměřené na mechanismus bariéry a bariérový efekt nově vyvinutých pigmentů s jádrem s lamelárními částicemi. Během sušení těchto nátěrových filmů zaujímají lamelární částice pigmentu pozici paralelně k povrchu. Díky této orientaci

přispívají k zlepšení mechanických vlastností filmu a brání přímému pronikání vlhkosti, kyslíku a agresivních iontů k povrchu. Správné umístění a zpevnění neizometrických částic pigmentu ve filmu prodlužuje pronikání plynu a difuze vodní páry na více než 10krát tloušťku filmu a zpomaluje korozní proces. Dnes již není dostatečný pouze jeden mechanismus; proto je nezbytné kombinovat několik efektů [15].

1.2.1 Sulfid zinečnatý – ZnS

Bílý až šedobílý nebo nažloutlý prášek. Když obsahuje vodu, pomalu se oxiduje na síran na vzduchu. Není rozpustný ve vodě ani alkalických látkách. Rozpouští se v ředěných minerálních kyselinách. Vysušený precipitát může být zahřát na 725 °C za nepřítomnosti vzduchu, aby se získala podstatná přeměna na wurtzit, formu preferovanou pigmentovým průmyslem. Wurtzit je minerál zinku a sulfidu železa s chemickým vzorcem (Zn,Fe)S, méně často se vyskytující strukturní polymorfní forma sfaleritu. Obsah železa je proměnlivý. Vyskytuje se v hydrotermálních ložiscích spojených se sfaleritem, pyritem a chalkopyritem [38].

Kovové sulfidy mají mnoho aplikací, ale upadly v nemilost kvůli vysoké toxicitě kadmia a rtuti a dalších látek. Nicméně zájem o sulfid zinečnatý (ZnS) pokračuje, protože iont zinečnatý (Zn^{2+}) je méně toxický, je nezbytný v tělesných stopových koncentracích a je dokonce prodáván jako potravinový doplněk. Sulfid zinečnatý (ZnS) představuje dobrou alternativu k pigmentům na bázi titanu (TiO_2), zejména tam, kde tento pigment způsobuje technické problémy. Tento pigment vytváří dobrý, silný bílý odstín, má dobrou krycí schopnost a vysoký stupeň chemické inertnosti. Pigmenty se vyznačují vysokým leskem a velmi dobrou stálostí vůči světlu. Pigmenty ZnS absorbují méně UV záření než pigmenty TiO_2 , a proto mají širší "okno" proti UV záření, což zvyšuje efektivitu optických bělidel: fluoreskující přísady si zachovávají svou účinnost a poskytují brilantní vzhled, a fotoiniciátory ve stříkacích barvách tvrzených UV zůstávají účinné, i když jsou pigmentovány síranem zinečnatým. Síla zabarvení závisí na obsahu ZnS. Mikronizované typy jsou snadno a homogenně dispergovány v plastických směsích. Velikost částic je 0,3 μm (považováno za optimální pro sofistikovaný bílý pigment). Díky nízké tvrdosti Mohsovy stupnice nezpůsobují pigmenty ZnS téměř žádný opotřebení forem a nepoškozují mechanickou pevnost skelně vláknitých plastů (na rozdíl od abrazivních pigmentů, jako jsou pigmenty TiO_2). Hlavními oblastmi jejich použití jsou termoestetické sloučeniny, skelně vláknité termosety, termoplasty a polyolefiny.

Pigmenty ZnS se vyznačují nízkým požadavkem na pojivo, dobrými reologickými vlastnostmi a odolností vůči flokulaci. Mají také dobré protikorozní vlastnosti a lze je porovnat

s pigmenty na bázi zinkového fosfátu. V některých případech lze zlepšit odolnost vůči stárnutí. Stabilita vlivu počasí je velmi dobrá u polyamidů a melaminových sloučenin, ale omezená u většiny jiných plastů [17, 18, 19].

1.2.2 Oxid zinečnatý – ZnO

Oxid zinečnatý je do značné míry inertní, bílá chemická sloučenina, která se velmi široce používá jako plnivo a jako bílý pigment. Díky svým antibakteriálním a deodorizačním vlastnostem se používá v řadě kosmetických výrobků, lékařských výrobků a výrobků osobní péče. Lze ho najít např. často v dětském pudru a šamponech proti lupům.

Jeho silná absorpce ultrafialového světla vedla k jeho použití v opalovacích krémech. Při standardní výrobě se oxid zinečnatý vyrábí z páry zinku a poskytuje mikročástice, typicky o průměru několika mikrometrů. Ty jsou dobré pro výrobu bílého pigmentu. Lze vyrobit i menší částice, které nemají bílé zbarvení. Mohou být použity v opalovacích krémech, kterým někteří lidé dávají přednost, protože se na kůži neobjevují jako neprůhledná bílá vrstva. Takový opalovací krém obsahuje nanočástice – definované jako měření od jednoho do sta nanometrů alespoň v jednom rozměru. Některé vlastnosti nanočástic se mohou lišit od větších částic stejného materiálu. Na nanočásticích oxidu zinečnatého používaných v opalovacích krémech byla provedena řada fyzikálních a chemických testů. Mají stejnou krystalovou strukturu a rozsah tvarů jako mikročástice a vykazují podobnost ve většině ostatních fyzikálních a chemických vlastností, které byly měřeny. Oxid zinečnatý v této formě je o něco lépe rozpustný než normální. Mezi mnoha typy nanočástic jsou částice ZnO považovány za jeden z nejlepších typů nanopigmentů pro zlepšení odolnosti proti korozi organických povlaků. Na jedné straně dokáže překonat nedostatky organické matrice, jako jsou špatné bariérové vlastnosti a špatná hydrofilnost. Na straně druhé zajišťuje vynikající protikorozi vlastnosti. Nedávno byl systém ZnO-polymer použit k ochraně proti korozi uhlíkové oceli nízkého uhlíku, kde vrstva zinku slouží jako obětovaná anoda k odolání korozi uhlíkové oceli a organická vrstva je fyzickou bariérou. Zinek je také používán jako pigment proti korozi v matrici vodivých povlaků PANI, což zlepšuje antikorozi vlastností povlaku PANI.

Rychlý vývoj nanotechnologií vedl k rostoucímu počtu spotřebních produktů a průmyslových odvětví založených na nanomateriálech. Díky svým jedinečným fyzikálním vlastnostem dramaticky transformovaly funkci a použití komerčních výrobků, včetně ob vazů, kosmetiky, čisticích prostředků, balení potravin, lékového doručování, biosenzorů a antimikrobiálních povlaků. Nejvíce známé a používané částice jsou oxidu zinečnatého (ZnO). Využívá se pro anorganické fyzikální sluneční ochrany, protože může odrážet a rozptylovat

UV-A a UV-B záření, zatímco zabraňuje podráždění kůže a narušení endokrinního systému, které jsou obvykle vyvolány chemickými UV filtry. Také je tato nanočástice průhledná a příjemná na dotek. Nicméně, nedávno se začaly objevovat obavy ohledně bezpečnosti jejich použití ve spotřebních produktech. Zprávy naznačují, že nanočástice ze slunečních krémů vyvolávají cytotoxické a genotoxické účinky prostřednictvím oxidativního stresu. Bylo zjištěno, že nanočástice ZnO nemohou proniknout do hlubokých vrstev zdravé kůže dospělých. Protože dopad nanočástic na lidi je málo známý, nebyla mezi mezinárodními orgány dosud zavedena žádná jasná regulace právě pro tyto nanočástice jako je právě ZnO nebo například TiO_2 [14].

Mezinárodní organizace na regulaci kosmetiky definuje nanomateriál v kosmetice jako nerozpustnou, záměrně vyrobenou složku s jedním nebo více rozměry v rozmezí od 1 nm do 100 nm ve finálním složení. Kromě toho musí být nanomateriál dostatečně stabilní a trvalý v biologických médiích, aby umožnil potenciální interakce s biosystémy. V roce 2012 Mezinárodní organizace pro normalizaci zdůraznila, že fyzikálně chemická charakterizace nanomateriálů je kritická pro identifikaci testovacích materiálů před toxikologickým hodnocením. Fyzikálně chemické parametry zahrnují velikost částic/rozdělení velikosti částic, agregaci/aglomeraci, tvar, povrchovou plochu, složení, povrchovou chemii, povrchový náboj a rozpustnost/disperzibilitu [14]. Jeho další použití: Gumárenský průmysl – v gumárenském průmyslu hraje ZnO roli aktivátoru a urychlovače vulkanizace, což je proces tvorby gumových výrobků. Pomáhá zlepšit vlastnosti pryže, jako je pevnost a elasticita. Výroba skla – ZnO přispívá k výrobě neprůhledného skla a některých typů průhledného skla, přičemž ovlivňuje optické vlastnosti skla. Výroba smaltů a porcelánu – ZnO se používá při výrobě smaltů na keramiku a porcelán, přičemž přidává na bělosti a odolnosti produktů. Elektronika – V oblasti elektroniky slouží ZnO jako polovodič, nachází uplatnění v některých druzích tranzistorů a senzorů. Flame retardant – Oxid zinečnatý je také využíván jako hořlavá retardantní látka, což znamená, že může snížit hořlavost materiálů a zpomalit šíření ohně [34, 35].

1.2.3 Sulfid molybdeničitý – MoS_2

MoS_2 , přírodní minerál molybdenitu, se používá jako suché mazivo a katalyzátor v reakci na vývoj vodíku. Dále také charakteristicky snižuje tření a zvyšuje odolnost proti opotřebení a je často používán jako pevné mazivo ve vesmírných prostředích. MoS_2 má vrstevnatou strukturu, přičemž každá vrstva obsahuje rovinu atomů Mo (molybden) uzavřenou mezi dvěma rovinami atomů S (síra). Vazby uvnitř vrstvy jsou převážně kovalentní, zatímco mezivrstevní vazby jsou výsledkem slabých van der Waalsových sil. Vynikající fyzikální

vlastnosti MoS₂ vedly k jeho rozsáhlému využití v různých oblastech, jako jsou katalyzátory hydrodesulfurizace, fotovoltaické solární články, fotokatalýza, baterie, suché mazání a aplikace v oblasti optoelektroniky. Struktura dvoudimenzionálního filmu MoS₂ je podobná jako u grafenu a tvoří hexagonální mřížku. MoS₂ je odolný vůči vodě a zředěným kyselinám, může být oddělen do vrstev podobně jako grafen díky slabým van der Waalovým silám mezi jeho vrstvami. MoS₂ má tři různé krystalové struktury, včetně 1T MoS₂ (čtvercová symetrie), 2H MoS₂ (hexagonální symetrie) a 3R MoS₂ (rhomboedrická symetrie). Hrubý MoS₂ má polovodičovou strukturu 2H. Při oddělení do vrstev vzniká směs 1T a 2H MoS₂, a produkt se stává elektricky vodivějším díky vysoké elektrické vodivosti krystalové struktury 1T. Vznikly studie o elektrochemickém štěpení vody s katalytickým účinkem exfoliovaného MoS₂. N-butyl-lithium je často používán v přítomnosti hexanu k oddělení hrubého MoS₂ do vrstev. Existuje značný zájem o širokou třídu dvoudimenzionálních (2D) materiálů, zejména o polovodiče přechodových kovů, jako je MoS₂, protože elektronová pohyblivost může být zachována i při snížení tloušťky vrstvy na jednociferné monovrstvy. MoS₂ může být taky použit k posílení plastových materiálů jako modifikátor, což vytváří materiály schopné přenášet vyšší zatížení – důležitá vlastnost při přechodu z kovu na plast. MoS₂ vykazuje elektrickou vodivost přibližně $1,21 \cdot 10^{18} \text{ S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a slabý elektrický odpor přibližně $8,26 \cdot 10^{-19} \text{ } \Omega \text{ cm s}$, s nižší tepelnou vodivostí ve srovnání s elektrickou vodivostí, která dosahuje hodnoty přibližně $2,11 \cdot 10^{13} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$, což vede k silné elektrické vodivosti s nižšími tepelnými ztrátami. Tyto vlastnosti se využívají v oblasti nátěrových hmot jako povlaky pro různé podklady.

Využití: Antikorozní nátěry – jeho přítomnost na povrchu může pomoci snížit tření a opotřebení a také zvýšit odolnost proti vnikání vlhkosti a chemikálií, což může prodloužit životnost nátěru a chránit povrch před korozi. Nátěry pro vysokoteplotní aplikace – má vynikající schopnost odolávat extrémním teplotám a tlakům, což ho činí vhodným pro použití v nátěrových hmotách určených pro aplikace v prostředí s vysokými teplotami, jako jsou výfukové systémy automobilů nebo průmyslová zařízení. Nátěry pro snížení tření – díky své schopnosti snižovat tření a opotřebení může být MoS₂ přidán do nátěrových hmot používaných na povrchy, které jsou vystaveny silnému tření, jako jsou ložiska, řetězy, kluzné plochy a součásti strojů [28].

1.2.4 Oxid molybdenový – MoO₃

Molybdenový trioxid (MoO₃) je oblíbeným oxidačním činidlem v termitových směsích a zejména v nanotermitových reakcích. MoO₃, slibný fotokatalyzátor viditelného světla, lze snadno syntetizovat a upravovat z hlediska velikosti a morfologie. Prokázal svůj význam v

oblasti skladování energie, tranzistorů, termoelektrických zařízení. Nicméně důležitým nedostatkem materiálů na bázi MoO_3 používaných při úpravě vody je jejich vysoká rozpustnost, která může výrazně snížit jejich dlouhodobou účinnost. K redukci rozpustnosti kovových oxidů lze využít polymerové povlaky a zejména vodivé povlaky. Bylo prokázáno, že vodivost těchto povlaků přispívá k zvýšené stabilitě materiálu proti strukturálnímu zhroucení a k zlepšené fotokatalytické aktivitě. Molybdenový trioxid (MoO_3) je široce studovaný katalyzátor díky svým vynikajícím katalytickým a elektrochemickým vlastnostem. MoO_3 má několik výhod oproti běžně používaným katalyzátorům, jako jsou platina (Pt), paladium (Pd), oxid rutheniový (RuO_2) atd. V porovnání s jinými katalyzátory je MoO_3 nejdostupnější. Jednou z výhod Pt může způsobit změny v DNA, rakovinu, poškození orgánů atd. Všechny sloučeniny Pd jsou hlášeny jako vysoko toxické a karcinogenní. Oxidace ruthenia vytváří těkavý, toxický a vysoce podrážděný oxid rutheniový. Navíc Pt, Pd, RuO_2 jsou drahé materiály, zatímco MoO_3 je nákladově efektivní a cenově dostupný. Nedávné studie dokazují, že materiály založené na MoO_3 mají schopnost dominovat katalytickým vlastnostem kovových katalyzátorů. MoO_3 prokazuje vynikající strukturální, chemické, elektrické, katalytické a optické vlastnosti. Mají perovskitovitou strukturu, což z něj činí vhodného kandidáta pro optoelektronické aplikace. Potenciálními aplikacemi MoO_3 jsou senzory, katalyzátory, palivové články, solární články, superkapacity, paměťová zařízení atd. Jsou také klíčovou součástí výroby bílých LED. MoO_3 je polovodič s širokým zakázkovým pásem typu n (~ 3 eV). Význam širokých zakázaných polovodičů spočívá v tom, že mohou pracovat při mnohem vyšších frekvencích, napětí a teplotách. MoO_3 má vysoký bod tání (795 °C) a bod varu (1155 °C), vysoká průhlednost v oblasti viditelného a infračerveného záření, vysoká tepelná a chemická stabilita, vysoká tepelná vodivost, vysoký tepelný odpor a vysoká pohyblivost nosičů, což z nich činí slibné kandidáty pro aplikace transportu jak elektronů, tak děr. Vysoká hodnota funkce ($5,5$ eV) je jednou z významných vlastností MoO_3 . Oxidační stav Mo je od -2 do $+6$ a jeho koordinační číslo se pohybuje od 0 do 8 . MoO_3 lze nalézt ve třech základních strukturách: ortorombická fáze ($\alpha\text{-MoO}_3$), hexagonální ($h\text{-MoO}_3$) a monoklinická MoO_3 ($\beta\text{-MoO}_3$). Ortobombická fáze je termodynamicky stabilní, zatímco monoklinická fáze je metastabilní. Všechny tyto tři fáze mají různé fyzikální a chemické vlastnosti, jako je šířka zakázkového pásma, index lomu atd. Z těchto tří struktur má termodynamicky stabilní ortorombická fáze ($\alpha\text{-MoO}_3$) velkou pozornost pro mnoho aplikací. Mohou být syntetizovány ve různých formách, včetně kvantových teček, nanotubic, dvoudimenzionálních vrstev. MoO_3 má vysokou hodnotu dielektrika, což ho činí vhodným pro mnoho elektronických aplikací. Obecně platí, že s rostoucím poměrem kovu kyslíku se zvyšuje elektrická vodivost. Dvě hlavní oblasti využití MoO_3 jsou elektrochromie a

fotochromie. Chromogenní vlastnosti MoO_3 činí tento oxid slibným materiálem pro vývoj displejů velké plochy, chytrých telefonů, vymazatelných optických úložných médií, samovyvíjející se fotografie a hologramů. MoO_3 je také vynikajícím materiálem pro energetickou katalýzu. Tři klíčové aspekty katalytického účinku zahrnují účast na reakci, změnu rychlosti reakcí a návrat do své původní formy. Existují různé typy katalýzy, jako je fotokatalýza, elektrokatalýza, termokatalýza atd., kde dochází ke katalýze působením fotoreakce, elektrochemické reakce a tepelné reakce, odpovídajícím způsobem. Oxidy přechodných kovů jsou vhodnými kandidáty pro energetickou a environmentální katalýzu. MoO_3 je široce studovaný katalyzátor díky svým vynikajícím katalytickým a elektrochemickým vlastnostem. MoO_3 upoutal pozornost v oblasti energetické katalýzy kvůli své nejedovatosti, nízkým nákladům a existenci více oxidačních stavů. MoO_{3-x} s kyslíkovými vakancemi má schopnost zvýšit mezivrstevné vzdálenosti díky redukci Mo^{6+} na Mo^{5+} a Mo^{4+} . To vede k provázání elektronů mřížky a ke zvýšení elektrochemického výkonu. Je hojně využíván jako efektivní fotokatalyzátor pro viditelné světlo. Díky své vynikající chemii spojené s více oxidačními stavy, vysokou tepelnou a chemickou stabilitou a polovodičovou vrstvenou strukturou je MoO_3 jedním z nadějných a rozsáhle používaných fotokatalyzátorů.

Využití: Antikorozní nátěry – MoO_3 může být součástí antikorozních nátěrových hmot pro ochranu kovových povrchů před korozi. Jeho přítomnost může pomoci vytvořit ochrannou bariéru proti vlhkosti a chemikáliím, které mohou způsobit korozi. Antimikrobiální nátěry – má antimikrobiální vlastnosti, což znamená, že může zabránit růstu mikroorganismů na povrchu. To může být užitečné například při výrobě nátěrových hmot pro použití v hygienických prostředích nebo na venkovních površích, kde je vysoká vlhkost a vystavení mikrobům. Povrchové úpravy s odolností proti teple – má vysokou teplotní stabilitu, a proto se může použít v nátěrových hmotách pro povrchové úpravy, které jsou vystaveny vysokým teplotám. To může zahrnovat aplikace v průmyslových prostředích, jako jsou výfukové systémy, kde jsou povrchy vystaveny vysokým teplotám a oxidaci. Optické a dekorativní nátěry – MoO_3 může být součástí nátěrových hmot používaných pro optické aplikace, jako jsou filtry nebo optické povrchy, kvůli svým optickým vlastnostem. Také může být přidáván do dekorativních nátěrových hmot pro vytvoření speciálních efektů nebo barevných odstínů. Elektrochemické aplikace – MoO_3 může být využíván v elektrochemických aplikacích, jako jsou baterie, senzory nebo elektrodové materiály. Přítomnost MoO_3 v nátěrových hmotách může zlepšit elektrochemické vlastnosti povrchů a zvýšit jejich výkon [28, 31, 32].

1.2.5 Polyanilin (PANI)

Polyanilin je významným zástupcem vodivých polymerů. Historie jeho objevu a výzkumu sahá až do 19. století. Polyanilin je takovým vodivým polymerem, který má významné výhody oproti jiným vodivým polymerům, a to zejména: environmentální stabilita, vysoká vodivost, dobrá elektrochemická aktivita, snadná a nízká cena syntézy a biokompatibilita. Anilin, z něhož polyanilin vzniká, byl poprvé získán v roce 1826 při pyrolytické destilaci indiga. V roce 1840 provedl J. Fritsche oxidaci zeleného polyanilinu s cílem získat nové syntetické barvivo. DeBerry v roce 1985 prokázal, že povlak z polyanilinu chrání ocel před korozi v prostředí sírové kyseliny. Po této zjištěné skutečnosti bylo rychle představeno mnoho studií o použití vodivých polymerů k prevenci koroze. PANI dále prokázal schopnost zlepšit fotodegradační vlastnosti při degradaci barev, když byl nanesen na MoO_3 nebo ZnO . Tato zlepšení byla připisována zvýšení oddělení fotogenerovaných elektronově-děrových párů a snížení míry rekombinace. Navíc bylo prokázáno, že PANI snižuje rozklad kovových oxidů ve vodě, čímž zvyšuje stabilitu materiálu, což jej činí obzvláště užitečným pro ochranu kovu před korozi v zásaditém a kyselém prostředí. Materiály používané v úložistiích energie, které obsahují PANI, také prokázaly zlepšení elektrochemického výkonu, který je částečně připisován snížení strukturálního zhroucení kovových oxidů během cyklů nabíjení a vybíjení poskytováním ochranné vrstvy. V roce 1862 provedl H. Letheby elektrochemickou oxidaci anilinu při toxikologické identifikaci. Po alkalizaci došlo k modrému zbarvení, což je typické pro polyanilinovou bázi. Přestože polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla později prokázána, trvalo několik desetiletí, než byly výzkumem objeveny stovky až tisíce anilinových konstrukčních jednotek vznikajících v těchto reakcích.

Polyanilin může existovat v pěti základních formách, které se liší stupněm oxidace, protonace, chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Tato variabilita umožňuje upravovat vlastnosti polyanilinu podle konkrétních požadavků a aplikací.

Protonovaný emeraldin, známý také jako polyanilinová sůl, představuje jednu z forem polyanilinu. Tato forma je zeleně zbarvená a vykazuje vysokou elektrickou vodivost. Elektrická vodivost protonovaného emeraldinu výrazně převyšuje vodivost běžných polymerů a přibližuje se vodivosti polovodičů. Ve struktuře vodivé formy polyanilinu je přítomen anion, který kompenzuje pozitivní náboj řetězce. Anion je odvozen od kyseliny použité k protonaci, a typ této kyseliny a její koncentrace ovlivňují vodivost polyanilinové soli. Mezi používané kyseliny patří minerální kyseliny, jako je kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná nebo kyselina sírová. S výjimkou koncentrované kyseliny sírové je emeraldinová forma polyanilinu je nerozpustná v běžných rozpouštědlech. Pro protonaci polyanilinu lze též použít organické

kyseliny, např. kyselinu dodecylbenzensulfonovou nebo kyselinu 5-sulfosalicylovou. Emeraldinová báze se vyznačuje stejným počtem aminových a iminových jednotek. Přejít na tuto formu nastává v rozmezí hodnot pH = 6-7. Emeraldinovou sůl lze redukovat pomocí hydrazinu na bezbarvý a nevodivý leukoemeraldin. Alternativně lze tuto sůl převést na pernigranilin pomocí vhodného oxidačního činidla, přičemž často používanými oxidadly jsou peroxid vodíku nebo peroxodisíran amonný [22, 30, 31].

1.3 Zinek a jeho sloučeniny

Jde o kov, který patří do dvanácté skupiny periodické tabulky prvků a je kovem neušlechtilým. Má stříbřitě modrobílou barvu a vyniká vysokým leskem. Jeho teplota tání je přibližně 420 °C a hustota se pohybuje okolo 7 g/cm³. Obvykle se nachází ve hexagonální krystalové struktuře. Za běžných teplot a tlaků je měkký a má tendenci být houževnatý, ale při nízkých teplotách se stává křehkým. Čistý zinek rychle oxiduje na vzduchu, čímž je náchylný ke korozi. V příhodných atmosférických podmínkách se však na jeho povrchu může vytvořit vrstva nerozpustného uhličitanu, síranu, oxidu nebo sulfidu, což jej chrání a pasivuje. Tato pasivace mu zajišťuje dobrou odolnost proti působení atmosféry a vody. Zinek se nadále používá např. při výrobě baterií a galvanických článků, v potravinářském průmyslu, farmacii, kosmetice nebo stavebnictví [9].

Vysoce pigmentované povlakové materiály trpí problémy v průběhu výroby, aplikace a skladování, což omezuje jejich účinnost. Během skladování mají částice zinku tendenci sedimentovat kvůli své vysoké hmotnosti. Pro materiály určené k tvorbě filmu, které jsou také odolné vůči vysoké hodnotě pH, je třeba vybrat pro materiály obsahující zinek, zejména pro kontaktní aplikace. To je způsobeno tím, že reakce zinek-ocelové korozní buňky blízko povrchu oceli jsou provázány zvyšujícím se pH ve vodě, která proniká skrz nátěr. Kvůli působení částic zinku s vlastními alkalickými reakčními produkty nesmí pojivo produkovat mýdlo. Možnými pojivy jsou epoxidové pryskyřice, epoxid-esterové pryskyřice, polyuretany a silikáty. Taková reologie systému je zvláště nevýhodná pro běžné techniky aplikace používané k pokrytí kovových povrchů, protože složky nátěrové hmoty jsou obtížně použitelné a mají špatné reologické vlastnosti. Na zinkem pigmentované povlakové materiály jsou kladeny specifické požadavky, a pro stabilizaci nátěrové látky jsou potřebné reologické přísady [23].

1.3.1 Historie a použití zinku

Zinkové částice jsou důležitou součástí nátěrových hmot, které slouží k ochraně proti korozi. Začátky využití zinku v nátěrových hmotách sahají až do roku 1840, kdy byly nátěrové hmoty s obsahem zinku použity především kvůli význačné krycí schopnosti zinkových částic,

kteřá pomáhala zlepšit antikorozi vlastnosti nátěru. Zinkové částice se běžně vyskytují ve sférických nebo lamelárních formách. Kvůli tomu, že práškový zinek reaguje elektrochemicky, zejména pokud přijde do kontaktu s kovovým podkladem obsahujícím železo, se často přidává do povlaků, které chrání kovové povrchy. Tímto způsobem funguje jako "obětovaná anoda" [1].

První způsob nanesení zinkového povlaku na různé předměty z železných kovů, který spočíval v ponoření do roztaveného zinku, předvedl francouzský lékař Paul Jaques Malouin v roce 1742. Tento postup byl zásadním krokem v ochraně kovových materiálů. Dále, významný pokrok v tomto oboru byl dosažen italským biologem Luigi Galvanim, který zkoumal vliv elektrického proudu na nervy kůže žabích nohou. Tímto výzkumem objevil elektrochemický jev, který později dostal název galvanismus. Tento termín byl později spojen s elektrochemickými reakcemi, které byly klíčové pro ochranu materiálů pomocí zinkového povlaku. Roku 1799 přišel Alessandro Volta s objevem galvanického článku, což poskytlo další důležité poznatky týkající se katodické ochrany železa před korozi. Tímto objevem byly položeny další základy pro využití zinkových povlaků k ochraně kovových materiálů [2]. Galvanizace železa a ocelových předmětů nemůže poskytnout absolutní ochranu proti silné korozi způsobené vystavením slané vodě, reaktivním kyselinám, alkalickým látkám a jejich sloučeninám v různých formách. V těchto případech je zapotřebí katodické ochrany a dalších strategií, podle závažnosti expozice. V případě aplikací s vysokým zatížením, jako jsou ocelové lana, která jsou neustále vystavena cyklickému zatížení a silnému ohybu poblíž bubnů a kotoučů, může galvanizace způsobit ztrátu mezi pružnosti z důvodu vodíkové křehkosti. V takových aplikacích musí být bezpečné pracovní zatížení sníženo. Lana budou také vyžadovat častou inspekci, a použití galvanizovaných lan pro těžké železárenské jeřáby by mělo být předcházeno. SO₂ ve vzduchu, přirozená kyselost deště a další reaktivní látky mohou snižovat životnost galvanizovaných ocelí. Vysoká vodivost mořské vody také zvyšuje riziko koroze tím, že přeměňuje galvanicky pokrytý zinek na vodou rozpustný chlorid zinečnatý. Rámy automobilů s galvanickým povlakem mohou korodovat během zimní sezóny v důsledku soli na silnicích. V těchto případech je třeba zvážit dodatečnou ochranu pomocí obětované anody nebo nátěru [5].

Když byl proces galvanizace v polovině 19. století poprvé použit, měl jednu podstatnou nevýhodu. Tou byla neschopnost zinku se aplikovat na velké stávající konstrukce nebo na nové konstrukce, které byly příliš složité na to, aby se vešly do lázně s roztaveným zinkem. Velikost a hmotnost konstrukcí, což jsou podstatné faktory procesu zinkování, se v tomto období několikanásobně zvýšily. Konstrukce se také stávaly a procesy se stávaly korozivnějšími, takže

vznikala značná potřeba zinkových povlaků, které by bylo možné aplikovat na zinek na velké nebo stávající konstrukce. Použití zinkového prachu jako základu pro antikorozi náter se zrodilo ve dvou oblastech světa přibližně ve stejnou dobu (tj. ve 30. letech 20. století): zinkový prach se v Evropě přidával do organických nátěrů a zkoušel se také jako antikorozi prostředek v anorganických nátěrech v Austrálii. Vývoj organických nátěrů bohatých na zinek v Evropě nastal o něco dříve než v Austrálii a v mnoha ohledech se rozvíjel rychleji. Prvním typem používaných materiálů byly vysychavé oleje, které většinou nebyly zcela úspěšné (zinkový prach, oxid zinečnatý, náter lněným olejem pro venkovní expozice). V průběhu 30. let 20. století se používalo mnoho dalších typů pryskyřic a olejů se zinkovým prachem. Patřily mezi ně takové materiály jako polystyren, chlorovaný kaučuk, vinylové pryskyřice a podobné výrobky. Teprve podstatně později se zinkový prach používal s fenoxi, epoxidovými pryskyřicemi a s dalšími materiály [20].

1.3.2 Toxicita zinku

V porovnání s dalšími kovovými ionty je zinek relativně neškodný. Pouze vysoké dávky mají toxické účinky, což činí akutní otravu zinkem vzácným jevem. Kromě akutní otravy může dlouhodobé užívání vysokých dávek zinku narušit vstřebávání mědi. Mnoho z toxických účinků zinku ve skutečnosti souvisí s nedostatkem mědi. Jedním orgánem, kde má zinek významnou roli v buněčné smrti, je mozek, a cytotoxicita v důsledku ischemie nebo trauma zahrnuje hromadění volného zinku. Zinek není jedovatým kovovým iontem, ale je esenciálním stopovým prvkem. Zatímco otrava nadměrným vystavením je vzácná, nedostatek zinku je rozšířený a má škodlivý vliv na růst, neuronální vývoj a imunitu, a ve vážných případech může mít smrtelné následky. Nedostatek zinku způsobený podvýživou, potravinami s nízkou biodostupností, stárnutím, určitými nemocemi nebo neregulovanou homeostázou je mnohem častějším rizikem pro lidské zdraví než otrava zinkem. Nicméně zinek je považován za relativně neškodný pro člověka. To se odráží v porovnání LD₅₀ síranových solí u krys. Podle databáze americké národní knihovny medicíny je ústní LD₅₀ pro zinek téměř 3 g/kg tělesné hmotnosti, více než desetkrát vyšší než u kadmia a padesátkrát vyšší než u rtuti. Důležitým faktorem se zdá být homeostáza zinku, která umožňuje efektivní zpracování nadměrného ústního příjmu zinku, protože po intraperitoneálním podání myším byla hodnota LD₅₀ pro zinek přibližně čtyřikrát vyšší než u kadmia a rtuti. Na rozdíl od ostatních dvou kovů, u kterých není známa žádná role v lidské fyziologii, je zinek esenciálním stopovým prvkem nejen pro lidi, ale pro všechny organismy. Je součástí více než 300 enzymů, a ještě většího počtu dalších proteinů, což zdůrazňuje jeho nezbytnou roli pro lidské zdraví. Optimální metabolismus nukleových kyselin a proteinů, stejně

jako růst, dělení a funkce buněk, vyžaduje dostatečné množství zinku v těle. Pokud nejsou lidé vystaveni zinku v práci nebo náhodou, jsou zdraví jedinci mnohem více ohroženi nepříznivými účinky spojenými s nedostatečností zinku než těmi spojenými s otravou [13].

Lidské tělo obsahuje 2–3 g zinku, a téměř 90 % zinku se nachází v svalech a kostech. Další orgány obsahující značné koncentrace zinku zahrnují prostatu, játra, trávicí trakt, ledviny, kůži, plíce, mozek, srdce a slinivku břišní. Ústní příjem zinku vede k jeho absorpci v celém tenkém střevě. Na buněčné úrovni se 30–40 % zinku nachází v jádře, 50 % v cytosolu a zbývající část je spojena s membránami. Existují tři hlavní způsoby, jak zinek vstupuje do lidského těla: inhalací, přes kůži nebo vdechnutím. Každý typ expozice ovlivňuje konkrétní části těla a umožňuje vstřebání různých množství zinku. Inhalace – inhalace zinku obsaženého v kouři obvykle pochází z průmyslových procesů, jako je galvanizace, a má hlavní dopad na pracovníky ve výrobě. Kromě toho vojenské dýmovnice obsahují ZnO nebo ZnCl₂, takže se nevyklučuje, že vojáci mohou být také vystaveni tomuto nebezpečí. Nicméně v žádném z těchto případů nebyly dostupné jednoznačné důkazy, že zinek byl hlavní příčinou respiračních symptomů. Nejenže nebyly k dispozici informace o koncentracích, ale inhalovaný kouř obsahoval kromě ZnCl₂ i několik dalších složek. Navíc je ZnCl₂ obecně žíravý, takže účinky by mohly vzniknout dalšími vlastnostmi této sloučeniny, spíše než být přímým účinkem otravy zinkem. Kůže – dermální absorpce zinku se vyskytuje, ale počet studií je omezený a mechanismus stále není zcela definován. Bylo zjištěno, že pH kůže, množství aplikovaného zinku a jeho chemická specifikace ovlivňují absorpci zinku. V jiném studii porovnávající účinek různých zinkových sloučenin na kůži myši, králíků a morčat, byl ZnCl₂ jednoznačně největším dráždivým činidlem. Je třeba poznamenat, že zinek je dobře známým doplňkem pro topickou léčbu ran a několika dermatologických stavů. Na základě dostupných dat lze konstatovat, že dermální expozice zinku nepředstavuje významné toxikologické riziko.

Vdechnutí – kvůli své povaze jako esenciálního stopového prvku je ústní příjem malého množství zinku nezbytný pro přežití. Doporučený denní příjem zinku je 11 mg/den pro muže a 8 mg/den pro ženy. Toto množství je významně pod hodnotou LD₅₀, která byla odhadnuta na 27 g zinku/den u lidí na základě srovnání s ekvivalentními studiemi na krysách a myších. Obecně je malá pravděpodobnost, že by takové množství bylo někým pozřeno, protože bylo stanoveno, že přibližně 225–400 mg zinku je dávka, která vyvolá zvracení [13].

1.3.3 Výroba zinkového prachu

Zinek se vyrábí z rudy zvané sfalerit, a to pomocí oxidačního pražení obohacené rudy ve speciálních pecích, jako je například fluidní pec. Dále se zinek získává z odpadních surovin.

Výsledný produkt obsahuje zinek ve formě oxidu, který se následně aglomeruje a destiluje, nebo prochází elektrolytickým zpracováním, či tavením s koksem. Momentálně existují dvě metody výroby zinkového prachu. Při přímém způsobu dochází k odpařování a atomizaci zinku po redukci zinkové rudy, a následně jsou vznikající zinkové páry rychle ochlazeny v inertním plynu. Cílem moderních zařízení pro výrobu zinkového prachu je precizní kontrola charakteristik regenerovaného zinkového prachu. Kvůli eliminaci kontaminace zinkového prachu nečistotami (například olovo, kadmium, arsen) byla přímá metoda výroby zinkového prachu nahrazena druhým způsobem.

V této druhé metodě se regenerovaný kov (zinek) zahřívá na teploty vyšší než 900 °C, což způsobuje odpařování regenerovaného kovu. Při následném ochlazení se páry zinku kondenzují do povrchově oxidovaných kapiček, které se při dalším ochlazení promění v kulovité částice zinku. Takto připravený zinkový prach je vhodný pro použití v nátěrových hmotách, po případném odstranění větších částic, pokud je to potřeba. Prášky zinku se mohou výrazně lišit podle velikosti částic a tvaru, stejně jako podle základních fyzikálních a chemických vlastností v závislosti na výrobní technologii. Vodní atomizace taveniny vytváří částice s nízkou pórovitostí a nepravidelným tvarem. Plynová atomizace může vést k prodlouženým nebo kulatým částicím. Elektrolýza poskytuje čisté prášky s částicemi v dendritickém tvaru. Mechanické mletí může vést k výrobě lamelárních částic. Chemické metody mohou poskytnout částice různých tvarů – kulaté nebo nepravidelné [8,16].

Obsah kovového zinku v těchto práscích by neměl být nižší než 95 % s minimálním obsahem oxidu zinku. Jsou stanoveny limity pro obsah olova ($\leq 0,15$ %) a železa ($\leq 0,004$ %), žádná vlhkost není přípustná. Olovo ovlivňuje kvalitu nátěru a ohrožuje bezpečnost práce při svařování. Zvýšený obsah železa v prášku snižuje ochranný potenciál základního nátěru, zatímco vlhkost způsobuje slepení uloženého prášku a vytváří riziko uvolnění vodíku, který může narušit ochranný účinek nátěru. Tradičně používané zinkové prášky v zinkových ochranných nátěrech mají velikost částic v rozmezí 3–12 μm . Velikost částic prášků ovlivňuje hustotu balení částic. Maximální hustota balení činí přibližně 61 % objemového podílu pevných látek a je charakteristická pro prášky s průměrnou velikostí částic kolem 6 μm . V posledních letech byly v základních nátěrech a barvách používány prášky s lamelovitými částicemi, které jsou tlusté 0,2–0,4 μm a dlouhé 20–30 μm . Při použití lamelovitých prášků je spolehlivá ochrana proti korozi dosažena při obsahu prášku 80 % v suchém nátěru, což snižuje spotřebu zinku, zvyšuje krycí schopnost a pružnost nátěru [16].

1.3.4 Lamelární a sférické částice zinku

Organické povlaky s vysokým obsahem zinkového kovu se používají kvůli jejich vysoké odolnosti vůči korozi. Nejběžněji se používají následující dvě formy zinkových částic: sférické částice a lamelární částice. Lamelární částice mají menší tendenci ke sedimentaci než sférické. Výhodou lamelárních částic je, že mají nižší tendence k usazování a jsou schopny absorbovat více pojiva než částice sférického zinku. Navíc mají schopnost odrážet UV záření, což vede k ochraně pojivové složky před degradačními procesy a celkově zvyšuje mechanické vlastnosti organického povlaku. U sférických částic je důležitá jejich velikost, protože menší částice obvykle poskytují vyšší antikorozi ochranu. Kromě toho mají lamelární zinkové částice vyšší schopnost sorpce pojiva než sférické částice, což znamená, že lze dosáhnout nižšího objemového podílu pigmentu v barvě. Navíc lamelární pigmentové částice prodlužují délku trasy, kterou difuzní kapalný prostředek musí urazit od povrchu ke substrátu; odrážejí ultrafialové záření, čímž chrání pojivo před degradací; a mají zpevňující kapacitu, zlepšující mechanickou odolnost pigmentovaného organického povlaku. Ačkoli nátěry s obsahem zinku jsou značně méně toxické než nátěry s obsahem olova nebo chromu, jsou zinkové sloučeniny zařazeny mezi toxické látky pro vodní organismy, a proto jsou normy upravující použití zinkových sloučenin a nátěrů se zinkem jako pigmentem stále přísnější, s cílem minimalizovat obsah zinku v barvách. Z těchto důvodů se momentálně snaží snížit obsah zinku v nátěrech. Použití anorganických částic je jedním způsobem, jak toho dosáhnout, například uhlíkové či grafitové pigmenty vykazují dobré vlastnosti. Alternativním konceptem je použití vodivých polymerů jako pigmentů s cílem snížit obsah zinkového kovu a dosáhnout stejné nebo dokonce lepší odolnosti vůči korozi. Díky vodivosti vodivých polymerů mohou částečně nahradit zinkový kov v nátěru, pokud je vybrána vhodná receptura. Tvar zinkových částic nemá žádný znatelný vliv na výslednou odolnost vůči korozi. Organické povlaky s vysokým obsahem sférických zinkových částic chrání ocelový substrát před účinky koroze prostřednictvím elektrochemického mechanismu. Mechanismus působení organických povlaků s vysokým obsahem lamelárních zinkových částic je podobný mechanismu povlaků obsahujících zinkové sférické částice. Tyto nátěry rovněž chrání pojivo před degradací tím, že odrážejí ultrafialové záření. Lamelární zinkové částice také posilují strukturu barvy a tím zvyšují její mechanickou odolnost. U zinkových pigmentových nátěrů musí být zajištěn vodivý kontakt jak mezi samotnými částicemi, tak mezi částicemi a kovovým podkladem. Toho lze dosáhnout pouze tím, že se připraví nátěr s vysokým obsahem zinkových částic [12, 24].

1.3.5 Nátěrové filmy s obsahem zinku

Epoxidové nátěry s obsahem zinku patří do skupiny povlaků, které se aplikují za účelem ochrany železných povrchů před korozi. Tyto nátěry především fungují jako ochranné vrstvy s obětovanou katodickou ochranou. Protože zinek je anodický vůči oceli, tyto částice se nejprve korodují, což chrání železný substrát pod povlakem před korozi. Korozní produkt je práškovitý oxid zinku, který odhaluje zbývající zinkový povlak pro další oxidaci, což poskytuje kontinuitu ochrany. Epoxidové nátěry s vysokým obsahem zinku mají přibližně 80 až 85 % zinku podle hmotnosti. Epoxidový zinkový nátěr je organický povlak, který se používá jako vrchní nátěr pro trvanlivou a spolehlivou ochranu při těžkých provozních podmínkách. Lze ho aplikovat pomocí vzduchového spreje, válečku nebo štětce, a jednoduchost aplikace a tolerance vůči povrchu jej činí vhodným pro údržbové aplikace na místě. Nicméně organické zinkové nátěry mohou prasknout, pokud jsou příliš nadměrně aplikovány. Tato selhání jsou často viditelná na svarových spojích. Naopak, anorganické zinkové nátěry mají výhodu, že nevyžadují vrchní nátěr. V tomto případě je obvykle používán silikát jako pojivo.

Použití zinkových nátěrů je účinným způsobem poskytování ochrany proti korozi, ale epoxidové zinkové nátěry mají větší akceptaci jako údržbové. Hlavní výhodou je schopnost vytvářet vyšší tloušťky filmu bez rizika praskání. Bylo zjištěno, že velikost částic zinku významně ovlivňuje protikorozi vlastnosti povlaků. Zajímavější výsledky byly dosaženy při použití malých částic zinku v povlaku. Velké kulaté částice nabízejí nižší účinnost proti korozi. Tento jev lze snadno vysvětlit tím, že malé zinkové částice zaplňují volné prostory mezi sebou. U větších částic není plnění pórů oxidem úplné a to může vést k snazšímu pronikání tekutin a plynů skrz nátěrový film. Elektrická vodivost pigmentovaného filmu závisí na koncentraci zinkových částic. Nejvyšší elektrická vodivost je dosažena při koncentraci zinkových částic v rozmezí 92-95 %. Takový povlakový film obsahuje pouze 5-8 % pojiva a velmi malé množství složky, která zajišťuje všechny fyzikálně-mechanické vlastnosti potřebné pro dosažení aktuálně požadovaných hodnot povlaků na kovových materiálech. Přílnavost povlaku, odolnost vůči nárazu a ohýbání jsou výrazně sníženy [6, 9, 11].

Zinkové nátěry jsou široce využívány k ochraně ocelových podkladů před korozi. Organické systémy jsou v automobilovém průmyslu používány k ochraně karosérií, bočních panelů, prostoru kolem kol a dalších částí ocelových konstrukcí náchylných ke korozi. Anorganické zinkové nátěry jsou také rozsáhle využívány v námořním průmyslu pro ochranu vnějších trupů, nákladních a balastních nádrží, plovoucích plošin a dalších oblastí vystavených vysoké mořské korozi. Anorganické zinkové nátěry jsou využívány ve stejných prostředích i v aplikacích vyžadujících vysokou odolnost vůči otěru a teplotám až do 370 °C, když nejsou

přetřeny vrchním nátěrem. Organické i anorganické nátěry s obsahem zinku jsou rozsáhle používány k ochraně oceli u mostů, dálničních a silničních konstrukcí, chemických a petrochemických zařízení, a zařízení pro úpravu odpadních vod a jakýkoliv prostorů, kde je problémem koroze způsobená sladkovodní nebo mořskou vodou a vysokou vlhkostí [20, 29].

1.4 Faktory ovlivňující korozi a její simulace u zinkových organických povlaků

Obecně řečeno stárnutí, koroze korozivními médii, mechanické poškození a koroze kovu pod povlakem často vedou k selhání povlaků. Stárnutí povlaku obecně vzniká difuzí vody, ultrafialového záření atd. Formy stárnutí organických povlaků se projevují především jako ztráta lesku, změnou barvy, tvorbou puchýřů, práškováním, křehnutím nebo praskáním. Koroze pigmentu změni pH, což má za následek nižší přilnavost nátěru a sníží se vodivost nátěru. [4] Antikorozi pigmenty představují samostatnou skupinu pigmentů, které díky svým specifickým vlastnostem působí na prodloužení životnosti ochranného nátěru. Chemické složení pigmentu má vliv na možnost chemických reakcí mezi pigmentem a kyselými korozivními látkami. Tyto látky jsou neutralizovány při kontaktu částice pigmentu s látkami, jejichž propustnost se snižuje a možnost destruktivního napadení pojiva již neexistuje. Význam mechanismu neutralizace spočívá v utěsnění pórů a prázdných prostor v povlaku. Obecně platí, že pigment chrání polymerní matici tím, že absorbuje ultrafialovou složku slunečního záření. Fotostabilizace systému pomocí pigmentů tedy závisí na absorpčních spektrech pigmentu a dále na fotokatalytické aktivitě pigmentu při degradaci polymerů. Tmavé odstíny pigmentů chránící nátěrový film díky své vysoké absorpční kapacitě pro ultrafialové záření vykazují nejvyšší ošetření. Zbytkové nečistoty, chemická stabilita a spektrální vlastnosti jsou hlavními charakteristikami pigmentů ovlivňujícími výběr a optimalizaci organických nátěrů. Prášky zinku používané jako pigmenty v antikorozi nátěrech by měly splňovat určité požadavky. Vysoká čistota – prášky zinku používané jako pigmenty by měly být vysoce čisté, aby minimalizovaly přítomnost nečistot, které by mohly ovlivnit kvalitu nátěru. Rovnoměrná struktura – jemná a rovnoměrná struktura prášků zinku je důležitá pro dosažení homogenního nátěru a zajištění lepší adheze k povrchu. Stabilita a odolnost vůči prostředí – pigmenty zinku by měly být stabilní a odolné vůči různým prostředím, včetně povětrnostních podmínek a chemických vlivů. Barevná stálost – pokud je důležitá i estetická stránka, je žádoucí, aby prášky zinku měly dobrou barevnou stálost, aby nátěr udržel svou barvu a vzhled po delší dobu. Kompatibilita s pojivem – prášek zinku by měly být dobře kompatibilní s pojivem a dalšími složkami v antikorozi nátěru.

Tyto požadavky jsou důležité pro zajištění efektivity antikoročních nátěrů a prodloužení životnosti chráněných kovových povrchů. Standardy a specifikace pro takové pigmenty mohou být definovány v průmyslových normách a předpisech [3].

Epoxidové nátěry s vysokým obsahem zinku disponují nejenom fyzickým izolačním účinkem podobným jako u tradičních nátěrů, ale zinek může také fungovat jako obětovací anoda a poskytovat výbornou elektrochemickou ochranu kovu. Kromě toho mohou korozní produkty zinku zaplňovat póry v nátěru tím, že vytvoří pasivační vrstvu. Aby bylo možné využívat elektrochemickou katodickou ochranu zinkových epoxidových nátěrů, je nutné zajistit účinný elektrický kontakt mezi zinkovými částicemi a mezi zinkovým prachem a kovovým podkladem v nátěru. Obvykle je vyžadováno, aby obsah zinkového prášku v nátěru přesáhl 80 %. Nicméně, vysoký obsah zinkového prášku zvyšuje pórovitost nátěru, což může poškodit schopnost nátěru být stříkán a jeho schopnost vytvořit rovnoměrný povrch. Doba katodické ochrany zinkového nátěru může být prodloužena přidáním vodivých plniv, jako je uhlík, uhlíková vlákna, polyanilin a další. Velikost a tvar částic zinku ovlivňují lesk nátěrových filmů. Z hlediska antikoročních nebo mechanických vlastností povlaku nemusí být lesk důležitou vlastností, ale na základě rozdílů mezi typy zinku lze hodnotit optimální uspořádání pigmentových částic v pojivu. Hlavní výhodou ochrany proti korozi pomocí nátěrů obsahujících zinek je eliminace jamkové koroze a koroze pod povrchem, a to i v případě dutin, otvorů, škrábanců a oděrek v nátěrovém systému. To nelze říci o žádném jiném typu ochranného nátěru, a právě tato schopnost nátěrů s obsahem zinku je unikátní a široce využívaná. Tato výhoda však souvisí s určitými nevýhodami. Podkladový ocelový substrát musí být vyčištěn od veškeré rzi, starého nátěru a dalších kontaminantů, které by mohly narušit kontakt mezi kovy.

Vzhledem k vysoké reaktivitě zinkového prachu není zinkový nátěr vhodný v kondenzujících nebo hydrolyzujících prostředí mimo rozsah pH přibližně 5 až 10. Kyseliny a alkálie napadají zinkový prach i když jsou použity vrchní nátěry, chemikálie mohou proniknout skrz póry, škrábance, dutiny nebo defekty v povrchovém nátěru a způsobit poškození podkladového nátěru. Vysoký obsah zinku nad koncentrací pojiva v objemu pigmentu je hlavní příčinou, proč jsou zinkové nátěry pórovitější než jakýkoli jiný obecný typ nátěru. Kvůli této pórovitosti jsou obtížněji nanášené. Přetřené vrstvy nátěrů často obsahují bubliny ve svém průřezu sahající dolů až ke základnímu nátěru. To je způsobeno špatným prostupem vzduchu, rozpouštědel a vlhkosti v zinkovém nátěru. Tyto kapaliny nebo plyny musí projít vrstvou vrchního nátěru, aby mohly uniknout do atmosféry. Jak vrchní nátěr schne, unikající plyny jsou zadrženy ve formě bublin, nebo unikající plyn ztuhne do podoby póru [7, 9, 29].

1.4.1 Tvorba koroze a její produkty

Atmosférické znečišťující látky jsou transportovány především dvěma způsoby na povrch kovů, a to prostřednictvím suché a mokré depozice. To vede k tomu, že atmosférické složky nalezené na povrchu kovů jsou stejně hojné jako v atmosféře samotné. Mezi ně patří sírany, nitráty, nitrity, chloridy, uhličitany, vodíkové ionty, amonné ionty, kovové ionty, atmosférické částice a také organické sloučeniny, které jsou běžně nalezeny v elektrolytech nebo korozivních vrstvách a prokázalo se, že mají vliv na korozní procesy. Tyto látky pocházejí buď přímo z depozičních procesů, nebo z hlavně reakcí ve vodném prostředí deponovaných atmosférických složek. Sírany, nitráty a nitrity pocházejí buď přímo z mokrých depozičních procesů, z depozice částic nebo z reakcí plynných znečišťujících látek ve vodné fázi elektrolytu. Atmosférické oxidační látky, jako je ozon nebo vodíkový peroxid, stejně jako radikály jsou také důležitými reaktanty pro tvorbu síranů. Katalytická aktivita částic, tj. prach a popel, byla převážně připisována již zmíněné aktivitě rozpuštěných kovových iontů, jejich komplexů a oxidů vytvořených v elektrolytu.

Systém oxidů dusíku a vody ukazuje, že v rovnovážném stavu je přítomna značná koncentrace nitrátů a v menší míře nitritů. Nicméně reakce, které jsou vratné na rozdíl od tvorby síranů, vedoucí ke vzniku iontových druhů, jsou pomalé za atmosférických podmínek. To nemusí platit pro vyšší koncentrace oxidů dusíku, se kterými se setkáváme v laboratorních experimentech. Rychlejšími cestami pro tvorbu nitrátů a nitritů jsou reakce zahrnující dvojmocný železnatý ion, ozon a vodíkový peroxid, a za přítomnosti oxidu siřičitého také již zmíněné reakce s oxidy dusíku a jejich oxokyselinami. Tyto mechanismy mohou být hlavním důvodem výskytu značného množství nitritů a nitrátů nalezených na površích kovových materiálů, stejně jako stavebních hmot. V prvním kroku korozního procesu dochází při atmosférické korozi zinku ke vzniku tenké povrchové vrstvy hydroxidů zinku. Po několika měsících expozice ve středně znečištěných atmosférách se vytváří uhličitán zinku, hydroxid zinku, hydrozinkit ($\text{ZnS(OH)}_6(\text{CO}_3)$) a oxid zinku, který je termodynamicky nejstabilnějším korozním produktem v systému $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$. Kvůli ochrannému účinku vytvořené korozní vrstvy se rychlost korozního procesu mírně zpomaluje. Ve středně znečištěných atmosférách byly nalezeny zinkové hydroxysírany, jako je $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a v mořských lokalitách zinkové hydroxychloridy, které mají relativně nízkou rozpustnost ve vodě, jako složky korozních vrstev. Nitráty a organické sloučeniny jsou přítomny pouze ve stopových množstvích. Stabilita ochranné vrstvy je však ve srovnání s ostatními zkoumanými kovy omezena na poměrně malý rozsah pH. Přítomnost vysokých koncentrací oxidu siřičitého nebo chloridů vede k rozpouštění ochranné vrstvy a k tvorbě korozních produktů s dobrou rozpustností ve vodě. Ochranné

vlastnosti vytvořené korozní vrstvy jsou proto poměrně nízké. To vede k tomu, že prakticky nebyl pozorován pokles rychlosti korozního procesu s prodlužující se expozicí. Nedávné výsledky z prostředí s relativně nízkou úrovní znečištění oxidem siřičitým ukázaly, že pokles rychlosti korozního procesu s časem je poměrně malý, a proto jsou i ochranné vlastnosti korozní vrstvy nízké i ve slabě znečištěných atmosférách. Tvorbě rozpustných zinkových síranů mimo jiné faktory jsou zodpovědné za relativně vysoké koncentrace rozpustného síranu a zinkových iontů nalezených ve vodných extraktech korozních produktů [37].

Oceán je jedním ze zdrojů chloridů ve formě mořských aerosolů, které jsou produkovány turbulentními stavmi oceánu a působením vln na hladinu moře a jsou transportovány do vnitrozemí především pobřežními větry. Sodný chlorid (NaCl) je hlavním katalyzátorem atmosférické koroze zinku. Korozní povaha NaCl na kovový zinek je především způsobena jeho delikvescencí, která může na povrchu zinku vytvořit silný elektrolytický film. Ve srovnání s jinými běžnými chloridy, jako je chlorid hořečnatý a chlorid vápenatý ($MgCl_2$ a $CaCl_2$), je NaCl nejvíce korozivní k zinku. Atmosférická koroze zinku je však složitý proces, do kterého je třeba zahrnout i další faktory.

Sírový oxid (SO_2) je známý jako stimulátor atmosférické koroze zinku a rychlost koroze zinku je spojena s koncentrací SO_2 ve vzduchu. Je všeobecně přijímáno, že oxidace SO_2 na sulfátové ionty (SO_4^{2-}) snižuje místní pH a tím zvyšuje rychlost koroze zinku. Kromě toho je oxidace SO_2 zesílena některými plynnými látkami, jako jsou NO_2 a O_3 , které mají synergický účinek s SO_2 a mohou zvýšit rychlost koroze několikanásobně. Zajímavým jevem ohledně atmosférické koroze zinku v přítomnosti SO_2 je, že rychlost koroze byla nepřímo úměrná teplotě, což bylo přičítáno tvorbě nerozpustného zinkového hydroxysulfátu, který zpomaluje depozici SO_2 na povrchu při vyšší teplotě.

Přestože NaCl a SO_2 , které mají známé korozivní účinky na zinek, jsou oba přítomny významnými množstvími v mnoha venkovních prostředích, bylo provedeno jen málo laboratorních studií zabývajících se synergickým účinkem těchto dvou faktorů. Zjistilo, že SO_2 může poněkud zpomalit rychlost koroze zinku v přítomnosti střední až vysoké koncentrace NaCl na povrchu, což bylo přičítáno tvorbě $NaZn_4SO_4(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$. Kombinovaný účinek NaCl a SO_2 na korozi zinku byl větší než ten způsobený každým jednotlivým komponentem. Bylo zjištěno, že rychlost koroze zinku je dramaticky ovlivněna molárním poměrem depozice NaCl a SO_2 za podmínek střídání vlhkosti.

Složení korozních produktů na vzorcích zinku se liší v závislosti na poměru depozice NaCl a SO_2 . $NaZn_4SO_4(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$ se tvoří ve skupinách, kde jsou přítomny jak NaCl, tak SO_2 . $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ vzniká ve skupinách, kde je depozice NaCl vyšší než SO_2 , zatímco

rozpuštěné korozní produkty, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se tvoří ve skupinách, kde je depozice NaCl nižší než SO_2 . $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ byl vytvořen ve formě amorfního stavu ve všech skupinách kromě skupiny SO_2 . Kromě toho bylo ve skupinách, kde je depozice NaCl ne nižší než SO_2 , nalezeno stopové množství $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [36].

1.4.2 Působení vody

V první řadě se v procesu nanášení povlaku vytvářejí mikroskopické vady, které se stanou důležitým faktorem stárnutí povlaku. Po odpaření rozpouštědla se v povlaku vytvoří mikropóry, dutiny, prázdná místa atd. Molekuly vody a kyslíku s nižšími hodnotami tlaku vzduchu a menším objemem budou difundovat na rozhraní mezi organickým povlakem a substrátem přes tyto vrstvy mikroskopických defektů. Zatímco korozivní ionty s vyšším tlakem vzduchu a větším objemem nebudou difundovat přímo na začátku k rozhraní se substrátem, ledaže se povlak během procesu koroze a stárnutí postupně rozšíří. Difúze molekul vody urychlí difúze molekul kyslíku a korozivních médií, což vede k tvorbě puchýřů a odlupování povlaku. Molekuly vody vytvoří na rozhraní mezi povlakem a kovem souvislý vodní film, který způsobí postupné odlupování povlaku a kovu. Estery, étery, močovina, alkoholy, aminy a další skupiny jsou náchylnější k degradaci vodou, a obecně platí, že stupeň degradace je pořadí ester > močovina > éter > alkohol > amino [4].

1.4.3 Působení SO_2

Během procesu atmosférické koroze je běžnou reakční sekvencí plynného SO_2 zpočátku přeměna zinku na hydroxid zinečnatý nebo oxid zinečnatý a následně tyto produkty interagují s SO_2 za vzniku alkalického siřičitanu zinečnatého nebo síranu zinečnatého. V kombinaci s H_2O se vytvoří rozpustný hydratovaný síran zinečnatý. V důsledku interakce SO_2 a H_2O mohou pigmenty nátěru vyprchat a vykrytalizovat na povrchu nátěru. SO_2 také reaguje se sušícími složkami vytvrzovacího činidla v nátěru, čímž prodlužuje dobu vytvrzování nátěru [4].

1.4.4 Působení UV záření

Ačkoli ultrafialové světlo představuje malou část slunečního záření, má největší vliv na povrchovou vrstvu nátěru. Způsobuje ztrátu lesku, křídovité, praská a opadává, což nakonec způsobuje vede ke korozi matrice a způsobí destruktivní účinky. Většina organických polymerů má kovalentní vazby s vyšší energií, která je obecně vyšší než energie UV záření. Mechanismus fotodegenerace organických polymerů je obecně způsoben vznikem volných radikálů, které spouštějí další řadu reakcí.

Malé molekuly, jako jsou ketony, alkoholy a kyseliny se tvoří při fotooxidaci na celém povrchu povlaku. Tyto malé molekuly se spojené s molekulami vody se odpařují nebo se odplavují. Při probíhající ztenčování a smršťování povlaku dochází ke křehnutí a praskání. Proto je hlavní funkcí vrchního nátěru zabránit ultrafialovému záření a korozi médií. S délkou trvání UV záření se na povrchu vytvářejí mikroskopické defekty, což má za následek postupné snižování schopnosti povlaku blokovat vodu [4].

1.4.5 Simulace koroze u experimentálních metod

V současné době se dělí experimentální výzkum organických nátěrů na dva typy: Zaprvé, vystavení atmosférickým vlivům a zadruhé experimenty s umělou korozi a stárnutím. Tyto nátěry často vystaveny vnější korozi a změně prostředí, zejména v prostředí s vysokou teplotou, vlhkostí, vysokým obsahem soli anebo silném ultrafialovém světle. Výsledky experimentů s atmosférickou expozicí jsou pravdivé a důvěryhodné, ale doba testování je delší, výsledky se obvykle počítají v jednotkách let, test si vyžaduje dlouhou dobu měření, spoustu lidské práce a nákladů na materiál. Od počátku 20. století se v mnoha zemích po celém světě zřídily mnoho experimentálních stanic pro atmosférické prostředí a prováděly expoziční testy různých typů materiálů a konstrukcí, díky čemuž se nashromáždilo velké množství údajů o korozi a stárnutí materiálů. The American Society for Testing Materials provedla a zahájila tak první celosvětový výzkum v oblasti atmosférických zkoušek. S podporou čínské vlády se vytvořila platforma pro sdílení údajů o korozi zahrnující 30 stanic pro testování atmosférického prostředí, které pokrývaly standardní materiály v typických prostředích (vzduch, půda a voda) v různých oblastech Číny. Napříč většinou prostředími mají podmínky na pobřeží Wanningu nejzávažnější poškození nátěrů. Bylo zjištěno, že v prostředí tropického (mořská atmosféra) monzunového klimatu se korozivní média (voda, chloridové ionty atd.) snadno pronikají do nátěru, čímž se dostávají k podkladu, a tím pádem je podklad náchylný ke korozi [4].

Zkoušky umělého korozního stárnutí mají obecně dva účely: zaprvé testovat charakteristiky korozního stárnutí materiálů v prostředí s vysokou teplotou v jednom prostředí nebo v prostředí s vážným poškozením nátěrů; zadruhé simulovat zkoušky pomocí atmosférických vlivů prostřednictvím zrychlených zkoušek v laboratoři za účelem získání efektivnějšího výsledku zkoušky. Nedostatky testů atmosférické expozice se projeví a vedly ke vzniku mnoha zkušebních metod urychleného stárnutí. Požadavkem experimentu zrychleného stárnutí není, aby se změnil mechanismus stárnutí organického povlaku v přirozeném prostředí, ale je podstatné zavést nepřirozený mechanismus stárnutí, což určité ovlivní platnost výsledků. Bude existovat určitá odchylka mezi výsledky testu a skutečnou

atmosférickou expozicí. Vzhledem k dlouhé době trvání testu přirozeného stárnutí, mnoho zemí vyvinulo zkoušku zrychleného stárnutí ve venkovním prostředí, aby metody splňovaly požadavky přírodního prostředí venkovní expozice a zkrátily zkušební cyklus. K odrazu slunečního světla na vzorek bylo použito vysoce leštěné zrcadlo, které odpovídá osminásobku intenzitě slunečního záření (vypočtené podle celkové intenzity slunečního záření ultrafialového záření), což snižuje potřebnou dobu expozice vzorku z několika let na 12-18 měsíců. Zkušební metoda zrychleného stárnutí ve venkovním prostředí má stále nevýhodu dlouhé zkušební doby, takže zrychlené stárnutí, které simuluje venkovní přirozené prostředí (ultrafialové světlo, teplota, vlhkost, oxidy síry atd.) simuluje pouze jeden faktor stárnutí (např. ultrafialové světlo, vlhkost, teplota atd.) anebo více faktorů najednou (jako je např. ultrafialové záření a voda, vlhkost a SO₂) [4].

- **Simulace světla a teploty**

Vystavení zkoušeného povlaku světelnému zdroji se známou hodnotou spektrálního rozložení a odpovídající vlhkostí a za určitých podmínek způsobí to, že povlak zestárne. Běžně používanými zdroji světla jsou lampy uhlíkové obloukové, ultrafialové, xenonové a vysokotlaké rtuťové výbojky. Mezi používanými zdroji světla jsou xenonové výbojky považovány za světelné zdroje, které nejlépe odpovídají slunečnímu světlu [4].

Pokud teplota okolního prostředí klesne pod teplotu skelného přechodu (T_g), povlak se ocitne v důsledku tekutosti polymerního segmentu v nerovnovážném stavu, a to stejné platí u objemu. To vede ke zhoršení vlastností povlaku (mechanických, tepelných i izolačních). Horké a vlhké prostředí ovlivňuje povlak z hlediska entalpie a tepelného napětí vrstvy. Prostředí s vysokou vlhkostí způsobí, že se na povrchu vytvoří tenký kapalný film, který se může smístit s korozivními ionty přítomnými v atmosféře. Když kapky proniknou na rozhraní mezi nátěrem a substrátem, substrát koroduje, takže se povlak postupně odlupuje. Kromě toho, povrch povlaku ponořeného do kapalného filmu bude podléhat hydrolýze, což způsobí štěpení molekulárního řetězce [4].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Cíl práce

Cíl této bakalářské práce spočíval ve studiu vlivu vodivého polymeru (konkrétně polyanilin fosfátu) a vybraných zástupců ze skupiny sulfidů a dichalokogenidů přechodných kovů (ZnS a MoS₂) a oxidů přechodných kovů (MoO₃ a ZnO) na antikorozi účinnost zinkem pigmentovaných epoxyesterových systémů. Zinkem plněné nátěrové hmoty se vyznačují vysokou účinností pro korozní prostředí s vysokým stupněm agresivity. Vysoká antikorozi účinnost těchto nátěrových systémů je však vykoupena některými nedostatky, jako jsou snížené mechanické odolnosti a sklonem systémů k sedimentaci pigmentových částic, která je zapříčiněna vysokou hustotou zinkových částic způsobujících problémy při skladování. Nejen z těchto důvodů je v současné době řada prací zaměřena na hledání možností snížení obsahu zinku v organických povlacích.

Oxid molybdenový a sulfid molybdenový patří do velké a rozmanité skupiny vrstevnatých krystalických materiálů tvořených velmi tenkou vrstvou (do 1nm) atomů označovaných jako 2D materiály. Důležitým parametrem, který ovlivňuje vlastnosti daného materiálu je rozměrovost, neboť i materiály o stejném chemickém složení mohou mít výrazně jiné vlastnosti v závislosti na jejich rozměrech. Dvourozměrné materiály jsou zkoumány i pro ochranu kovů proti korozi. Díky vysokému specifickému povrchu a vysokému poměru stran působí v nátěrovém systému jako velmi účinná fyzikální bariéra, která významným způsobem zpomaluje rychlost difuze agresivního korozního média k ochráněnému kovovému substrátu.

Z tohoto důvodu bylo předmětem této práce studium vlivu rozměrovosti a koncentrace jednotlivých pigmentů a polyanilinové soli na mechanické, fyzikálně-mechanické a antikorozi vlastnosti zinkem pigmentovaných systémů. Pro tuto práci byly připraveny a naformulovány modelové nátěrové hmoty s obsahem testovaných pigmentů a PANI při hodnotách OKP 0, 1, 2, 3, 5 % a doplněny kovovým sférickým zinkem na OKP/KOKP = 0.60. Pro přípravu nátěrových hmot bylo vybráno jednosložkové pojivo epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu skládající se z 60 % z epoxidové pryskyřice a 40 % konjugovaných mastných kyselin ricinového a sójového oleje. Mechanická odolnost zinkem pigmentovaných nátěrových systémů byla stanovena pomocí řady normovaných zkoušek. Antikorozi účinnost nátěrových systémů byla hodnocena na základě cyklické korozní zkoušky v atmosféře solného elektrolytu, korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého a elektrochemické techniky lineární polarizace. V neposlední řadě bylo u studovaných nátěrových filmů provedeno časové vyhodnocení stacionárního působení elektrolytu v závislosti na pH

elektrolytu (2–12). Na základě těchto testů byl vyhodnocen vliv jednotlivých pigmentů a polyanilinové soli na mechanické a korozní vlastnosti testovaných organických povlaků s vysokým obsahem zinku a byly nalezeny optimální hodnoty objemových koncentrací polyanilinové soli a testovaných pigmentů v těchto nátěrových systémech. Na závěr práce bylo provedeno hodnocení životnosti testovaných nátěrových filmů dle normy ISO 12994.

2.2 Přehled a specifikace surovin

2.2.1 Použité pigmenty

Název: Polyanilin

Vzorec: $([C_6H_4NH]_2[C_6H_4N]_2)_n$

Původ: Oddělení organických povlaků a nátěrových hmot Univerzity Pardubic

Název: Oxid zinečnatý

Vzorec: ZnO

Původ: Lach-Ner s.r.o., Neratovice, Česká republika

Název: Sulfid zinečnatý, Sulfid molybdeničitý

Vzorec: ZnS, MoS₂

Původ: Sigma-Aldrich, USA

Název: Oxid molybdenový

Vzorec: MoO₃

Původ: Alfa Aesar GmbH & Co KG, Německo

Název: Zinc Metal 4P16, 99 % (kovový zinek 4P16, 99 %)

Vzorec: Zn

Původ: Dr. Hans Heubach GmbH, Německo

2.2.2 Další chemikálie použité pro testování

Název: Kyselina trihydrogenboritá 85 %, Hydroxid sodný 98 %, Aceton

Vzorec: H₃BO₃, NaOH, C₃H₆O

Původ: Penta s.r.o., Praha, Česká republika

Sikativ: Valirex Mix 26 D60

Složení: Sikativ s obsahem Co, Zr, Ca

Původ: 3P-CHEM s.r.o., Česká republika

Název: Peroxodisíran amonný, Xylen (směs izomerů), Kyselina trihydrogenfosforečná 85 %, Kyselina octová 99 %

Vzorec: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaOH, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, H_3PO_4 , CH_3COOH

Původ: Lach-Ner s.r.o., Neratovice, Česká republika

Pojivo: Worlée Dur D46

Složení: epoxyesterová pryskyřice (60g epoxid, 40% konjugované MK tungového oleje)

Rozpouštědlo: xylen

Hustota: $1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Původ: Worlée-Chemie GmbH, Německo

2.3 Přístroje a vybavení

2.3.1 Přístroje sloužící k přípravě a charakterizaci částic pigmentů a plniv

Laboratorní sušárna (typ Memmert, Německo), heliový pyknometr (Micromeritics AccuPyc II 1340, USA), laboratorní váhy (Kern & Sohn GmbH, Německo), analytické váhy (OHAUS, Švýcarsko), konduktometr (Handylab LF1, Schott, Německo), přenosný pH metr (WTW 320, Německo).

2.3.2 Přístroje a pomůcky sloužící k přípravě a zhotovení nátěrových hmot

Nanášecí krabicová pravítka se štěrbinou 150–300 μm (Česká republika), dispergační zařízení Dispermat (Donventa AG, Švýcarsko), polyamidová tkanina Uhelon 45 S, velikost oka 162 μm (Česká republika).

2.3.3 Přístroje pro stanovení fyzikálních vlastností a mechanické odolnosti nátěrových filmů

Bucholzův přístroj BYK (Gardner GmbH, Německo), leskoměr (Pausch Messtechnik GmbH, Německo), odtrhový přístroj (COMTEST OP3P, Coming plus a. s., Praha), kyvadlový přístroj (typ Persoz, Automatic 500, Belgie), přístroj na stanovení odolnosti úderem (Elcometr K1542, Impact tester, Velká Británie), Erichsenův přístroj (Erichsen, Německo), tloušťkoměr

(MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo), řezací nůž (Cross cut, Elcometr), optický mikroskop (NIKON Česká republika).

2.3.4 Přístroje a zařízení ke stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů

Korozní komora s kondenzací solné mlhy (S400 A-TR, Liebisch, Německo), korozní komora obsahující oxid siřičitý (KB-300 A, Liebisch, Německo), potenciostat (VSP – 300, Biologic, Francie).

2.4 Specifikace vlastností pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin

2.4.1 Stanovení hustoty pigmentů

Stanovení hustoty pigmentů je hlavním ukazatelem pro určení jejich použitelnosti v nátěrových hmotách. Tato metoda také umožňuje posoudit čistotu konkrétního pigmentu. Pro měření hustoty byl využit plynový pyknometr, kde na základě objemu helia, který je vytěsněn vzorkem pigmentu byla změřena hustota. Před samotným měřením byl pyknometr kalibrován s použitím kovových kuliček o přesně známém objemu. Poté byl konkrétní pigment zvážen na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa a na základě rozdílu objemů byla vypočítána hustota jednotlivých pigmentů. Odchylka měření byla v rozmezí $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

2.4.2 Stanovení spotřeby oleje a kritické objemové koncentrace pigmentů (KOKP)

Stanovení spotřeby lněného oleje je klíčové pro určení kritické objemové koncentrace pigmentů, což je nezbytné pro formulaci nátěrových hmot. Toto stanovení bylo provedeno pomocí metody "miska-tlouček" podle normy ČSN 670531. Do třetí misky bylo naváženo 1 až 5 gramů pigmentu s přesností na 2 desetinná místa. S jemným mícháním tloučkem byl postupně k pigmentu přikapáván lněný olej z byrety. Po každém přidání oleje byla směs důkladně promíchána. Stanovení pokračovalo až do chvíle, kdy veškerá směs pigmentu a oleje ulpěla na tloučku a třetí miska zůstala čistá. V tom okamžiku byla odečtena spotřeba oleje v mililitrech a následně bylo vypočítáno olejové číslo.

$$\text{Olejové číslo} = \frac{100 \cdot V_{oleje} \cdot \rho_{oleje}}{m_{pigmentu}}$$

Rovnice 1: Výpočet olejového čísla.

Kde: V_{oleje} ... objem lněného oleje [ml], $m_{pigmentu}$... hmotnost [g], ρ_{oleje} ... hustota lněného oleje $0,91 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$

KOKP (kritická objemová koncentrace pigmentu) je hodnota, při které je prostor mezi dotýkajícími se pevnými částicemi pigmentu právě zaplněn pojivem a, nad kterou se stanovené

vlastnosti nátěrové hmoty výrazně mění jako je tvrdost, lesk, propustnost pro vodní páru. Hodnoty KOKP lze vypočítat na základě hustoty jednotlivých pigmentů a z výpočtu olejového čísla.

$$KOKP = \frac{10\,000}{\frac{\rho_{pig}}{\frac{100}{\rho_{pig}} + \frac{o. \text{ č.}}{\rho_{olej}}}}$$

Rovnice 2: Výpočet KOKP.

Kde: $\rho_{o. \text{ č.}}$... hustota lněného oleje 0,91 [g.cm⁻³], ρ_{pig} ... hustota pigmentu [g.cm⁻³]

2.5 Metody pro hodnocení vlastností pigmentů

2.5.1 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů

Dle normy ČSN EN ISO 787-9 byly provedeny měření pH vodných suspenzí pigmentů a vodných výluhů z volných filmů. Hodnota pH ve vodných výluzích pigmentů indikuje přítomnost kyselých nebo zásaditých složek. Pro tuto analýzu byly připraveny suspenze obsahující vždy 10 gramů pigmentu a 90 ml redestilované vody. Měření pH bylo prováděno pomocí pH metru se skleněnou elektrodou, který byl před měřením správně kalibrován pomocí pufrů s přesně známými hodnotami pH.

2.5.2 Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů

Podle normy ČSN EN ISO 787-14 bylo provedeno měření měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů. Hodnota měrné elektrické vodivosti pigmentu závisí na obsahu látek, které jsou rozpustné ve vodě, a na jeho chemickém složení. Čím více těchto rozpustných látek pigment obsahuje, tím vyšší bude jeho měrná elektrická vodivost. Pro provedení tohoto stanovení byly připraveny suspenze obsahující 10 gramů pigmentu a 90 ml redestilované vody.

2.5.3 Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů slouží k určení změn v hmotnosti a rozměrech na ocelových panelech, což je přímým ukazatelem plošné koroze. Pro provádění těchto měření byly použity vodní výluhy, které byly získány ze stanovení pH a měrné elektrické vodivosti. Korozní úbytky byly sledovány na ocelových plíšcích, které byly nejprve pečlivě změřeny digitálním posuvným měřítkem. Následně byly očištěny chloroformem a přesně zváženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Takto připravené panely byly poté vloženy do daných výluhů po dobu 6 dnů. Poté byly panely z výluhů vyjmuty a vloženy do mořícího roztoku, aby z jejich povrchu byly odstraněny korozní zplodiny a poté byly vloženy do destilované vody, opět odmaštěny chloroformem a následně zváženy na

analytických vahách. Z naměřených hodnot byly následně vypočítány hmotnostní korozní úbytky dle rovnice 3.

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

Rovnice 3: Stanovení hmotnostního korozního úbytku.

Kde: K_m ... hmotnostní korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$], m_1 ... hmotnost čistého plíšku [g], m_2 ... hmotnost zkorodovaného plíšku [g], S ... plocha korozního plíšku [cm^2]

2.6 Stanovení obsahu netěkavých složek v pojivové složce

Pro stanovení obsahu netěkavých látek v pojivu, konkrétně epoxyesterové pryskyřice, byla použita norma ČSN EN ISO 3251. Tři vzorky pojiva byly nanášeny na předem zvážená kovová víčka, která byla zakryta alobalem. Víčka byla zvážena před a po nanesení epoxyesterové pryskyřice na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Poté byla umístěna do sušárny vyhřáté na $105\text{ }^\circ\text{C}$ a ponechána tam na 24 hodin na dosušení do konstantní hmotnosti. Následně byla víčka s pojivem přemístěna do exikátoru, kde byla ponechána vychladnout, a poté znovu zvážena. Obsah netěkavých složek byl nakonec vypočítán na základě těchto hmotnostních změn podle stanovené rovnice 4.

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

Rovnice 4: Stanovení obsahu sušiny.

Kde: S ... sušina, a ... hmotnost prázdného víčka [g], b ... hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g], c ... hmotnost víčka se vzorkem po sušení [g]

2.7 Příprava modelových nátěrových hmot

2.7.1 Formulace modelových nátěrových hmot

Formulace nátěrových hmot byla provedena v programu „formul“. Byly připraveny 4 modelové řady s pojivem epoxyesterová pryskyřice. V nátěrových hmotách byly použity pigmenty oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, sulfid molybdeničitý, sférický zinek, oxid molibdenový a vodivý polymer polyanililová sůl.

Tabulka 1: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 0 % a PANI při OKP = 1 %, formulace zinkového standardu při $Q = 60\%$.

Vzorek	OKP [%]	ZnS [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI-H ₃ PO ₄	1	–	0,23	73,86	25,91
Zn – standard	Q = 60	–	–	73,05	26,95

Tabulka 2: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 1 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.

Vzorek	OKP [%]	ZnS [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI-H ₃ PO ₄	0	0,62	–	73,33	26,05
	1	0,64	0,23	72,84	26,29
	2	0,65	0,48	72,36	26,51
	3	0,67	0,73	71,80	26,79
	5	0,72	1,27	70,65	27,35

Tabulka 3: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 3 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.

Vzorek	OKP [%]	ZnS [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI-H ₃ PO ₄	0	1,95	–	71,19	26,86
	1	2,01	0,24	70,64	27,12
	2	2,06	0,50	70,07	27,37
	3	2,13	0,76	69,44	27,67
	5	2,27	1,32	68,10	28,31

Tabulka 4: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 5 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.

Vzorek	OKP [%]	ZnS [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI-H ₃ PO ₄	0	3,41	–	68,87	27,72
	1	3,53	0,25	68,17	28,05
	2	3,64	0,51	67,49	28,05
	3	3,76	0,79	65,23	29,38
	5	4,02	1,37	65,23	29,38

Tabulka 5: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu ZnO při OKP = 3 % a PANI při OKP = 3 %.

Vzorek	OKP [%]	ZnO [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI-H ₃ PO ₄	3	3,03	0,74	69,20	27,03

Tabulka 6: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu MoS_2 při OKP = 1 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.

Vzorek	OKP [%]	MoS_2 [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI- H_3PO_4	0	0,75	–	73,17	27,60
	1	0,79	0,23	72,65	26,32
	2	0,80	0,48	72,15	26,57
	3	0,83	0,73	71,61	26,82
	5	0,88	1,28	70,48	27,37

Tabulka 7: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu MoS_2 při OKP = 3 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.

Vzorek	OKP [%]	MoS_2 [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI- H_3PO_4	0	2,39	–	70,65	26,97
	1	2,47	0,24	70,04	27,25
	2	2,56	0,50	69,40	27,54
	3	2,62	1,33	68,78	27,84
	5	2,79	1,33	67,43	28,45

Tabulka 8: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu MoS_2 při OKP = 5 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.

Vzorek	OKP [%]	MoS_2 [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI- H_3PO_4	0	4,20	–	67,87	27,93
	1	4,39	0,25	67,06	28,30
	2	4,49	0,52	66,43	28,57
	3	4,64	0,79	65,65	28,92
	5	4,97	1,38	63,97	29,68

Tabulka 9: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem Zn při $Q = 60\%$ a anorganického pigmentu MoO_3 při OKP = 3 % a PANI při OKP = 3 %.

Vzorek	OKP [%]	MoO_3 [hm. %]	PANI [hm. %]	Zn [hm. %]	EP-ES [hm. %]
PANI- H_3PO_4	3	2,47	0,74	69,76	27,04

2.7.2 Příprava nátěrových hmot

Na laboratorních vahách bylo s přesností na $\pm 0,01$ gramu odměřeno potřebné množství pigmentu podle formulace. Tento pigment byl následně smísen s vodivou solí polyanilin fosfátu v třecí misce tak, aby se vytvořila homogenní směs. Podle předepsané formulace bylo dále odměřeno přesné množství pojiva. Toto pojivo bylo převedeno do kovové nádoby pod dispergátorem a byla k němu postupně přidávána homogenizovaná směs pigmentů. Během předdispergace se upravovala viskozita připravované nátěrové hmoty přidáním xylenu. Poté

byly zvýšeny otáčky dispergátoru na 2000 otáček za minutu, a při této rychlosti byl vzorek míchán po dobu 30 minut. Po dokončení předdispergace bylo ke vzorku přidáno 30 gramů skleněných kuliček o průměru 3 mm, a následovala vlastní dispergace na dispergačním zařízení, která trvala dalších 30 minut při stejných otáčkách. Po dokončení dispergace byla výsledná nátěrová hmota zfiltrována přes polyamidovou tkaninu Uhelon 45 S, která měla velikost ok 162 x 162 μm . Nakonec bylo přidáno 0,15 hm. % Exkinu a sikativa množstvím předepsaným výrobcem. Exkin je látka, která zabraňuje tvorbě škraloupů, aby nedošlo k degradaci nátěrové hmoty.

2.8 Příprava zkušebních vzorků

2.8.1 Příprava zkušebních vzorků na ocelové a skleněné panely

Nátěrové hmoty byly aplikovány na skleněné a ocelové panely, které byly před aplikací důkladně očištěny a odmaštěny chloroformem. Pro testování byly použity ocelové panely třídy 11 od firmy Q-LAB. Pro korozní zkoušky byly použity panely typu S46. Panely typu S mají jednu stranu zbrošenou, což zlepšuje adhezni účinnost. Pro elektrochemickou metodu lineární polarizace byly použity panely typu QD, které jsou zcela hladké a vhodné pro testování lesku barvy a obecné aplikace. Mechanické zkoušky byly provedeny na za studena válcovaných ocelových panelech DC01 s obsahem manganu 0,6 %, uhlíku 0,15 %, fosforu 0,03 % a síry 0,035 %. Modelové nátěrové hmoty byly na dané panely aplikovány pomocí krabicového nanášecího pravitka se štěrbinou o velikosti 250 μm . Na skleněné panely byla aplikována pouze jedna vrstva nátěrové hmoty za pomoci nanášecího pravitka se štěrbinou o velikosti 150 μm . U ocelových panelů bylo nutné k dosažení požadované tloušťky nátěrového filmu aplikovat druhou vrstvu nátěru. Před aplikací druhé vrstvy byla tloušťka organického povlaku měřena pomocí magnetického tloušťkoměru a podle této suché tloušťky nátěru byla zvolena vhodná velikost štěrbinu nanášecího pravitka (buď 150 μm nebo 200 μm). Přebytná nátěrová hmota byla na aplikována na polyethylenovou fólii a použita pro další testování. Zasychání nátěrů probíhalo po dobu 28 dní v klimatizované místnosti při teplotě 22 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 % podle normy ČSN EN 23270.

Tabulka 10: Specifikace použitých Q panelů

Panel	Velikost (v × š) [mm]	Tloušťka [mm]	ISO materiál. specifikace	Drsnost [μm]	Povrch
S46	102 × 152	0,81	3574 typ CR1	0,51 – 1,14	zdrsněný
DC01	215 × 45	0,81	3574 typ CR1	0,51 – 1,14	zdrsněný
QD24	101 × 51	0,51	3574 typ CR1	< 0,51	nezdrsněný

2.9 Metody hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech

2.9.1 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla

Měření relativní povrchové tvrdosti probíhalo za využití kyvadlového přístroje typu Persoz. Principem testu bylo určení doby útlumu kyvadla, kdy docházelo k jeho interakci s nátěrovým filmem pomocí dvou ocelových kuliček. Rozsah vychýlení kyvadla byl od 12° a bylo měřeno počet kmitů potřebných ke snížení amplitudy na 4°. Na začátku experimentu byl naměřen standart s tvrdostí 100 %, a hodnoty naměřené na testovaných vzorcích byly následně porovnávány s tímto výrobcem daným skleněným standardu. Doba útlumu u testovaných vzorků byla vždy kratší než u standartu ze skla, protože nátěrové filmy bývají obvykle měkčí. Celý proces byl prováděn v souladu s normou ČSN EN ISO 1522.

$$\tau = \frac{t_v}{t_s} \cdot 100 [\%]$$

Rovnice 5: Výpočet relativní povrchové tvrdosti.

Kde: τ ... relativní povrchová tvrdost nátěru [%], t_v ...počet kyvů vzorku, t_s ...počet kyvů standardu

2.9.2 Stanovení lesku nátěrových filmů

Lesk je optická vlastnost nátěrového filmu, která se projevuje reflektací světelných paprsků. Změna lesku může naznačovat destruktivní procesy v organickém povlaku. Test byl prováděn podle normy ČSN 67 3063 s využitím leskoměru Q-gloss 3, který byl předem kalibrován na černé sklo s indexem lomu 1,567. Lesk byl naměřen třikrát u každého vzorku pod úhly 20°, 60° a 85° a následně byla odečtena z přístroje průměrná hodnota.

Tabulka 11: Typy lesků a vzhled povrchu.

Povrch nátěru	Při měření pod úhlem 60°	Měřit pod úhlem
Vysoce lesklý	Nad 70 jednotek	20°
Středně lesklý	10–70 jednotek	60°
Matný	<10 jednotek	85°

2.9.3 Bucholzova vrypová zkouška

Zkouška byla provedena s využitím Bucholzova vrypového zařízení, které slouží k měření délky vtisku na nátěrovém filmu, což nám poskytuje údaje o trvalé deformaci filmu. Toto zařízení, vybavené ostřím, bylo umístěno na nátěrový film po dobu 30 sekund s přidruženým závažím 500 ± 5 gramů. Poté byla délka vtisku na nátěrovém filmu sledována pomocí optického zvětšení a zabudované stupnice. Tato zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 2815.

2.9.4 MEK test

MEK test byl prováděn na nátěrových filmech aplikovaných na skleněných panelech s cílem určit míru vytvrzení organického povlaku. V této zkoušce methylethylketon (MEK) smáčen vatovou tyčinku, která poté působila na organický povlak. Vždy se prováděl dvojtah, který trval jednu sekundu. Dále byl měřen celkový čas, během kterého došlo k úplnému obnažení podkladu. Tato zkouška byla provedena v souladu s normou ASTM D 4752-10. Odolnost povlaku byla vyhodnocena na základě tabulky.

Tabulka 12: Hodnocení MEK testu.

Stupeň	Stupně hodnocení dle normy ASTM D-4752-10
0	Úplné obnažení podkladu
1	Dojde ke značnému a hlubokému narušení NF, ale jíz ne až k podkladu
2	Zřetelné poškození NF
3	Lehké poškození NF
4	Nátěru se na otírané ploše nepoškodí, ale pouze vyleští a na otěrové gáze je nepatrné množství NF
5	Na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění ani nejsou zbytky nátěru na gáze

2.10 Metody hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech

Mechanické zkoušky organických povlaků poskytují důležité informace o jejich pružnosti, pevnosti a možné degradaci pojiva za podmínek mechanického namáhání. Tyto zkoušky jsou zásadním doplňkem korozních zkoušek a umožňují získat komplexní povědomí o tom, jakým způsobem organický povlak chrání povrch.

2.10.1 Měření suché tloušťky nátěrového filmu

Na ocelových panelech bylo provedeno měření suché tloušťky nátěrového filmu (DFT) pomocí magnetického tloušťkoměru, a to v souladu s normou ISO 2808. Tato metoda je nedestruktivní. Nejprve byl magnetický tloušťkoměr kalibrován na ocelovém standardu a poté byl přiložen kolmo na nátěrový film a z displeje byla odečtena výsledná hodnota DFT. Měření bylo provedeno na deseti různých místech nátěrového filmu a výsledná hodnota DFT byla statisticky vyhodnocena. Suchá tloušťka nátěrového filmu na skleněných panelech byla měřena pomocí mechanického tloušťkoměru neboli úchylkoměru, což je destruktivní metoda, při které se nanosený film musí odstranit, aby úchylkoměr dosedl na skleněný podklad. Skleněný podklad byl odkryt pro kontakt s tloušťkoměrem ve středovém bodu a po krajních bodech byl v kontaktu s nátěrovým filmem a následně byla ze stupnice odečtena výsledná hodnota DFT.

2.10.2 Stanovení odolnosti nátěrového filmu padajícím závažím

Podle normy ČSN EN ISO 6272 byla hodnocena odolnost nátěrového filmu vůči praskání nebo odlupování od podkladu při jeho deformaci způsobené pádem závaží. Tento panel byl poté upevněn lícem dolů na základní desku přístroje. Závaží o hmotnosti 1000 g bylo spuštěno na panel z výšky 1 metru. Po jednom úderu se vyhodnotilo, jestli nátěr vyhověl nebo nevyhověl.

2.10.3 Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu

Podle normy ČSN ISO 1519 bylo hodnoceno chování nátěrového filmu při deformaci ohybem. Ocelový panel s nátěrovým povlakem byl připevněn v blízkosti trnu o průměru 4 mm. Poté byl panel ohnut pomocí páky o úhel 180° a vyhodnotilo se jeho poškození metodou vyhovuje/nevyhovuje. Tato metoda slouží k posouzení přilnavosti nátěrového filmu a nepřímo k odhadu jeho elastických vlastností.

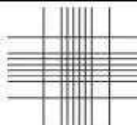
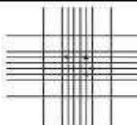
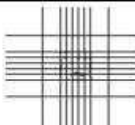
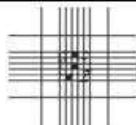
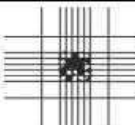
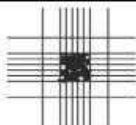
2.10.4 Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení

Podle normy ČSN EN ISO 1520 byla provedena zkouška odolnosti nátěru vůči hloubení, která byla měřena pomocí Erichsenova přístroje. Princip této zkoušky je spočíván v tom, že ocelová kulička o průměru 20 mm byla vtlačována do ocelového panelu opatřeného nátěrovým filmem. Zkoumá hloubku prohloubení ocelového panelu, při které poprvé dojde k poškození povlaku.

2.10.5 Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou

Podstata této zkoušky spočívá v provádění řezu ve tvaru mřížky do nátěrového filmu pomocí cross-cut nože a následném vizuálním posouzení přilnavosti nátěrového filmu k podkladu podle stanovené stupnice. Metoda slouží k určení odolnosti nátěrového filmu vůči oddělení od podkladu při proříznutí nátěru až k podkladu. Zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 2409 na ocelových panelech s použitím řezného nástroje s šesti čepelemi. V závislosti na tloušťce nátěrového filmu byl vybrán nůž s odpovídajícím počtem hrotů a jejich rozstupem. Byly provedeny dva řezy ve formě kříže až na podklad, čímž byla vytvořena požadovaná mřížka, která byla následně hodnocena podle stanovené tabulky.

Tabulka 13: Stupnice přilnavosti k podkladu a popis dle normy ČSN EN ISO 2409.

Vzhled povrchu mřížky						
Poškozená plocha	0 %	< 5 %	5 – 15 %	15 – 35 %	35 – 65 %	> 65 %
Klasifikace [st.]	0	1	2	3	4	5

2.11 Zrychlené cyklické korozní zkoušky

Cílem zrychlených korozních zkoušek je simulovat vlivy korozního prostředí v laboratorních podmínkách. Mezi takovéto korozní činitele patří včetně vysoká vlhkost vzduchu, zvýšená teplota, UV záření a vyšší koncentrace korozních látek, jako jsou SO_2 a chloridové ionty (Cl^-). Zvýšený obsah SO_2 imituje znečištěné prostředí průmyslových oblastí, zatímco zvýšené koncentrace chloridových iontů napodobují korozní podmínky přímořských oblastí a rovněž i biologických činitelů.

2.11.1 Stanovení odolnosti v neutrální mlze

Zkouška byla odvozena podle normy ČSN EN ISO 9227 a postup byl modifikován při téměř 100% relativní vlhkosti vzduchu a teplotě 38 °C s použitím elektrolytu složeného z 0,05 % roztoku NaCl a 0,35 % roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Byla realizována ve 12hodinových cyklech: 10 hodin byly vzorky vystaveny působení mlhy elektrolytu, 1 hodinu sušeny a 1 hodinu ponechány ke kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C. Korozní změny byly hodnoceny po ukončení jednotlivých cyklů.

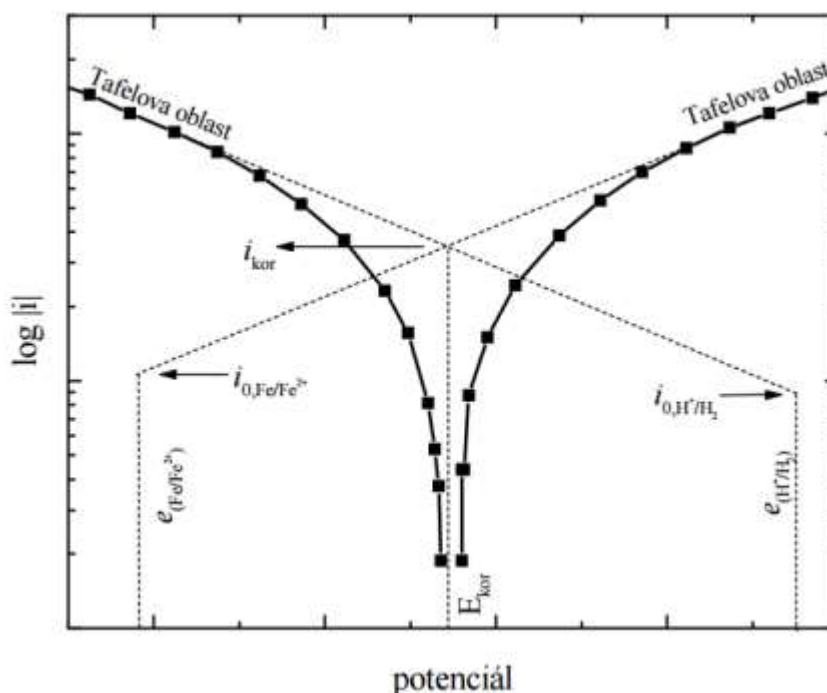
2.11.2 Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem SO_2

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 3231. Organické povlaky byly vystaveny vlhké atmosféře obsahující SO_2 , kde při téměř 100% relativní vlhkosti docházelo ke kondenzaci vody. Test probíhal ve 24hodinových cyklech. Během jednoho cyklu byly vzorky vystaveny po dobu 8 hodin SO_2 a vlhkosti při teplotě 38 °C, následně byly 16 hodin sušeny při laboratorní teplotě a relativní vlhkosti nižší než 75 %.

2.12 Nepřímé korozní zkoušky

2.12.1 Elektrochemické měření lineární polarizace

Zkouška elektrochemické lineární polarizace se používá k určení korozních vlastností kovů. Tato technika umožňuje stanovit rychlost koroze organických povlaků na ocelových panelech, polarizační odpor a proudové hustoty. Pro měření byla použita elektrochemická cela s roztokem 1M NaCl. Kovový panel QD 24 o rozměrech 101×51 mm, opatřený testovaným organickým povlakem, sloužil jako pracovní elektroda. Referenční elektroda byla kalomelová a jako pomocná elektroda sloužila elektroda platinová.



Obrázek 1: Polarizační křivka s vyznačením Tafelových oblastí.

Cílem této metody bylo stanovit pro jednotlivé organické povlaky nanesené na panelech jejich samovolný korozní potenciál (E_{corr}), proudovou hustotu (I_{corr}), tafelové směrnice (β_a a β_c), polarizační odpor (R_p) a rychlost koroze. Korozní proudová hustota se vypočítává podle specifických rovnic. Z těchto hodnot lze následně určit korozní rychlost (C_R) vyjádřenou v mm/rok.

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

Rovnice 6: Stanovení korozní proudové hustoty.

Kde: I_{corr} ... Korozní proud. hustota [μA], B_k ... Stern – Gearyho koeficient,

R_p ... Proudový odpor [Ω]

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

Rovnice 7: Stanovení Stern-Gearyho koeficientu.

Kde: β_a a β_c ... Sklony tafelových oblastí [mV]

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

Rovnice 8: Stanovení korozní rychlosti.

Kde: I_{corr} ... korozní proudová hustota [μA], K ... konstanta [3272 mm/A cm za rok],

EW ... ekvivalentní hmotnost [g], A ... plocha vzorku [cm^2]

2.12.2 Stanovení odolnosti vodnému roztoku elektrolytu v závislosti na pH

Na ocelové panely typu DC01, opatřené nátěrovými hmotami, bylo epoxyesterovou pryskyřicí přilepeno šest skleněných válečků. Válečky byly ponechány týden na zaschnutí. Poté byl do každého válečku aplikován pufr s pH hodnotou 2, 4, 6, 8, 10 a 12 (přibližně 10 ml pufru do každého válečku). Pufry byly připraveny smícháním roztoků 0,04 M H_3PO_4 , 0,04 M H_3BO_3 a 0,04 M CH_3COOH s 0,2 M roztokem NaOH podle příslušné tabulky s přidavkem 0,05 hm. % NaCl a 0,35 hm. % $(NH_4)_2SO_4$. Pufry byly ponechány ve válečkách po dobu pěti dnů, poté byly vylity, aby se k nátěrům dostal kyslík. Každý sedmý den bylo hodnoceno množství puchýřů, prokorodování k podkladu a koroze v ploše.

Tabulka 14: Příprava pufru pro oblast $pH = 2-12$.

pH	0,04M roztok H_3BO_3 , H_3PO_4 a CH_3COOH [ml]	0,2 M NaOH [ml]
2	100	5
4		25
6		42,5
8		60
10		80
12		100

2.13 Hodnocení korozních zkoušek

Po skončení korozních zkoušek byly na nátěrových filmech hodnoceny korozní projevy. Na testovaných vzorcích byla hodnocena koroze v okolí zkušebního řezu, koroze v ploše nátěrového filmu, množství puchýřů v ploše nátěrového filmu, množství puchýřů ve zkušebním řezu a následně koroze ocelového substrátu ocelového panelu. Po ukončení testování organických povlaků byl povlak z ocelových panelů odstraněn roztokem NaOH a omyty vodou. Povrch panelů byl dočištěn odstraňovačem nátěrů a následně na čistý povrch aplikován transparentní lak pro zabránění další nežádoucí korozi.

2.13.1 Hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu

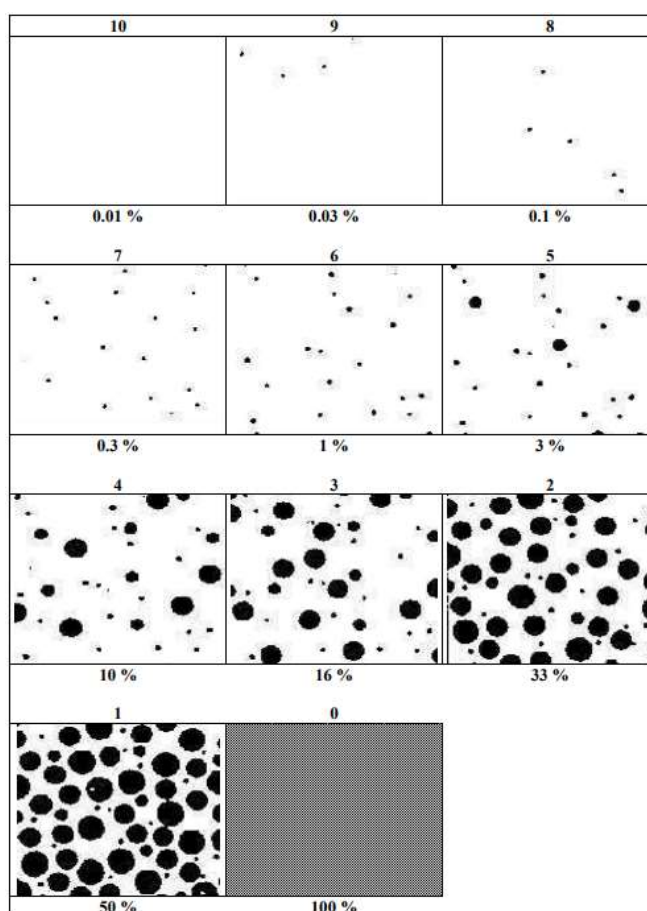
Podle normy ASTM D 1654-92 byla hodnocena koroze v řezu. Principem tohoto hodnocení je posoudit, jak efektivně aktivní složka nátěru zabraňuje korozi v okolí lokálního poškození nátěru (řezu). Koroze v řezu byla měřena v milimetrech na deseti různých místech nátěru a výsledná hodnota byla zprůměrována.

Tabulka 15: Hodnocení koroze v řezu dle normy ASTM D 1654-92.

Hodnocení	Vzdálenost [mm]
10	0
9	0-0,5
8	0,5-1,0
7	1,0-2,0
6	2,0-3,0
5	3,0-5,0
4	5,0-7,0
3	7,0-10,0
2	10,0-13,0
1	13,0-16,0
0	> 16

2.13.2 Hodnocení stupně koroze v ploše panelu

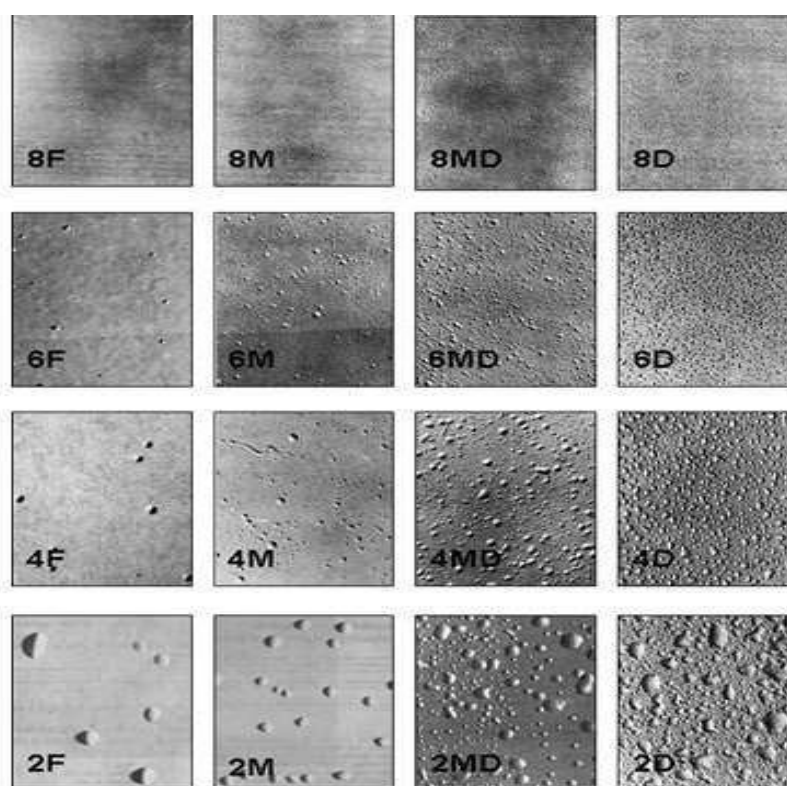
Míru elektrochemického působení antikorozního pigmentu v ochranném systému lze stanovit podle normy ASTM D 610–85. Pro hodnocení účinnosti ochranného filmu nátěru je definováno prokorodování jako selhání jeho ochranné funkce a šíření korozních produktů na povrch. Po odstranění organického povlaku z ocelového panelu byla posouzena ochranná funkce, vyjádřená stupněm koroze plochy podkladu v procentech. Vzorky byly porovnávány s příslušnými standardy.



Obrázek 2: Hodnocení koroze v ploše panelu.

2.13.3 Hodnocení tvorby puchýřů

Tato metodika hodnocení poskytuje důležité informace o odolnosti organického povlaku vůči různým fyzikálně-chemickým procesům, které mohou vést k tvorbě defektů způsobených difúzí látek z okolního prostředí ke kontaktnímu rozhraní s podkladem nátěru. Tvorba puchýřů je v této souvislosti definována jako selhání ochranné funkce povlaku, kdy organický film ztrácí přilnavost k podkladu. Hodnocení vzniku puchýřů bylo prováděno podle normy ASTM D 714-87. Organické povlaky byly následně porovnávány s referenčními standardy. Velikost puchýřů byla hodnocena pomocí číselné stupnice, kde číslo 8 představuje velmi malé puchýře a číslo 2 označuje největší puchýře. Četnost výskytu puchýřů byla vyjádřena pomocí symbolů F pro nízkou hustotu, M pro střední hustotu, MD pro středně husté pokrytí a D pro husté pokrytí.



Obrázek 3: Hodnocení puchýřů v ploše.

2.14 Hodnocení životnosti organických povlaků

Koroze v přírodním prostředí vyžaduje přítomnost vody a kyslíku. V průmyslových a městských oblastech k tomu přispívají další škodlivé faktory, jako jsou SO_2 , NO_x a další chemické látky. Abychom mohli určit vhodný nátěrový systém pro konkrétní prostředí, je nezbytné posoudit kvalitu prostředí, kterému bude nátěr vystaven.

Tabulka 16: Určení stupně korozní agresivity atmosféry norma ČSN EN ISO 12944-2.

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

Tabulka 17: Určení stupně korozní agresivity prostředí norma ČSN EN ISO 12944-6.

Stupně korozní agresivity atmosféry	Životnost (ISO 12944-1)	ISO 6270 kondenzace vody [h]	ISO 9227 neutrální solná mlha [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	–	–

3 VÝSLEDKY A HODNOCENÍ

3.1 Charakterizace pigmentů a plniv

Pigmenty použité pro formulaci modelových nátěrových hmot byly zkoumány pomocí několika metod, včetně měření hustoty, stanovení olejového čísla a výpočtu kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP).

Tabulka 18: Vlastnosti pigmentu a plniva.

Pigment/plnivo	Hustota [g.cm ⁻³]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	KOKP
ZnS	4,03 ± 0,02	27,7	45,4
ZnO	5,75 ± 0,02	14,1	53,6
MoS ₂	4,82 ± 0,02	28,2	40,8
MoO ₃	4,69 ± 0,02	15,4	56,7
Zn	6,96 ± 0,02	7,9	62,5
PANI	2,00 ± 0,02	93,2	33,3

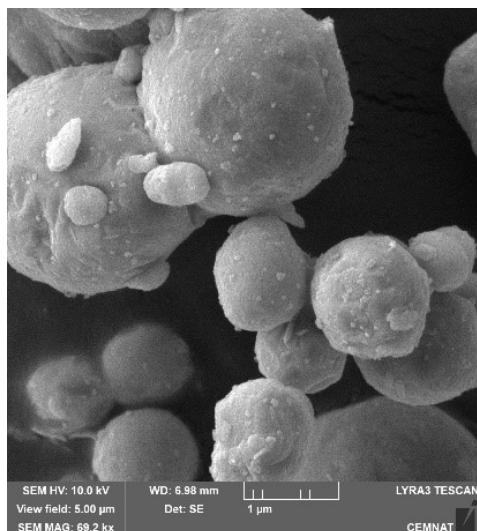
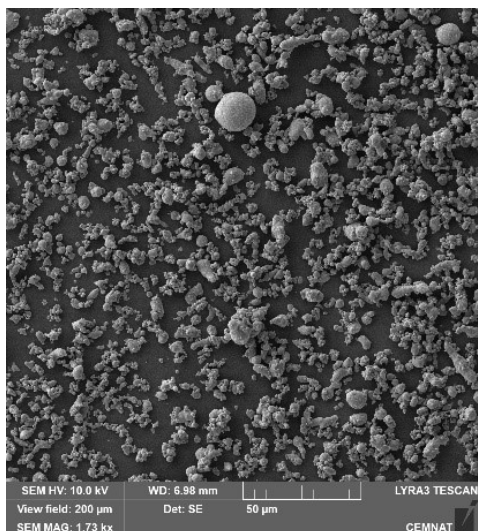
Pro tuto práci bylo jako pojivo použito komerčního produktu zvaného WorléeDur D 46. Jedná se o krátký epoxyesterový materiál vyrobený z konjugovaných mastných kyselin a epoxidových pryskyřic.

Tabulka 19: Charakterizace pojivové složky.

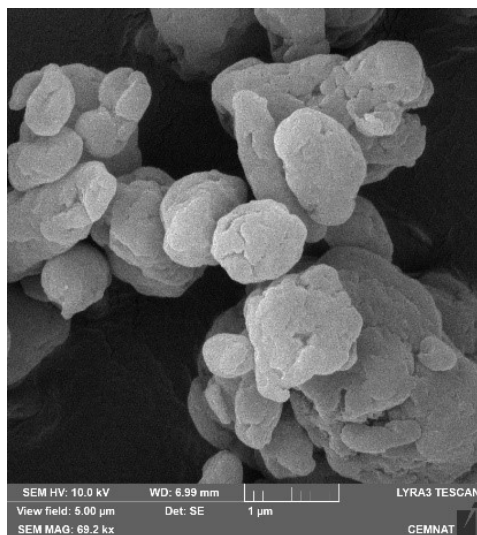
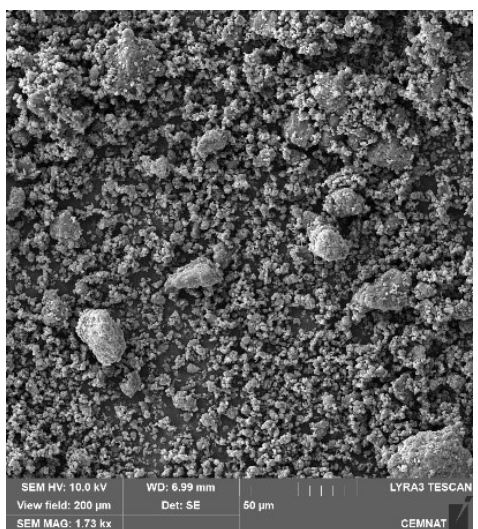
Pojivo	Sušina [%]	Obsah oleje [%]	Číslo kyselosti (mg KOH/1 g)	Forma	Hustota [g.cm ⁻³]
Epoxyesterová pryskyřice	60	40	4	60 % ⊙ v xylenu	1,01

Tabulka 20: Stanovení pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z vodných výluhů pigmentů.

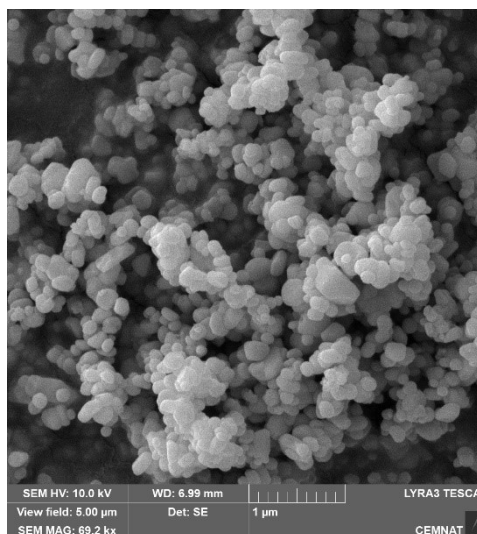
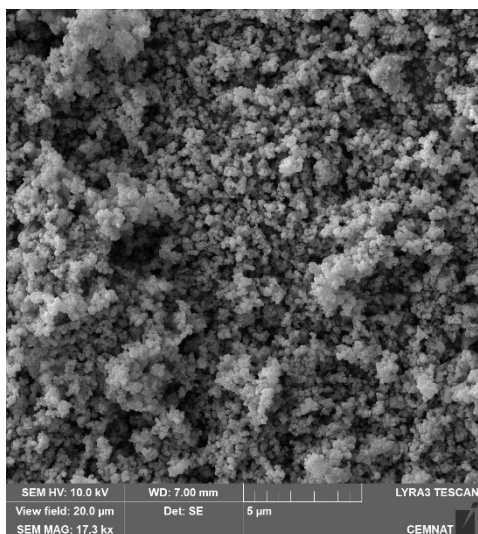
Pigment	pH (odchylka ± 0,01)				Vodivost [μS.cm ⁻¹] (odchylka ± 0,5 %)				Hmotnostní korozní úbytky		
	7. den	14. den	21. den	28. den	7. den	14. den	21. den	28. den	Δm [g]	K _m [g.m ⁻²]	X _H [%]
Zn	7,82	7,63	7,24	7,19	29	38	39	82	0,0061	3,03	81,45
PANI	1,77	1,68	1,62	1,35	24x10 ³	23x10 ³	24x10 ³	23x10 ³	0,0205	101,17	2734
ZnO	7,07	7,10	7,12	7,18	42	37	25	24	0,0052	2,58	69,34
ZnS	6,81	6,82	6,84	6,86	12	13	14	14	0,0058	2,88	77,42
MoS ₂	6,25	6,27	6,30	6,37	75	78	85	98	0,0376	18,65	501
MoO ₃	6,62	6,66	6,51	6,54	81	84	89	95	0,0254	12,60	338
Redest. H ₂ O	7,18	7,19	7,20	7,18	3,1	3,3	3,2	3,3	0,0075	3,72	100



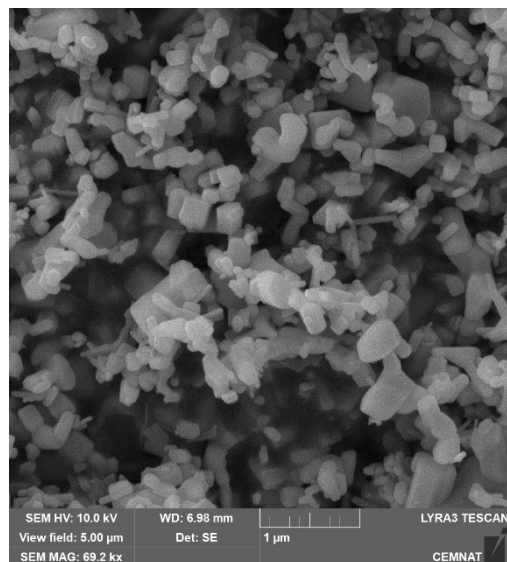
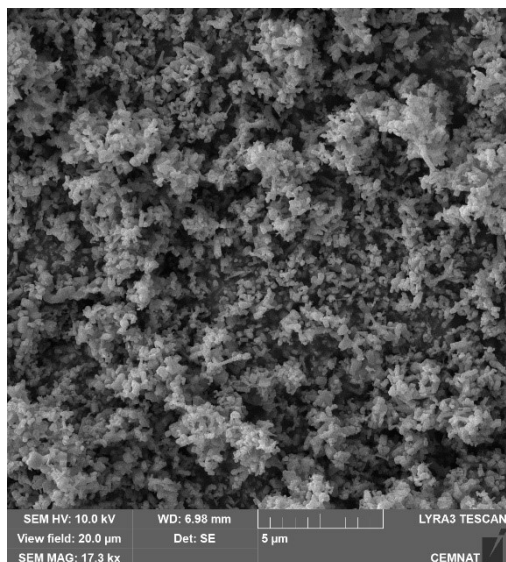
Obrázek 4: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – práškový zinek.



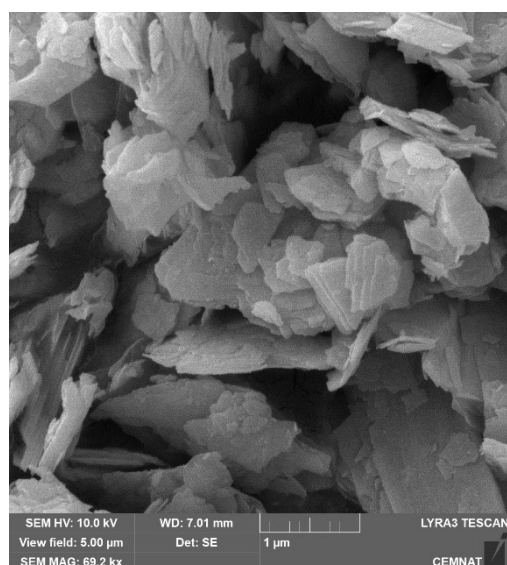
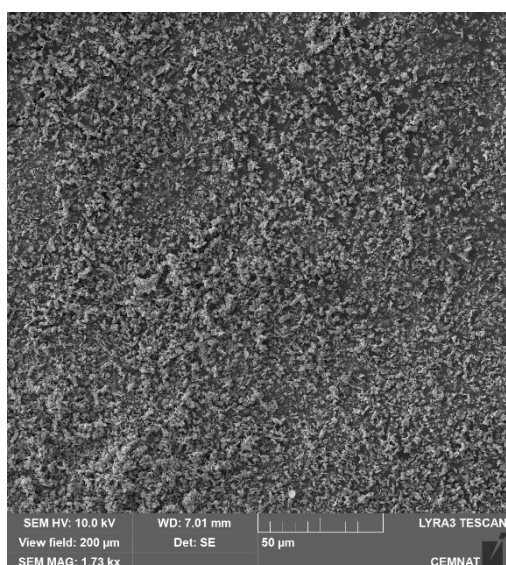
Obrázek 5: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – polyanilin fosfát.



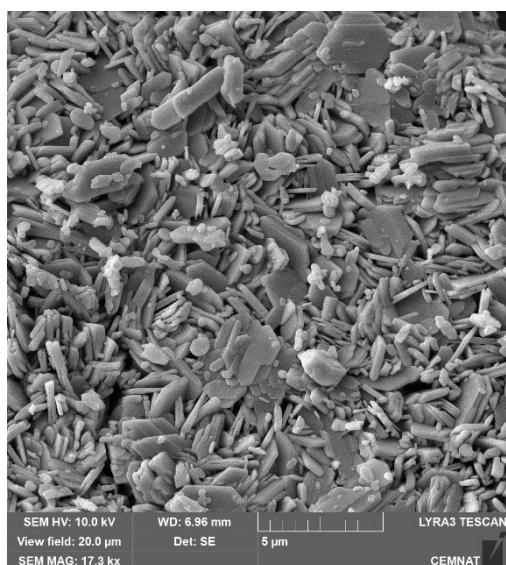
Obrázek 6: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – sulfid zinečnatý.



Obrázek 7: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – oxid zinečnatý.



Obrázek 8: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – sulfid molybdeničitý.



Obrázek 9: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – oxid molybdenový.

3.2 Hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech

3.2.1 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla

Byla provedena měření relativní povrchové tvrdosti na skleněných panelech s nátěrovým filmem pomocí kyvadlového přístroje typu Perzos. Výsledky relativní povrchové tvrdosti jsou vyjádřeny v procentech v porovnání s tvrdostí skleněného standardu (100 %) a jsou zaznamenány v následující tabulce.

Tabulka 21: Hodnoty stanovení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn při $Q = 60\%$ v závislosti na čase. $DFT = 50 \pm 10\mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Relativní povrchová tvrdost [%] (odchylka 0,5 %)							
			1.den	3.den	7.den	14.den	21.den	28.den	60.den	
ZnS	0	1	6,4	13,3	23,4	25,2	28,1	31,6	33,9	
	1	0	6,5	9,3	20,5	22,8	27,3	29,4	32,8	
		1	6,5	15,7	25,6	26,9	30,1	33,1	35,4	
		2	8,8	11,2	21,7	25,0	27,8	31,3	33,2	
		3	6,9	7,8	15,5	20,9	27,8	29,6	33,0	
		5	6,4	9,6	20,5	23,3	27,3	30,3	33,2	
	3	0	7,9	8,8	18,6	23,3	26,6	27,1	32,3	
		1	6,2	8,5	18,1	23,1	26,6	28,9	32,2	
		2	5,9	8,2	14,5	20,1	24,1	27,1	32,5	
		3	6,2	7,1	11,3	17,0	21,6	24,1	31,3	
		5	6,2	6,6	8,5	9,5	12,2	16,9	26,4	
	5	0	5,9	8,1	17,6	23,1	27,5	27,8	33,2	
		1	5,9	12,4	23,9	26,7	29,7	31,3	33,2	
		2	6,7	7,8	14,7	22,7	25,7	26,5	33,7	
		3	6,2	8,1	15,5	21,6	27,1	29,1	34,7	
		5	6,5	5,5	7,3	7,5	7,9	8,9	16,0	
	ZnO	3	3	5,1	11,8	22,9	26,5	29,9	32,8	35,7
	MoS ₂	1	0	7,4	13,5	22,9	26,3	29,5	32,2	34,9
			1	7,1	10,5	20,5	24,8	27,6	30,4	33,9
			2	4,1	13,0	21,9	25,2	27,8	29,9	33,0
3			6,9	10,2	20,7	24,3	27,1	29,9	32,5	
5			6,5	7,5	15,5	19,7	25,7	26,2	33,2	
3		0	6,5	17,3	27,7	30,8	33,0	35,9	38,3	
		1	8,8	7,8	16,2	21,8	25,9	29,2	33,0	
		2	6,2	7,5	15,9	23,3	27,5	30,8	34,2	
		3	6,9	7,5	13,3	19,7	24,2	27,7	33,0	
		5	6,5	6,8	9,9	12,9	14,4	23,1	30,3	
5		0	6,5	7,4	12,8	19,7	24,1	28,1	33,9	
		1	6,2	6,8	11,3	18,0	23,2	26,7	33,2	
		2	6,3	7,1	10,4	17,0	21,1	21,7	32,5	
		3	6,2	7,4	9,4	11,7	17,2	22,1	30,3	
		5	6,9	7,1	7,3	7,5	7,9	8,4	11,4	
MoO ₃		3	3	5,1	6,6	10,6	14,1	22,8	28,2	32,8
Zn	Q = 60	–	7,3	9,5	16,7	25,4	30,6	34,4	38,7	

3.2.2 Vyhodnocení Buchholtzovy vrypové zkoušky

V této kapitole jsou uvedeny průměrné délky vrypů na jednotlivých nátěrových filmech. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 22: Hodnoty průměrných délek vrypů v nátěrových filmech s obsahem Zn při $Q = 60 \%$. $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Průměrné délky vrypů [mm]							
			1.den	3.den	7.den	14.den	21.den	28.den	60.den	
ZnS	0	1	2,2	2,1	1,5	1,4	1,3	1,3	1,0	
	1	0	2,6	2,4	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	
		1	2,7	2,5	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	
		2	2,4	2,2	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	
		3	2,6	2,6	1,7	1,7	1,5	1,4	1,4	
		5	2,4	2,3	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	
	3	0	3,1	2,1	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	
		1	2,4	2,2	1,7	1,7	1,5	1,4	1,2	
		2	2,4	2,2	1,6	1,5	1,4	1,2	1,1	
		3	2,5	2,4	1,6	1,4	1,2	1,2	1,1	
		5	2,8	2,8	2,6	2,5	1,9	1,8	1,6	
	5	0	2,6	2,2	2,1	1,7	1,4	1,3	1,3	
		1	2,3	2,4	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	
		2	3,3	2,6	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	
		3	2,6	2,3	2,1	2,0	1,8	1,7	1,5	
		5	3,7	3,5	3,2	2,7	2,2	1,8	1,7	
	ZnO	3	3	2,7	2,5	2,2	2,0	1,6	1,2	1,0
	MoS ₂	1	0	2,6	2,5	2,1	2,0	1,3	1,2	1,1
			1	2,9	2,6	2,3	2,1	1,8	1,6	1,2
			2	2,4	2,2	2,0	1,9	1,8	1,6	1,2
3			2,7	2,4	2,0	1,6	1,5	1,4	1,3	
5			2,5	2,3	1,8	1,5	1,3	1,3	1,1	
3		0	2,6	2,4	2,1	1,8	1,5	1,2	1,0	
		1	3,1	2,6	2,2	1,6	1,3	1,2	1,1	
		2	2,8	2,4	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	
		3	2,5	2,5	2,0	1,8	1,4	1,2	1,0	
		5	3,4	2,6	2,1	1,9	1,8	1,8	1,4	
5		0	2,6	2,5	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	
		1	2,6	2,5	2,2	1,4	1,3	1,3	1,2	
		2	2,5	2,4	2,1	1,9	1,8	1,3	1,2	
		3	2,6	2,4	2,3	2,2	2,1	1,6	1,1	
		5	2,9	2,7	2,5	2,2	2,1	2	1,7	
MoO ₃		3	3	2,9	2,4	2,2	1,9	1,4	1,3	1,2
Zn		Q = 60	–	2,6	2,4	2,3	2,1	2,0	1,9	1,5

3.2.3 Vyhodnocení MEK testu

V této kapitole jsou uvedeny výsledky nátěrových filmů pomocí MEK testu na stanovení chemické odolnosti. V následující tabulce jsou uvedeny výsledky.

Tabulka 23: Hodnocení chemické odolnosti pomocí MEK testu nátěrových filmů s obsahem Zn při $Q = 60 \%$. $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pigment} [%]	OKP _{PANI} [%]	MEK test – čas [s]					
			1. den	7. den	14. den	21. den	28. den	60. den
ZnS	0	1	26	102	111	118	142	160
	1	0	28	119	120	122	145	160
		1	34	88	112	122	200	220
		2	24	102	119	122	198	205
		3	23	68	80	80	91	110
		5	24	78	80	95	107	120
	3	0	23	84	150	160	194	208
		1	20	92	117	150	155	170
		2	12	59	140	145	150	160
		3	14	113	120	125	130	140
		5	25	32	38	110	120	130
	5	0	7	84	133	138	145	151
		1	15	52	75	80	85	90
		2	7	60	65	90	137	148
		3	6	45	50	60	65	70
		5	21	47	69	78	92	108
ZnO	3	3	18	94	103	130	215	222
MoS ₂	1	0	25	110	120	125	130	150
		1	24	97	130	135	160	180
		2	28	125	147	152	157	170
		3	23	78	115	120	130	154
		5	23	38	45	53	60	74
	3	0	24	70	84	91	98	103
		1	15	64	70	80	93	120
		2	20	51	62	84	95	110
		3	20	54	57	70	85	114
		5	20	35	47	58	60	86
	5	0	10	38	60	80	94	114
		1	8	28	43	48	53	80
		2	20	56	74	98	120	154
		3	23	52	68	75	90	105
		5	30	61	75	90	100	120
	MoO ₃	3	3	11	38	41	49	60
Zn	Q = 60	–	35	49	66	98	154	175

3.3 Hodnocení fyzikálně–mechanických vlastností nátěrových filmů

3.3.1 Hodnocení odolnosti vůči ohybu, padajícímu závaží, hloubení a přilnavosti

V této kapitole jsou uvedeny výsledky mechanických zkoušek na panelech třídy DC01. Byly provedeny zkoušky ohybem přes 4 mm trn, hloubení, padající závaží a přilnavost pomocí řezného nože.

Tabulka 24: Hodnocení mechanických vlastností filmů s obsahem Zn při $Q = 60 \%$. $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Mechanické zkoušky				
			Ohyb [mm]	Úder [cm]	Hloubení [mm]	Přilnavost [st.]	
ZnS	0	1	<4	>100	>10	0	
		1	0	<4	>100	>10	0
	1		<4	>100	>10	0	
	2		<4	>100	>10	0	
	3		<4	>100	>10	0	
	5		<4	>100	>10	0	
	3	0	<4	>100	>10	0	
		1	<4	>100	>10	0	
		2	<4	>100	>10	0	
		3	<4	>100	>10	0	
	5	0	<4	>100	>10	0	
		1	<4	>100	>10	0	
		2	<4	>100	>10	0	
		3	<4	>100	>10	0	
	ZnO	3	3	<4	>100	>10	0
			MoS ₂	1	0	<4	>100
1	<4	>100			>10	0	
2	<4	>100			>10	0	
3	<4	>100			>10	0	
5	<4	>100			>10	0	
3	0	<4		>100	>10	0	
	1	<4		>100	>10	0	
	2	<4		>100	>10	0	
	3	<4		>100	>10	0	
5	0	<4		>100	>10	0	
	1	<4		>100	>10	0	
	2	<4		>100	>10	0	
	3	<4		>100	>10	0	
MoO ₃	3	3		<4	>100	>10	0
		Zn		Q = 60	–	<4	>100

3.4 Hodnocení zrychlených korozních zkoušek

3.4.1 Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu v atmosféře solného elektrolytu

V této kapitole jsou uvedeny výsledky po expozici nátěrových filmů v mlze solného elektrolytu. Pro tyto zkoušky byly použity 2 ocelové panely. Jeden byl opatřen řezem a druhý ne. Na každém filmu bylo hodnoceno: puchýře v ploše a v řezu, koroze v ploše a řezu.

Tabulka 25: Hodnocení korozní odolnosti u nátěrových filmů s obsahem Zn při $Q = 60 \%$ po expozici v atmosféře solného elektrolytu v závislosti na čase opatřených řezem. $DFT = 90 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Hodnocení po 1440 hod.		Hodnocení koroze po stažení		
			Puchýře		Koroze		
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Plocha [%]	
ZnS	0	1	6F	8F	1	0,03	
		1	0	6M	–	2	0,03
	1		6MD	–	1,5	0,03	
	2		4MD	6F	1	0,03	
	3		6F	8F	1	0,03	
	5		6F	8MD	0,5	0,03	
	3	0	8F	8F	0,5	0,03	
		1	6F	6M	1,5	0,03	
		2	6F	8M	1,5	0,03	
		3	6F	–	1,5	0,03	
		5	4F	–	2	0,03	
	5	0	6M	6F	1	0,03	
		1	6F	8M	1,5	0,03	
		2	6F	8F	1	0,03	
		3	6F	6F	1,5	0,03	
		5	6F	8M	0,5	0,03	
	ZnO	3	3	6F	6F	0,5	0,03
	MoS ₂	1	0	4F	–	0,5	0,03
			1	4F	6F	1	0,03
			2	4F	6F	0,5	50
3			6F	–	1	0,03	
5			6F	8MD	1,5	0,03	
3		0	6M	8F	2	0,03	
		1	4MD	6F	1,5	0,03	
		2	6M	8M	2	0,03	
		3	6F	6MD	1,5	0,03	
		5	6F	8F	2	0,03	
5		0	4F	–	1,5	16	
		1	–	8F	1	33	
		2	–	6F	3	50	
		3	–	6MD	9	16	
		5	8F	8MD	10	16	
MoO ₃	3	3	4F	6F	4	50	
Zn	Q = 60	–	8F	6F	2	0,3	

Tabulka 26: Hodnocení korozní odolnosti u nátěrových filmů s obsahem Zn při $Q = 60\%$ po expozici v atmosféře solného elektrolytu v závislosti na čase bez řezu. $DFT = 90 \pm 10\mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Hodnocení po 1440 hod.	Hodnocení koroze po stažení	
			Puchýře v ploše [st.]	Koroze v ploše [%]	
ZnS	0	1	8F	0,3	
	1	0	–	0,1	
		1	–	100	
		2	8F	50	
		3	8F	50	
		5	8F	100	
	3	0	8F	1	
		1	–	3	
		2	8F	100	
		3	8F	50	
		5	–	1	
	5	0	8F	3	
		1	8F	50	
		2	8F	3	
		3	8F	3	
		5	8F	0,1	
	ZnO	3	3	8F	0,01
	MoS ₂	1	0	8F	3
			1	–	3
			2	8F	0,1
3			8F	100	
5			8F	3	
3		0	–	33	
		1	–	33	
		2	8F	100	
		3	8F	50	
		5	8F	16	
5		0	–	16	
		1	8F	100	
		2	–	50	
		3	8M	33	
		5	8F	0,1	
MoO ₃	3	3	8M	0,1	
Zn	Q = 60	–	6F	1	

3.4.2 Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu v atmosféře s obsahem SO₂

Tabulka 27: Hodnocení korozní odolnosti u nátěrových filmů s obsahem Zn při Q = 60 % po expozici v atmosféře s obsahem SO₂ v závislosti na čase opatřených řezem. DFT = 90 ± 10 μm

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Hodnocení po 1440 hod.		Hodnocení koroze po stažení		
			Puchýře		Koroze		
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [mm]	Plocha [%]	
ZnS	0	1	–	8F	4	1	
	1	0	8M	–	5	0,01	
		1	–	–	4	0,01	
		2	8F	–	3	0,3	
		3	8F	–	5	1	
		5	8F	–	5	100	
	3	0	–	8F	4	0,01	
		1	8F	8F	5	3	
		2	8F	–	5	16	
		3	6M	–	8	16	
		5	8F	–	4	3	
	5	0	8F	–	6	1	
		1	–	8F	4	1	
		2	8M	–	5	0,03	
		3	8MD	–	3	50	
		5	–	6MD	6	16	
	ZnO	3	3	8F	–	4	16
	MoS ₂	1	0	8F	8F	3	1
			1	8F	–	1	1
			2	8F	–	3	1
3			–	–	3	0,03	
5			8M	8F	2	100	
3		0	8M	–	6	16	
		1	8M	–	4	3	
		2	8F	–	1	50	
		3	8F	–	0,5	0,01	
		5	6F	–	0,5	16	
5		0	8F	–	1	0,01	
		1	8F	–	1,5	0,01	
		2	8F	–	1	0,01	
		3	8F	–	0,5	0,01	
		5	8F	–	1	0,03	
MoO ₃	3	3	8F	–	1	0,01	
Zn	Q = 60	–	4F	–	4	1	

3.4.3 Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči působení vodného roztoku elektrolytu v závislosti na pH

Výsledky hodnocení působení pufrů o pH 2, 4, 6, 8, 10, 12 v závislosti na čase. Každý sedmý den se hodnotily puchýře v ploše nátěru a koroze v ploše. Hodnocení bylo ukončeno po 7. týdnu.

Tabulka 28: Hodnocení odolnosti nátěrového filmu s obsahem Zn při $Q = 60\%$ vůči působení vodného roztoku elektrolytu v závislosti na čase o pH 2, 4, 6, 8, 10, 12. Hodnocení po 1176 hodinách. $DFT = 50 \pm 10\mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Hodnocení korozní odolnosti v prostředí pufrů o pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12												
			Puchýře v ploše [st.]						Prokorodování [%]						
			2	4	6	8	10	12	2	4	6	8	10	12	
ZnS	0	1	6D	–	–	–	–	–	50	50	–	33	–	–	
	1	0	6MD	8F	–	–	–	–	–	100	33	–	–	–	–
		1	8MD	–	–	–	–	–	–	50	33	–	–	10	–
		2	6D	–	–	–	–	–	–	100	50	–	–	–	–
		3	4MD	–	–	–	–	–	–	50	10	–	–	–	–
		5	4D	–	–	–	–	–	–	100	100	–	–	–	–
	3	0	4MD	–	–	–	–	–	–	50	16	–	–	–	–
		1	4MD	–	–	–	–	–	–	50	10	–	–	–	–
		2	4MD	4M	–	–	–	–	–	50	50	–	–	–	–
		3	6MD	–	–	–	–	–	–	50	33	–	–	–	–
		5	4D	8F	–	–	–	–	–	50	50	–	–	–	–
	5	0	4D	8F	–	–	–	–	–	50	33	–	–	–	–
		1	4D	–	–	–	–	–	–	100	16	–	–	–	–
		2	6D	–	–	–	–	–	–	100	33	–	–	–	–
		3	2D	–	–	–	–	–	–	33	16	–	–	–	–
		5	4D	8F	–	–	–	–	–	100	33	–	–	–	–
ZnO	3	3	4D	–	–	–	–	–	50	1	–	–	–	–	
MoS ₂	1	0	4D	–	–	–	–	–	–	100	1	–	–	–	–
		1	4D	–	–	–	–	–	–	100	0,3	–	–	–	–
		2	4D	–	–	–	–	–	–	50	0,03	–	–	–	–
		3	4MD	–	–	–	–	–	–	100	50	–	–	–	–
		5	4D	–	–	–	–	–	–	100	33	–	–	–	–
	3	0	4D	–	–	–	–	–	–	50	33	–	–	–	–
		1	4M	–	–	–	–	–	–	100	50	–	–	–	–
		2	4M	–	–	–	–	–	–	100	0,3	–	–	–	–
		3	4M	–	–	–	–	–	–	100	16	–	–	–	–
		5	4D	–	–	–	–	–	–	100	50	–	–	–	–
	5	0	4MD	–	–	–	–	–	–	100	3	–	–	–	–
		1	4MD	–	–	–	–	–	–	100	100	–	–	–	–
		2	4D	6F	–	–	–	–	–	100	50	–	–	–	–
		3	8D	–	–	–	–	–	–	100	1	–	–	–	–
5		2D	8F	–	–	–	–	–	50	3	–	–	–	–	
MoO ₃	3	3	2D	6MD	–	–	–	–	100	3	–	–	–	–	
Zn	Q = 60	–	4D	8F	–	–	–	–	33	16	–	–	–	–	

3.4.4 Hodnocení účinnosti studovaných organických povlaků pomocí elektrochemické zkoušky lineární polarizace

Výsledky hodnocení jednotlivých studovaných organických povlaků pomocí elektrochemické zkoušky lineární polarizace v prostředí 1M roztoku chloridu sodného po 24hodinové expozici vzorků v tomto typu korozního prostředí.

Tabulka 29: Výsledky elektrochemické zkoušky lineární polarizace studovaných organických povlaků v prostředí 1 M roztoku chloridu sodného. DFT = $50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP _{pig} [%]	OKP _{PANI} [%]	Samovolný korozní potenciál [mV]	Polarizační odpor [Ω]	Korozní rychlost [mm.rok ⁻¹]
ZnS	0	1	-970	$4,52 \times 10^{10}$	$2,03 \times 10^{-9}$
	1	0	-988	$4,33 \times 10^{10}$	$2,07 \times 10^{-9}$
		1	-985	$4,32 \times 10^{10}$	$2,08 \times 10^{-9}$
		2	-980	$3,52 \times 10^{10}$	$2,56 \times 10^{-9}$
		3	-974	$3,58 \times 10^{10}$	$2,49 \times 10^{-9}$
		5	-973	$3,21 \times 10^{10}$	$2,75 \times 10^{-9}$
	3	0	-969	$4,99 \times 10^{10}$	$1,91 \times 10^{-9}$
		1	-974	$3,05 \times 10^{10}$	$3,08 \times 10^{-9}$
		2	-970	$3,39 \times 10^{10}$	$2,70 \times 10^{-9}$
		3	-968	$3,18 \times 10^{10}$	$2,72 \times 10^{-9}$
		5	-964	$3,20 \times 10^{10}$	$2,71 \times 10^{-9}$
	5	0	-969	$2,76 \times 10^{10}$	$3,08 \times 10^{-9}$
		1	-972	$2,70 \times 10^{10}$	$3,01 \times 10^{-9}$
		2	-971	$2,05 \times 10^{10}$	$4,59 \times 10^{-9}$
		3	-968	$2,02 \times 10^{10}$	$4,57 \times 10^{-9}$
		5	-965	$1,61 \times 10^{10}$	$5,86 \times 10^{-9}$
ZnO	3	3	-987	$4,87 \times 10^{10}$	$2,02 \times 10^{-9}$
MoS ₂	1	0	-985	$3,05 \times 10^{10}$	$3,08 \times 10^{-9}$
		1	-985	$3,04 \times 10^{10}$	$3,07 \times 10^{-9}$
		2	-984	$2,05 \times 10^{10}$	$4,58 \times 10^{-9}$
		3	-979	$1,60 \times 10^{10}$	$5,84 \times 10^{-9}$
		5	-978	$1,58 \times 10^{10}$	$5,82 \times 10^{-9}$
	3	0	-979	$1,40 \times 10^{10}$	$6,80 \times 10^{-9}$
		1	-975	$1,38 \times 10^{10}$	$6,79 \times 10^{-9}$
		2	-974	$1,16 \times 10^{10}$	$8,08 \times 10^{-9}$
		3	-971	$1,14 \times 10^{10}$	$8,06 \times 10^{-9}$
		5	-970	$1,08 \times 10^{10}$	$8,11 \times 10^{-9}$
	5	0	-968	$2,76 \times 10^{10}$	$3,08 \times 10^{-9}$
		1	-962	$1,90 \times 10^{10}$	$4,64 \times 10^{-9}$
		2	-961	$1,84 \times 10^{10}$	$4,85 \times 10^{-9}$
		3	-960	$1,21 \times 10^{10}$	$7,88 \times 10^{-9}$
		5	-958	$1,18 \times 10^{10}$	$7,19 \times 10^{-9}$
	MoO ₃	3	3	-958	$1,15 \times 10^{10}$
Zn	Q = 60	–	-980	$2,13 \times 10^{10}$	$4,35 \times 10^{-9}$

4 DISKUSE K VÝSLEDKŮM

4.1 Diskuse ke stanovení fyzikálně – chemických vlastností pigmentů a vlastností pojiva a morfologie částic pigmentů

U všech testovaných pigmentů byla nejprve provedena charakterizace, jednalo se o stanovení hustoty a olejového čísla. Z těchto získaných parametrů byla následně spočítána hodnota KOKP (kritická objemová koncentrace pigmentu), která je klíčová pro formulaci nátěrových hmot.

Olejová čísla pigmentů se pohybovala v rozmezí 7,9 – 93,2 g/100 g pigmentu. Nejvyšší hodnotu olejového čísla dosáhl pigment PANI 93,2g/100 g pigmentu, naopak nejnižší hodnoty dosáhl zinek 7,9g/100 g pigmentu. Hustoty pigmentů se pohybovaly v rozmezí 2,00 – 6,96 g/cm⁻³. Nejvyšší hodnotu hustoty měl zinek 6,96 g/cm⁻³, naopak nejnižší měla polyanilová sůl 2,00 g/cm⁻³. Z těchto hodnot byla vypočítána hodnota KOKP. Hodnoty KOKP se pohybovaly v rozmezí 33,3 – 65,5. Všechny tyto hodnoty jsou uvedeny v kapitole 3.1. Za komentář zde stojí pigment MoS₂, který dokládá fakt jak morfologie a měrných povrch částic ovlivňují absorpci oleje. Tento materiál je vrstevnatý a tvoří tedy přirozeně lamelární částice, které mají ve srovnání se sférickými částicemi vyšší měrný povrch.

Morfologii pigmentů nám ukazují obrázky 4–9 při zvětšení 1 μm. Částice práškového zinku mají kulovitý tvar, tvoří aglomeráty. Jejich velikost je pohybuje v rozmezí 1–2 μm. Mezi vybrané zástupce 2D oxidů patří oxid zinečnatý a oxid molybdenový. Částice oxidu zinečnatého připomínají oválný nebo obdélníkový tvar, jsou to částice izolované. Jejich velikost je pohybuje v rozmezí 1–3 μm. Částice oxidu molybdenového mají vrstevnatou listovitou strukturu. Velikost se pohybuje v rozmezí 0,5 – 2,5 μm. Částice polyanilinu mají izometrický tvar, které tvoří shluky primárních částic. Velikost primárních částic je 2–3 μm. Mezi vybrané zástupce 2D sulfidů patří sulfid zinečnatý a sulfid molybdeničitý. Částice sulfidu zinečnatého mají tetraedrický tvar, tvoří polykrystalické kulovité shluky. Velikost shluku částic může být až 10 μm. Částice sulfidu molybdeničitého tvoří vstevnatou listovitou neboli lamelární strukturu. Velikost částic je v rozmezí 1–5 μm.

U pojiva byla stanovena hodnota sušiny, kdy u použité epoxysterové pryskyřice tento parametr dosáhl hodnoty 60 % a dále byla stanovena hodnota hustoty tohoto pojiva, jež dosáhla hodnoty 1,01 g.cm⁻³.

4.2 Diskuse k vyhodnocení pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z vodných výluhů pigmentů

Jako součást experimentu byly podle popsaného postupu připraveny vodné výluhy pigmentů. Jejich hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti byly zaznamenány v tabulkách a měřeny pravidelně každých sedm dní po dobu 28 dní. Hodnoty pH jednotlivých pigmentů, vyjímaje polyanilinové soli, oscilovaly okolo neutrální hodnoty pH v průběhu celého stanovení. Výrazná změna vodného výluhu byla zaznamenána pouze u systému s obsahem polyanilinové soli, kde se již v prvních dnech výrazně pH snížilo, až k hodnotě $\text{pH} < 2$, a v průběhu následujících 28 dnů postupně klesalo až k hodnotě $\text{pH} = 1,35$. Tento pokles pH je způsoben deprotonací polyanilinové soli a uvolněním dopantu, což vedlo k tvorbě kyseliny a výraznému snížení hodnoty pH. Deprotonace také významně ovlivnila měrnou elektrickou vodivost, která se zvýšila na desítky $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, což je tisíckrát více než u výluhu práškového zinku. Z výsledků hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentových částic je patrné, že systémy se ZnO a ZnS dosáhly nižších hodnot ($2,58$ a $2,88 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) tohoto parametru v porovnání se systémem s obsahem zinku, u kterého tento parametr dosáhl hodnoty $3,03 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Systémy s obsahem MoO_3 a MoS_2 dosáhly vyšších hodnot hmotnostních korozních úbytků ($12,60$ a $18,65 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) a významně nejvyšší hodnota hmotnostních korozních úbytků byly zaznamenány u vodného výluhu s polyanilinovou solí, kdy dosáhla hodnoty $101,17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

4.3 Diskuse k fyzikálně – mechanickým vlastnostem a chemické odolnosti nátěrových filmů stanovených na skleněných panelech

4.3.1 Diskuse ke stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla a odolnosti Buchholtzově vrypové zkoušce

Relativní povrchová tvrdost studovaných organických povlaků byla měřena pomocí kyvadlového přístroje Persozova typu, na kterém byly měřeny vzorky studovaných nátěrových filmů, kdy DFT těchto systémů dosahovalo hodnoty $50 \pm 10 \mu\text{m}$. Toto měření se provádělo 1., 3., 7., 14., 21., 28. a 60. den od nanesení povlaku na podklad. Všechny vzorky byly naneseny na standardní skleněný panel ($200 \times 100 \times 3 \text{ mm}$). Pro všechny vzorky relativní tvrdost v čase stoupala, což bylo důsledkem probíhajících oxopolymeračních reakcí. Standardní organický povlak pigmentovaný zinkem dosáhl relativní povrchové tvrdosti rovné $38,7 \%$ při šedesátém dnu měření. U všech organických povlaků s obsahem studovaných pigmentů bylo zaznamenáno mírné snížení hodnot relativních povrchových tvrdostí, řádově v jednotkách procent, kdy snížení se ve všech případech projevilo výrazněji s rostoucí hodnotou objemové koncentrace polyanilinové soli. Polyanilinová sůl v daných typech nátěrových systémů působila jako látka způsobující zpomalení vytvrzování systémů. Nejnižší hodnoty relativní

povrchové tvrdosti dosáhl organický povlak pigmentovaný MoS_2 při hodnotě OKP = 5 % a s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 %, kdy tento parametr dosáhl hodnoty 11,4 %, tedy hodnoty o více než 70 % nižší, v porovnání s příslušným typem standardního zinkem pigmentovaného systému.

Obdobný závěr lze konstatovat i na základě výsledků stanovení odolnosti studovaných organických povlaků vůči vrypu, kdy především systémy s vysokým obsahem polyanilinové soli dosáhly nižší odolnosti vůči tomuto stanovení v porovnání se standardním organickým povlakem pigmentovaným pouze zinkem. U standardního organického povlaku dosáhla délka vrypu hodnoty 1 mm, zatím co u organického povlaku pigmentovaného sulfidem zinečnatým při hodnotě OKP = 5 % a s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 % dosáhl tento parametr hodnoty 1,7 mm.

4.3.2 Diskuse ke změně lesku nátěrových filmů

Lesk studovaných nátěrových filmů byl stanoven pomocí leskoměru při geometriemi 20° , 60° a 85° . Měření probíhalo ve stejném časovém úseku jako při stanovení ostatních fyzikálně mechanických parametrů, přičemž vzorky nátěrových filmů byly zhotoveny v jedné vrstvě na standardních skleněných panelech (200x100x3 mm). Suché tloušťky nátěrových filmů dosahovaly hodnot $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

Hodnoty lesku jednotlivých studovaných organických povlaků se v průběhu času postupně snižovaly v důsledku průběhu oxopolymeračního mechanismu zasychání. Vliv jednotlivých studovaných pigmentů i polyanilinové soli byl na hodnoty lesku při jednotlivých úhlech 20° , 60° a 85° velmi malý. Vzhledem ke skutečnosti, že pro jednotlivé studované organické povlaky při úhlu 60° bylo dosaženo hodnot v intervalu od 10 do 70, lze jednotlivé studované nátěrové filmy zařadit do skupiny středně lesklých nátěrů.

4.3.3 Diskuse ke chemické odolnosti vůči methylethylketonu

Měření probíhalo ve stejném časovém úseku jako při stanovení parametrů měření relativní povrchové tvrdosti, přičemž vzorky nátěrových filmů byly zhotoveny v jedné vrstvě na standardních skleněných panelech (200x100x3 mm) s hodnotami DFT $50 \pm 10 \mu\text{m}$. Všechny studované filmy byly vyhodnoceny stupněm 0, jelikož vždy došlo k poškození filmu do 5 minut od zahájení zkoušky. Nejvyšší chemické odolnosti dosáhla formulace pigmentovaná oxidem zinečnatým při hodnotě OKP = 3 % a s obsahem, polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 %. V případě systémů pigmentovaných oxidem zinečnatým bychom mohli usoudit, že vyšší obsah tohoto pigmentu v zinkem pigmentovaném nátěru vede ke zvýšení účinku bariérové ochrany, čímž snižuje průnik MEK do nátěrového filmu.

4.4 Diskuse k mechanickým zkouškám

Toto měření probíhalo na ocelových panelech DC01 (200x40x1 mm). Tyto stanovení mohly probíhat minimálně 28. den od nanesení nátěrových systémů. Suché tloušťky nátěrových filmů dosahovaly hodnot $50 \pm 10 \mu\text{m}$. Celkem byly provedeny čtyři základní typy mechanických zkoušek: stanovení odolnosti proti hloubení, úderu, ohybu a zkouška přilnavosti mřížkovou metodou. Z výsledků je patrné, že pigmentování nátěrových systémů nevedlo ke snížení mechanických odolnosti na ocelovém substrátu. Tato základní odolnost nátěrových systémů je dána především pojivem, které vykazalo odolnost proti ohybu na válcovém trnu menším jak 4 mm, odolnost proti úderu závažím o 1 kg vyšší jak 100 cm, hloubení vyšší jak 10 mm, a přilnavost mřížkovou metodou s hodnocením stupně 0, kdy byly řezy hladké a jednotlivé čtverce bez sebemenšího poškození. U standartního organického povlaku byla přilnavost na ocelovém panelu hodnocena stupněm 1, kdy došlo k poškození hodnocené plochy nátěrového filmu v rozsahu nižším než 5 % hodnocené plochy.

4.5 Diskuse k vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek

4.5.1 Diskuse ke zrychlené korozní zkoušce v atmosféře neutrálního solného elektrolytu

Pro vzorky nátěrových filmů s DFT $90 \pm 10 \mu\text{m}$, aplikované na ocelové Q panely typu S-46 (150x101x0,81 mm), byla testována antikoroziční účinnost. Na tento typ hodnocení byly použity dva ocelové panely, jeden s řezem, druhý bez řezu. Korozní odolnost se v rámci této cyklické korozní zkoušky testovala v atmosféře mlhy solného elektrolytu $\text{NaCl}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Působení korozního prostředí bylo hodnoceno ve 120hodinových intervalech a testování bylo ukončeno po 1440hodinové expozici vzorků. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře na ploše a koroze v ploše ocelového panelu.

Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl nátěrový systém pigmentovaný sulfidem zinečnatým při hodnotě OKP 3 % bez obsahu polyanilinové soli, kdy u tohoto organického povlaku byla zaznamenána přítomnost puchýřů v řezu i v ploše nátěrového filmu hodnocena nejnižším možným stupněm 8F. Koroze v ploše panelu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 0,03 % a koroze v řezu pouze hodnoty 0,5 mm. Vysoké antikoroziční účinnosti dosáhl i organický povlak pigmentovaný oxidem zinečnatým při hodnotě OKP = 3 % s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 %, kdy u tohoto organického povlaku byla zaznamenána přítomnost puchýřů v řezu i v ploše nátěrového filmu hodnocena stupněm 6F.

Koroze v ploše panelu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 0,03 % a koroze v řezu pouze hodnoty 0,5 mm. Vysoké antikoroziční účinnosti dosáhl i nátěrový systém pigmentovaný polyanilinovou solí při hodnotě OKP = 1 %, kdy u tohoto organického povlaku byla zaznamenána přítomnost puchýřů v řezu, kde dosáhla hodnoty 6F a puchýře v ploše nátěrového filmu byly hodnoceny stupněm 8F. Koroze v ploše panelu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 0,03 % a koroze v řezu pouze hodnoty 1,5 mm. Výše uvedené organické povlaky dosáhly vyšší antikoroziční účinnosti v porovnání s příslušným typem zinkem pigmentovaného standartního organického povlaku. Výše uvedené výsledky korespondují s výsledky studia antikoroziční účinnosti studovaných organických povlaků bez zkušebního řezu v tomto typu korozní atmosféry.

4.5.2 Diskuse ke zrychlené korozní zkoušce v prostředí s obsahem SO₂

Pro vzorky nátěrových filmů s DFT 90±10 μm, aplikovaných na ocelové Q panely typu S-46 (150x101x0,81 mm), byla testována antikoroziční účinnost v prostředí s obsahem oxidu siřičitého. Zrychlené korozní testy probíhaly v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po dobu 1440 hodin. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze v řezu, puchýře v řezu, puchýře na ploše a koroze v ploše ocelového panelu.

Nejvyšší antikoroziční účinnosti v tomto typu korozního prostředí dosáhl nátěrový systém pigmentovaný sulfidem zinečnatým při hodnotě OKP = 1 % a s obsahu polyanilinové soli při hodnotě OKP = 1 %, kdy u tohoto organického povlaku nebyla zaznamenána přítomnost puchýřů v řezu ani v ploše nátěrového filmu. Koroze v ploše panelu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 0,01 % a koroze v řezu hodnoty 4 mm. Obdobné antikoroziční účinnosti v tomto typu korozního prostředí dosáhl organický povlak pigmentovaný sulfidem molybdeničitým při hodnotě OKP = 1 % s obsahu polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 %, kdy u tohoto organického povlaku také nebyla zaznamenána přítomnost puchýřů v řezu ani v ploše nátěrového filmu. Koroze v ploše panelu u tohoto organického povlaku dosáhla hodnoty 0,03 % a koroze v řezu hodnoty 3 mm. U standartního zinkem pigmentovaného nátěrového filmu byla zaznamenána přítomnost puchýřů v řezu nátěrového filmu, jež dosahovala stupně 4F, a koroze zkušebního řezu dosáhla hodnoty 4 mm a koroze v ploše panelu hodnoty 1 %. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že výše uvedené organické povlaky s obsahem ZnS i MoS₂ a s obsahem polyanilinové soli dosáhly vyšší antikoroziční účinnosti v porovnání s příslušným typem zinkem pigmentovaného organického povlaku.

4.6 Diskuse k vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů vůči působení vodných roztoků elektrolytu v závislosti na pH

Stanovení odolnosti nátěrových systémů v závislosti na pH použitého elektrolytu bylo stanoveno za pomoci pufrů o známé hodnotě pH (2, 4, 6, 8, 10, 12) s přidavkem 0,05 hm. % NaCl a 0,35 hm. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Toto měření probíhalo na ocelových panelech DC01 (200x40x1 mm) po dobu 7 týdnů, kdy suché tloušťky nátěrových filmu dosahovaly hodnot $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

V průběhu prvních čtrnácti dní nebyla u žádného ze studovaných organických povlaků zaznamenána přítomnost puchýřů v ploše nátěrového filmu, kdy tento korozní projev byl u jednotlivých studovaných organických povlaků zaznamenán až při hodnocení po 21 dnech u pufrů o pH = 2 a 4. U všech typů studovaných nátěrových filmů byla zaznamenána přítomnost puchýřů v ploše nátěrového filmu po ukončení testu, kdy tento paramet se po sedmi týdnech pohyboval v intervalu od 8MD do 2D při hodnotě pH = 2. U některých nátěrových filmů docházelo ke tvorbě puchýřů i při použití pufru o pH = 4. Přítomnost puchýřů negativně ovlivnila výsledek parametru koroze v ploše ocelového panelu, kdy tento parametr dosáhl vysokých hodnot právě při vystavení nátěrového filmu pufru o hodnotě pH = 2 a 4. Tento závěr platí i pro standartní zinkem pigmentovaný organický povlak bez přítomnosti jiných pigmentů či plniv.

4.7 Diskuse k hodnocení elektrochemické zkoušky lineární polarizace v prostředí 1M roztoku chloridu sodného

Elektrochemické zkoušce lineární polarizace v 1M roztoku chloridu sodného byly podrobeny studované organické povlaky aplikované v jedné vrstvě na Q panely typu QD-24, kdy suchá tloušťka nátěrových filmů dosahovala hodnoty $50 \pm 10 \mu\text{m}$.

Hodnoty polarizačních odporů jednotlivých studovaných povlaků se pohybovaly v intervalu od $4,99 \times 10^{10} \Omega$ do $1,08 \times 10^{10} \Omega$, zatím co hodnoty korozních rychlostí se pohybovaly v intervalu od $8,08 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$ do $1,91 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$. Nejvyšší hodnota polarizačního odporu ($4,99 \times 10^{10} \Omega$) byla stanovena u organického povlaku s obsahem sulfidu zinečnatého při hodnotě OKP = 3 % bez obsahu polyanilinové soli. U tohoto organického povlaku byla zároveň stanovena nejnižší rychlost koroze, dosahující hodnoty $1,91 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$. Vysoké antikoroziční účinnosti dosáhl i organický povlak pigmentovaný oxidem zinečnatým při hodnotě OKP = 3 % a s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 3 %, kdy polarizační odpor tohoto studovaného organického povlaku dosáhl hodnoty $4,87 \times 10^{10} \Omega$ a korozní rychlost dosáhla hodnoty $2,02 \times 10^{-9} \text{ mm.rok}^{-1}$. V obou případech tyto organické povlaky dosáhly vyšší účinnosti v porovnání se standartním zinkem pigmentovaným organickým povlakem. Výsledky této

elektrochemické techniky korespondují s výsledky expozice studovaných organických povlaků v atmosféře solného elektrolytu.

4.8 Určení stupně agresivity korozního prostředí

Stupeň korozní agresivity prostředí byl odvozen na základě normy ISO 12944-2. Stupeň agresivity prostředí byl určen pro organické povlaky exponované v atmosféře s obsahem solného elektrolytu, kdy byl stanoven stupeň agresivity pro takové organické povlaky, u kterých se neobjevily žádné korozní projevy (puchýře v řezu, puchýře v ploše a koroze v ploše).

Organické povlaky s nejvyšší korozní odolností jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C4 (předpokládaná životnost vysoká). Konkrétně se jedná organický povlak s nejvyšší antikorozní účinností pigmentovaný sulfidem zinečnatým při hodnotě OKP = 3 % bez obsahu polyanilinové soli a také organický povlak pigmentovaný oxidem zinečnatým při hodnotě OKP = 3 % s obsahem polyanilinové soli při OKP = 3 %. Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a dále koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 720-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře solného elektrolytu.

5 PŘÍNOSY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Tato bakalářská práce s názvem „*Formulace a studium ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem zinku, vodivých polymerů a vybraných sulfidů a oxidů*“ přináší nové poznatky v oblasti ochranných organických povlaků a nátěrových hmot, a to především v kontextu ochrany proti korozi. Práce zahrnuje nové výsledky výzkumu ochranného efektu organických povlaků a nátěrových hmot na bázi epoxyesterové pryskyřice s rozpouštědly, obsahující vybrané oxidické a sulfidické sloučeniny a vybraný vodivý polymer.

Jedním z nejdůležitějších přínosů této práce jsou poznatky o působení specifických kovových pigmentů v kombinaci s polyanilinovou solí na ochranné vlastnosti organických povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice aplikovaných na kovový či skleněný podklad. Tyto vlastnosti jsou zkoumány v závislosti na koncentraci či kombinaci použitých pigmentů.

Na základě výsledků práce je možné konstatovat, že mechanickou odolnost systémů pigmentovaných zinkem lze zvýšit vhodným výběrem dalších typů pigmentů. Mechanické testy ukazují, že použití MoS_2 s lamelárním tvarem částic při použitých objemových koncentracích (1, 3 i 5 %) posiluje mechanickou odolnost systémů. Tuto skutečnost lze vysvětlit vyztužující schopností lamelárních částic pigmentů, které zvyšují mechanickou odolnost více než samotné zinkové pigmenty. Mechanickou odolnost systémů posilují i ostatní typy použitých pigmentů v důsledku zajištění heterodisperzity daných systémů nátěrových filmů.

Dále, na základě cyklických korozních zkoušek v různých korozních atmosférách, lze konstatovat, že použití práškového sulfidu zinečnatého při objemové koncentraci 3 % bez kombinace s polyanilinovou solí nebo použití práškového oxidu zinečnatého při objemové koncentraci 3 % v kombinaci s polyanilinovou solí při objemové koncentraci 3 % významně zvyšuje antikorozi účinnost systému a ochranu zkušebnímu řezu. To je způsobeno posílením bariérové schopnosti nátěrových systémů tím, že vytváří fyzickou překážku vůči pronikání korozních iniciátorů. Zvýšená ochrana zkušebnímu řezu je také důsledkem posílení elektrochemického mechanismu působení systému pigmentovaného zinkem.

V důsledku optimalizace formulací nátěrových systémů došlo k posílení mechanické odolnosti i antikorozi účinnosti v porovnání s příslušným typem standartního zinkem pigmentovaného systému.

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zaměřila na vývoj a testování zinkem pigmentovaných nátěrových systémů s cílem zvýšit jejich antikorozi účinnost. V průběhu práce byly naformulovány a optimalizovány nátěrové hmoty pigmentované zinkem v kombinaci s dalšími kovovými pigmenty a vodivým polymerem. V rámci předložené práce bylo zjištěno, že správná volba koncentrace jednotlivých pigmentů hraje klíčovou roli v optimalizaci ochranných vlastností nátěru.

V prvním kroku byly charakterizovány vybrané pigmenty, které byly následně použity k přípravě modelových nátěrových hmot. Sloučeniny zinku a molybdenu byly zvoleny pro jejich známé ochranné vlastnosti, zatímco polyanilinová sůl byla použita pro svou schopnost poskytovat dodatečnou ochranu díky své vodivosti, což může zlepšit odolnost nátěrového systému proti korozi.

Po přípravě byly tyto optimalizované nátěrové systémy aplikovány na ocelové a skleněné panely. Výběr těchto substrátů umožňuje testovat nátěry v různých podmínkách a získat tak komplexní přehled o jejich vlastnostech. Ocelové panely simulují reálné podmínky kovových konstrukcí, zatímco skleněné panely umožňují lepší sledování přilnavosti a homogenity nátěru.

Testování nátěrů probíhalo zejména pomocí cyklických korozních zkoušek, které simulují reálné korozní podmínky a jsou klíčové pro posouzení dlouhodobé ochrany poskytované nátěrem. Tyto zkoušky napodobují podmínky, kterým jsou kovové konstrukce vystaveny, včetně střídavého působení vlhkosti, iniciátorů koroze a teplotních změn. Kromě korozních zkoušek byly prováděny i mechanické testy, které hodnotí fyzikálně-mechanickou odolnost nátěrů. Tyto testy jsou nezbytné pro stanovení, zda nátěrový systém dokáže odolat mechanickému namáhání, kterému mohou být kovové konstrukce vystaveny. Na základě provedených cyklických korozních zkoušek bylo potvrzeno, že nové formulace nátěrových hmot se sníženým obsahem zinku poskytují srovnatelnou, ne-li lepší ochranu proti korozi ve srovnání s tradičními zinkem pigmentovanými systémy. Tímto bylo dosaženo významných ekonomických a ekologických přínosů, včetně snížení nákladů na zinek a minimalizace ekologické zátěže spojené s jeho těžbou a zpracováním. Celkově lze konstatovat, že vývoj inovativních zinkem pigmentovaných nátěrových systémů s přídavkem vybraných pigmentů či vodivého polymeru představuje významný krok vpřed v oblasti protikorozi ochrany kovových konstrukcí. Tyto nové formulace nejen prodlužují životnost chráněných materiálů, ale také přispívají k udržitelnějšímu a ekonomicky výhodnějšímu řešení ochrany proti korozi.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] A. Kalendová, Veselý, D.; Kohl, M.; Stejskal, J.; Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments, *Progress in Organic Coatings*, Volume 78, January 2015, Pages 1-20
- [2] Kohman, Edward F. Who discovered galvanism? *Journal of Chemical Education* 1963, 40(12) [cit. 2020-07-20]. DOI: 10.1021/ed040p655. ISSN 0021-9584. Dostupné z:
- [3] A. Kalendová, *Antikorozní pigmenty a nátěrové hmoty*, Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-502-1.
- [4] Zhang, Tianyu, Teng Zhang, Yuting HE, Yuchen Wang a Yaping BI. Corrosion and aging of organic aviation coatings: A review. *Chinese Journal of Aeronautics*. 04/2023n. 1., 2023(36), pp 1-10.
- [5] Prabhu, S. *Anti-Corrosion Coatings for Different Service Exposures*, 2017.
- [6] Zinc rich primers for corrosion protection. J. Peter Ault, P.E., PCS Elzly Technology Corporation Ocean City, NJ. (2018)
- [7] Zhang, Jintao, Wang H., Xie J., Synergistic Effect between Zinc Particles and Graphene on the Anti-Corrosion Performance of Epoxy Coatings, *International Journal of Electrochemical Science*, Volume 17, Issue 12, December 2022, 221238
- [8] A. Kalendová, *Technologie nátěrových hmot I., Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice, Univerzita Pardubice, 2003. pp. 39-40. 9788071945765.
- [9] A. Kalendová, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings* 46. 2003, pp. 324-332.
- [10] A. Kalendová, *Metody testování vlastností organických povlaků, díl I. Korozně-inhibiční účinnost organických povlaků*. Pardubice 2001, ISBN 80-7194-398-3.
- [11] A. Kalendová, Effects of particle sizes and shapes of zinc powder on the properties of anticorrosive coatings, *Prog. Organ. Coatings* 46 (4) (2003) 324–332.
- [12] M. Kohl, A. Kalendová, Deshpande, P.P. et al. Effects of conductive polymers (type and concentration) in coatings with zinc particles of different shapes. *J Coat Technol Res* 16, 949–962 (2019).
- [13] Plum LM, Rink L, Haase H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2010; 7(4):1342-1365.

- [14] Pei-Jia Lu, Shou-Chieh Huang, Yu-Pen Chen, Lih-Ching Chiueh, Daniel Yang-Chih Shih; Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics; *Journal of Food and Drug Analysis*; Volume 23, September 2015, Pages 587-594;
- [15] P. Benda, A. Kalendová, Anticorrosion Properties of Pigments based on Ferrite Coated Zinc Particles, *Physics Procedia*, Volume 44, 2013, Pages 185-194;
- [16] Neikov, Oleg D. Naboychenko, Stanislav S. Murashova, Irina V. Gopienko, Victor G. Frishberg, Irina V. Lotsko, Dina V. (2009), *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders – Technologies and Applications*. Elsevier.
- [17] Murphy, John. (2001). *Additives for Plastics Handbook (2nd Edition) - 7.2.1.1 Thermal Oxidative Decomposition Processes*. Elsevier.
- [18] Lambourne, R. Strivens, T.A.. (1999). *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice (2nd Edition) - 3.12.2.1 Carbon Black*. Woodhead Publishing.
- [19] Macaskie, Lynne E. Sapsford, Devin J. Mayes, Will M. (2020). *Resource Recovery from Wastes – Towards a Circular Economy - 10.2.2 Zinc Sulphide Quantum Dots via Harnessing of Hydrogen Sulphide Bioprocess Waste*. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [20] Munger, Charles G. Vincent, Louis D. (2014). *Corrosion Prevention by Protective Coatings (3rd Edition) - 6.3.1 Organic Zinc-Rich Coatings*. NACE International.
- [21] Faith, Keyes & Clark's Industrial Chemicals, F. A. Lowenheim, M. K. Moran, Eds. (Wiley-Interscience, New York, 4th ed., 1975) pp 882-888
- [22] Kohl, M., Vliv vodivých polymerů a dalších látek na korozně-inhibiční vlastnosti epoxyesterových nátěrů plněných kovovým zinkem, disertační práce, 2020
- [23] Raycha Y., Kohl M., Kalendová A., Effect of concentration of zinc-powder in epoxy-ester based anticorrosive coatings, *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology* 29 (2023), pp 181–201
- [24] K. Bošťíková, Studium vlastností organických povlaků pigmentovaných anorganickými i organickými pigmenty s obsahem Mg kationtu, diplomová práce, 2022
- [25] Dong S., Cheng W., Yao J., Influence of reciprocating friction on friction and wear characteristics of MoS₂ films, *Results in Engineering*, Volume 18, June 2023
- [26] Lampert, Carl M. Taube, Sue R.. (2017). *SVC – 60th Annual Technical Conference Proceedings*, April 29 – May 4, 2017, Providence, Rhode Island USA – References. Society of Vacuum Coaters (SVC)
- [27] ANTEC 2009 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings – Novel Design Methodology for Plastic Gears. Society of Plastics Engineers (SPE).
- [28] E. Lafontaine, M. Comet, *Nanothermites*, Wiley, 2016, pp.183.

- [29] Cramer, Stephen D. Covino, Bernard S., Jr. (2003). ASM Handbook, Volume 13 A – Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection - 109.3.2 Self-Cured Solvent-Based Alkyl Silicates. ASM International
- [30] Gülden Asan, Abdurrahman Asan, Hüseyin Çelikkan, The effect of 2D-MoS₂ doped polypyrrole coatings on brass corrosion, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1203, March 2020
- [31] Sofia K. Fanourakis, Sharona Q. Barroga, Riya A. Mathew, Janire Pena-Bahamonde, Stacey M. Louie, Jem Valerie D. Perez, Debora F. Rodrigues, Use of polyaniline coating on magnetic MoO₃ and its effects on material stability and visible-light photocatalysis of tetracycline, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 10, Issue 3, June 2022
- [32] A.V. Avani, E.I. Anila, Recent advances of MoO₃ based materials in energy catalysis: Applications in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 47, Issue 47, 1 June 2022, Pages 20475-20493,
- [33] Mounia Achqraoui, Houda Jebari, Naoual Bekkioui, Hamid Ez-Zahraouy, Tensile effect on photocatalytic and optoelectronic properties of MoS₂ for hydrogen production: DFT study, *International Journal of Hydrogen Energy*, October 2023,
- [34] Xiangfeng Meng, Lihuan Hou, Hong Jin, Wenjuan Li, Shaoqi Wang, Zhiping Wang, Junwei An, Chen Wen c, Guojun Ji, Xiuqing Xu, Dan Zhou, Study on corrosion protection properties of PANI/ZnO/Zn/Graphene coating on aluminum alloy, *Diamond and Related Materials*, Volume 136, June 2023,
- [35] https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/zinc-oxide
- [36] Qi Yin, Zhen-Yao Wang, Miao-Ran Liu, Chen Pan, Synergistic Effect of NaCl and SO₂ on the Initial Atmospheric Corrosion of Zinc Under Wet–Dry Cyclic Conditions, Volume 32, December 2018, pages 780–796
- [37] S. Oesch, M. Faller, Environmental effects on materials: the effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. a short literature survey and results of laboratory exposures, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 9, pp. 1505-1530, 1997
- [38] Frondel, C. and C. Palache (1950) Three new polymorphs of zinc sulfide. *Amer. Mineral.*, 35, 29–42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 0 % a PANI při OKP = 1 %, formulace zinkového standardu při Q = 60 %.....	46
Tabulka 2: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 1 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.	46
Tabulka 3: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 3 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.	46
Tabulka 4: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu ZnS při OKP = 5 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.	46
Tabulka 5: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu ZnO při OKP = 3 % a PANI při OKP = 3 %.	46
Tabulka 6: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu MoS ₂ při OKP = 1 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.	47
Tabulka 7: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu MoS ₂ při OKP = 3 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.	47
Tabulka 8: Formulace epoxysterových nátěrových hmot s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu MoS ₂ při OKP = 5 % a PANI při OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %.	47
Tabulka 9: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem Zn při Q = 60 % a anorganického pigmentu MoO ₃ při OKP = 3 % a PANI při OKP = 3 %.	47
Tabulka 10: Specifikace použitých Q panelů	48
Tabulka 11: Typy lesků a vzhled povrchu.....	49
Tabulka 12: Hodnocení MEK testu.	50
Tabulka 13: Stupnice přilnavosti k podkladu a popis dle normy ČSN EN ISO 2409.....	51
Tabulka 14: Příprava pufru pro oblast pH = 2–12.	54
Tabulka 15: Hodnocení koroze v řezu dle normy ASTM D 1654-92.	55
Tabulka 16: Určení stupně korozní agresivity atmosféry norma ČSN EN ISO 12944-2.....	57
Tabulka 17: Určení stupně korozní agresivity prostředí norma ČSN EN ISO 12944-6.....	57
Tabulka 18: Vlastnosti pigmentu a plniva.	58
Tabulka 19: Charakterizace pojivové složky.....	58

Tabulka 20: Stanovení pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z vodných výluhů pigmentů.....	58
Tabulka 21: Hodnoty stanovení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn při Q = 60 % v závislosti na čase. DFT = 50 ± 10μm	61
Tabulka 22: Hodnoty průměrných délek vrypů v nátěrových filmech s obsahem Zn při Q = 60 %. DFT = 50 ± 10μm	62
Tabulka 23: Hodnocení chemické odolnosti pomocí MEK testu nátěrových filmů s obsahem Zn při Q = 60 %. DFT = 50 ± 10μm	63
Tabulka 24: Hodnocení mechanických vlastností filmů s obsahem Zn při Q = 60 %. DFT = 50 ± 10μm	64
Tabulka 25: Hodnocení korozní odolnosti u nátěrových filmů s obsahem Zn při Q = 60 % po expozici v atmosféře solného elektrolytu v závislosti na čase opatřených řezem. DFT = 90 ± 10μm	65
Tabulka 26: Hodnocení korozní odolnosti u nátěrových filmů s obsahem Zn při Q = 60 % po expozici v atmosféře solného elektrolytu v závislosti na čase bez řezu. DFT = 90 ± 10μm	66
Tabulka 27: Hodnocení korozní odolnosti u nátěrových filmů s obsahem Zn při Q = 60 % po expozici v atmosféře s obsahem SO ₂ v závislosti na čase opatřených řezem. DFT = 90 ± 10μm	67
Tabulka 28: Hodnocení odolnosti nátěrového filmu s obsahem Zn při Q = 60 %. vůči působení vodného roztoku elektrolytu v závislosti na čase o pH 2, 4, 6, 8, 10, 12. Hodnocení po 1176 hodinách. DFT = 50 ± 10μm.....	68
Tabulka 29: Výsledky elektrochemické zkoušky lineární polarizace studovaných organických povlaků v prostředí 1 M roztoku chloridu sodného. DFT = 50 ± 10μm.....	69

SEZNAM ROVNIC

$Me \rightarrow Men + +n e - (1)$	17
Rovnice 1: Výpočet olejového čísla.	43
Rovnice 2: Výpočet KOKP.....	44
Rovnice 3: Stanovení hmotnostního korozního úbytku.....	45
Rovnice 4: Stanovení obsahu sušiny.	45
Rovnice 5: Výpočet relativní povrchové tvrdosti.	49
Rovnice 6: Stanovení korozní proudové hustoty.	53
Rovnice 7: Stanovení Stern-Grearyho koeficientu.	53
Rovnice 8: Stanovení korozní rychlosti.....	53

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Polarizační křivka s vyznačením Tafelových oblastí.....	53
Obrázek 2: Hodnocení koroze v ploše panelu.	55
Obrázek 3: Hodnocení puchýřů v ploše.....	56
Obrázek 4: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – práškový zinek.	59
Obrázek 5: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – polyanilin fosfát.	59
Obrázek 6: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – sulfid zinečnatý.	59
Obrázek 7: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – oxid zinečnatý.	60
Obrázek 8: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – sulfid molybdeničitý.....	60
Obrázek 9: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu – oxid molybdenový.....	60

PŘÍLOHA – FOTOGRAFICKÉ ZÁZNAMY

Studium korozní odolnosti organických povlaků s obsahem syntetizované polyanilinové soli (PANI- H_3PO_4) a vybraných sulfidů a oxidů. Fotografické záznamy organických povlaků, které byly zaznamenány v průběhu i po ukončení cyklických korozních zkoušek.

Cyklická korozní zkouška v atmosféře solného elektrolytu po 720hodinové expozici, po 1440hodinové expozici a po stažení bez zkušebního řezu.

- Organický povlak s obsahem ZnS při OKP 0 % a PANI při OKP 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 1 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 3 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 5 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



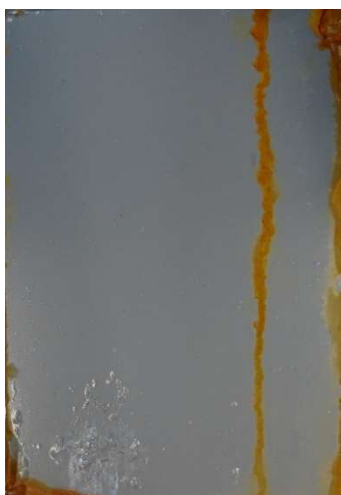
OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



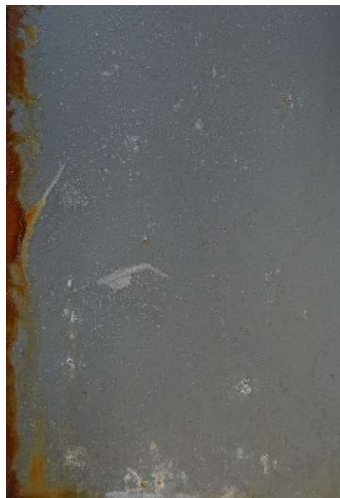
OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %

- Organický povlak s obsahem ZnO při OKP 3 % a PANI při OKP 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 1 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 3 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



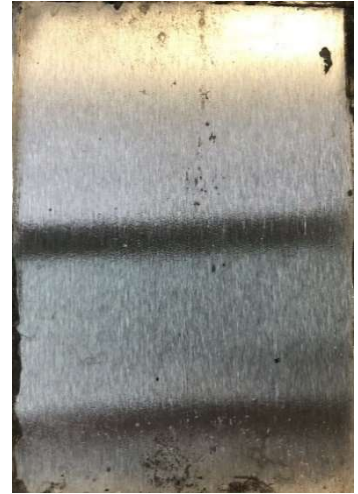
OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



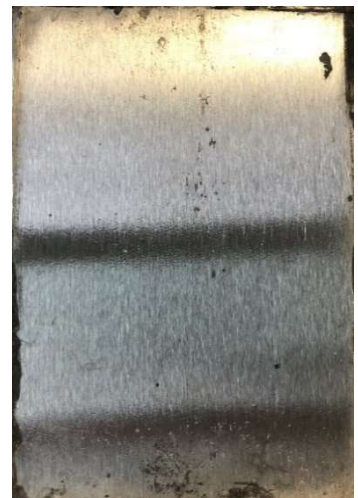
OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 5 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 5 %

- Organický povlak s obsahem MoO_3 při OKP 3 % a PANI při OKP 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %

Cyklická korozní zkouška v atmosféře solného elektrolytu po 720hodinové expozici, po 1440hodinové expozici a po stažení panelu, který byl opatřen zkušební řezem.

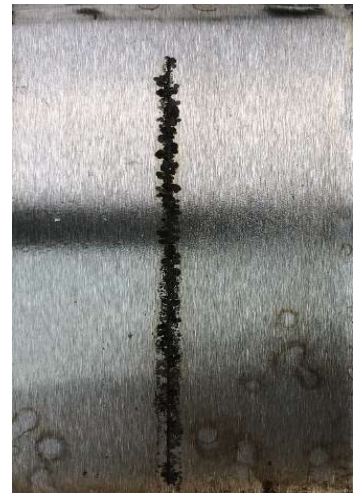
- Organický povlak s obsahem ZnS při OKP 0 % a PANI při OKP 1 %



OKP_{PANI} = 1 %

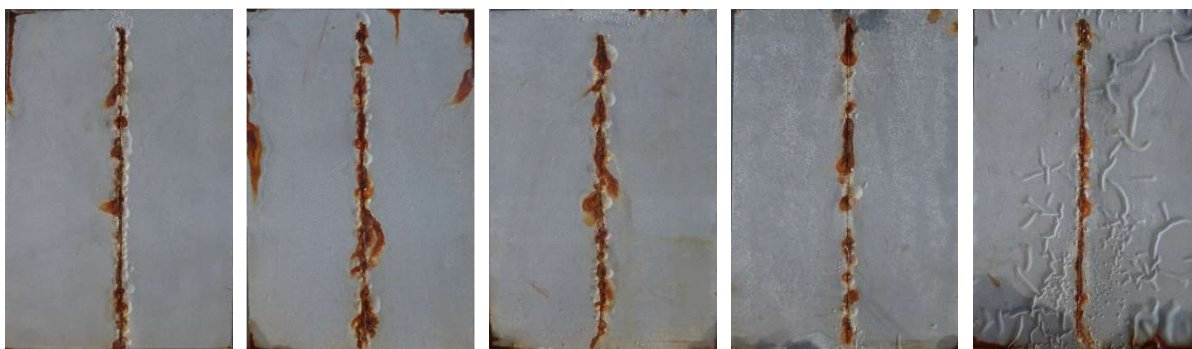


OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 1 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



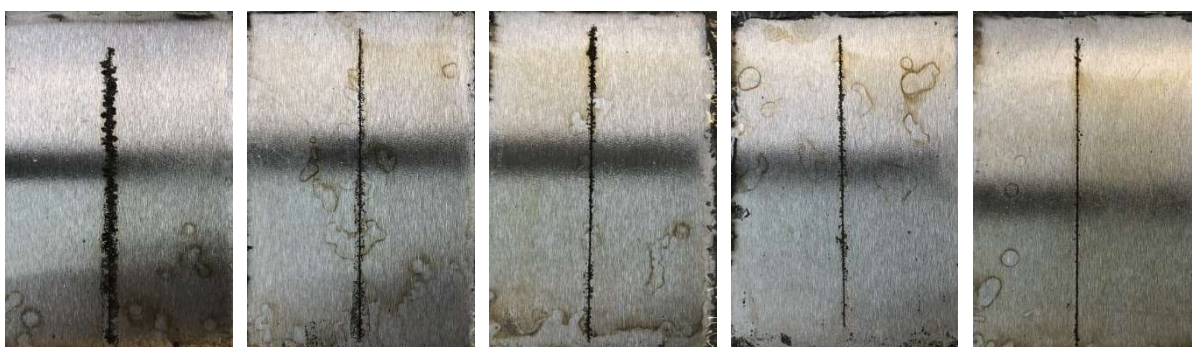
OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 3 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 5 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



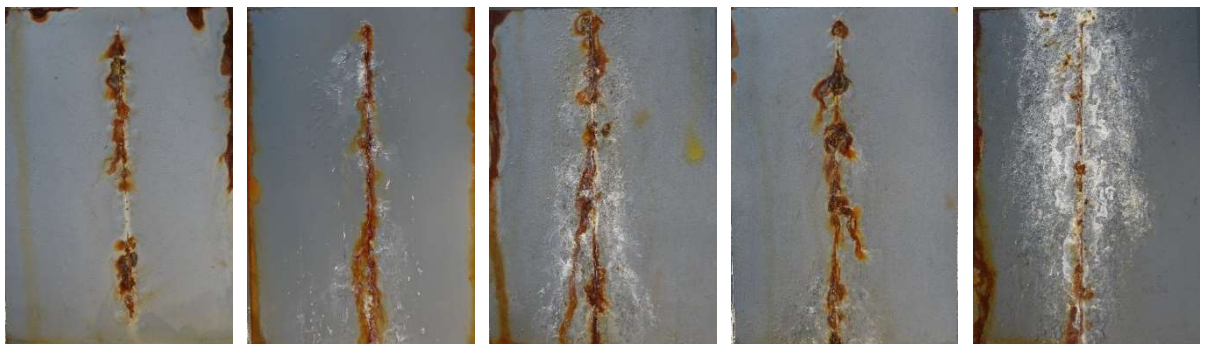
OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organický povlak s obsahem ZnO při OKP 3 % a PANI při OKP 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 1 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



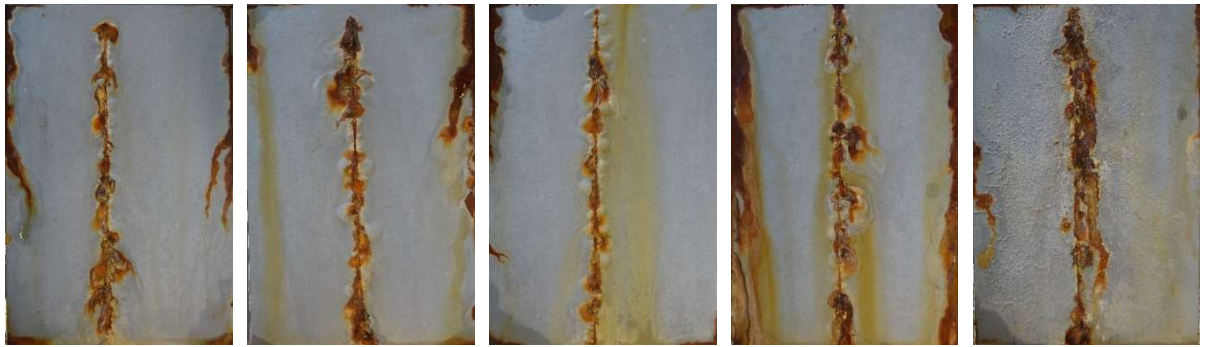
OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

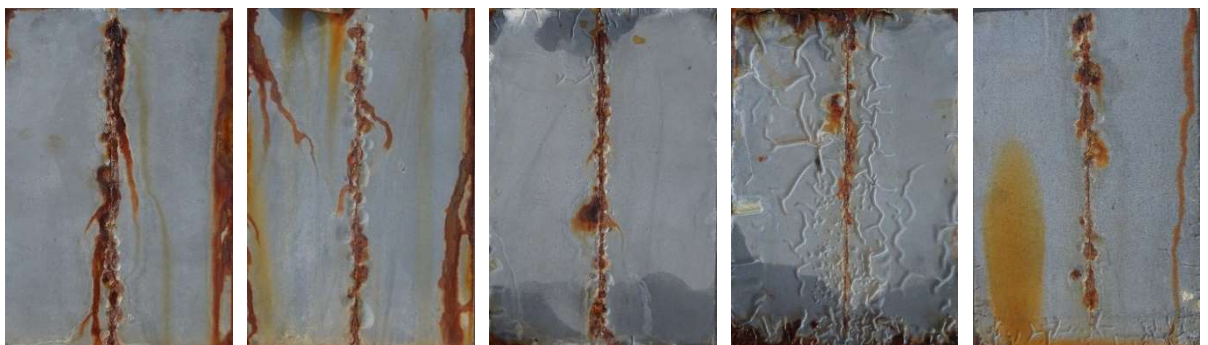
OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 3 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 5 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organický povlak s obsahem MoO_3 při OKP 3 % a PANI při OKP 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %

Cyklická korozní zkouška v atmosféře SO_2 po 720hodinové expozici, po 1440hodinové expozici a po stažení panelu, který byl opatřen zkušební řezem.

- Organický povlak s obsahem ZnS při OKP 0 % a PANI při OKP 1 %



OKP_{PANI} = 1 %

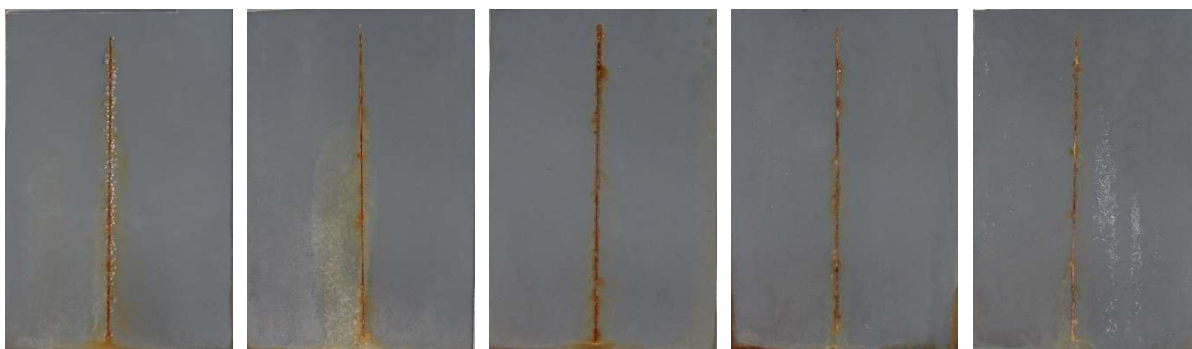


OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 1 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 1 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



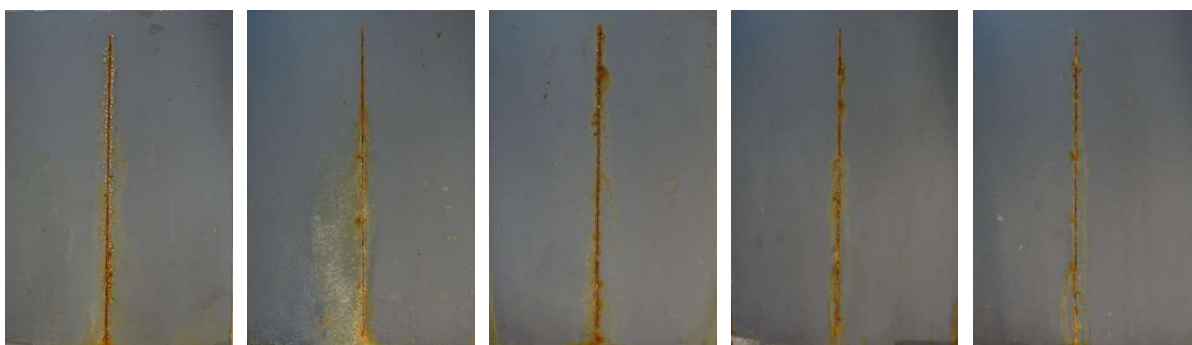
OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

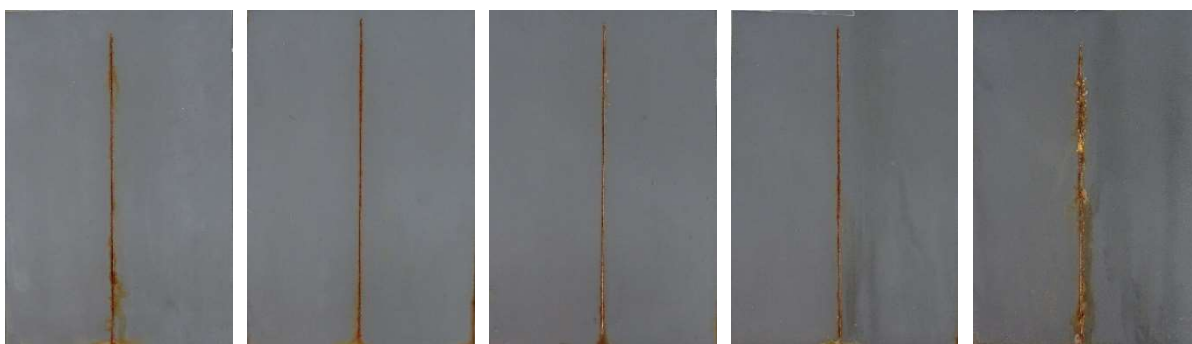
OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 3 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

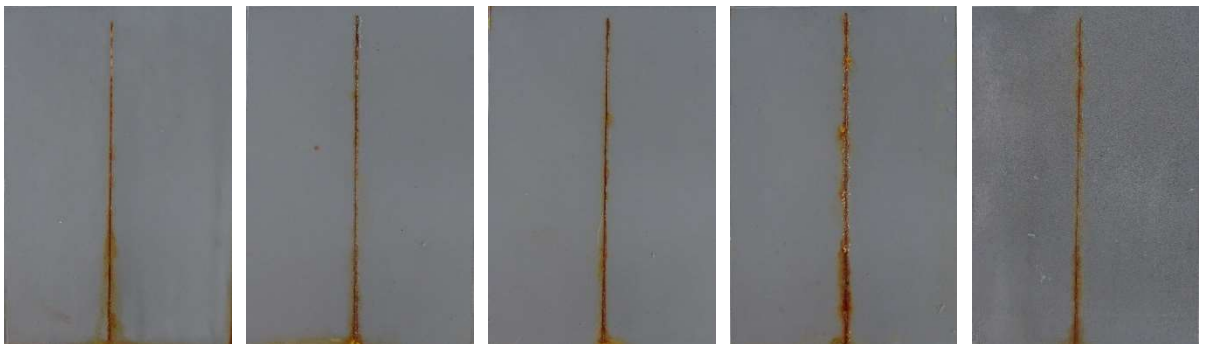
OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem ZnS při OKP 5 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organický povlak s obsahem ZnO při OKP 3 % a PANI při OKP 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 1 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %



OKP_{PANI} = 1 %



OKP_{PANI} = 2 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 5 %



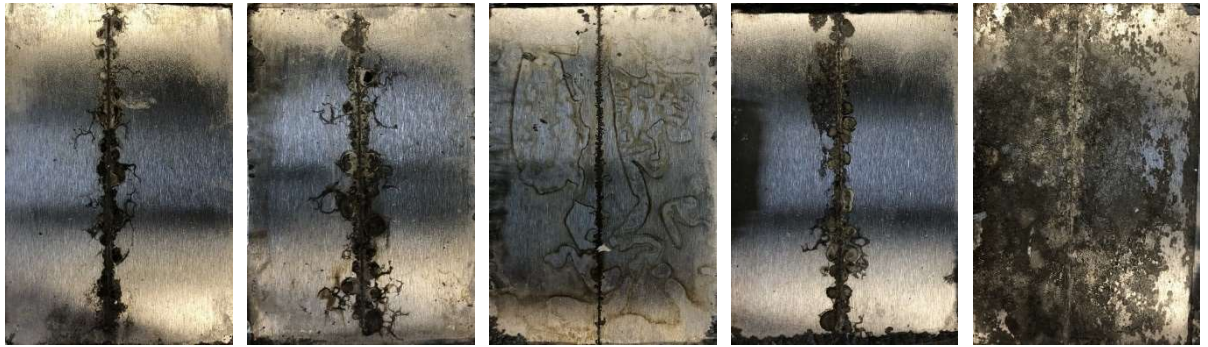
OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 3 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organické povlaky s obsahem MoS₂ při OKP 5 % a PANI při OKP 0, 1, 2, 3, 5 %



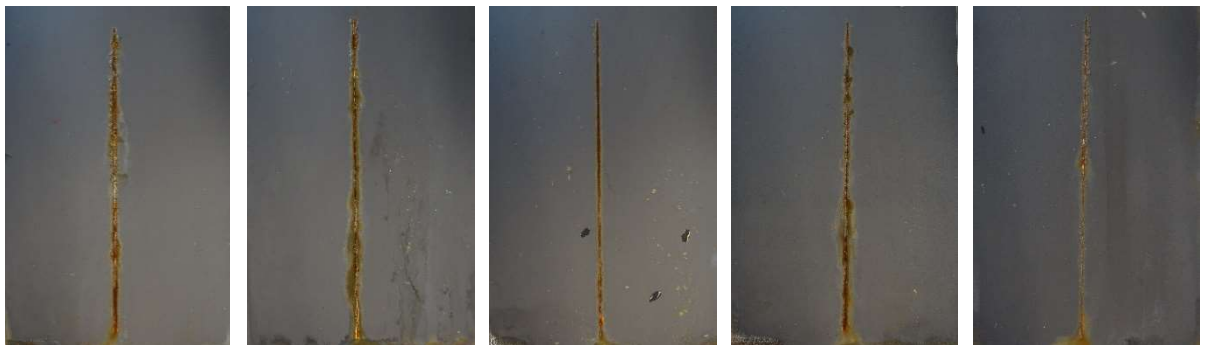
OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %



OKP_{PANI} = 0 %

OKP_{PANI} = 1 %

OKP_{PANI} = 2 %

OKP_{PANI} = 3 %

OKP_{PANI} = 5 %

- Organický povlak s obsahem MoO_3 při OKP 3 % a PANI při OKP 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %



OKP_{PANI} = 3 %

Název práce	Formulace a studium ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem zinku, vodivých polymerů a vybraných sulfidů a oxidů
Autor práce	Ondřej Veselý
Obor	Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů
Rok obhajoby	2024
Vedoucí práce	Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.
Anotace	<p>Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu struktury, složení a koncentrace organických a anorganických pigmentů s obsahem zinku, vodivých polymerů a vybraných sulfidů a oxidů na antikorozi a fyzikální vlastnosti organických povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice. Byly porovnávány vlastnosti nátěrových hmot s obsahem nově syntetizovaného organického pigmentu – polyanilin. Zinkem pigmentované nátěrové hmoty obsahující organický pigment byly porovnávány s nátěrovými hmotami, které byly pigmentované anorganickými pigmenty, jednalo se o sulfid zinečnatý, oxid zinečnatý, sulfid molybdeničitý a oxid molybdenový. U všech pigmentů byla stanovena jejich hustota a olejové číslo, z nichž byla následně vypočtena kritická objemová koncentrace, také bylo sledováno pH a měrná elektrická vodivost roztoků pigmentů v závislosti na čase. Organické povlaky byly aplikovány na skleněné a ocelové panely. Následně u nich byly testovány jejich fyzikálně – mechanické vlastnosti, jako je odolnost organického povlaků vůči ohybu, úderu, vrypu, hloubení a byla také stanovena přilnavost organického povlaku mřížkovou metodou. Ocelové panely, opatřeny organickými povlaky, byly také podrobeny zrychleným korozním zkouškám, při nichž byla sledována jejich antikorozi účinnost. Organické povlaky byly vystaveny i vlivu nepřímých korozních zkoušek, jako je elektrochemické měření lineární polarizace a stanovení odolnosti vůči vodnému roztoku elektrolytu v závislosti na pH.</p>
Klíčová slova	Korozní odolnost, epoxyesterová pryskyřice, zinek, nátěrový film, pigment, organický povlak