

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Martin Jindřišek

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
ODDĚLENÍ ORGANICKÝCH POVLAKŮ
A NÁTĚROVÝCH HMOT

**Studium vlastností organických povlaků
s obsahem Polyanilin/diethylfosfitu
jako antikorozního pigmentu**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Martin Jindřišek

Vedoucí práce: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Konzultant práce: Ing. Kateřina Nechvílová

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF MACROMOLECULAR MATERIALS
DEPARTMENT OF PAINTS AND ORGANIC COATINGS

**Study of properties of organic coatings
containing Polyaniline/diethylphosphite
as anticorrosive pigment**

THESIS

AUTHOR: Bc. Martin Jindřišek

SUPERVISOR: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

CONSULTANT: Ing. Kateřina Nechvílová

2017

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Jindřišek**
Osobní číslo: **C15532**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Studium vlastností organických povlaků s obsahem
Polyanilin/diethylfosfitu jako antikoroziního pigmentu**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

Mezi způsoby řešení protikorozní ochrany kovů patří i aplikace pigmentů s antikorozními vlastnostmi do základních nátěrových hmot. Protože je sledována ekologická a toxikologická nezávadnost jednotlivých složek nátěrových hmot a OP, hledá se náhrada i za toxické antikorozní pigmenty. Jako nové materiály pro antikorozní nátěrové hmoty lze zařadit diethylfosfit, který by se mohl stát složkou optimalizující vodivé polymery jako inhibitory pro nátěrové hmoty. Provedte literární rešerši na dané téma.

1. Syntetizujte pigment polyanilinové soli za použití diethylfosfitu jako sekundárního dopantu.
2. Provedte charakterizaci připraveného pigmentu a stanovte jeho fyzikálně-chemické vlastnosti.
3. Připravte modelové nátěrové hmoty na bázi epoxysterové, epoxidové, alkydové pryskyřice a vodouředitelné styrenakrylátové disperze při objemových koncentracích testovaného pigmentu OKPpigm. = 4%, 8% a 12 % a při konstantním obsahu všech přítomných pigmentů a plniv OKP/KOKP = 0,45. Připravte zároveň i vzorky s obsahem pigmentů sloužící jako srovnávací standardy.
4. Připravte vzorky nátěrů na skleněných a ocelových panelech. Stanovte průběh doby zasychání a povrchovou tvrdost nátěrových filmů.
5. Provedte testy ke zjištění přilnavosti, pružnosti připravených nátěrových filmů a stanovte odolnost nátěrů vůči ohybu, úderu, hloubení a stupeň přilnavosti dle příslušných ČSN EN ISO norem. Zhodnoťte změny ve fyzikální odolnosti pigmentovaných nátěrů po vystavení koroznímu prostředí a vyhodnoťte příspěvek pigmentu na tuto odolnost testovaných nátěrů.
6. Stanovte přítomnost vodorozpustných látek za horka i za studena a určete podíl kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů.
7. Stanovte vliv pigmentů, resp. jejich OKP na korozní odolnost nátěrů, zejména na podkorodování podkladu a odolnost nátěrů vůči tvorbě puchýřů. Pro získání výsledků vlivu pigmentu na korozní odolnost nátěrů proveďte testy ke zjištění antikorozních vlastností a účinnosti nátěrů v daných časových intervalech v atmosféře obsahem SO₂.
8. Vyjádřete na základě normy ASTM pro jednotlivé projevy koroze odolnost nátěrů ve srovnání s nepigmentovaným nátěrem a komerčními antikorozními pigmenty. Získané výsledky antikorozní účinnosti diskutujte podle obsahu testovaného pigmentu a typu zvoleného pojiva. Stanovte OKP všech testovaných pigmentů v daném pojivu pro zajištění maximální inhibice jak jednotlivých korozních projevů (puchýře, podkorodování), tak optimální OKP pro zajištění co nejvyšší celkové vypočtené antikorozní účinnosti pigmentů v daných pojivech.
9. Získané výsledky pro všechny testované pigmenty a jejich OKP diskutujte podle vlivu jak na mechanické, tak i antikorozní vlastnosti nátěrů v daném pojivu, přihlédněte i ke způsobu tvorby filmu, stanovte komplexní účinnost pigmentů v daném pojivu vyjadřující jeho vliv na celkovou odolnost nátěrů.
10. Závěrem doporučte typ korozního prostředí s různou korozní agresivitou, doporučte nejvhodnější složení ochranného nátěru (typ pojiva a koncentraci pigmentu) a popište mechanismus ochrany filmu podle typu pojiva v daném korozním prostředí. Popište nové poznatky, závěry a přínosy práce pro vědu a praxi.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce:

Ing. Kateřina Nechvílová

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce:

2. prosince 2016


Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto 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 na moji práci se vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č 121/200 sb., autorský zákon a 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 díly vynaložila, a to podle okolností, až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

.....

Bc. Martin Jindřišek

Na tomto místě bych chtěl poděkovat prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. za odborné vedení při zpracování této práce. Mé konzultantce Ing. Kateřině Nechvílové za pomoc a rady při vykonávání experimentální části práce, a také za její trpělivost. CEMNATu, projektu s číslem CZ.1.05/4.1.00/11.0251 – Centrum materiálů a nanotechnologií, za měření a obrázky ze SEM. Také bych chtěl poděkovat všem studentům doktorského studia za pomoc a mnoho užitečných rad. Našim laborantkám za ochotu a pomoc při práci v laboratořích.

Velký dík patří mé rodině za podporu při studiu a v těžkých životních situacích. Zvláštní dík bych chtěl věnovat mému tátovi, který mě ve studiu velmi podporoval, ale jeho dokončení se však nedožil.

Anotace:

Tato diplomová práce se zabývá studiem antikoročních pigmentů za použití vodivých polymerů. Tyto polymery by mohly být náhradou za některé v současnosti používané toxické pigmenty. Práce je zaměřena přípravu polyanilinu protonovaného diethylfosfitem jako sekundárním dopantem. Takto upravený polyanilin byl poté testován jako antikoroční pigment v nátěrových hmotách v kombinaci s pěti vybranými pojivy při objemových koncentracích pigmentu, které byly stanoveny na 4, 8 a 12 %. Byly připraveny vzorky nátěrových hmot, které byly nanесeny na ocelové a skleněné panely. Společně s nimi byly připraveny referentní vzorky nátěrových hmot s obsahem suříku, fosforečnanu zinečnatého jako běžně používaných antikoročních pigmentů a plniva na bázi hlinitoktřemičitanů. Na těchto panelech byly provedeny fyzikálně mechanické a vybrané zrychlené korozní zkoušky odolnosti nátěrových filmů. Získané hodnoty byly poté zpracovány a diskutovány.

Klíčová slova:

Vodivé polymery

Polyanilin

Antikoroční pigment

Diethylfosfit

Annotation:

This thesis deals with the study of anticorrosive pigments using conductive polymers. These polymers could be a substitute for some currently used toxic pigments. The thesis is focused on the preparation of polyaniline protonated with diethylphosphite as secondary dopant. This modified polyaniline was tested as an anticorrosive pigment in paints in combination with five selected binders at chosen volume pigment concentration at 4, 8 and 12 %. Samples of paints were applied to steel and glass panels. In the same time were prepared reference paint samples. There were minium and zinc phosphate commonly used as anti-corrosive pigments and plastorite as commonly used filler. Physic-mechanical and corrosion tests were made on these panels. The values obtained were processed and discussed.

Keywords:

Conductive polymers

Polyaniline

Anticorrosion pigment

Diethylphosphite

Seznam obrázků:

Obrázek 1 Porovnání vodivosti organických polymerů a vybraných anorganických látek	24
Obrázek 2 jednotlivé barevné formy PANI	29
Obrázek 3 Protonace řetězce PANI	29
Obrázek 4 Strukturní vzorec polypyrrolu	32
Obrázek 5 Polaron PPy	33
Obrázek 6 Bipolaron PPy	33
Obrázek 7 Strukturní vzorec polythiofenu.....	34
Obrázek 8 Glycidová skupina.....	38
Obrázek 9 Epoxidová skupina	38
Obrázek 10 Barevné přechody při přípravě PANI.....	48
Obrázek 11 Geometrie uložení refraktometrů (20°, 60°, 85°).....	58
Obrázek 12 Leskoměr micro-tri-gloss	58
Obrázek 13 Přístroj pro zkoušku hloubením	59
Obrázek 14 Vzorokly nátěrových hmot s PANI/DEPH pigmentem při měření zasychání	60
Obrázek 15 Vzorové obrázky pro hodnocení stupně puchýřovatění v ploše	69
Obrázek 16 Stupně hodnocení vzhledu řezu.....	71
Obrázek 17 Standardy pro vyhodnocení stupně podkorodování	72
Obrázek 18 Výsledky vyhodnocení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů pigmentovaných DEPH/PANI.....	92
Obrázek 19 Vyhodnocení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH.....	93
Obrázek 20 Výsledky stanovení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů po 70. dnech.....	94
Obrázek 21 Průběh změny hodnot pH vodných výluhů nátěrových filmů po dobu 28 dní	96
Obrázek 22 Vyhodnocení pH vodných výluhů pigmentů po 28 dnech ve srovnání se redestilovanou, destilovanou a užitkovou vodou užitou jakou standard	97
Obrázek 23 Porovnání měrné elektrické vodivosti forem solí PANI	98
Obrázek 24 Porovnání měrné elektrické vodivosti PANI/Báze s pigmenty použitými jako standardy a redestilovanou vodou.....	99
Obrázek 25 Porovnání měrné elektrické vodivosti nátěrových filmů s PANI/DEPH pigmentem v čase.....	100
Obrázek 26 Stanovení procentuálního zastoupení obsahu vodorozpustných látek	101
Obrázek 27 Srovnání nátěrových hmot pigmentovaných PANI/DEPH a referentních vzorků dle mechanické odolnosti.....	103
Obrázek 28 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH	104
Obrázek 29 Vyhodnocení výsledků MEK testu	105
Obrázek 30 Zobrazení změny dynamické viskozity v průběhu 70 dní.....	107
Obrázek 31 Korozní úbytky vodných výluhů nátěrových filmů	108
Obrázek 32 Korozní úbytky vodných výluhů samotných pigmentů	109
Obrázek 33 Porovnání odolnosti nátěrových filmů po 240 a 570 hodinách expozice ve vlhkých atmosférách s obsahem oxidu siřičitého	113
Obrázek 34 Hodnocení zrychlené korozní cyklické zkoušky nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH + standardů	115
Obrázek 35 Nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH + standardy seřazené dle komplexní antikoroziční účinnosti.....	116
Obrázek 36 Zobrazení PANI/DEPH pomocí SEM I	130

Obrázek 37 Zobrazení PANI/DEPH pomocí SEM II.....	130
Obrázek 38 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy PANI/DEPH.....	131
Obrázek 39 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy PANI/H ₃ PO ₄	131
Obrázek 40 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy PANI/báze.....	132
Obrázek 41 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy fosforečnanu zinečnatého.....	132
Obrázek 42 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy suříku	133
Obrázek 43 Acronal čistý, 240 a 570 hodin s nátěrem a bez nátěru expozice komora SO ₂ ...	134
Obrázek 44 Acronal PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	134
Obrázek 45 Acronal PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	134
Obrázek 46 Acronal PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	135
Obrázek 47 CH-S Epoxy 210 X 75 čistý 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	135
Obrázek 48 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	135
Obrázek 49 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	136
Obrázek 50 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	136
Obrázek 51 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH čistý 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	136
Obrázek 52 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	137
Obrázek 53 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	137
Obrázek 54 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	137
Obrázek 55 CH-S TU 497 X 55 čistý, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	138
Obrázek 56 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	138
Obrázek 57 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	138
Obrázek 58 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	139
Obrázek 59 Worlée DUR D46 čistý, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂ ...	139
Obrázek 60 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	139
Obrázek 61 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	140
Obrázek 62 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	140
Obrázek 63 Worlée DUR D46 - Plastorit M, OKP/KOKP = 0,2, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	140
Obrázek 64 Worlée DUR D46 - Suřík OKP = 10 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	141

Obrázek 65 Worlée DUR D46 - ZnPh OKP =10 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO ₂	141
Obrázek 66 Acronal S760 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	141
Obrázek 67 Acronal S760 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	142
Obrázek 68 Acronal S760 PANI/DEPH OKP = %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	142
Obrázek 69 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	142
Obrázek 70 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	143
Obrázek 71 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	143
Obrázek 72 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	143
Obrázek 73 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	144
Obrázek 74 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	144
Obrázek 75 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	144
Obrázek 76 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	145
Obrázek 77 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	145
Obrázek 78 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	145
Obrázek 79 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	146
Obrázek 80 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	146
Obrázek 81 Worlée DUR D46 - Plastorit OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	146
Obrázek 82 Worlée DUR D46-Sušík OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	147
Obrázek 83 Worlée DUR D46 – ZnPh OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška.....	147

Seznam tabulek:

Tabulka 1 Formulace alkydové (SU alkyd) nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI....	54
Tabulka 2 Formulace alkydové (TU alkyd) nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI....	54
Tabulka 3 Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI.....	55
Tabulka 4 Formulace epoxydové nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI.....	55
Tabulka 5 Formulace nátěrové hmoty vodné disperze styren-akrylátového kopolymeru s obsahem upraveného PANI.....	55

Tabulka 6 Formulace epoxysterových nátěrových hmot užívaných jako standardy	55
Tabulka 7 Klasifikace přilnavosti nátěru mřížkovou metodou.....	61
Tabulka 8 Stupně hodnocení pro MEK test.....	62
Tabulka 9 Hodnocení celkové fyzikálně-mechanické odolnosti	64
Tabulka 10 Způsob hodnocení stupně tvorby puchýřů.....	68
Tabulka 11 Způsob hodnocení koroze v řezu	70
Tabulka 12 Hodnocení stupně podkorodování dle ASTM	73
Tabulka 13 Vlastnosti užitých pigmentů	74
Tabulka 14 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH + alkyd CH-S TU 497 X 55	75
Tabulka 15 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH + alkyd CH-S SU 671 W 60	75
Tabulka 16 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH + epoxy-esterovou pryskyřici Worlée DUR D46	75
Tabulka 17 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH + epoxidovou pryskyřici CH-S Epoxy 210 X 75.....	75
Tabulka 18 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH + akrylátovou pryskyřici Acronal S760.....	76
Tabulka 19 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro standardy s pojivem Worlée DUR D46	76
Tabulka 20 Změna lesku zkoumaných nátěrových hmot a 3 standardů	77
Tabulka 21 Výsledky stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů	78
Tabulka 22 Výsledky měření pH vodných výluhů samotných pigmentů.....	78
Tabulka 23 Výsledky měření pH vody použité jako referentní vzorek	79
Tabulka 24 Výsledky měřné elektrické vodivosti vodných výluhů připravených nátěrových hmot s pigmentem PANI/DEPH.....	79
Tabulka 25 Výsledky měření měřné elektrické vodivosti vodných výluhů samotných pigmentů	80
Tabulka 26 Výsledky měřné elektrické vodivosti vody užitě jako referentního vzorku	80
Tabulka 27 Výsledky stanovení obsahu vodorozpustných látek	80
Tabulka 28 Výsledky stanovení kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech	80
Tabulka 29 Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek nátěrových filmů bez expozice v korozním prostředí	81
Tabulka 30 Výsledky vybraných testů fyzikálně-mechanické odolnosti plechů umístěných v prostředí neutrální solné mlhy	82
Tabulka 31 Výsledky vyhodnocení doby zasychání jednotlivých nátěrů.....	83
Tabulka 32 Výsledky stanovení MEK testu	84
Tabulka 33 Změna dynamické viskozity v závislosti na čase	85
Tabulka 34 Vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů s PANI/DEPH vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého po dobu 240 hodin.....	86
Tabulka 35 Vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů s PANI/DEPH vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého po dobu 570 hodin.....	87
Tabulka 36 Výsledky hodnocení zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky) na nátěrových filmech pigmentovaných PANI/DEPH.....	88
Tabulka 37 Výsledky stanovení hmotnostní korozních úbytků ve vodných výluzích filmů....	89
Tabulka 38 Výsledky stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích užívaných pigmentů	89

Tabulka 39 Hodnocení komplexní antikoroziční účinnosti pigmentovaných nátěrových filmů	90
Tabulka 40 Určení stupně korozní agresivity prostředí pro nátěry	117
Tabulka 41 Vysvětlení jednotlivých stupňů korozní agresivity prostředí a příklady typických prostředí (ČSN ISO 12944-2).....	118

Obsah

ÚVOD.....	22
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	23
1.1 Vodivé polymery.....	23
1.1.1 Aplikace vodivých polymerů.....	24
1.1.2 Vodivé polymery v nátěrových hmotách.....	27
1.1.3 PANI.....	28
1.1.4 Polyanilin - antikoroziční polymer.....	30
1.1.5 Vlastnosti PANI filmu v závislosti na dopantu.....	31
1.1.6 Další vodivé polymery.....	32
1.2 Antikoroziční nátěrové hmoty.....	34
1.2.1 Pigmenty.....	34
1.2.2 Suřík Pb_3O_4	36
1.2.3 Fosforečnan zinečnatý $Zn_3(PO_4)_2$ (hydrát orthofosforečnanu zinečnatého).....	36
1.2.4 Směsné křemičitany (plnivo pro nátěrové hmoty).....	37
1.3 Pojiva.....	37
1.3.1 Epoxidové pryskyřice.....	38
1.3.2 Alkydové pryskyřice.....	39
1.3.3 Epoxyesterové pryskyřice.....	40
1.3.4 Vodouředitelné disperze jako pojiva pro nátěrové hmoty.....	41
2 CÍL PRÁCE.....	42
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	43
3.1 Použité suroviny.....	43
3.1.1 Použité pigmenty.....	43
3.1.2 Použitá pojiva.....	43
3.1.3 Použité chemikálie.....	44
3.2 Přístroje a zařízení.....	47
3.2.1 Syntéza polyanilinu.....	48
3.3 Převod PANI na bázi a úprava diethylfosfitem.....	49
3.4 Specifikace připraveného pigmentu na základě fyzikálně – chemických veličin.....	49
3.4.1 Stanovení měrné hmotnosti pigmentů.....	49
3.4.2 Stanovení olejového čísla.....	49
3.4.3 Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu.....	50
3.4.4 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů.....	51
3.4.5 Stanovení měrné vodivosti vodných výluhů pigmentů.....	51

3.4.6	Stanovení obsahu vodorozpustných látek.....	51
3.4.7	Stanovení obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích nátěrových filmů a pigmentů.....	52
3.4.8	Stanovení hmotnostních korozních úbytků způsobených korozí ve vodných výluzích pigmentů	53
3.5	Příprava modelových nátěrových hmot	53
3.5.1	Formulace nátěrových hmot	53
3.6	Příprava zkušebních vzorků pro korozní mechanické zkoušky	56
3.6.1	Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech	56
3.6.2	Příprava zkušebních vzorků na skleněných panelech.....	56
3.6.3	Příprava volných nátěrových filmů na folii	56
3.7	Zkušební postupy hodnocení nátěrů na základě nepřímých korozních zkoušek	56
3.7.1	Měření tloušťky nátěrového filmu	57
3.7.2	Měření relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu	57
3.7.3	Stanovení lesku nátěru	57
3.7.4	Stanovení odolnosti nátěru při deformaci úderem	58
3.7.5	Stanovení odolnosti nátěru při ohybu	59
3.7.6	Stanovení odolnosti hloubením	59
3.7.7	Stanovení přilnavosti nátěrů mřížkovou metodou	60
3.7.8	Stanovení doby zasychání pomocí posuvu hrotu.....	60
3.7.9	MEK test	61
3.7.10	Stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru.....	62
3.7.11	Stanovení celkové fyzikálně – mechanické odolnosti	62
3.8	Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek.....	64
3.9	Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého	65
3.10	Zrychlená cyklická zkouška s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)	65
3.11	Hmotnostní korozní úbytky způsobené korozí ve vodných výluzích nátěrových filmů a čistých pigmentů	66
3.12	Metody hodnocení korozních zkoušek.....	67
3.12.1	Hodnocení puchýřů v ploše nátěru a puchýřů v řezu.....	67
3.12.2	Hodnocení koroze zkušebního řezu	70
3.12.3	Hodnocení podkorodování nátěrového filmu	71
3.12.4	Celkové hodnocení korozních zkoušek a celková antikoroziční účinnost	73
4	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ.....	74
4.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů.....	74

4.1.1	Distribuce částic.....	74
4.2	Vyhodnocení vlastností na základě nepřímých korozních zkoušek.....	74
4.2.1	Výsledky relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na 74skleněných panelech	74
4.2.2	Výsledky stanovení změny lesku nátěru.....	77
4.2.3	Výsledky stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů.....	77
4.2.4	Výsledky stanovení obsahu vodorozpustných látek společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech.....	80
4.2.5	Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek.....	81
4.2.6	Výsledky stanovení doby zasychání	83
4.2.7	Výsledky stanovení MEK test	84
4.2.8	Stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru.....	85
4.3	Vyhodnocení vlastností na základě přímých korozních zkoušek	86
4.3.1	Výsledky stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého	86
4.3.2	Výsledky zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)	88
4.3.3	Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků způsobených korozi ve vodných výluzích pigmentů.....	89
4.4	Výsledky hodnocení komplexní antikorozi odolnosti pigmentovaných nátěrových filmů	90
5	DISKUZE VÝSLEDKŮ	91
5.1	Diskuze stanovení fyzikálně chemických vlastností.....	91
5.2	Diskuze k vyhodnocení vlastností na základě nepřímých korozních zkoušek	91
5.2.1	Diskuze k relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu.....	91
5.2.2	Diskuze k výsledkům stanovení lesku nátěru	95
5.2.3	Diskuze výsledků pH volných výluhů nátěrových filmů.....	95
5.2.4	Diskuze k výsledkům měrné elektrické vodivosti volných nátěrových filmů....	98
5.2.5	Výsledky stanovení vodorozpustných společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech.....	101
5.2.6	Diskuze k výsledkům fyzikálně – mechanických zkoušek.....	102
5.2.7	Diskuze stanovení doby zasychání	104
5.2.8	Diskuze stanovení MEK testu.....	104
5.2.9	Diskuze stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru	106
5.3	Diskuze k vyhodnocení na základě přímých korozních zkoušek.....	108
5.3.1	Diskuze k výsledkům stanovení korozních úbytků	108

5.3.2	Diskuze výsledků stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého	110
5.3.3	Diskuze výsledků zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)	113
5.4	Diskuze komplexní antikoroziční účinnosti.....	115
5.5	Určení vhodného prostředí pro nejodolnější nátěry	116
6	POZNATKY A PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE	119
6.1	Vliv PANI/DEPH pigmentu na nátěrové filmy s danými pojivy.....	119
6.1.1	Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S TU 497 X 55.....	119
6.1.2	Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S SU 671 W 60	120
6.1.3	Nátěrové filmy tvořené pojivem Worlée DUR D46.....	120
6.2	Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S Epoxy 210 X 75.....	122
6.2.1	Nátěrové filmy tvořené pojivem Acronal S760.....	122
7	ZÁVĚR.....	124
8	SEZNAM LITERATURY.....	126
9	PŘÍLOHY	130

Seznam zkratek, symbolů, názvů, pojiv a pigmentů

°C – stupeň Celsia

3D – trojrozměrné zobrazení

atd. – a tak dále

Acronal S760 – název styren – akrylátového kopolymeru užitého jako pojivo

AV ČR – Akademie věd České republiky

CFRP – polymer vyztužený uhlíkovými vlákny

ČSN – technická norma České republiky

DFT – tloušťka suchého nátěrového filmu

EB – emeraldinová báze

CH-S Epoxy 210 X75 – komerční název pro užitou epoxidovou pryskyřici

ES – emeraldinová sůl

eV – elektron volt (jednotka energie)

CH-S Epoxy 210 X75 – komerční název pro užitou epoxidovou pryskyřici

CH-S SU 671 W 60 – komerční název pro alkydovou pryskyřici modifikovanou sojovým olejem

CH-S TU 497 X 55 – komerční název pro alkydovou pryskyřici modifikovanou talovým olejem

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

LD₅₀ – v toxikologii označení dávky, která způsobí úhyn 50 % jedinců při testování

LED – označení pro polovodičovou elektronickou součástku (Light emitting diode)

LSP – označení ochrany proti úderu bleskem (Lightning strike protection)

MEK – metyletylketon

Např. – například

O.Č. – olejové číslo

OKP – objemová koncentrace pigmentu

OLED – technologie využívající organické elektroluminiscenční diody (Organic light emitting diode)

Pa·s – Pascal · sekunda, jednotka viskozity

PANI – polyanilin

PANI/DBSA – polyanilin protonovaný dodekabenzensulfonovou kyselinou

PANI/DEPH – polyanilin protonovaný diethylfosfitem

PANI/H₃PO₄ – polyanilin protonovaný kyselinou fosforečnou

PANI/HCl – polyanilin protonovaný kyselinou chlorovodíkovou

Plastorit M – název pro plnivo na bázi hlinitokřemičitanů

PPy – polypropylen

PTh – polythiofen

Q – kvocient pigmentovaného systému udávající poměr (OKP/KOKP)·100

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

Suřík – český název pro minium, oxid olovnato-olovičitý (Pb₃O₄)

TOFA – z angl. tall oil fatty acid, označení pro druh alkydových pryskyřic odvozených od kyseliny talové

UV – ultrafialové záření

Worlée DUR 46 – komerční název epoxy-esterové pryskyřice užitá jako pojivo

ZnPh – fosforečnan zinečnatý užitý jako pigment

ÚVOD

V mnoha odvětvích průmyslu může být problémem postupná degradace konstrukčních materiálů, nebo materiálů výrobních zařízení vlivem okolního prostředí. Tyto materiály poté mohou ztrácet své charakteristické vlastnosti, jako jsou pružnost, pevnost, mechanická nebo chemická odolnost. Už před mnoha stovkami let byla známa technika ochrany dřevěných materiálů. Již za doby starověkého Řecka se používal ke konzervaci dřevěných materiálů olivový olej či včelí vosk. Poté co se do popředí dostaly kovové materiály, vzrostl i zájem o zvýšení odolnosti těchto materiálů. Jednou z možností, jak docílit zvýšené odolnosti je povrchová ochrana pomocí nátěrových hmot. Ty po zaschnutí vytvoří na materiálu ochranný film, který brání působení vnějšího prostředí. Mohou být také nazývány jako antikoroziční nátěrové hmoty. Jedním z nejrozšířenějších způsobů ochrany materiálů před jejich degradací, je nanášení ochranných povlaků (nátěrů). Antikoroziční nátěry jsou ve většině případů dvoufázové systémy, obsahující organické pojivo, ve kterém je rozptýlena anorganická fáze. Ochrannou funkci v anorganické fázi zastává protikoroziční pigment. U antikorozičně působících nátěrových hmot jsou korozičně – inhibiční pigmenty působící bariérovým efektem, což je vytvoření neprostupné bariéry mezi okolním prostředím a povrchem kovu [1]. V současné době, kdy je kladen velký důraz na ekologii a lidské zdraví je věnována velká pozornost výzkumu a vývoji netoxických antikorozičních pigmentů. Ty by mohly nahradit pigmenty obsahující toxické nebo zdraví škodlivé kovy. Jako příklad látek toxických pro lidský organismus lze uvést olovo chrom nebo zinek. Zároveň by však měly vykazovat vlastnosti podobné nátěrovým hmotám, které tyto prvky obsahují. V posledních letech je předmětem intenzivního vývoje antikoroziční ochrana kovů pomocí vodivých polymerů, jeví se jako velmi výhodná alternativa za některé kovy či polovodiče. Největší zájem je přikládán polyanilinu (PANI), který v této oblasti patří k nejvíce studovaným látkám [2].

1 TEORETICKÁ ČÁST

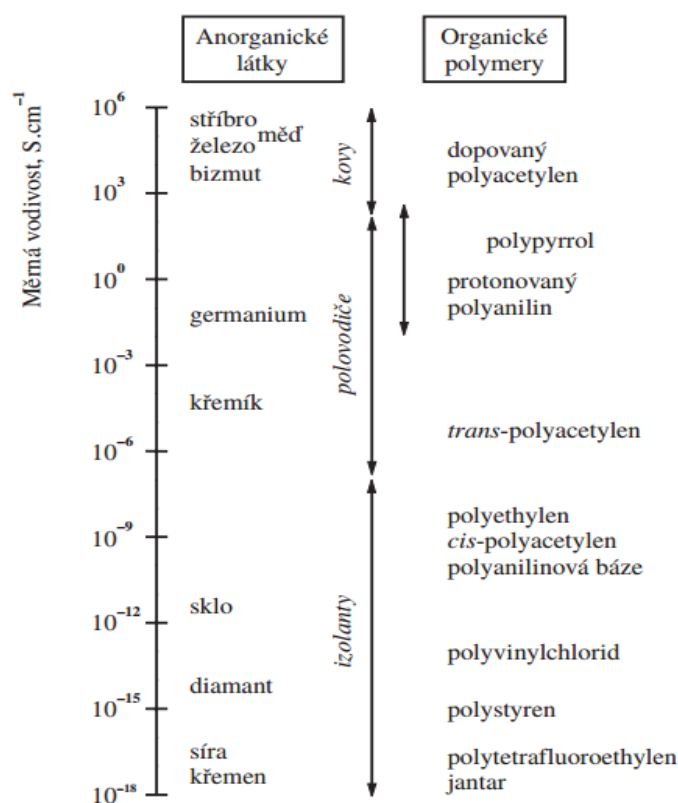
1.1 Vodivé polymery

Polymery jsou látky všeobecně známé jako dobré elektrické izolanty. Pro jejich dobré mechanické vlastnosti, nevodivost a snadnou zpracovatelnost se uplatňují jako materiály pro izolaci vodičů elektrického proudu nebo jako tepelné nebo zvukové izolanty. Další z jejich předností je jejich nízká hustota ($0,9\text{--}1,8 \text{ kg/m}^3$) a hmotnost, z této vlastnosti plynou další využití, například při výrobě letecké techniky či při výrobě obalových materiálů [3]. V některých aplikacích se elektrická vodivost nebo především mechanické vlastnosti polymerních materiálů dají zvýšit přidáním vodivého anorganického plniva. Jako příklad lze uvést saze nebo grafit [4]. Takto vzniklý materiál se nazývá polymerní kompozit. Nelze je však nazývat vodivými polymery [5].

V druhé polovině 20. století z důvodu nedostatku kvalitních materiálů [3] vzrostl zájem o stadium látek, které by měly zpracovatelské vlastnosti polymeru, zároveň by však vykazovaly elektrické vlastnosti typické pro polovodiče nebo kovy. [3] V závislosti na odezvě okolního prostředí mohou měnit svou strukturu i své fyzikální vlastnosti, proto mohou být někdy nadsazeně nazývány jako „inteligentní“ materiály. (Toto označení lze nalézt v publikacích zabývajících se „samoléčícími“ (self-healing) materiály [6] nebo biosenzory. [7] Jako příklad takto chovajících se polymerních materiálů lze uvést polyacetylen, polyanilin, polypyrrol, poly(*p*-fenylen) či polythiofen [8]. Z důvodu jednoduchosti přípravy se prvotní zájem o přípravu vodivého polymeru zaměřil na polyacetylen. Syntézou se získávala směs obsahující *cis* i *trans* formu, avšak z hlediska chemické vodivosti je zajímavá pouze *trans* forma. Vodivost této formy acetyleny dosahuje měrné elektrické vodivosti $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ na rozdíl od *cis* formy $10^{-8}\text{--}10^{-7} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [9]. Tuto formu poprvé syntetizoval roku 1975 japonský vědec Hideki Širakawa. Tento vědec později s kolegy Heegerem a MacDiarmidem na univerzitě v Pensylvánii začal studovat elektrické vlastnosti *trans*-acetyleny dopovaného jodem. Došli k závěru, že když je tenký polyacetylenový film dopován parami jodu, pak produkt této reakce vykazuje měrnou vodivost $38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Tato hodnota je srovnatelná s elektrickými parametry anorganických polovodičových materiálů. Jako příklad lze uvést germanium. Porovnáme-li však hodnoty měrné elektrické vodivosti *trans*-polyacetyleny s kovy jako jsou například stříbro nebo měď, tak tyto kovy dosahují hodnot několikrát vyšších. (Obrázek 1) [3,8]. Za tento objev byla této trojici udělena roku 2000 Nobelova cena za chemii za „Výzkum a vývoj vodivých organických materiálů“ [10]. Později byly popsány i filmy, jejichž měrná vodivost dosahovala

až $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [11]. Porovnání vodivosti organických polymerů a vybraných anorganických látek je uvedeno na Obrázek 1. Vodivost acetylenu je poměrně vysoká, avšak jeho omezená stabilita vedla k tomu, že zájem o tuto látku poklesl a začal se soustředit na stabilnější polymery, jakými jsou například polyanilin či polypyrrol [8].

Předpokladem pro měrnou elektrickou vodivost je přítomnost systému konjugovaných dvojných vazeb a nositelů elektrického náboje, kteří zaručí transport náboje po řetězci. Tito nositelé vznikají procesem, který je nazýván dopování. Unikátních vlastností vodivých



Obrázek 1 Porovnání vodivosti organických polymerů a vybraných anorganických látek

polymerů je jejich schopnost podstoupit oxidačně-redukční reakci získáním nebo ztrátou elektronů z okolního prostředí. Jsou redoxně aktivní a mají rovnovážný potenciál pozitivnější než většina běžně užívaných kovů, z čehož plyne, že mohou zajistit anodickou ochranu. Nicméně aktuální redukční potenciál daného vodivého polymeru závisí na dalších parametrech, jako jsou vlastnosti dopantu, dopační stupeň a vlastnosti elektrolytu. [8,12]

1.1.1 Aplikace vodivých polymerů

Užití vodivých polymerů v praxi je velmi rozmanité a zahrnuje velké množství oborů. Jako příklad užití v elektrotechnice lze uvést tzv. „plastovou elektroniku“. Jednoduché

elektronické obvody již mohly být vyráběny pomocí inkoustové tiskárny [12], nebo pomocí sítotisku, pomocí kterého byly vyráběny například detektory na Ústavu molekulární chemie AV ČR [3]. Dalším příkladem je OLED (organic light emitted device) technologie [13]. Dalším zajímavým užitím vodivých polymerů je využití při 3D tisku LED diody, kterou provedl tým výzkumníků Princetonské university pod vedením Michaela C. McAlpina. Tento LED čip dokázal vytvořit světlo na principu kvantových teček [14,15]. Superkondenzátory mohou obsahovat vodivý polymer polyanilin. Jeho hlavní funkcí je zvýšení kapacity superkondenzátoru v důsledku jeho redoxních vlastností [16,17]. Vodivé polymery mají své užití jako biomateriály. Výhodou je, že mohou být upraveny tak, aby byly biokompatibilní a biodegradabilní. Stávají se z nich významné materiály využívané pro výrobu biosenzorů, neurálních implantátů nebo nosičů léčiv. Takto jsou využívány například polypyrrol, polyanilin a poly(3,4-ethylendioxythiophen) [18].

1.1.1.1 Aplikace PANI

PANI může sloužit jako primární zásobník energie. Takovéto baterie jsou symetrické a PANI zde působí jako anoda i katoda. Byly vytvořeny netoxické organické baterie na bázi PANI v kombinaci s ostatními vodivými polymery, konkrétně polyapyrrolem a polythiofenem u užity v biomedicínských aplikacích [19]. Byly rovněž vytvořeny baterie kombinující organickou a anorganickou (olovo, zinek, hořčík) elektrodu [20]. Je potřeba zmínit využití pro vojenské účely. Textilní maskovací sítě pokryté PANI jsou schopny v určité míře absorbovat záření ve viditelné, mikrovlnné i infračervené oblasti. Tato vlastnost umožňuje chránit různé objekty před detekční technikou [3]. Materiály pohlcující mikrovlnné záření jsou kompozitní materiály, ve kterých jsou dielektrická nebo magnetická plniva dispergována v polymerní matici. Právě PANI poskytuje materiály s vysokou úrovní stínění elektromagnetického záření v oblasti mikrovln. Povaha dopačnického činidla, obsah PANI, morfologie PANI a tloušťka kompozitního filmu jsou dalšími činiteli ovlivňujícími pohlcování mikrovln [41]. Mikrovlnné absorpční vlastnosti mohou být jednoduše modulovány řízením obsahu PANI a tloušťky kompozitního filmu pro požadovaná frekvenční pásma [41]. Při testování morfologie PANI na mikrovlnné absorpční vlastnosti byl globulární, fibrilární a vločkovitý PANI rozptýlen do epoxidové pryskyřice. Bylo zjištěno, že vločkovitý PANI zlepšuje absorpci mikrovlnného záření zkoumaným kompozitem v rozmezí 2,4–8,8 GHz [43]. Povrch upravený kompozity obsahující vodivé polymery je rovněž využíván v technologii STEALTH (technologie zaměřená na pro radary „neviditelná“ letadla [21]). Se zajímavým využitím přišel Hirano a kol., který testoval využití vodivých polymerů

v LSP technologii (lightning strike protection), tedy ochrany proti úderu bleskem. Tato technologie je využívána při ochraně velkých konstrukcí, jako jsou lopatky větrných turbín, letadel či automobilů. Při testování byla experimentálně zkoumána účinnost potlačení poškození bleskem laminátovým povlakem zpevněným uhlíkovými vlákny (CFRP) s termosetovou pryskyřicí založenou na PANI. Výsledkem bylo, že kompozit na bázi PANI vykazoval dramatické zlepšení odolnosti proti poškození bleskem ve srovnání s konvenčním kompozitem na bázi uhlíková vlákna/epoxidová pryskyřice [44]. U několika příkladů kompozitů obsahujících PANI byla sledována závislost vodivosti na použitém tlakovém napětí. Tyto kompozity mohou být založeny na hydrogelové, kaučukové či termosetové matrici [45]. Martínéz a kolektiv zmiňuje ve své práci využití těchto materiálů jako tlakové senzory [46]. Kompozity obsahující vodivé polymery mohou být užity i jako chemické senzory. Polymerní matrice při kontaktu s určitým organickým rozpouštědlem „bobtná“, dochází tím k rozpojení nepřetržité vodivé sítě, a to vede ke zvýšení elektrického odporu. Nízká interakce mezi částicemi tvořícími vodivou síť, velmi nízký práh perkolace (protiproudová extrakce) a vysoká schopnost bobtnání sítě, tj nízká hustota sítě, jsou parametry potřebné k dosažení dobrého chemického snímání [47]. Zhang a kolektiv ve své práci testuje využití kompozitů obsahujících vodivé polymery jako retardanty (zpomalovače) hoření. Zpomalovače hoření na bázi dusíku mohou fungovat dvěma způsoby. Reakcemi vedoucími na endotermické reakce uvolňující amoniakální plyny při vysokých teplotách, a tím ředící kyslík a hořlavé plyny. Druhým způsobem je tvorba uhlíkatého popela na povrchu polymeru. Tento uhlík je daleko méně hořlavý a brání dalšímu hoření. Byly studovány epoxidové pryskyřice plněné PANI. Tyto studie demonstrovaly, že zavedení PANI může snížit rychlost uvolňování tepla z epoxidové pryskyřice. Rychlost uvolňování tepla s kompozitem obsahujícím PANI ve formě nanotubic byla nižší než u kompozitu obsahujícího PANI ve formě nanokuliček. Tento fakt byl připisován většímu povrchu nanotubic oproti nanokuličkám, z čehož plyne, že nanotubice obsahovaly více aminoskupin PANI, které mohly reagovat s epoxidovou pryskyřicí. Nejlepší výsledky pak měla epoxidová pryskyřice obsahující PANI v kombinaci s nanočásticemi oxidu křemičitého. Rychlost uvolňování tepla dramaticky klesala se zvyšující se navázkou oxidu křemičitého [48,49]. Odstraňováním iontů těžkých kovů z vodných roztoků pomocí PANI se zajímal Igberase. Chitosanové perličky očkované PANI byly použity k odstraňování olova a kadmia z kontaminované vody. Chitosanové perličky byly nejprve zesíťovány působením glutaraldehydu. Zesíťené kuličky byly poté očkovány pomocí PANI řetězců in situ

polymerizací anilinu. Hlavním reaktivním místem pro adsorpci kovových iontů však byly aminové skupiny chitosanu. PANI v tomto procesu plnil pouze podpůrnou roli [50].

1.1.2 Vodivé polymery v nátěrových hmotách

Jako polymery běžně užívané k ochraně proti korozi lze jmenovat polyanilin [21], polypyrrol (PPy) [22] nebo polythiofen (PTh) [23]. Tyto polymery mohou být získány jak chemicky, tak elektrochemicky. Jsou-li vodivé polymery užívány samotné jako primární vrstvy, mohou být nanášeny na povrch kovu pomocí elektrochemického působení. [25] Tato technika je považována za jednu z nejjednodušších k nanášení vodivých polymerů. Velké zlepšení v odolnosti povlaku dojde po přidání k anorganickému pigmentu, a to v poměrně malých koncentracích (2–10 %) [26].

Existuje několik důvodů, proč vodivé polymery vykazují dobrou antikorozi ochranu, zde jsou uvedeny některé z nich.

1.1.2.1 Bariérová ochrana

Vodivý polymer obsažený v nátěrové hmotě může oddělit povrch kovového substrátu a korozivního prostředí. Absence děr, prasklin a dalších jiných vad nátěru by měla garantovat efektivní ochranu. Vodivý polymer může být rovněž upraven tak, aby zabraňoval difuzi iontů, vody a dalších částic způsobujících narušení materiálu selektivně. Tento mechanismus není unikátní pro vodivé polymery. Tuto ochranu mohou poskytovat i polymery nevodivé. Tato vrstva pak funguje jako bariéra, která blokuje difuzi iontů a korozních produktů, což působí jako prevence před utvoření galvanického článku mezi lokální anodou a katodou [25,27].

1.1.2.2 Vytvoření pasivní vrstvy

Jednou z věcí, která odlišuje vodivé polymery od těch nevodivých, je fakt, že vodivé polymery mohou vyvolat oxidaci kovového povrchu za vzniku oxidu daného kovu a jeho udržení v tzv. „ušlechtilé“ nebo pasivní formě. K tomuto ději je zapotřebí, aby daný vodivý polymer měl nižší oxidační potenciál než kov, který je tímto polymerem chráněn [28]. Takto vytvořená vrstva oxidu nazývána také jako pasivní či pasivační vrstva zabraňuje vzniku další koroze vytvořením vrstvy, která brání pronikání a toku elektronů. Vodivý polymer také zlepšuje pasivitu vrstvy oxidu a inhibuje katodickou a anodickou delaminaci (separace vrstev) [26,29].

1.1.2.3 Přednostní oxidace vodivého polymeru

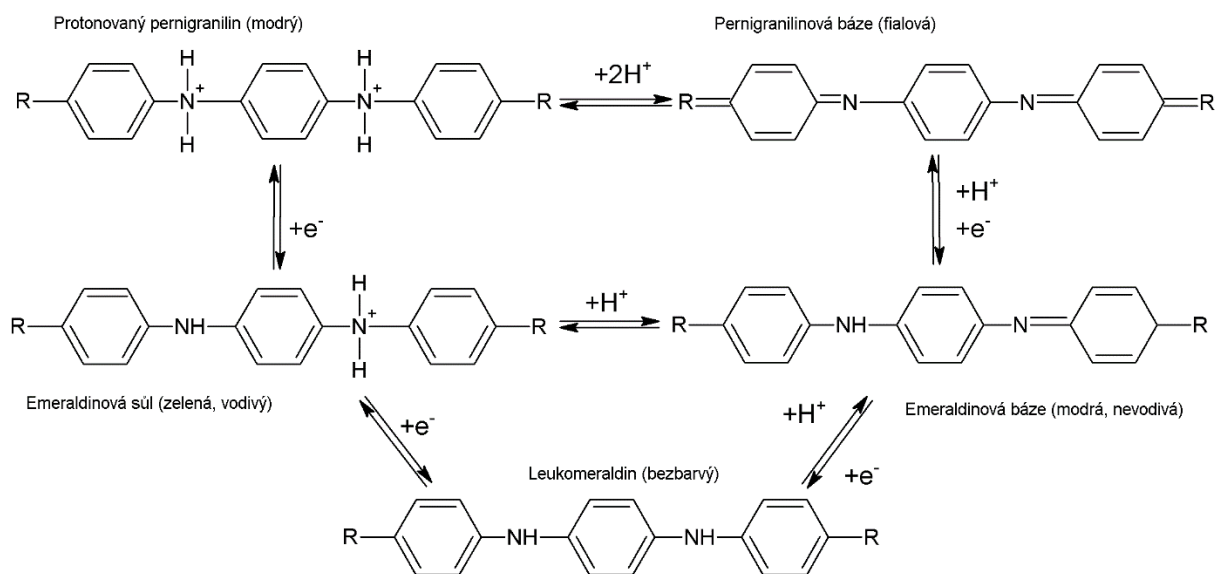
Mechanismus je téměř totožný jako ochranný mechanismus železa zinkem. Vodivý polymer má nižší oxidační potenciál než kov, tím pádem vodivý polymer je přednostně oxidován. Nicméně na rozdíl od zinku oxidovaná forma vodivého polymeru zůstává nerozpustná v korozivním prostředí a vrstva tímto polymerem tvořená zůstává nedotčena na kovovém povrchu. Polymer se nerozpouští a je schopen chránit kov delší dobu [12,27].

1.1.2.4 Samoléčící se povlaky

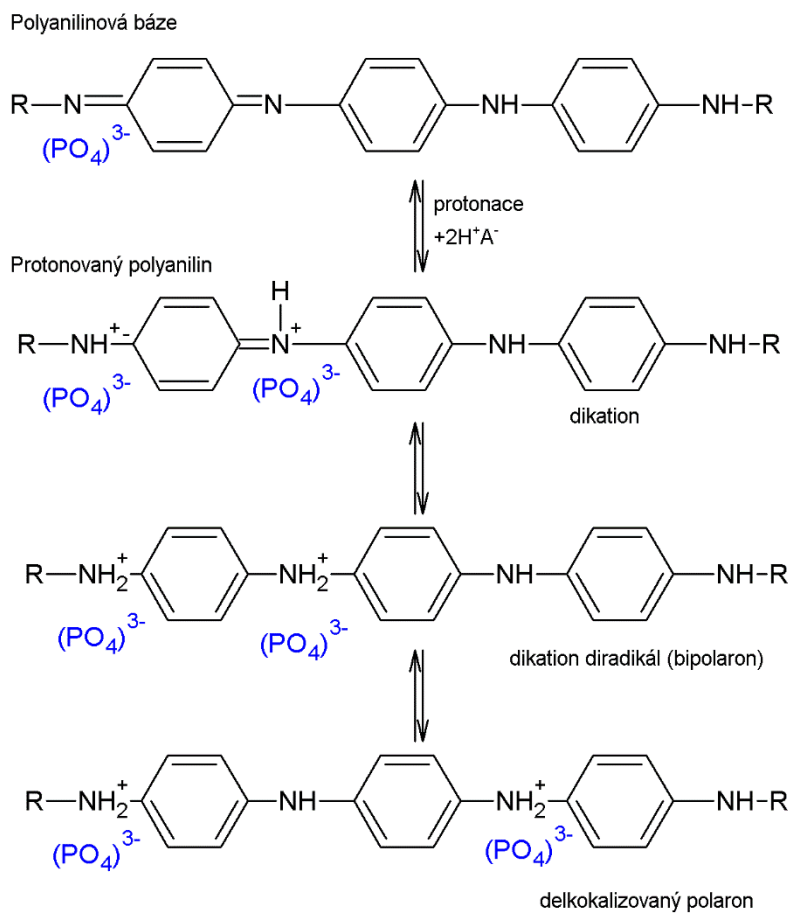
Samoléčebný (z angl. self-healing) mechanismus je založen na předpokladu, že vodivý polymer, v momentě kdy se objeví vada nátěru, uvolňuje dopované anionty, které jsou uloženy uvnitř vodivé polymerní matrice. Tyto anionty difundují do místa defektu a snižují rychlost degradace materiálu [25,26].

1.1.3 PANI

Řetězec PANI je složen ze stovek, až tisíců anilinových konstitučních jednotek. Je pravděpodobně jedním z nejstarších syntetických polymerů. Jako produkt pyrolytické reakce indiga byl získán již v roce 1826 [8]. Syntéza byla v tehdejší Československu popsána Honzlem a kol. [29]. Může být syntetizován buď oxidativní polymerací, nebo elektrochemicky pomocí jednoduché cyklické voltametrické techniky. Oxidativní polymerace má výhodu ve své jednoduchosti a v možnosti vyrábět ve velkém množství, nicméně omezená mísitelnost PANI ve většině organických rozpouštědel je hlavním problémem při případné industriální výrobě [27]. Polyanilin se může vyskytovat v pěti rozdílných formách, které se liší stupněm oxidace nebo protonace (Obrázek 2). Podstupují oxidačně-redoxní reakce získáváním či ztrátou elektronů z okolního prostředí. Tím se získají formy s různým zbarvením, chemickou strukturou, stabilitou a elektrickými vlastnostmi [3]. Nejvýznamnější formou je zelený protonovaný emeraldin (emeraldinová sůl), která je vodivá, jelikož obsahuje ve své struktuře volné radikály zprostředkovávající přenos náboje. Reakcí s příslušnými kyselinami, nejčastěji anorganickými [31], může být získána emeraldinová sůl (ES). Takto získaná forma PANI je nerozpustná ve všech rozpouštědlech kromě koncentrované kyseliny sírové. Vodivost takto získané emeraldinové soli je závislá na koncentraci užití kyseliny [33]. Měrná elektrická vodivost PANI je závislá na pH prostředí, ve kterém se nachází. Při $\text{pH} = 4$ je vodivost přibližně $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. S $\text{pH} > 4$ konduktivita prudce klesá [8]. Polyanilin je z ekonomického hlediska atraktivní díky nízkým nákladům na jeho syntézu, mechanické odolnosti a nastavitelné vodivosti [32].



Obrázek 2 jednotlivé barevné formy PANI



Obrázek 3 Protonace řetězce PANI

1.1.4 Polyanilin – antikoroziční polymer

Bylo zjištěno, že PANI je velmi účinný materiál pro ochranu kovových materiálů vytvořených z železa, hliníku, hořčíku a jejich slitin. Mechanismus působení PANI je závislý na mnoha experimentálních faktorech, jako příklady lze uvést typ povlaku, forma použitého PANI, okolní prostředí [51].

1.1.4.1 Bariérový efekt působení PANI

Jednoduchou a velice efektivní ochranou kovových materiálů je izolace povrchu materiálu od okolního prostředí, Materiál zůstává chráněn dokud “bariéra” není porušena. Vodivý polymer může být aplikován buď jako základní nátěr, nebo jako součást ochranné vrstvy. Úlohou polymeru nemusí být pouze prostá bariéra mezi povrchem a prostředím. Možným působením je vytvoření pasivační vrstvy oxidů železa, a tím oddělení anodického a katodického procesu vodivou formou polyanilinu (ES). Nebo bariérové působení důsledkem vysokého elektrického odporu nevodivé polyanilinové formy, emeraldinové báze (EB) [12].

1.1.4.2 Inhibice koroze vrstvou PANI

Tento mechanismus je založen na předpokladu, že PANI působí jako oxidující složka pro vyplavené kovové ionty, a proto udržuje kov v pasivované oblasti za předpokladu vytvoření tenké vrstvy oxidu kovu. Povrch kovu je potažen PANI vodivým polymerem. Koroze je zahájena působením elektrolytu, který vytvoří trhlinu nebo defekt. Jakmile je zahájena oxidace, železo je oxidováno a jsou uvolněny elektrony. Rozpuštění železa způsobí posun rovnováhy reakce, což způsobí redukci PANI. Výsledkem je, že pozitivně nabitá sůl PANI (ES) je převedena do místa defektu ve formě pasivního pasivovaného povlaku oxidu kovu, který brání šíření další koroze [12].

1.1.4.3 Samoléčící povlaky tvořené PANI

Díky své výjimečné vlastnosti, kterou je možnost rychlé přeměny mezi formami báze (EB) a soli (ES) pomocí kyselin a zásad (obrázek 3) bez toho aby ztratil nebo získal elektrony. (pouze při protonaci). Protonace nastane přidáním kyseliny. Anion je uložen v polymerní matici, aby udržoval neutrální náboj polymeru. V momentě, kdy je polymer redukován v důsledku rozpouštění kovu, jsou tyto anionty uvolněny a putují vrstvou vodivého polymeru ke korodujícímu místu, kde vytvoří pasivní povlak nerozpustného komplexu. Aplikace vodivých polymerů jako „chytrých“ (z angl. smart coating) protikorozičních povlaků by mohla pomoci nahradit povlaky obsahující například toxický šestimocný chrom [40].

1.1.5 Vlastnosti PANI filmu v závislosti na dopantu

Jak je již psáno výše, ve struktuře ES formy PANI je přítomný anion, který je odvozen od kyseliny použité k protonaci a vyvažuje pozitivní náboj na řetězci dané ES. K této protonaci je možné použít jak organickou tak anorganickou kyselinu. V závislosti na kyselině zvolené k dopaci a objemové koncentraci pigmentu se může měnit antikoroziční účinnost filmu. Například Kinlen a kolektiv ve svých pracích z roku 1999 a 2002 uvádí, že PANI dopovaný kyselinou fosforečnou poskytuje efektivnější ochranu, než PANI dopovaný kyselinou sírovou [34,35]. Podobných výsledků dosáhl ve své práci Williams a kolektiv z roku 2006. V této práci byly porovnávány vybrané organické a anorganické kyseliny jako dopanty PANI a byla porovnávána míra pasivace na kovovém povrchu. Kyseliny byly poté seřazeny podle antikoroziční účinnosti jejich solí s PANI v následujícím pořadí: *para*-toluen sulfonová kyselina < camphorsulfonová kyselina < kyselina fosforečná < kyselina fenylfosforečná [36]. Sathiyarayanan a kolektiv v práci z roku 2010 porovnávají antikoroziční účinnost vinylových povlaků obsahujících 1 % PANI dopovaného dodekabenzensulfonovou kyselinou (PANI/DBSA). Tato povrchově aktivní látka byla zkoumána v kyselém a neutrálním prostředí. Měření prokázala, že kompozitní povlaky vinyl-PANI byly schopny udržet potenciál v ušlechtilém rozsahu, zatímco povlaky neobsahující PANI vykazovaly potenciál v aktivní oblasti. Bylo zjištěno, že antikoroziční ochranu zajišťuje pod povlakem vytvořený komplex PANI-železo-sulfonát společně s tvorbou filmu pasivního oxidu železa [37]. V práci Kohl, Kalendová z roku 2014 jsou porovnávány tři formy pigmentu PANI. Konkrétně polyanilin protonovaný kyselinou trihydrogen fosforečnou (PANI/H₃PO₄) polyanilin protonovaný kyselinou chlorovodíkovou (PANI/HCl) a PANI protonovaný kyselinou sírovou (PANI/H₂SO₄). Nejvyšší antikoroziční účinnosti zde dosáhl pigment PANI/H₃PO₄ při OKP = 3–5 %, povlaky obsahující PANI/H₂SO₄ byly nejúčinnější při OKP = 5–10 %, u PANI/HCl pak povlaky dosahovaly nejvyšší antikoroziční účinnosti při OKP = 10 %. Všechny organické povlaky s OKP > 10 % poté vykazovaly zvyšující se náchylnost ke korozi. Snížená antikoroziční účinnost mohla být zřejmě způsobena přepigmentováním systému, nebo například selháním deprotonačního systému., který byl způsoben zvýšením množství vodivé fáze PANI [38].

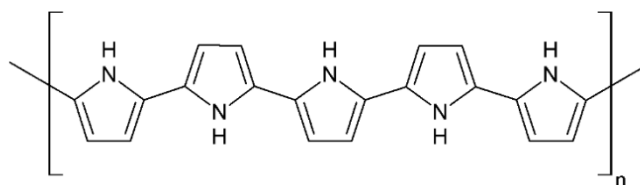
Vlastnosti připraveného PANI se mohou lišit také v závislosti na reakčních podmínkách. Bylo zjištěno, že po přípravě filmů z HCl o různých koncentracích (1M, 2M) a různých teplotách (4, 13 a 31 °C) filmy s připravené z kyseliny o vyšší koncentraci při nižší teplotě vykazují vyšší měrnou vodivost než filmy z PANI/HCl o nižší koncentraci při vyšší

teplotě. Zároveň bylo zjištěno, že při nižší teplotě a vyšší koncentraci HCl vznikají filmy se zvyšující se tloušťkou zhruba o 10 nm. Z toho vyplývá, že kombinace nižší teploty s vyšší koncentrací kyseliny způsobila vyšší stupeň polymerace [39].

1.1.6 Další vodivé polymery

1.1.6.1 Polypyrrol (PPy)

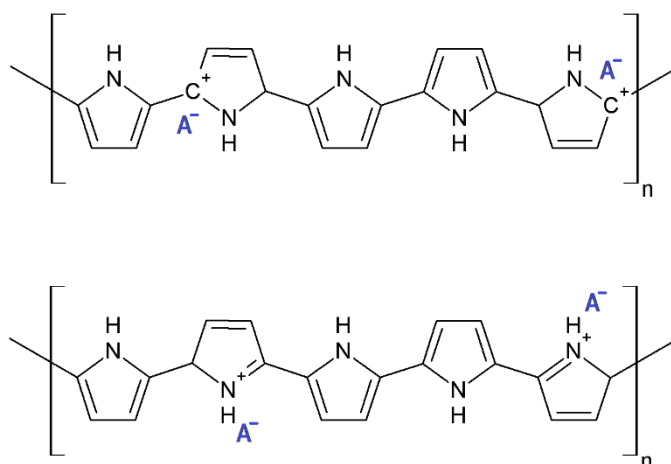
Již roku 1887 byly popsány oxidační chemické reakce pyrrolu, které poskytovaly oligomerní produkty. Roku 1916 byly publikovány práce popisující polymerizaci pyrrolu v kyselém prostředí. Při těchto reakcích byl jako oxidační činidlo použit peroxid vodíku a vznikala tzv. pyrrolová čern. Po roce 1979 byl popsán elektrochemický způsob přípravy PPy. Při této reakci vznikal na platinové elektrodě film, jehož měrná vodivost dosahovala hodnot až $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Avšak k přípravě většího množství PPy je výhodnější volit chemickou polymerizaci před elektrochemickou [3,8]. Nedopovaný, tedy neutrální PPy je nevodivý, oxidací (dopací) se tento polymer stává polovodičem. Vhodným kandidátem mohou být například aromatické sulfonové kyseliny a jejich soli [52]. Umožnění vodivosti je zapříčiněno snížením mezery mezi valenčním a vodivostním pásem ze 4 eV na $< 2,5 \text{ eV}$. Rozšířený π -vazebný systém společně mechanismem přenosu náboje zajišťuje elektrickou vodivost PPy. Za nosiče náboje lze označit polarony a bipolarony, které se tvoří při dopování. V případě PPy jsou to rozsáhlé struktury, které zahrnují v případě polaronu tři a v případě bipolaronu čtyři monomerní jednotky řetězce. Rozdělení kladných nábojů na řetězci ve struktuře bipolaronu udává energii systému. V dopovaném stavu je PPy na a vzduchu stabilní při teplotách do $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Tepelná stabilita filmů dopovaného PPy je poměrně vysoká. Degradace nastává až při teplotách přesahujících právě $250 \text{ }^\circ\text{C}$. (Tato teplota je velmi závislá na dopujícím aniontu). Při tepelné degradaci dochází nejprve ke ztrátě nebo rozložení dopantu. Další deprotonace při vyšších teplotách je doprovázena tvořením iminů ve struktuře polymeru [52].



Obrázek 4 Strukturální vzorec polypyrrolu

Využití PPy je podobné jako u většiny vodivých polymerů. Výroba polymerní „plastové“ elektroniky. Velké využití je při výrobě a zdokonalování Lithium iontových baterií. PPy/Li

nebo PPy/grafit kompozity se využívají v tomto případě jako superkapacitátory umožňující velmi rychlé nabíjení a vybíjení [53,54]. V lékařství mohou být látky a materiály upravené PPy využity jako biosenzory [55]. Na základě změn chemické vodivosti v přítomnosti detekované chemikálie mohou být tvořeny chemické senzory (detekce vysoce toxických plynů) [56][57]. V neposlední řadě lze uvést výrobu „inteligentních“ textilií, které mohou být využity k ochraně před elektromagnetickým smogem [54,55].



Obrázek 6 Bipolaron PPy

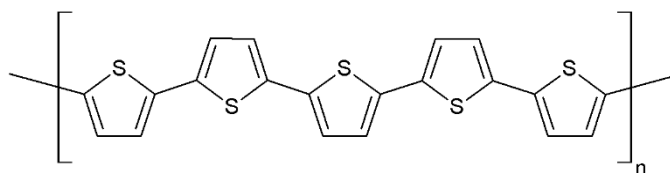
1.1.6.2 Polythiofen

Syntéza polythiofenu (PTh) byla poprvé popsána v roce 1883. V 80. letech vzrostl zájem o výzkum vodivých polymerů včetně PTh. Může být syntetizován elektrochemickou polymerací thiofenu (aplikace potenciálu přes roztok monomeru) nebo chemickou polymerací z čistého nebo málo dopovaného thiofenu. Je velmi stabilní v různých prostředích, avšak vodivost vykazuje velmi nízkou. Oproti tomu jeho deriváty vykazují vysokou vodivost, nicméně za snížení stability. Elektrony jsou delokalizovány podél systému konjugovaných dvojných vazeb. K dopování dochází odstraněním elektronů z rozšířeného π -vazebného systému (p-doping) nebo přidáním elektronů do tohoto systému (n-doping). Vytváří se tím nabitá jednotka, která se nazývá bipolaron. Tato jednotka se pohybuje podél řetězce polymeru a je zodpovědná za makroskopicky pozorovatelnou vodivost polymeru. V některých aplikacích se konduktivita upraveného dopovaného polythiofenu blížila hodnotám

1000 S cm^{-1} ; avšak pro většinu aplikací takto vysoká vodivost není nutná [58]. Redukční reakce vodivého polymeru (n-dopace) je méně užívaná a účinná než p-dopace. Při elektrochemické n-dopaci derivátu thiofenu bylo zjištěno, že n-dopační cykly byly méně účinné a počet cyklů k dosažení maximálního dopačního stupně byl značně vysoký [59]. PTh je rozpustný pouze ve směsi arsen pentafluoridu a arsen trifluoridu

Vodivost však není jedinou zajímavou vlastností vyplývající z delokalizace elektronů. Zajímavé jsou i optické vlastnosti. Velké množství látek na bázi PTh při reakci s okolním prostředím výrazně mění své optické vlastnosti. Dochází zde k barevným posunům v reakci na změnu teploty, rozpouštědla, aplikovaného potenciálu, či na molekuly jiných látek. Jak změny barev, tak změny vodivosti jsou vyvolány stejným mechanismem. Dochází zde ke zkroucení polymerního řetězce [59].

Aplikace PTh, může být rozdělena do tří základních oblastí. První oblastí jsou aplikace založené pouze na dopovaných stavech. Dále aplikace založené pouze na nedopovaných stavech s nakonec elektrochemické aplikace, které využívají vzájemných rovnovážných přechodů mezi oběma stavy [60]. Dopované PTh mohou být využity ve fotoelektrochemických solárních člancích, jako ochranná vrstva fotoelektrod, která zabraňuje korozi. Další využití PTh je v OLED (organic light emitted device) technologii [61].



Obrázek 7 Strukturální vzorec polythiofenu

1.2 Antikoroziční nátěrové hmoty

Jedním z nejrozšířenějších způsobů ochrany materiálů, před působením vnějších vlivů a tím následně způsobené degradace materiálu, je nanášení ochranných povlaků (nátěrů). Antikoroziční nátěry jsou minimálně dvoufázové systémy, obsahující organické pojivo, ve kterém je rozptýlena anorganická fáze. Ochrannou funkci v anorganické fázi zastává protikoroziční pigment.

1.2.1 Pigmenty

Pigment (z lat. *pigmentum*) je slovo označující barvu nebo barevnou látku. Jako pigmenty mohou být označovány látky, které po rozptýlení ve vhodném prostředí mají vybarvovací, krycí či jiné speciální vlastnosti. Po dispergaci pigmentu s pojivem vzniká heterogenní směs, jelikož pigment je v pojivu nerozpustná látka. Tím jsou pigmenty odlišné od barviv, což jsou barevné organické látky v daném pojivu rozpustné. Velmi podobná pigmentům jsou plniva. Mohou být někdy označovány jako „plnivové pigmenty“. Jedná se o práškové látky schopné dispergace v různých prostředích. Jejich úkolem je zvyšování koncentrace pevných látek a docílení požadovaných vlastností systému. Velmi často jsou užívány ve směsích s pigmenty

pro úpravu vlastností, ale i například pro úsporu často drahého či nedostatkového primárního pigmentu [62].

1.2.1.1 Antikoroziční pigmenty

Jako antikoroziční pigment může být označována prášková látka, která po dispergaci s pojivem vykazuje účinky zpomalující či úplně zastavující degradaci materiálu následkem korozního působení. Efekt těchto pigmentů je značně závislý na reakci na fázovém rozhraní mezi pigmentem a substrátem, a také mezi pigmentem a pojivem. Pigmenty lze jejich chemické povahy rozdělit na organické a anorganické. Anorganické pigmenty lze poté dle jejich schopnosti chránit materiál proti korozi rozdělit do následujících skupin:

- **Inhibiční pigmenty** – jsou to pigmenty, které ve styku s chráněným povrchem za přítomnosti kyslíku a vody, popřípadě jiných látek, korozi zpomalují. Do této skupiny jsou řazeny například suřík, práškový zinek, zinková žluť či fosforečnany
- **Neutrální pigmenty** – jedná se o pigmenty nemající velký vliv na průběh koroze. Sem lze zařadit například titanovou bělobu
- **Stimulující pigmenty** – pigmenty urychlující korozní působení. Jako příklad lze uvést saze [62,63,74]

Antikoroziční pigmenty lze dle způsobu jejich působení rozdělit do několika skupin. Fyzikálně působící pigmenty vytvářejí takzvanou bariérovou ochranu. Tato bariéra znemožňuje proniknutí kyslíku, vodě a iontům urychlujícím korozi k povrchu chráněného materiálu. Částičky pigmentu zde prodlužují, až uzavírají difuzní cestu výše zmíněným korozivně působícím látkám. Další skupinou jsou inhibičně působící pigmenty. Při tomto způsobu ochrany je chemickou reakcí docíleno zpomalení, až zastavení korozně působících procesů. V praxi je tato ochrana uplatňována ve většině případů v kombinaci s ochranou bariérovou [63]. Dalším příkladem jsou elektrochemicky působící pigmenty. Tento typ pigmentů lze popsat na příkladu, kdy je takto působící pigment použit práškový Zn. Nátěry s práškovým Zn, kdy se jeho koncentrace pohybuje blízko KOKP, zajišťují elektrochemickou ochranu v katodické oblasti. V takovémto nátěru reaguje kovový Zn s kyslíkem, vodou či oxidem uhličitým obsaženým v okolní atmosféře. Při těchto reakcích vznikají oxid zinečnatý, hydroxid zinečnatý a uhličitán zinečnatý jako korozní produkty. Ty jsou schopny utěšňovat póry v původním nátěru. Tak je dosaženo tvrdé kompaktní vrstvy, působící také bariérovým mechanismem, s velkou adhezí a velkou odolností proti atmosférickým vlivům. Při jakémkoli

mechanickém poškození filmu je obnovena elektrochemická funkce ochrany, a toto poškození je vyplněno produkty elektrochemické reakce práškového zinku [62,64].

1.2.2 Suřík Pb_3O_4

Suřík neboli minium je produktem oxidace minerálů obsahujících olovo. Jedná se o oxid olovnato-olovičitý. Tato anorganická látka byla hojně užívána jako pigment již od dob Starověkého Egypta a Starověkého Říma až do současnosti. Ve středověku byl využíván jako levnější a snadněji dostupná náhrada za rumělkou [66]. Suřík byl ve starověku získáván tavením rud olova. V dnešní době se výroba provádí zahříváním oxidu olovnatého (Schéma 1) nebo olovnaté běloby (Schéma 2) po dobu několika hodin při teplotě zhruba 480 °C. Tato látka má dobré krycí vlastnosti, dobrou adhezi ke kovům. Podléhá změně barvy v přítomnosti látek znečišťujících ovzduší, například sirovodíku. Může reagovat s pigmenty obsahující stopy síry, při kontaktu s nimi žlutne. Při kontaktu se vzdušnou vlhkostí a světlem může tmavnout, proto se nedoporučuje jeho využití při tvorbě aquarelu. Donedávna byl hojně využíván do základních nátěrů na ocelové konstrukce díky svým antikorozním, inhibičním a pasivujícím vlastnostem. V dnešní době je po celém světě ustupováno od využívání suříku jako pigmentu pro barviva a nátěrové hmoty, jelikož jde o sloučeninu obsahující toxické olovo. Akutní toxicita při požití ústy LD_{50} (test na krysách) = 10 g/kg. Otrava se projevuje bolestmi a křečemi, spojenými s nevolností a zvracením. Z této hodnoty akutní toxicity je patrné, že akutní otrava případně kontaktu s tímto pigmentem nehrozí. Je zde spíše hrozba potíží chronických způsobeným dlouhodobým kontaktem [67].

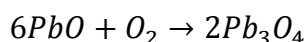


Schéma 1: rovnice pražení oxidu olovnatého za přístupu vzduchu

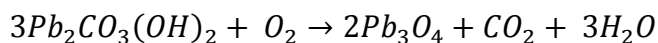


Schéma 2: Oxidační žihání olovnaté běloby

1.2.3 Fosforečnan zinečnatý $Zn_3(PO_4)_2$ (hydrát orthofosforečnanu zinečnatého)

Tato anorganická sloučenina se v přírodě vyskytuje v minerálech hopeit nebo parahopeit (tetrahydrát fosforečnanu zinečnatého). Tyto minerály vznikají oxidací sfaleritu v prostředí bohatém na fosforečnaté soli [68]. Fosforečnan zinečnatý je anorganická sloučenina užívaná jako antikorozní prostředek na površích kovových materiálů, konkrétně

jako součást elektrolytického pokovování nebo jako základní pigment. Jedná se o nerozpustný, inertní, dobře přílnavý pigment. Nepodporuje puchýřkovatění nátěrů, tento pigment je obsažen v nátěrech vyznačujících se rychlým zasycháním [69]. Menší odolnost tohoto pigmentu v prostředí NaCl vede k tomu, že bývá používán se sloučeninami, které neutralizují kyselé prostředí. Jedná se například o vápenec či zinkovou bělobu. Aplikací fosforečnanu zinečnatého jsou ve vodě ředitelné disperze nebo emulzní barvy. Po velmi dlouhou dobu byly pigmenty obsahující částice zinku využívány jako součást antikoročních nátěrů na ochranu konstrukcí v těžkém průmyslu. Mechanismus způsobující tento děj, může být popisován jako katodická ochrana založená na elektrochemické teorii. Ochranné povlaky obsahující zinek jako pigment vykazují velice dobré antikoroční a další vlastnosti, avšak jsou zde i nevýhody spojené jeho s použitím. Zřejmě největším problémem je stránka ekologická. Zinek byl totiž zařazen mezinárodní společností ochrany životního prostředí „International Environmental Protecting Agency“ na listinu látek škodících životnímu prostředí, jako tomu bylo kupříkladu u pigmentů obsahujících sloučeniny chromu. Testy bylo prokázáno, že LD₅₀ (testováno na krysách) > 5000 mg/kg [69]. Tato hodnota je z hlediska akutní toxicity poměrně vysoká, tudíž riziko akutní toxicity je velmi malé.

1.2.4 Směsné křemičitaný (plnivo pro nátěrové hmoty)

Plnivo s obchodním názvem Plastorit M je látka složená ze tří vrstevnatých křemičitanů. Konkrétně na bázi slídy – muskovit ($KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$); na bázi hlinitokřemičitanu – chlorit $MgAl(OH)_2(AlSiO_{10})$ a na bázi oxidu křemičitého – křemen SiO_2 . Slída tvořící první složku je termicky stabilní, odráží UV záření a je termicky stabilní. Druhá složka tvořená hlinitokřemičitanem je vysoce termicky odolná a hydrofobní. Třetí složkou je křemen v kubické struktuře. Je vysoce chemicky odolný a lehce mísitelný. Plastorit M je chemicky inertní. Vykazuje velmi nízkou vodivost. Použití plniva Plastoritu M v organických povlacích umožňuje využití nižších koncentrací těkavých organických sloučenin k dosažení vyšších plnicích schopností bez ovlivnění protikoročního efektu [62,71].

1.3 Pojiva

Obecně řečeno, pojivo je látka organického či anorganického původu, která je za určitých podmínek schopna přecházet bez výrazných objemových změn ze stavu viskózního či plastického do stavu pevného. Vyskytují se v nátěrových hmotách ve formě roztoků, které zásadně ovlivňují některé vlastnosti nátěrového filmu, jako je tvrdost, lesk, přílnavost či chemická odolnost. Pojiva lze definovat jako filmotvorné látky, které po odtěkání rozpouštědel, nebo po uskutečnění chemické reakce, vytvoří příslušný nátěrový

film [65]. Vytváří hotový nátěr tím, že mezi sebou spojuje částice pigmentů, plniv a podkladu. Z této definice plyne, že pojivky nejsou pouze látky, jako jsou oleje, modifikované oleje, šelak, a standardní polymerní látky (polyakryláty, epoxidy, polyestery, polyuretany, alkydy apod.) ale i látky anorganické (vodní sklo, cement, vápno) a organické (asfalty, dehty) [62].

1.3.1 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice, chemické sloučeniny, v jejichž molekule se nachází více než jedna epoxidová (oxiranová) skupina, která je velmi reaktivní. Může reagovat s velkým množstvím látek, reakce s některými látkami vedou k zesíťovaným makromolekulárním produktům. Tyto látky mají vynikající vlastnosti. Chemickou odolnost, houževnatost, dobrou adhezi a tvrdost. Tyto vlastnosti však závisí z velké části na typu síťující složky a poměru k dané epoxidové pryskyřici a jsou dány molekulovou strukturou vzniklého nátěrového filmu. Síťování je prováděno reakcí s tvrdidlem, jinou reaktivní pryskyřicí nebo látkami nesoucími aminové skupiny. Epoxidová pryskyřice, která s těmito látkami nezreagovala, výše psané vlastnosti postrádá. Epoxidové pryskyřice mohou být dle způsobu přípravy rozděleny do dvou skupin. Konkrétně na typ, který obsahuje glycidylové (2,3-epoxypropylové) skupiny (Obrázek 8), který může být připraven například reakcí epichlorhydrinu s vhodnými surovinami. A typ s epoxidovými skupinami připravenými z nenasycených sloučenin epoxidací [72] (Obrázek 9.).



Obrázek 9 Epoxidová skupina

Epoxidové pryskyřice mohou být vyráběny z relativně levných surovin, které jsou na trhu běžně dostupné. Jako příklad lze uvést reakci bisfenolu A s epichlorhydrinem za katalýzy hydroxidem draselným. Tato reakce poskytuje polymerní peroxid. Relativní molekulová hmotnost takto získané pryskyřice je závislá na poměru uvedených výchozích složek. V průmyslu výroby nátěrových hmot jsou používány pryskyřice s relativní molekulovou hmotností 800–3800 g/mol [79].

1.3.1.1 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Při vytvrzování epoxidových pryskyřic dochází k zesíťování jednotlivých řetězců epoxidové pryskyřice. Nízkomolekulární oligomery daného epoxidu reagují s jinou látkou a je tvořena trojrozměrná zesíťovaná struktura. Při vytvrzení nedochází k odštěpení žádného vedlejšího produktu. Tyto vytvrzovací reakce mají vždy iontový charakter, reakce může být

urychlována přidavkem protondonorových sloučenin, například alkoholů. Ty s epoxidovou skupinou vytvářejí vodíkové vazby. Tyto vazby následně usnadní atak nukleofilu na uhlíkový atom epoxidového kruhu. Pro správné zesíťení každá epoxidová skupina vyžaduje jeden reaktivní aminický vodík. Jako tvrdidla mohou být užity alifatické a aromatické polyaminy, anhydridy aromatických polykarboxylových kyselin, aminoamidové pryskyřice a další sloučeniny. Epoxidové nátěry zasychající na vzduchu jsou obvykle připravovány z dvousložkových nátěrových hmot, které mají v jedné složce obsaženou epoxidovou pryskyřici a ve druhé složkou je tvrdidlo [79][62].

1.3.1.2 Vlastnosti epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice, stejně jako mnoho dalších syntetických pryskyřic, nejsou rozpustné v mnoha běžně používaných rozpouštědlech. Lze tvrdit, že alkoholy (např. butylalkohol, isopropanol) a aromatické uhlovodíky (např. xylen, toluen) nejsou vhodnými rozpouštědly pro tyto pryskyřice. Za vhodná lze označit rozpouštědla obsahující kyslík, jako jsou estery, ethery, etheralkoholy, či ketony. Vhodná jsou také chlorovaná rozpouštědla. Rozpustnosti je možné dosáhnout použitím směsí rozpouštědel. Jako příklad lze uvést směs xylen-butanol v poměru 4:1. Rozpustnost je také ovlivněna molekulovou hmotností dané epoxidové pryskyřice [73]. Mezi výhody těchto pryskyřic patří elektroizolační vlastnosti, korozní a chemická odolnost, dobrá přilnavost, vysoká pevnost a trvanlivost, slučitelnost s velkým počtem materiálů malé smršťování během vytvrzování. Jelikož jsou v řetězci obsažena aromatická jádra, budou tyto pryskyřice náchylné na UV záření, které bude způsobovat jejich degradaci (např. žloutnutí filmu) [72,73,79]

1.3.2 Alkydové pryskyřice

Termín alkyd byl použit v roce 1927 v souvislosti popisem reakcí alkoholů s polyfunkčními kyselinami (AL – alcohol, KYD – polybasic acids). Jedná se o nízko-molekulární polyestery polyalkoholů, polykarboxylových kyselin a monofunkčních karboxylových kyselin. Hlavní reakcí při výrobě alkydových pryskyřic je esterifikace (Schéma 3).

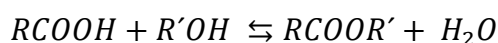


Schéma 3. Obecná rovnice esterifikace

Esterifikace je vratná reakce. Reakční rovnováha může být ovlivňována a posouvána ve prospěch produktů např. odstraňováním vznikající vody z reakční směsi. Tímto zásahem je napomáháno dosažení požadované molekulové hmotnosti vznikající pryskyřice. A tedy

i požadovaných vlastností. Základní surovinou pro výrobu nemodifikovaných alkydových pryskyřic jsou estery polykarboxylových kyselin a polyalkoholu. Jedna ze složek musí být troj- nebo vícefunkční. Pro přípravu olejových alkydů jsou využívány dva odlišné postupy. Jednostupňový a dvoustupňový. Při jednostupňovém jsou dikarboxylové kyseliny, polyalkoholy a volné mastné kyseliny nechány za zvýšené teploty reagovat do té doby, dokud není dosaženo požadovaného čísla kyselosti. Při dvoustupňové přípravě je reesterifikací oleje polyalkoholem připravena směs parciálních esterů. Ta je poté nechána reagovat spolu s dikarboxylovou kyselinou. V praxi jde o více rozšířený způsob přípravy, jelikož výchozími látkami jsou oleje, jejichž cena je výrazně nižší než cena destilované mastné kyseliny [73].

1.3.2.1 Vlastnosti alkydových pryskyřic

Jedná se o nízkomolekulární polyestery. Molekulová hmotnost těchto látek se pohybuje okolo hodnoty 10 000 g/mol. Viskozita alkydových pryskyřic se za běžných podmínek pohybuje ve stovkách Pa·s. Pro usnadnění manipulace s těmito látkami jsou rozpouštěny ve vhodných rozpouštědlech. Pro tyto látky mohou být voleny jako rozpouštědla aromatické uhlovodíky jako jsou xylen či toluen, nebo také směsi aromatických a alifatických uhlovodíků, např. lakový benzin. Voda je jako rozpouštědlo pro alkydové pryskyřice nevhodná. Obsah a druh olejové složky v molekule výrazně ovlivňuje vlastnosti alkydů. Alkydové pryskyřice, které jsou běžně používány, mají obsah olejové složky mezi 30–70 %. Je možné tvrdit, že viskozita klesá s rostoucím podílem olejové složky, rozpustnost v alifatických rozpouštědlech naopak stoupá, zlepšuje se rozliv, lesk je naopak horší. Rychlost zasychání roste s rostoucím počtem dvojných vazeb. To je dáno faktem, že alkydové pryskyřice zasychají kopolymerací nenasycených dvojných vazeb mastných kyselin. Z tohoto tvrzení plyne, že rychlost zasychání je závislá na typu použitého oleje. Nevýhodou olejů s velkým množstvím dvojných vazeb je jejich tendence ke žloutnutí při zasychání. Pro úpravu vlastností alkydů je možné je v omezené míře mísit. Mísitelnost je ve většině případů dobrá. Problémy mohou nastat při míšení s ricinovými, vinylovými a akrylovanými alkydy. V některých případech bývá problémem při míšení velký rozdíl délek olejových řetězců [62,63,73,79].

1.3.3 Epoxyesterové pryskyřice

Epoxyesterové pryskyřice patří k jedněm z nejvyužívanějších pojiv při výrobě nátěrových hmot. Nejčastějším způsobem přípravy jsou reakce založené na esterifikaci epoxidových pryskyřic bisfenolového typu s mastnými kyselinami všech typů rostlinných olejů (vysychavé, polovysychavé, nevysychavé) [74]. Při těchto reakcích se využívá reaktivity

epoxidových a hydroxylových skupin epoxidové pryskyřice. Samotná příprava epoxyesterové pryskyřice spočívá ve společném zahřívání epoxidové pryskyřice s mastnými kyselinami na teploty pohybující se mezi 200–260 °C [73]. Tato reakce je prováděna v inertní atmosféře, za stálého míchání a azeotropického oddělování vody xylenem. Pro dosažení žádané viskozity je výhodné pro esterifikaci využít výšemolekulární typy pryskyřic. Esterifikační reakce probíhá ve dvou stupních. Adice karboxylové skupiny je prvním stupněm. Při této reakci vodík karboxylové skupiny s éterovým kyslíkem epoxidové skupiny tvoří novou hydroxylovou skupinu. Reakce probíhá při teplotě 160–180 °C a netvoří se žádné reakční zplodiny. Druhý stupeň je esterifikace postranních hydroxylových skupin. Tato reakce probíhá za teploty v rozmezí 200–300 °C a současně je při ní odštěpována voda [69,73,79].

Filmy vytvořené pomocí epoxyesterových pryskyřic mají obecně dobrou adhezi k podkladu, jsou chemicky rezistentní a mají vysokou vláčnost. Celkové vlastnosti jsou z velké míry určovány typem epoxidové pryskyřice, typem a množstvím mastné kyseliny, reakčními podmínkami a konečném čísle kyselosti [75]. Tyto pryskyřice se poměrně dobře snášejí s bezkyslíkatými kyselinami a alkáliemi. Mohou být ředěny alifatickými i aromatickými uhlovodíky. Obsah mastných kyselin ovlivňuje jejich rozpustnost. Využití epoxyesterových pryskyřic je poměrně široké, jsou využívány v zubním lékařství, tiskařství, potravinářském i chemickém průmyslu [73,76].

1.3.4 Vodouředitelné disperze jako pojiva pro nátěrové hmoty

V současné době, kdy je kladen velký důraz na používání látek šetrných k životnímu prostředí se zvýšil zájem o akrylátová pojiva ve formě vodou ředitelných disperzí. Jsou používány při výrobě antikoročních nátěrů, které mají vysoké funkční výkonové charakteristiky. Pro výrobu nátěrových hmot, jsou využívány ve vodě rozpustné termosetové i termoplastické akrylátové pryskyřice. Možným způsobem výroby aniontových ve vodě rozpustných akrylátů je kopolymerace anhydridu kyseliny maleinové a kyseliny akrylové, popřípadě metakrylové. Kationtové, ve vodě rozpustné pryskyřice, mohou být vyrobeny pomocí dialkylaminomethakrylátů. Nátěrové hmoty, ve kterých je jako pojivo použit akrylátový polymer ve formě vodou ředitelné disperze, mají mnoho výhod. Největší výhodou je jejich šetrnost k životnímu prostředí. Tyto látky se staly vhodnou, ekologicky šetrnou, alternativou tradičních nátěrových hmot rozpouštědlového typu, které jsou běžně používány např. k antikoroční ochraně ocelových konstrukcí. V některých aplikacích vykazovaly tyto látky, dokonce lepší výsledky při ochraně antikorozní účinnosti [62,73,77]

2 CÍL PRÁCE

Cílem této práce byla příprava soli polyanilinu, a její úprava diethylfosfitem. Touto úpravou byla získána vodivá forma polyanilinu, polyanilinová sůl DEPH/PANI, která by mohla být užita jako antikorozi pigment, a tím by nahradila některé stávající toxické antikorozi pigmenty, v současné době vycházející ze sloučenin olova, chromu či zinku.

Kromě přípravy polyanilinové soli DEPH/PANI, byly dalšími úkoly: stanovení antikorozi vlastností tohoto materiálu v pojivech pro nátěrové hmoty, určení optimální hodnoty OKP z hlediska korozi odolnosti nátěrových hmot v prostředí SO₂, stanovení vlivu pigmentu PANI/DEPH, na mechanickou a chemickou odolnost nátěrových filmů na bázi pojiv pro nátěrové hmoty, která se využívají pro korozi ochranu kovových materiálů.

Pro splnění cílů práce byly připraveny vzorky nátěrových filmů epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75, epoxy-esterové pryskyřice Worlée DUR D46, alkydových pryskyřic CH-S SU 671 W 60 a CH-S TU 497 X 55 s připravenou vodivou solí PANI/DEPH jako antikorozi pigmentem při OKP = 4 %, 8 % a 12 %. Společně s nimi byly připraveny referenční vzorky, kterými byly nátěrové hmoty s pigmenty suříkem a fosforečnanem zinečnatým jako zástupci anorganických pigmentů a plnivem bázi křemičitanů (Plastorit M) jako běžného plniva, v epoxy-esterové pryskyřici Worlée DUR D46. Cílem bylo pomocí nepřímých korozi zkoušek a zrychlených korozi zkoušek stanovit při jaké koncentraci OKP dosahuje pigment PANI/DEPH nejvyšší antikorozi a mechanické účinnosti a porovnat tyto hodnoty s připravenými standardy běžných anorganických pigmentů. Jedním z důležitých cílů je nalezení ideální hodnoty OKP pro stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého simulujícím průmyslově znečištěnou atmosféru a doporučení nejvýhodnější kombinace pojiva s vodivým polymerem při daném OKP.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny

3.1.1 Použité pigmenty

PANI/DEPH

Hustota:	1,358 g/cm ³
Olejová číslo:	135,5 g/100 g pigmentu
KOKP:	34

SUŘÍK (minium)

Hustota:	8,788 g/cm ³
Olejová číslo:	4,61 g/100 g pigmentu
KOKP:	70

FOSFOREČNAN ZINEČNATÝ

Hustota:	3,980 g/cm ³
Olejová číslo:	16,22 g/100 g pigmentu
KOKP:	59

PLASTORIT M

Hustota:	2,726 g/cm ³
Olejová číslo:	32,7465 g/100 g pigmentu
KOKP:	51

3.1.2 Použitá pojiva

CH-S EPOXY 210 X75

Výrobce:	Spolchemie a.s., Ústí nad Labem
Složení:	75% roztok nemodifikované vyšemolekulární epoxidové pryskyřice v xylenu
Hustota:	1,09 g/cm ³
Epoxidový index:	2,0–2,225 mol/kg
Viskozita:	6,5–15,5 Pa·s
Obsah sušiny:	75 %
Rozpouštědlo:	xylen/butanol v poměru 4:1

Alkyd CH-S TU 497 X55

Výrobce:	Spolchemie a.s., Ústí nad Labem
Typ alkydu:	TOFA
Hustota:	1,339 g/cm ³
Viskozita:	0,6–1,5 Pa·s
Obsah sušiny:	53,5–56,5 % dle typového listu (57,5 % změřeno)
Rozpouštědlo:	xylen

Alkyd CH-S SU 671 W60

Výrobce:	Spolchemie a.s., Ústí nad Labem
Typ alkydu:	z rostlinného oleje
Hustota:	0,91 g/cm ³
Viskozita:	2,0–4,0 Pa·s
Obsah sušiny:	58 - 62 % dle typového listu (61,9, % změřeno)
Rozpouštědlo:	xylen

Worlée DUR D46

Výrobce:	Worlée – Chemie, Německo
Složení:	epoxyesterová pryskyřice (60 % epoxid, 40 % olejová komponenta – tungový olej)
Hustota:	1,07 g/cm ³
Obsah sušiny:	60 %
Rozpouštědlo:	xylen

Acronal S760

Výrobce:	BASF, Německo
Složení:	Vodná disperze styren – akrylátového kopolymery
Sušina:	54 %
Hustota:	1,08 g/cm ³

3.1.3 Použité chemikálie

3.1.3.1 Látky použité k syntéze a úpravě PANI

ANILIN

Sumární vzorec:	C ₆ H ₅ NH ₂
Skupenství:	kapalné
M _r :	93,13 g/mol
Bod varu:	183–185 °C
Výrobce:	Penta s.r.o. Praha, Česká republika

PEROXODISÍRAN DRASELNÝ

Sumární vzorec:	K ₂ S ₂ O ₈
Skupenství:	kapalné
M _r :	270,31 g/mol
Výrobce:	Penta s.r.o. Praha, Česká republika

KYSELINA FOSFOREČNÁ

Sumární vzorec:	H ₃ PO ₄
Skupenství:	kapalné
M _r :	98 g/mol
Výrobce:	Penta s.r.o. Praha, Česká republika

DIETHYLFOSFIT

Sumární vzorec:	C ₄ H ₁₁ O ₃ P
M _r :	138,102 g/mol
Bod tání:	-70 °C
Bod varu:	204,072 °C
Výrobce:	Sigma Aldrich, Německo

3.1.3.2 Rozpouštědla a pomocné látky

XYLEN

Sumární vzorec:	C ₆ H ₁₀
Složení:	směs <i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> - xylenu
Hustota:	0,88 g/cm ³
Funkce:	ředidlo
Výrobce:	Penta s.r.o. Praha, Česká republika

CHLOROFORM

Sumární vzorec:	CHCl ₃
Hustota:	1,48 g/cm ³
Funkce:	odmašťovadlo
Výrobce:	Penta s.r.o. Praha, Česká republika

BUTANOL

Sumární vzorec:	C ₄ H ₉ OH
Hustota:	0,81 g/cm ³
Funkce:	rozpouštědlo

MOŘÍCÍ ROZTOK

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

ACETON

Sumární vzorec:	C ₃ H ₆ O
Hustota:	0,791 g/cm ³
Funkce:	ředidlo
M _r :	58,08 g/mol
Výrobce:	Univerzita Pardubice
Funkce:	rozpouštědlo

DESTILOVANÁ VODA

Výrobce:	Univerzita Pardubice
----------	----------------------

3.1.3.3 Aditiva

LOVOGEN C35

Výrobce: Aniveg ECO s.r.o., Lovosice
Složení: směs Co^{2+} (0,5%), Ca^{2+} (0,2%) a Zr^{4+} (0,3%) solí
Funkce: sikařivum

Dehydran 1293

Výrobce: Henkel KGaA, Düsseldorf, Německo
Složení: modifikované polysiloxany
Hustota: $0,9 \text{ g/cm}^3$

NOPCOSPERSE N (HYDROPALAT 3043)

Výrobce: Henkel KGaA, Düsseldorf, Německo
Složení: sodná sůl kyseliny polyakrylové
Funkce: koalescent

SER AD FA 179

Výrobce: Sigma-Aldrich, Německo
Funkce: proti bleskové korozi

BUTYLGLYKOLACETÁT

Výrobce: Sigma-Aldrich, Německo
Funkce: koalescent

EXKIN 2

Funkce: Metyl etyl ketoxim, aditivum proti tvorbě škrálouků v nátěrových hmotách
Výrobce: Rockwood Pigments, Anglie
Specifická hmotnost: 20 g/cm^3

Telalit 160

Výrobce: Spolchemie a.s., Ústí nad Labem
Složení: roztok modifikovaného tvrdidla na bázi aduktu polyalkylenpolyaminu a středněmolekulární epoxidové pryskyřice
Hustota: $1,08 \text{ g/cm}^3$
Obsah sušiny: 50 %
Rozpouštědlo: xylén
Funkce: tvrdidlo pro dvousložkové epoxidové nátěrové hmoty

3.2 Přístroje a zařízení

Příprava pigmentů:

Laboratorní váhy, KERN & Sohn GmbH, Německo; Laboratorní elektrická pec Clasic typ 3013; Žárovzdorné kelímky; Planetový mlýn Pulversitte 6, Frisch, Německo; Laboratorní sušárna typ Memmert, Německo

Specifikace testovaných pigmentů:

Autopyknometr Micrometrics AutoPyknometr 1320, USA; Analytické váhy, OHAUS, Švýcarsko; Diffractometer D8 Advance, firma Bruker AXS

Příprava nátěrových filmů:

Krabicová nanášecí pravítka se štěrbinou 100–250 μm , Disolver DISPERMAT, Donventa AG, Švýcarsko

Stanovení mechanických odolnosti nátěrových filmů:

Kyvadlový přístroj typu Persoz Automatic 500, Belgie; Leskoměr Micro – Tri – Gloss, BYK, Německo; Přístroj na stanovení odolnosti úderem; Přístroj na stanovení odolnosti ohybem; Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti hloubením, ERICHSEN, Německo; Řezací nůž pro stanovení přilnavosti, Cross Cut 5x2mm (Elcometer), Tloušťkoměr MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo; Digitální posuvné měřítko Absolute serie 500, Německo; Přístroj na měření doby zasychání pomocí hrotu BYK GARDNER, Německo; Tříbodové mechanické měřidlo tloušťky BYK GARDNER, Německo;

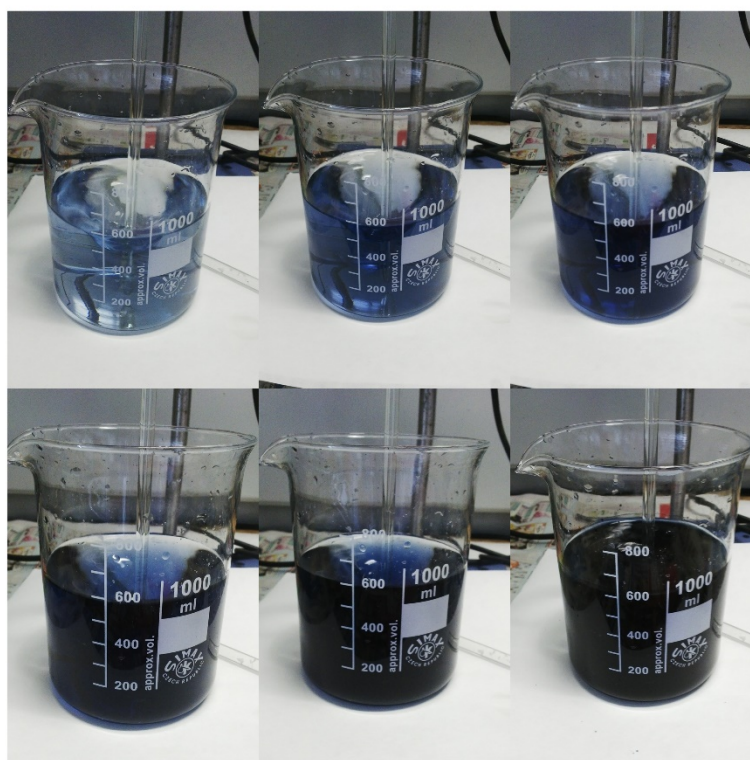
Stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů

Korozní komora s SO_2 V400, Liebisch, Německo; Solná komora s kondenzací mlhy NaCl, Liebisch, Německo, Konduktometr Handylab LF1, Scott, Německo; pH – metr WTW 320, Německo; Viskozimetr HAAKE RotoVisco RT10/94; Laboratorní sušárna typu MEMMERT, Německo; Ostatní běžné vybavení laboratoře

3.2.1 Syntéza polyanilinu

PANI byl připraven oxidací anilinu peroxodisíranem draselným v kyselém prostředí. Reakce probíhala na vzduchu při laboratorní teplotě. Jednalo se o exotermní reakci.

Při praktickém provedení bylo rozpuštěno 9,06 ml anilinu v 250 ml 0,8M kyselině fosforečné. V druhé kádince byl připraven roztok peroxodisíranu draselného rozpuštěním 33,79 g peroxodisíranu v 250 ml destilované vody. Připravené roztoky byly po dokonalém rozpuštění smíchány a po celou dobu polymerace míchány pomocí skleněného míchadla z důvodu zvýšení difuze reakčních látek. Průběh polymerace byl doprovázen barevnými změnami roztoku. Z původně čiré reakční směsi se roztok barvil přes modrou, na konečnou sytě zelenou barvu výsledného PANI.



Obrázek 10 Barevné přechody při přípravě PANI

Reakční směs byla zanechána dopolymerizovat do druhého dne. Druhý den byl PANI vzniklý jako sraženina, a zároveň jako film pokrývající stěny reakční nádoby zfiltrován na Büchnerově nálevce. Pro tuto filtraci byl použit filtr označený modrým páskem. Sraženina na filtračním papíru byla promyta 0,5 l zředěné 0,4M kyseliny fosforečné, za účelem odstranění nízkomolekulárního produktu. Následně byla sraženina promyta 0,5 l acetonu. Promytý práškový PANI byl sušen 24 hodin na vzduchu a poté byl na 48 hodin umístěn

do sušárny při teplotě 60 °C. Ochlazení bylo provedeno v exikátoru. Vzniklý prášek byl pomlet v kulovém mlýně po dobu 30 minut při 300 ot/min.

3.3 Převod PANI na bázi a úprava diethylfosfitem

V 500ml kádince byl připravený PANI vložen do roztoku 1M NH₄OH. Vzniklá suspenze v kádince byla poté přikryta filtračním papírem, umístěna do digestoře a zanechána reagovat po dobu 24 hodin. Poté byla suspenze přefiltrována na Büchnerově nálevce. Filtrát byl promyt ethanolem, a poté rozpuštěn v diethylfosfitu (DEPH). Tato suspenze byla opět zanechána reagovat po dobu 24 hodin. Druhý den byla zfiltrována a promyta ethanolem. Filtrát byl sušen v sušárně při teplotě nepřesahující 60 °C. Ochlazení na laboratorní teplotu bylo provedeno v exsikátoru. Po vysušení dochlazení vzniklého PANI/DEPH byl filtrát důkladně promlet pro dosažení co nejmenší velikosti částic.

3.4 Specifikace připraveného pigmentu na základě fyzikálně-chemických veličin

3.4.1 Stanovení měrné hmotnosti pigmentů

Měrná hmotnost (hustota) je jednou ze základních vlastností sloužících k charakterizaci látek. U práškových materiálů je tato vlastnost důležitým ukazatelem jejich použitelnosti v nátěrových hmotách. Na rozdíl hustoty pigmentu a pojiva závisí stabilita vzniklé suspenze. Ke stanovení hustoty byl použit autopyknometr Micrometrics Auto Pyknometr 1320. Tento plynový pyknometr měří objem vzorku na základě měření objemu plynu (helium) vytěsněného měřeným vzorkem. Na základě tohoto měření autopyknometr vypočte měrnou hmotnost předloženého vzorku s přesností na $1 \cdot 10^{-3}$ g/cm³, v závislosti na teplotě, za pomoci zadané navážené hmotnosti vzorku. Měření bylo opakovaně prováděno do ustálení měřených hodnot. Přibližný počet měření jednoho vzorku byl 10.

3.4.2 Stanovení olejového čísla

Olejové číslo je definováno jako spotřeba lněného oleje v gramech, potřebného na utvoření pasty definovaných vlastností ze 100 g pigmentu. Lněný olej je využíván z důvodu vhodné viskozity, další výhodou je, že neobsahuje žádná rozpouštědla.

Stanovení bylo provedeno metodou tlouček – miska dle ČSN 67 0351. Do glazované třecí misky byl navážen pigment, jehož hmotnost nesměla přesahovat 1,5 g. Lněný olej byl postupně přikapáván a tloučkem míšen s pigmentem. Tento postup byl prováděn do té doby, než pigment tvořil celistvou pastu a neulpíval na stěnách třecí misky. V tomto momentu byla

odečtena spotřeba lněného oleje v ml. Toto stanovení bylo provedeno celkem třikrát a výsledná hodnota olejového čísla byla stanovena jako průměr vypočítaných hodnot a uvedena v gramech na 100 g pigmentu. Stanovení bylo provedeno dle Rovnice 1

$$o. \text{ č.} = \frac{100 \cdot V_{OL} \cdot \rho}{m_{PIGM}}$$

Rovnice 1

Kde:

V_{OL}objem spotřebovaného oleje [ml]

m_{pigm}hmotnost navážky pigmentu [g]

ρhustota lněného oleje [0,93 g/cm³]

3.4.3 Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu

Hodnota KOKP ovlivňuje chování celého systému, vzhled i funkční vlastnosti výsledného filmu

Definice KOKP – pokud objemová koncentrace pigmentu vzroste nad určitou mez tzv. kritickou objemovou koncentrací pigmentu (KOKP), pak se výrazně mění většina vlastností nátěru (např. lesk a mechanické vlastnosti klesají, oproti tomu paropropustnost roste). Při kritické objemové koncentraci pigmentů rovné objemové koncentraci pigmentů (OKP = KOKP) jsou prostory mezi částicemi pigmentu a plniv právě vyplněny pojivem. Nad hodnotu KOKP nelze zvyšovat pigmentaci. Hodnota KOKP byla vypočtena pomocí stanovených hustot a olejového čísla dle Rovnice 2

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho_{pigm}}}{\frac{100}{\rho_{pigm}} + \frac{o. \text{ č.}}{\rho_{olej}}}$$

Rovnice 2

Kde:

$o. \text{ č.}$ olejové číslo [g/100 g pigmentu]

ρ_{olej}hustota lněného oleje (0,93 [g·cm⁻³])

ρ_{pigm}hustota pigmentu [g·cm⁻³]

3.4.4 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů

Dle normy ČSN EN ISO 789-9 byly stanoveny hodnoty pH vodných výluhů pigmentů, které poukazují na přítomnost kyselých či alkalických složek. K měření hodnot pH byl využit pH metr WTW pH 320 se skleněnou elektrodou. Pro měření pH byly připraveny 10% suspenze pigmentů v redestilované vodě. První měření bylo provedeno po 24 hodinách, další měření byla prováděna v týdenních intervalech po dobu 28 dnů. Přístroj byl před každým měřením kalibrován pomocí dostupného pufru se známou hodnotou pH (v tomto případě byl využit pufr s pH = 7).

3.4.5 Stanovení měrné vodivosti vodných výluhů pigmentů

Stanovení vodivosti vodných výluhů bylo provedeno dle normy DIN ISO 784/14. Měrná vodivost je veličinou, vypovídající o rozpustnosti pigmentu. Platí tedy, že čím je hodnota vodivosti nižší, tím je nižší i obsah vodorozpustných látek v pigmentu. Hodnoty vodivosti byly měřeny v 10% suspenzích pigmentů v redestilované vodě po dobu 28 dnů. K měření byl použit konduktometr Handylab LF1.

3.4.6 Stanovení obsahu vodorozpustných látek

Stanovení obsahu vodorozpustných látek bylo provedeno dle normy ČSN ISO 787-3. Obsah vodorozpustných látek je parametrem, představujícím možnou aplikaci do vodorozpustných systémů náchylných na obsah vodorozpustných látek. Pokud je obsah těchto látek při stanovení za horka větší než 1 hm. %, může v systému nastat hrozba výskytu osmotických puchýřků.

3.4.6.1 Stanovení vodorozpustných látek za horka

Do kádinky bylo naváženo 2,5 g daného pigmentů, a tato navážka byla smáčena 200 ml destilované vody. Vzniklá suspenze byla poté, za stálého míchání, zahřívána až k varu. Na teplotě varu byla poté udržována po dobu 5–10 minut. Poté byla tato suspenze ochlazená, zfiltrována, umístěna do odměrné baňky a doplněna na objem 250 ml. Do připravené a předem zvážené odpařovací misky bylo odpipetováno 100 ml vzniklého roztoku. Po odpaření veškerého roztoku byly keramické odpařovací misky umístěny do laboratorní sušárny na dobu 4 hodin. Zde byly misky dosušovány při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Po vyjmutí misek ze sušárny byly umístěny k ochlazení do exsikátoru. Po úplném ochlazení byly zváženy. Obsah látek rozpustných ve vodě lze v procentech vypočítat dle níže uvedené Rovnice 3.

$$X_{rozp} = \frac{2,5 \cdot m_s}{m_0} \cdot 100 [\%]$$

Rovnice 3

Kde:

X_{rozp}obsah vodorozpustných látek v [%]

2,5.....faktor zředění

m_shmotnost sušiny v [g]

m_0hmotnost pigmentu nebo plniva v [g]

3.4.6.2 Stanovení obsahu vodorozpustných látek za studena

Metoda stanovení vodorozpustných látek za studena je shodná s výše popsanou metodou, kromě varu vzorku, který je při extrakci za studena vynechán.

3.4.7 Stanovení obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných vyluzích nátěrových filmů a pigmentů

Kyselost a zásaditost vodných výluhů pigmentů byla stanovována dle normy ČSN 67 0545. U čirého filtrátu bylo nejprve změřeno pH. K 100 ml tohoto filtrátu bylo přidáno 5 kapek indikačního činidla methyloranž. Dle zbarvení roztoku byl poté volen vhodný titrační roztok.

- Oranžové zbarvení – neutrální roztok
- Žluté zbarvení – roztok je zásaditý a titruje se roztokem HCl do oranžového zbarvení
- Narůžovělé zbarvení – kyselý roztok titrovaný roztokem NaOH do růžového zbarvení

Výpočet byl proveden dle Rovnice 4. Pro titrace byly použity roztoky 0,05M HCl a 0,05M NaOH.

$$x = \frac{2,5 \cdot V \cdot 100}{2 \cdot m} [g/l]$$

Rovnice 4

Kde:

V.....spotřeba roztoku [ml]

m.....hmotnost navážky [g]

3.4.8 Stanovení hmotnostních korozních úbytků způsobených korozi ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení hmotnostních korozních úbytků bylo provedeno dle normy ČSN 03 8102. Ke stanovení byly použity ocelové panely malých rozměrů, u kterých může být tloušťka zanedbána vzhledem k ostatním rozměrům. Tyto panely byly před použitím důkladně usušeny a odmaštěny chloroformem. Před zkouškou změřeny digitálním mikrometrickým pravítkem a zváženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Pro výpočet byl brán dvojnásobek aritmetického průměru plochy. Poté byly vloženy do filtrátů 10% vodní suspenze pigmentů v redestilované vodě. Stanovení probíhalo po dobu 14 dnů.

3.5 Příprava modelových nátěrových hmot

Pro zkoumání vlastností připravené formy PANI byly připraveny nátěrové hmoty v pěti zvolených pojivových systémech, konkrétně alkydová pryskyřice CH-S SU 671 W 60, alkydová pryskyřice CH-S TU 497 X 55, epoxidová pryskyřice CH-S EPOXY 210 X 75, epoxy-esterová pryskyřice s označením WorléeDur D46 a ve vodou ředitelné pojivo s názvem ACRONAL S760. alkyd CH-S SU 671 W60 je 60% roztok urethanizovaného dlouhého vysychavého alkydu o olejové délce 67 % v lakovém benzínu. Je na bázi sojového oleje a alifatického isokyanátu. Je vhodný pro výrobu rychle zasychajících nátěrů, emailů, laků a základních antikoročních nátěrových hmot. Alkyd CH-S TU 497 X 55. je 55 procentní roztok urethanizovaného vysychavého středního alkydu o olejové délce 48 %. Je vyroben na bázi mastných kyselin tallového oleje a rozpuštěn v xylenu. CHS-EPOXY 210 X 75 je 75% roztok středně molekulární epoxidové pryskyřice v xylenu.

3.5.1 Formulace nátěrových hmot

Formulace nátěrových hmot byla provedena pomocí programu „FORMUL“. Pro přípravu nátěrových hmot byla zvolena pojiva: alkydová pryskyřice CH-S SU 671 W 60, alkydová pryskyřice CH-S TU 497 X 55, epoxidová pryskyřice CH-S EPOXY 210 X 75, epoxy-esterová pryskyřice s označením Worlée Dur D46 a vodou ředitelné pojivo s názvem ACRONAL S760.

Jako zkoumaný typ nového pigmentu byla připravena forma PANI upravená diethylfosfitem (PANI/DEPH) Objemové koncentrace tohoto pigmentu v pojivech byly stanoveny na 0 %, 4 %, 8 % a 12 % s parametrem pigmentovaného systému Q = 45 %. Dále byly připraveny srovnávací vzorky nátěrových hmot, kde jako pojivo byla použita epoxy-esterová pryskyřice WorléeDur D46 a jako antikoroční pigmenty byly použity suřík při OKP = 10 %, zinkfosfát při OKP = 10 % a plnivo na bázi hlinitokřemičitanů při OKP = 20 % (Plastorit M).

Jednalo se tedy o nátěrové hmoty s obsahem jiného typu antikoročních pigmentů (toxický suřík a netoxický fosfát). Dále byl jako srovnávací vzorek testován nátěrový film bez obsahu antikoročního pigmentu, pouze s obsahem plniva. Tyto srovnávací vzorky sloužily především pro studium vlastností epoxy-esterových nátěrových hmot s obsahem nových pigmentů. Dispergace probíhala přímo do pojiva v zařízení Disolver Dispermat. Při 2000 ot/min po dobu 30–45 minut. Během dispergace bylo k některým vzorkům přidáváno nepatrné množství příslušného ředidla pro upravení konzistence vznikající nátěrové hmoty. Takto připravené nátěrové hmoty byly nechány odstát po dobu 24 hodin pro odpěnění. Před nanášením byly alkydové nátěrové hmoty dle obsahujícího pojiva upraveny příslušným aditivem sikativem v příslušném poměru. Poměr sikativa LOVOGEN C 35 a alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 byl vypočten na 0,1 g na 100 g nátěrové hmoty, poměr tvrdidla LOVOGEN C 35 a alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60 byl vypočten na 0,1 g na 100 g nátěrové hmoty. Do nátěrových hmot na bázi alkydové pryskyřice bylo rovněž přidáno aditivum proti tvorbě škraloupů (Exkin 2). Poměr tvrdidla TELALIT 160 a epoxidové pryskyřice CH-S EPOXY 210 X75 byl 100:40. Poměr sikativa LOVOGEN C35 a epoxy-esterové pryskyřice WorléeDur D46 byl vypočten na 0,1 g na 100 g nátěrové hmoty. Do pojiva ACRONAL S760 Byla přidána aditiva nezbytná k tvorbě filmu. To znamená koalescent, odpěňovač, dispergační aditivum a aditivum proti bleskové korozi. Přidány byly butylglykol acetát, Dehydran 1293, SER AD FA 179 a HYDROPALAT 3043. Všechny tyto látky byly přidávány v rozsahu 0,1 až 0,4 hmot.%. Tabulky 1–6 uvádějí jednotlivé formulace nátěrových hmot v množství 100 ml.

Tabulka 1 Formulace alkydové (SU alkyd) nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI

Systém PANI/DEPH - ALKYD CH-S SU 671 W 60. na 100 g nátěrové hmoty			
OKP [%]	PANI/DEPH [hmot. %]	CH-S SU 671 W60 [hmot. %]	Plastorit [hmot.%]
4	2,64	68,28	29,09
8	5,89	73,12	20,99
12	10,01	79,22	10,77

Tabulka 2 Formulace alkydové (TU alkyd) nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI

Systém PANI/DEPH - ALKYD CH-S TU 497 X 55. na 100 g nátěrové hmoty			
OKP [%]	PANI/DEPH [hmot. %]	CH-S TU 497 X 55 [hmot. %]	Plastorit [hmot.%]
4	2,41	70,97	26,61
8	5,36	75,53	19,11
12	9,04	81,21	9,75

Tabulka 3 Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI

Systém PANI/DEPH – Worlée - DUR D46. na 100 g nátěrové hmoty			
OKP [%]	PANI/DEPH [hmot. %]	Worlée-DUR D46 [hmot. %]	Plastorit [hmot%]
4	2,5	72,01	25,49
8	5,44	75,14	19,42
12	9,19	80,94	9,87

Tabulka 4 Formulace epoxydové nátěrové hmoty s obsahem upraveného PANI

Systém PANI/DEPH – CH-S EPOXY 210 X 75. na 100 g nátěrové hmoty				
OKP [%]	PANI/DEPH [hmot. %]	CH-S EPOXY 210 X75 [hmot. %]	Plastorit [hmot%]	TELALIT 160
4	2,5	49,95	27,75	19,98
8	5,56	53,29	1983	21,32
12	9,42	57,51	10,06	23,01

Tabulka 5 Formulace nátěrové hmoty vodné disperze styren-akrylátového kopolymeru s obsahem upraveného PANI

Systém PANI/DEPH – ACRONAL S760 na 100 g nátěrové hmoty			
OKP [%]	PANI/DEPH [hmot. %]	ACRONAL S760 [hmot. %]	Plastorit [hmot%]
4	2,02	75,66	22,32
8	4,45	79,73	15,83
12	7,41	84,67	7,92

Tabulka 6 Formulace epoxysterových nátěrových hmot užívaných jako standardy

Srovnávací pigment – Worlée DUR D46 na 100 g nátěrové hmoty			
Pigment	Zvolená vlastnost nátěrové hmoty	Worlée DUR D46 [hmot%]	Obsah pigmentu [hmot%]
Suřík	OKP = 10%	62,58	37,42
ZnPh	OKP = 10 %	78,69	21,31
Plastorit	Q = 20 % OKP = 20%	84,03	15,97

3.6 Příprava zkušebních vzorků pro korozní mechanické zkoušky

3.6.1 Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech

Připravené nátěrové hmoty byly nanášeny na nízkouhlíkové ocelové panely třídy 11 (Q-Lab Corporation, Velká Británie) o rozměrech $150 \times 100 \times 0,9$ mm pro korozní zkoušky. Pro mechanické zkoušky byly nátěrové hmoty nanášeny na ocelové panely třídy 11 o rozměrech $150 \times 75 \times 0,9$ mm. Povrch panelů byl před nanášením řádně odmaštěn chloroformem. Na takto připravené panely byla pomocí krabicového pravítka se štěrbinou $250 \mu\text{m}$ nanášena první vrstva nátěrové hmoty. Po zaschnutí nátěru byla změřena jeho tloušťka na všech panelech. Panely pro mechanické zkoušky byly odděleny od ostatních panelů. Na ostatní panely byla nanášena druhá vrstva nátěrové hmoty. Byla volena pravítka se štěrbinou $150 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ a $250 \mu\text{m}$, a to podle tloušťky první vrstvy. Celková tloušťka nátěrového filmu by měla dosahovat hodnoty nejméně $100 \mu\text{m}$. Po zaschnutí druhé vrstvy filmu byla opět změřena jeho tloušťka. Poté byly všechny panely oblepeny těsnicí samolepicí páskou. Tím bylo zabráněno nežádoucímu podkorodování zkušebních vzorků.

3.6.2 Příprava zkušebních vzorků na skleněných panelech

Pro stanovení tvrdosti, lesku a přilnavosti, byly zhotoveny zkušební nátěry na skleněných tabulkách o rozměrech $200 \times 100 \times 5$ mm. Před nanášením nátěrové hmoty byly tyto panely řádně umyty a odmaštěny chloroformem. Následně byly vytvořeny nátěrové filmy na skleněných panelech pomocí nanášecího pravítka se štěrbinou $200 \mu\text{m}$.

3.6.3 Příprava volných nátěrových filmů na folii

Na polyethylenových foliích o rozměrech 297×210 mm byly vytvořené nátěrové filmy jednotlivých nátěrových hmot. Po zaschnutí byl nátěrový film z folie sejmout a nastříhán na jednotlivé kousky o rozměrech přibližně 1×1 mm. Pokud nátěr z folie nešel sejmout, byla nastříhána celé folie.

3.7 Zkušební postupy hodnocení nátěrů na základě nepřímých korozních zkoušek

Tato část práce se zabývá mechanickými zkouškami měřícími veličiny, které mají spojitost s postupnou degradací organických povlaků. Výsledkem těchto zkoušek jsou hodnoty vypovídající o pevnosti, pružnosti či elasticitě nátěrového filmu. Tyto zkoušky jsou nezbytným doplňkem zkoušek korozních.

3.7.1 Měření tloušťky nátěrového filmu

Tloušťka suchého nátěrového filmu (DFT) má vliv na chemické i antikorozní vlastnosti tohoto nátěru, z této skutečnosti se dá usoudit, že i životnost, a s ní související ochranná schopnost je závislá na tloušťce nátěru. Nelze však tvrdit, že zde platí pravidlo přímé úměrnosti. U nátěrů s vyšší hodnotou DFT, kde tloušťka vrstvy přesahuje 250 μm , se může začít uplatňovat vnitřní pnutí, které může vést k narušení celistvosti povlaku.

Měření tloušťky na ocelových panelech bylo prováděno dle normy ISO 2808 nedestruktivní metodou pomocí magnetického tloušťkoměru Byko-test 4500. Před použitím tohoto přístroje byla provedena kalibrace na kovový podklad, který odpovídal podkladu zkoumaných vzorků. Měření bylo prováděno na pěti různých místech na panelu a výsledná hodnota byla vypočítána jako aritmetický průměr z naměřených hodnot. Měření tloušťky na skleněném podkladu bylo prováděno dle normy ČSN 67 3061 destruktivní metodou pomocí tříbodového mechanického měřidla

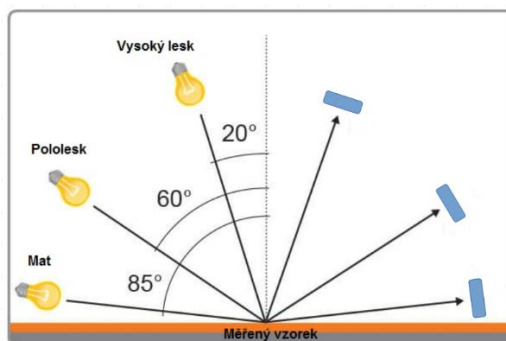
3.7.2 Měření relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu

Stanovení tvrdosti nátěrového filmu bylo provedeno pomocí kyvadlového přístroje Automatic 500 (typ Persoz) dle normy ČSN 67 3076. Jedná se o metodu, při které lze sledovat vlastnosti nátěrových filmů z hlediska povrchové tvrdosti.

Podstatou této zkoušky je měření počtu kmitů nebo doby útlumu kyvadla vychýleného při startu o 12° do doby kdy kyvadlo nepřesáhne hodnotu 4° . Kyvadlo dosedá na nátěrový film dvěma kuličkami o průměru 8 mm. Počet kmitů kyvadla je přímo úměrný tvrdosti nátěru. Na začátku a konci každého měření je proměřen skleněný standard. Hodnota tvrdosti standardu je rovna 100 %. Hodnota nátěrových filmů dosažené měřením jsou procenta vztažená k tvrdosti skleněného standardu měřeného jako první.

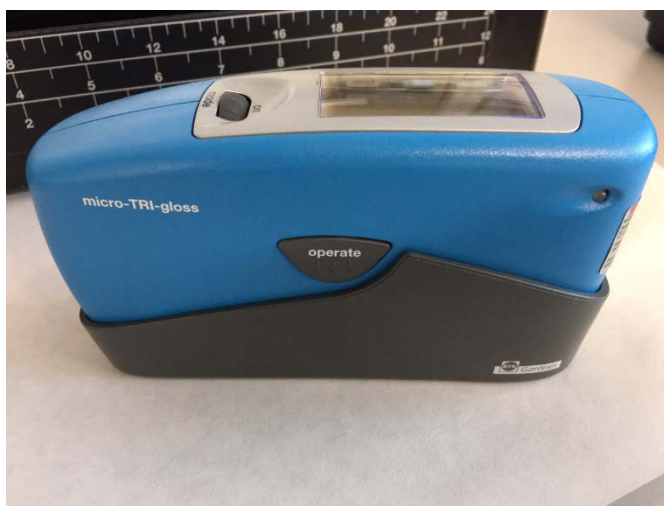
3.7.3 Stanovení lesku nátěru

Lesk je optickou vlastností povrchu. Je to schopnost povrchu odrážet dopadající záření. Lesk je funkcí struktury povrchu, typu povrchu (kovový, nekovový) a také velikostí úhlu, pod kterým záření dopadá na měřený povrch. Při měření spektrofotometrem dopadá záření na povrch pod předepsaným úhlem (20° , 60° , 85°). Pod stejným úhlem je hodnota lesku také měřena. Změna lesku v nátěrovém filmu indikuje destruktivní pochody probíhající v nátěrovém povlaku (Obrázek 11).



Obrázek 11 Geometrie uložení refraktometrů (20°, 60°, 85°)

Měření lesku na zaschlých nátěrových filmech bylo provedeno pomocí leskoměru typu micro-TRI-gloss, který byl před měřením kalibrován na výrobcem daný standard. Standardem je v tomto případě černé sklo s definovaným indexem refrakce 1,567. Po kalibraci byl lesk u každého vzorku měřen třikrát. Výsledná hodnota lesku je udávána v číslech lesku. Stanovení bylo provedeno dle ČSN 67 3063



Obrázek 12 Leskoměr micro-tri-gloss

3.7.4 Stanovení odolnosti nátěru při deformaci úderem

Při této zkoušce byla hodnocena přilnavost nátěrového filmu k podkladu při deformaci. Tato metoda spočívá ve stanovení maximální výšky pádu 1000g závaží na vzorek, při které ještě nedojde k viditelnému mechanickému porušení povrchu zkoušeného nátěru. Zkouška byla provedena tak, že panel se zkoumaným nátěrovým filmem byl upevněn mezi kovadlinu a závaží. Závaží bylo spouštěno nejprve z nižší výšky. Po jeho dopadu byl povrch místa dopadu zkoumán lupou zvětšující dané místo 10×. V případě, že nebylo zjištěno poškození nátěru, byla zkouška opakována, pouze s tím rozdílem, že závaží bylo spouštěno

z vyšší výšky. Maximální výška, ze které bylo závaží spouštěno, byla 100 cm. Zkouška byla prováděna z lícové i rubové strany panelu s nátěrem dle normy ČSN ISO 6272.

3.7.5 Stanovení odolnosti nátěru při ohybu

Jde o zkoušku ukazující odolnost nátěrového filmu při deformaci. Je zkoumáno tvoření trhlinek a odlupování nátěru od podkladu. Tato zkouška je velmi často vyžadována u nátěrů, které jsou po nanesení na materiály ještě vystavovány mechanickému namáhání.

Samotná zkouška spočívala v ohýbání ocelového panelu, na kterém byl nanesen zkoumaný nátěr přes tzv. válcové trny. Tyto trny jsou označeny čísly 2–32. Tato čísla udávají průměr trnu v milimetrech. Bylo postupováno tak, že ocelové panely byly ohýbány přes trny řazené dle průměru od největších až po trn s průměrem 4 mm. Případné poškození filmu v místě ohybu bylo zkoumáno pomocí 10× zvětšující lupy. Výsledkem této zkoušky bylo zapsání průměru trnu, u kterého ještě nedošlo k poškození zkoumaného filmu. Stanovení bylo prováděno dle normy ČSN ISO 15 19

3.7.6 Stanovení odolnosti hloubením

Zkouška udávající míru tažnosti nátěru. Cílem této zkoušky je testování odolnosti nátěru při plynulé deformaci panelu, na kterém je aplikována nátěrová hmota. Zkouška byla provedena na přístroji určeném pro tuto zkoušku (někdy označován jako Erichsenův přístroj), jehož principem je plynulé vtlačování ocelové koule o průměru 20 mm do ocelového panelu s nátěrem až do doby prvního viditelného porušení povrchu nátěrového filmu. Jako výsledek zkoušky je pak udávána hloubka v mm, do které ocelová kulička pronikla. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN ISO EN 1520



Obrázek 13 Přístroj pro zkoušku hloubením

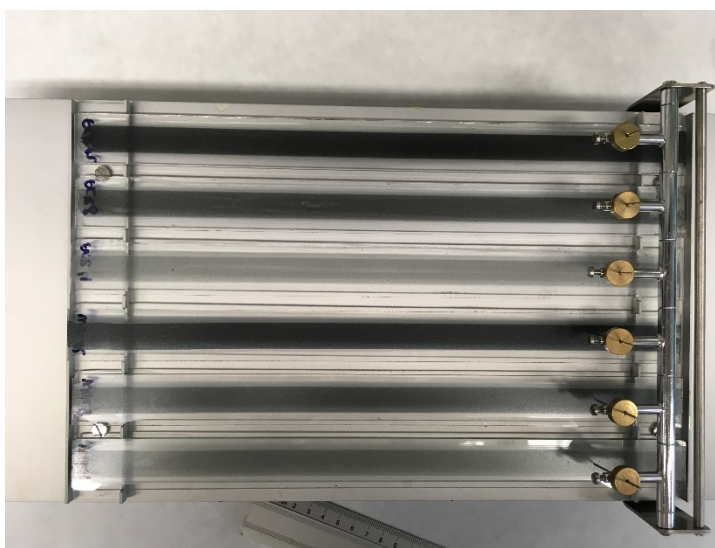
3.7.7 Stanovení přilnavosti nátěrů mřížkovou metodou

Přilnavost neboli adheze je schopnost dvou materiálů k sobě přilnout. Je to schopnost přenosu tečných sil ve styku dvou povrchů bez zřetelného pohybu. Přilnavost nátěru je dána souhrnem sil, které drží nátěr k danému povrchu.

Zkouška byla provedena speciálním řezným nožem s pěti čepeli. Vzdálenost čepelí na řezném nástroji se určuje dle již dříve změřené tloušťky nátěru. Tloušťka v tomto případě studovaných nátěrů se pohybovala v rozmezí 60–100 μm . Z tohoto důvodu byl zvolen řezný nástroj s 2mm vzdáleností mezi jednotlivými čepeli. Na testovaných panelech byly zhotoveny řezy ve tvaru mřížky. Stanovení bylo provedeno dle ČSN ISO 2409 (Tabulka 7).

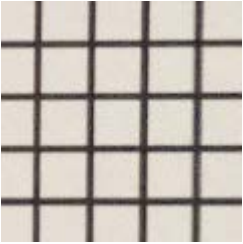
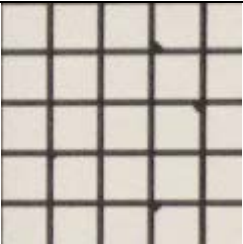
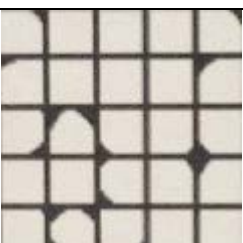
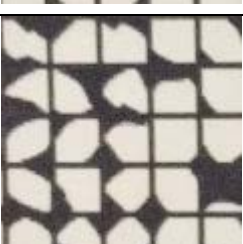
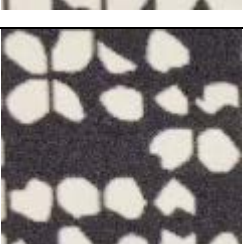
3.7.8 Stanovení doby zasychání pomocí posuvu hrotu

Bylo využito přístroje B. K. Drying recorder za konstantních podmínek (konstantní tloušťka, teplota $23 \pm 2^\circ\text{C}$ a relativní vlhkost pohybující na hodnotách $50 \pm 5\%$). Vzorky byly nanášeny na skla o rozměrech $300 \times 250 \times 2$ mm, která byla před samotným nanášením řádně očištěna a odmaštěna chloroformem. K nanášení bylo využito pravítka se štěrbinou 76 μm . Následně byla skla se vzorky vložena do přístroje a na začátky těchto skel byly položeny hroty, na které byla umístěná závaží o hmotnosti 5 g. Jehla způsobuje povrchové rozrušení nezaschlého nátěru. Rychlost chodu jehly po skle je dána zvoleným časovým úsekem pro zkoušku (6, 12 nebo 24 hodin) Zasychání bylo vyhodnoceno odečtením délky souvislé stopy, kterou ve filmu jehla zanechala. Z délky stopy [cm] byla vypočtena doba zasychání vzhledem ke stanovenému časovému režimu měření.



Obrázek 14 Vzorky nátěrových hmot s PANI/DEPH pigmentem při měření zasychání

Tabulka 7 Klasifikace přilnavosti nátěru mřížkovou metodou

Klasifikace	Popis	Řez
0	Řezy zcela hladké, žádný čtverec není poškozen	
1	Nepatrné poškození v místech, kde se řezy kříží. Poškozená plocha nesmí přesahovat 5 %	
2	Nátěr nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení. Povrch mřížky smí být poškozen z více než 5 % a méně než 15 % celkové plochy	
3	Nátěr je částečně poškozený rozích řezů, podél řezných hran částečně, nebo celý, na různých místech mřížky je větší než 15 % a menší než 35 %	
4	Na nátěru velké změny v rozích řezů a některé čtverečky jsou částečně nebo zcela poškozeny. Plocha mřížky je poškozena z více jak 35 % ale méně než 65 %	
5	Změny, které jsou větší než u stupně 4	

3.7.9 MEK test

Byla stanovena chemická odolnost nátěrů na základě tzv. MEK testu, dle normy ASTM D-4752-10. Nejnovější verze normy je z roku 2015 a její název může být volně přeložen jako „otěrový test“. Dochází tím ke stanovení odolnosti nátěru při působení methylethylketonu (MEK). Zkouška byla poněkud modifikována pro stanovení studovaných nátěrů, viz následující text.

Bylo prováděno otírání nátěrů metyletylketonem po dobu 50 sekund, pokud nedošlo k úplnému obnažení podkladu, byla stanovena aktuální hodnota stavu nátěru dle Tabulka 8. Poté byl nátěr dále otírán do úplného obnažení podkladu a byl zaznamenán počet tzv. „dvojtahů“ (tah napříč zkoumaným nátěrem a nazpět). Tahy byly prováděny tak, že jeden dvojtah byl proveden za 1 sekundu. Pokud se nepodařilo úplně obnažit podklad do 300 sekund, byl test ukončen a byla zapsána aktuální hodnota poškození nátěru.

Tabulka 8 Stupně hodnocení pro MEK test

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

3.7.10 Stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru

Pro stanovení stability připravených nátěrových hmot byl použit rotační viskozimetr Rotovisco RT10. Změna stability byla pozorována a měřena jako změna viskozity dané nátěrové hmoty při teplotě 22 °C. Tato měření byla prováděna po dobu 70 dnů. Cílem bylo posoudit změny ve viskozitě kapalných pigmentovaných NH v čase měření, zejména nárůst viskozity a tím i skladovatelnost a trvanlivost nátěrových hmot v obalech.

Samotné měření probíhalo tak, že na desku viskozimetru vytemperovanou na 22 °C bylo naneseno malé množství zkoumané nátěrové hmoty. Vzorek byl následně podroben smykové deformaci při rychlosti otáčení 30 otáček za minutu. Výsledky měření byly zaznamenávány připojeným počítačem.

3.7.11 Stanovení celkové fyzikálně – mechanické odolnosti

Na základě zjištěných a změřených hodnot veličin (odolnost vůči volnému pádu závaží, přilnavost nátěrového filmu měřená mřížkovou metodou, odolnost vůči hloubení měřená na Erichsonově přístroji, odolnost vůči ohybu přes válcové trny) byly přiřazeny odpovídající hodnoty dle stupnice v Tabulka 9 určené pro hodnocení fyzikálně-mechanických

vlastností nátěrových hmot. Z těchto hodnot přiřazených všem fyzikálně-mechanickým zkouškám byla následně vypočítána celková fyzikálně mechanická odolnost dle Rovnice 5.

$$\text{Celková fyzikálně – mechanická odolnost} = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5}{5}$$

Rovnice 5

Kde:

Y_1	stupeň odolnosti nátěru při ohybu na válcovém trnu
Y_2	stupeň odolnosti nátěru při úderu (líc)
Y_3	stupeň odolnosti při úderu (rub)
Y_4	stupeň přilnavosti nátěru
Y_5	stupeň odolnosti nátěru při hloubení

Tabulka 9 Hodnocení celkové fyzikálně-mechanické odolnosti

Ohyb přes válcové trny [mm]	Odolnost úderu (rub) [cm]	Odolnost úderu (líc) [cm]	Zkouška houbením [mm]	Mřížková zkouška [stupeň]	Stupnice pro hodnocení fyzikálně- mechanických vlastností
4	100	100	10	0	100
					95
6	80	80	8	1	90
					85
					80
8	60	60	6	2	75
					70
					65
					60
10	40	40	4	3	55
					50
					45
					40
					35
12	20	20	2	4	30
					25
					20
					15
					10
					5
16	0	0	0	5	0

3.8 Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek

Urychlené korozní zkoušky jsou založeny na expozici zkušebních vzorků v takových laboratorních podmínkách, které simulují venkovní přírodní podmínky, jakou jsou například

sluneční záření, vlhkost a teplota, průmyslově znečištěné prostředí či přímořské prostředí. Tyto podmínky mají zásadní vliv na vlastnosti nátěrů, jako jsou ochranná funkce, odolnost a rozsah koroze na povrchově upraveném podkladu. V laboratorních podmínkách je zkouška zaměřena vždy na několik definovaných faktorů, zatímco v případě atmosférického působení jsou korozní děje ovlivněny celou škálou zcela reprodukovatelných faktorů. Intenzita těchto podmínek je výrazně vyšší než v přírodních podmínkách, aby byl zkrácen časový interval pro tuto zkoušku potřebný.

Vyhodnocení korozních projevů po provedení jednotlivých zrychlených zkoušek bylo provedeno dle subjektivních metod. Získané výsledky byly zpracovány dle norem ASTM D 714-87, ASTM D 610-85 a ASTM D 1654-92.

3.9 Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého

Vzorky jsou exponovány v atmosféře, která obsahuje oxid siřičitý a zároveň 100% relativní vlhkost vzduchu. Při této zkoušce jsou napodobovány a urychlovány účinky znečištěné průmyslové atmosféry. Je zjišťována odolnost organického povlaku.

Zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 3231. Vzorky byly podrobeny přetržitému působení ve 24 hodinových cyklech, přičemž každý cyklus byl rozdělen na dva časové úseky. V prvním úseku, který trval 8 hodin, probíhala kondenzace vlhkosti a oxidu siřičitého za teploty 35 °C (± 1 °C) při 100% relativní vlhkosti okolního vzduchu. Druhý úsek trval 16 hodin. Vzorek byl sušen v okolní atmosféře při teplotě pohybující se kolem 23 °C (± 5 °C) a relativní vlhkosti, která nepřesahovala 75 %. Pro stanovení vzorků byly stanoveny dva časové intervaly, konkrétně 240 a 570 hodin (10 a 24 dní). Délka expozice byla stanovena dle dříve vyhotovených srovnávacích vzorků, dle pojiva s nejmenší odolností v této zkoušce. Po ukončení expozice byly vyhodnoceny korozní projevy na nátěru, a poté byl nátěrový film odstraněn v 20% roztoku hydroxidu sodného. Po odstranění ochranných nátěrů byly vyhodnoceny korozní projevy v ploše kovových panelů a zkušebních řezů.

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

U této zrychlené korozní zkoušky s vloženými cykly střídání teplot bylo vycházeno ze zkoušky v korozním prostředí mlhy NaCl a ze zkoušek vůči střídání teplot (-20 C a $+60$ C), konkrétně ze stanovení odolnosti nátěrových hmot proti střídání teplot, která je dána normou ČSN 67 3098. Na ocelových panelech o rozměrech 200 × 150 × 0,9 mm byla provedena

korozní zkouška a expozice při vyšší a nižší teplotě s cykly trvajících 24 hodin. Docházelo ke střídání dvou druhů 24 hodinových cyklů. První druh cyklu obsahoval 16 hodinovou expozici vzorku v atmosféře neutrální solné mlhy, kde nav zorek působila mlha 5% NaCl za teploty 35 °C ±1 °C a následné přemístění na 8 hodin do sušárny vyhřáté na 60 °C. Druhý druh cyklu se skládal také ze dvou částí. Konkrétně z 16 hodinové expozice v atmosféře neutrální solné mlhy za působení 5% mlhy NaCl za teploty 35 °C ±1 °C. Ve druhé části byly vzorky umístěny na 8 hodin do mrazničky při teplotě -20 °C. Zrychlená korozní zkouška byla ukončena po 30 cyklech, tedy po 720 hodinách. Po vyhodnocení korozních projevů na nátěru, byl nátěrový film odstraněn pomocí 20% roztoku hydroxidu sodného.

3.11 Hmotnostní korozní úbytky způsobené korozí ve vodných výluzích nátěrových filmů a čistých pigmentů

Hodnocení hmotnostních úbytků podkladových materiálů, které jsou způsobeny korozí, je jednou ze základních metod sloužících k hodnocení korozních vlivů na materiály. Hmotnostní korozní úbytky udávají míru odolnosti kovu. Korozní pochody jsou v tomto případě charakterizovány hmotnostními a rozměrovými změnami.

Tato zkouška byla prováděna na vzorcích, na kterých bylo zároveň sledováno pH a vodivost vodných výluzů. Zkouška byla provedena dle normy ČSN 67 3004. Volné nátěrové filmy z polyethylenových folií byly nastříhány na malé kousky a byla vytvořena 10% suspenze v redestilované vodě. Tyto suspenze byly po 28 dnech, tj. dokončení měření pH a vodivosti zfiltrovány. Do těchto filtrátů byly umístěny ocelové panely o rozměrech 150 × 75 × 0,9 mm. Tyto panely byly před samotným umístěním do filtrátu zváženy s přesností na 0,0001 g, změřeny mikrometrickým pravítkem pro stanovení plochy (tloušťka byla v tomto případě zanedbána) a pečlivě odmaštěny chloroformem. Panely byly vyjmuty po 14 dnech, čištěny v mořícím roztoku (1000 ml 20% HCl + 5 g urotropinu) po dobu 10 minut. Poté byly plechy vloženy do chloroformu, usušeny a následně zváženy. Z naměřených hodnot byly stanoveny hodnoty hmotnostních úbytků plošné koroze pomocí Rovnice 6.

$$K_m = 10^4 \cdot \frac{(m - m_{zk})}{2S} [g/cm^2]$$

Rovnice 6

Kde:

K_mhmotnostní korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [g/cm^2]

mhmotnost čistého panelu [g]

m_{zk}hmotnost zkorodovaného panelu [g]

Splocha korozního panelu [cm^2]

Hodnota hmotnostních úbytků panelů byla vyjádřena v hmotnostních procentech vztažených k hmotnostnímu úbytku tzv. slepého vzorku (panel v čisté redestilované vodě). Hodnota hmotnostních úbytků byla poté vypočtena dle Rovnice 7:

$$X_h = \frac{K_m}{K_m(H_2O)} \cdot 100 [\%]$$

Rovnice 7

Kde:

X_hhmotnostní korozní úbytek vztažený na úbytek v redestilované vodě [%]

$K_m(H_2O)$hmotnostní korozní úbytek v redestilované vodě (slepý vzorek) [g/cm^2]

K_mhmotnostní korozní úbytek ve výluhu volného nátěrového filmu [g/cm^2]

3.12 Metody hodnocení korozních zkoušek

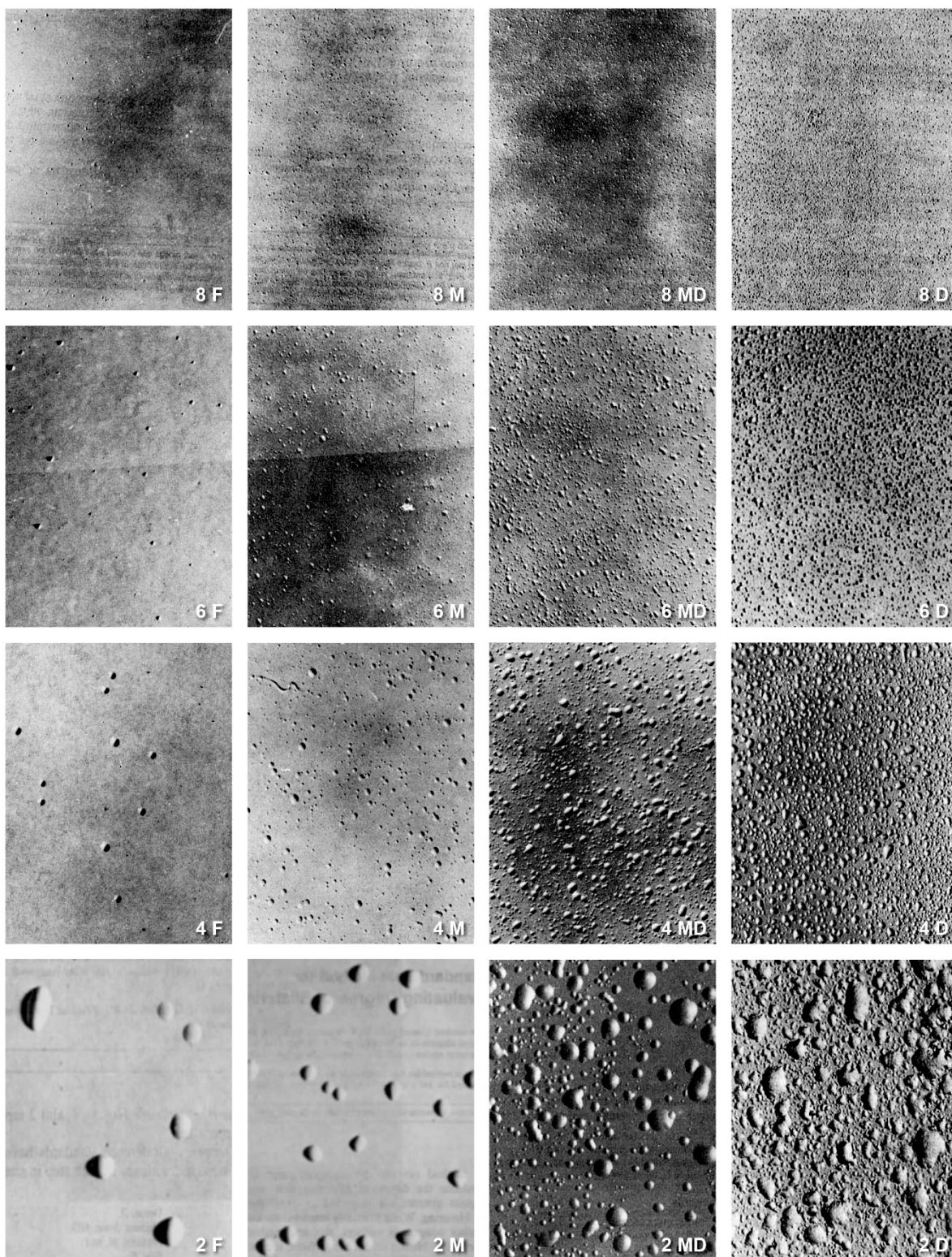
Po provedení zrychlených korozních zkoušek byl vyhodnocen stav všech zkušebních panelů. Byl hodnocen povrch nátěru, i povrch kovového podkladu pod nátěrem. Vyhodnocení veškerých panelů probíhalo subjektivně dle norem ASTM. K získaným údajům byly přiřazeny odpovídající hodnoty vycházející z tabulek uvedených u norem ASTM [78].

3.12.1 Hodnocení puchýřů v ploše nátěru a puchýřů v řezu

Vytvoření puchýřků na povrchu nátěrového filmu je známkou porušení ochranné funkce organického povlaku. Lze říci, že jde o lokální místa, kde ochranný povlak ztratil přilnavost k podkladu [78]. Na základě norem byly exponované vzorky ihned po ukončení zrychlených korozních zkoušek vyhodnoceny dle fotografických standardů normy ASTM D 714-87. Tyto standardy jsou dle velikosti puchýřů rozděleny do čtyř skupin označených číslicemi 2, 4, 6 a 8 (2 pro největší, 8 pro nejmenší). Četnost puchýřů je označena písmeny: D (dense), MD (medium dense), M (medium), F (few). Kombinací těchto dvou parametrů vznikne řada 8F – 6F – 4F – 2F – 8M – 6M – 4M – 2M – 8MD – 6MD – 4MD – 2MD – 8D – 6D – 4D – 2D. Každá z těchto kombinací má v tabulce přiřazenou svou číselnou hodnotu.

Tabulka 10 Způsob hodnocení stupně tvorby puchýřů

STUPEŇ PUCHÝŘOVÁNÍ			
ASTM	Hodnotící číslo	ASTM	Hodnotící číslo
8F	90	8MD	25
6F	80	6MD	20
4F	70	4MD	15
2F	60	2MD	10
8M	50	8D	5
6M	40	6D	0
4M	35	4D	0
2M	30	2D	0



Obrázek 15 Vzorové obrázky pro hodnocení stupně puchýřovatění v ploše








3.12.2 Hodnocení koroze zkušebního řezu

Cílem tohoto testování, je posouzení, zda jsou aktivní složky nátěru schopny zabránit šíření koroze pod nátěrem od místa, kde je tento nátěr mechanicky poškozen. Vzdálenost koroze od řezu v tomto případě vypovídá o elektrochemickém působení použitého antikorozního pigmentu. Jestliže okolí řezu je čisté, bez viditelné známky poškození korozí, pak je možné tvrdit, že antikorozní pigment působí aktivně v katodické či anodické korozní oblasti.

Hodnocení bylo provedeno dle normy ASTM D 1654-92. Ocelové panely s testovanými nátěry byly ponořeny do 25% roztoku NaOH a ponechány zde po dobu 48–72 hodin. Po vyndání z roztoku NaOH byl mechanicky odstraněn. Plechy byly opláchnuty destilovanou vodou, otřeny mořícím roztokem a chloroformem. Povrch plechů byl poté pokryt vrstvou transparentního laku. Při vyhodnocení byla měřena vzdálenost, do které pronikla koroze od zkušebního řezu. Každé rozmezí vzdáleností mělo přiřazené své hodnotící číslo, které je uvedené v Tabulka 11. Pomocí Obrázku 16 byl vyhodnocen vzhled řezu.

Tabulka 11 Způsob hodnocení koroze v řezu

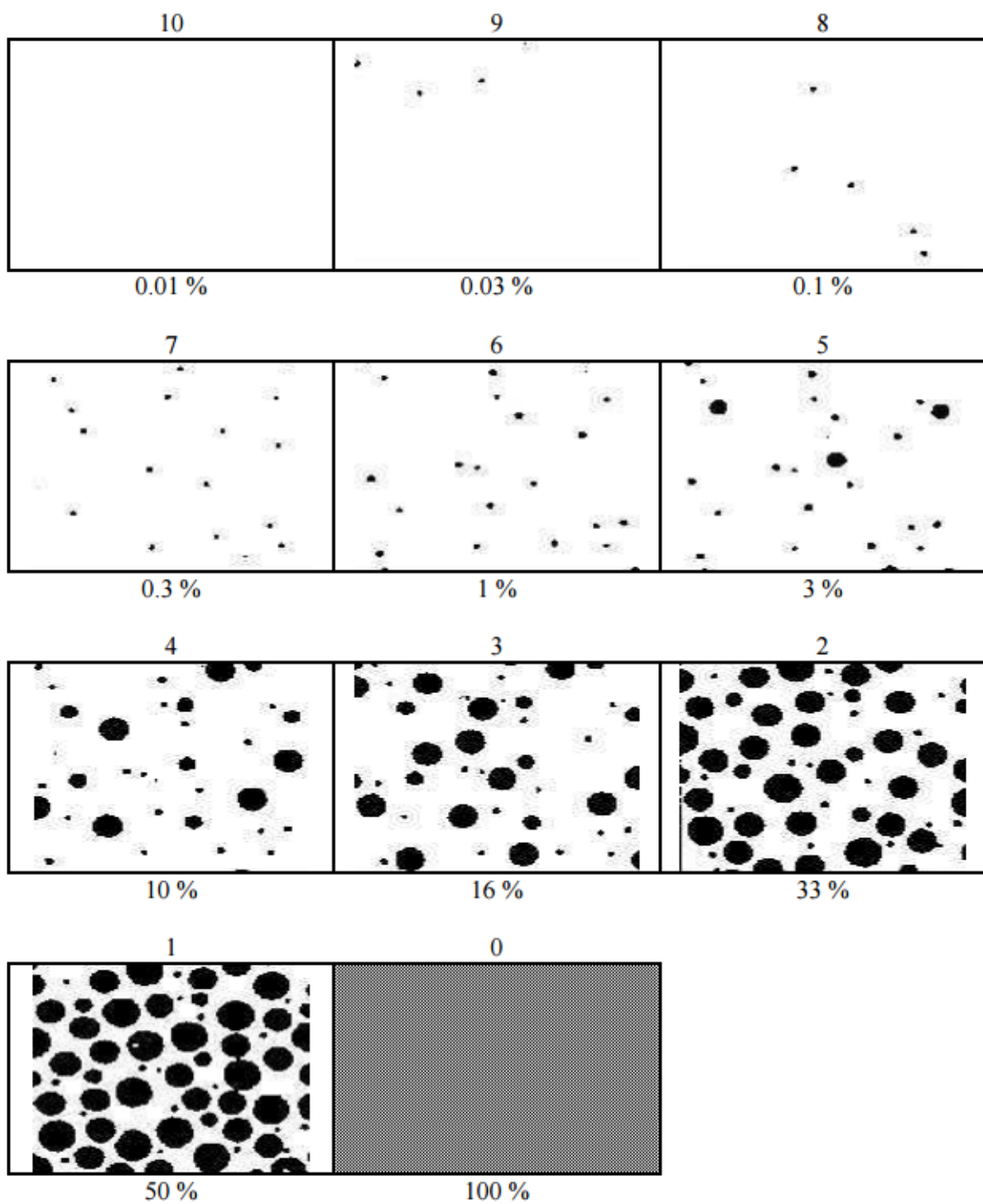
Koroze řezu [mm]			
ASTM	Hodnotící číslo	ASTM	Hodnotící číslo
0	100	5,0–7,0	40
0–5	90	7,0–10	30
0,5–1,0	80	10–13	20
1,0–2,0	70	13–16	10
2,0–3,0	60	> 16	5
3,0–5,0	50	–	–

Stupeň	Plocha koroze
1 velmi malé	
2 malé	
3 a střední	
3 b	
4 a značné	
4 b	
5 velmi značné	

Obrázek 16 Stupně hodnocení vzhledu řezu

3.12.3 Hodnocení podkorodování nátěrového filmu

Hodnocení ochranné funkce organického povlaku, které bylo prováděno dle standardů (Obrázek 17). Vyhodnocení bylo provedeno na ocelových panelech po odstranění nátěru. Dle subjektivního vizuálního hodnocení bylo odečteno procentuální podkorodování v ploše. K danému procentuálnímu vyjádření byla přiřazena číselná hodnota dle Tabulky 12, a tato hodnota byla následně dosazena do vzorce pro výpočet celkové antikoroziční účinnosti. Celé vyhodnocení probíhalo dle normy ASTM D 610-85.



Obrázek 17 Standardy pro vyhodnocení stupně podkorodování

Tabulka 12 Hodnocení stupně podkorodování dle ASTM

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

3.12.4 Celkové hodnocení korozních zkoušek a celková antikoroziční účinnost

Shrnutím veškerých poznatků získaných při hodnocení projevů korozního napadení, lze získat dle rovnice níže jedinou číselnou hodnotu. Tato hodnota je označována jako hodnota celkové antikoroziční účinnosti vypočtené dle Vzorce 8

$$\text{Celková antikoroziční účinnost} = \frac{A + B + C + D}{4}$$

Vzorec 8

Kde:

A.....hodnotící číslo přilnavosti

B..... hodnotící číslo prokorodování nátěrového filmu

C..... hodnotící číslo koroze v ploše panelu

D..... .hodnotící číslo koroze zkušebnímu řezu

4 VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

V této kapitole jsou uvedeny tabulky s výsledky, které jsou přiřazeny k metodám, kterými byly získány.

4.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů

Byly zkoumány vlastnosti pigmentů, které zásadně ovlivňují jejich aplikovatelnost do nátěrových hmot. Metody použité při zkoumání těchto vlastností byly popsány v kapitole 2.4. Výsledky stanovení měrné hmotnosti, olejového čísla a kritické objemové koncentrace pigmentů jsou uvedeny v Tabulce 13. Vyhodnocení SEM a Distribuce částic je uvedeno v příloze.

Tabulka 13 Vlastnosti užitých pigmentů

Pigment	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	Hustota [g/cm ³]	KOKP
PANI/DEPH	135,5	1,358	34
Suřík	4,6	8,788	70
Fosforečnan zinečnatý	16,2	3,981	59
Plastorit M	32,7	2,726	51

4.1.1 Distribuce částic

Měření distribuce částic bylo provedeno metodou laserové difrakce na analyzátoru velikosti částic MASTERSIZER 2000 s disperzní jednotkou HYDRO 2000MU.

Velikost částic [μm]	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
	1.26	4.445	46.075

4.2 Vyhodnocení vlastností na základě nepřímých korozních zkoušek

4.2.1 Výsledky relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech

Na tabulkách 14–18 lze pozorovat vývoj povrchové relativní tvrdosti zkoumaných nátěrů a čistého pojiva v procentuálním zastoupení, vztahené ke skleněnému standardu. Tabulky jsou rozděleny dle jednotlivých pojiv. V Tabulce 19 lze pozorovat relativní povrchovou tvrdost připravených standardů.

Tloušťka suchých nátěrů (DFT) na skleněných panelech byla $80 \pm 10 \mu\text{m}$

Tabulka 14 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH
+ alkyd CH-S TU 497 X 55

Pojivo	OKP	Relativní povrchová tvrdost [%]								
		2. den	4. den	7. den	12. den	18. den	25. den	35. den	50. den	70. den
CH-S TU 497 X 55	0	9,5	17,1	17,3	19,3	22,4	25,1	33,2	33,9	40,3
	4	9,6	12,6	13,3	14,6	14,9	16,7	23,7	24,1	30,1
	8	10,1	14,6	14,2	15,6	15,0	16,8	23,3	23,8	29,6
	12	10,4	14,7	15,1	16,6	16,7	16,8	23,6	24,1	29,1

Tabulka 15 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH
+ alkyd CH-S SU 671 W 60

Pojivo	OKP	Relativní povrchová tvrdost [%]								
		2. den	4. den	7. den	12. den	18. den	25. den	35. den	50. den	70. den
CH-S SU 671 W 60	0	10,3	15,93	17,9	18,1	18,1	19,7	20,6	20,9	28,9
	4	12,3	16,9	19,0	19,1	20,5	20,7	21,1	23,2	25,5
	8	13,1	16,6	18,6	19,6	20,2	20,6	21,3	23,4	25,5
	12	12,8	15,2	17,1	19,1	19,4	19,7	20,5	21,3	23,4

Tabulka 16 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH
+ epoxy-esterovou pryskyřici Worlée DUR D46

Pojivo	OKP	Relativní povrchová tvrdost [%]								
		2. den	4. den	7. den	12. den	18. den	25. den	35. den	50. den	70. den
Worlée DUR D46	0	52,4	54,2	56,6	58,0	58,8	61,6	68,3	78,1	78,2
	4	8,5	12,4	12,6	13,5	14,5	16,3	24,2	24,6	33,9
	8	9,6	15,6	16,1	14,	19,2	21,6	25,3	25,7	29,4
	12	10,1	17,3	18,3	19,3	20,2	22,6	23,3	23,8	28,3

Tabulka 17 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH
+ epoxidovou pryskyřici CH-S Epoxy 210 X 75

Pojivo	OKP	Relativní povrchová tvrdost [%]								
		2. den	4. den	7. den	12. den	18. den	25. den	35. den	50. den	70. den
CH-S Epoxy 210 X 75	0	12,8	17,81	20,4	28,9	32,7	36,8	45,3	50,2	60,4
	4	9,6	26,5	28,9	30,5	32,2	32,5	33,3	40,9	47,7
	8	7,5	16,7	18,7	18,8	21,0	22,1	22,8	23,2	25,5
	12	5,2	9,5	10,2	10,4	11,7	12,2	16,9	22,4	28,2

Tabulka 18 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro PANI/DEPH + akrylátovou pryskyřici Acronal S760

Pojivo	OKP	Relativní povrchová tvrdost [%]								
		2. den	4. den	7. den	12. den	18. den	25. den	35. den	50. den	70. den
Acronal S760	0	13,7	17,1	19,2	19,3	20,0	21,2	21,4	22,7	23,3
	4	6,53	10,5	10,4	11,4	11,4	11,5	11,5	11,6	11,6
	8	6,53	10,9	10,1	11,2	11,1	11,1	11,1	11,2	11,3
	12	8,39	13,0	12,3	13,6	13,8	13,8	14,1	15,0	15,6

Tabulka 19 Relativní povrchová tvrdost v procentuálním provedení pro standardy s pojivem Worlée DUR D46

Pigment	OKP	Relativní povrchová tvrdost [%]								
		2. den	4. den	7. den	12. den	18. den	25. den	35. den	50. den	70. den
Worlée DUR D46/Suřík	10	11,3	22,5	24,5	28,8	29,2	30,0	32,2	32,8	43,6
Worlée DUR D46/ZnPh	10	14,9	15,0	18,4	23,2	25,0 3	28,1	33,1	33,8	47,4
Worlée DUR D46/Plastorit M	20	12,1	17,3	18,9	20,1	21,6	24,3	29,6	30,1	43,9

4.2.2 Výsledky stanovení změny lesku nátěru

Tabulka 20 zaznamenává lesk měřený na nátěrových hmotách nanesených na skleněných tabulkách. Udána je hodnota na začátku a na konci experimentu tj. 3. a 70. den.

Tabulka 20 Změna lesku zkoumaných nátěrových hmot a 3 standardů

Pojivo	OKP	Začátek měření			Konec měření		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
CH-S TU 497 X 55	0	159	148	114	141	140	111
	4	11,7	46,5	60,1	8,7	40,8	57,5
	8	2,9	19,8	25,2	2,4	17,5	23,4
	12	1,7	13,8	16,4	1,4	12,5	15,6
CH-S SU 671 W 60	0	28	64,1	62	28,7	65,8	66,3
	4	0,9	8	18,6	0,8	7,3	16,8
	8	1	9,2	16,7	0,6	6,3	14
	12	0,8	7,9	11,4	0,7	0,3	9,1
Worlée DUR D46	0	166	154	113	155	169	112
	4	3,2	22,8	44,5	2,3	17,3	37,3
	8	1,5	13,5	19,5	1,3	10,9	16,9
	12	1,2	9,4	11,2	0,9	8	9,9
CH-S Epoxy 210 X 75	0	64,2	120	83,2	28,3	85,6	72,5
	4	17,5	64,8	76,1	8,2	44,7	62,2
	8	3,6	25,4	32,8	2,2	17,6	24,2
	12	1,4	12,3	18,6	0,2	7,1	11,7
Acronal S760	0	143	148	104	143	144	105
	4	0,5	4,1	6,1	0,4	3,6	5,5
	8	0,4	3,5	3,9	0,3	3,1	3,6
	12	0,3	2,7	2,1	0,2	2,4	2
Worlée DUR D46/Suřík	10	6,4	38,7	72,9	3,2	23,5	61,1
Worlée DUR D46/ZnPh	10	47,6	86,2	96,2	35,8	79	95,8
Worlée DUR D46/Plastorit	20	66,3	101	95,7	45,5	89	94

4.2.3 Výsledky stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů

Měření pH vodných výluhů bylo prováděno po dobu 28 dnů. Takto měřeny byly vodné výluhy nátěrových filmů, samotných pigmentů, předupravené formy PANI. Výsledky měření pH jsou uvedeny v Tabulkách 21 a 22 a pro měrnou elektrickou vodivost v Tabulkách 24 a 25. Dále byla měřena redestilovaná, destilovaná a kohoutková voda. Tyto vzorky byly použity jako referenty. Výsledky pH pro vodu jsou uvedeny v Tabulce 23 a výsledky měrné elektrické vodivosti v Tabulce 26.

4.2.3.1 Výsledky stanovení pH

Tabulka 21 Výsledky stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů

Pojivo	OKP	pH ± 0,05				
		0. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CH-S TU 497 X 55	0	4,40	4,30	3,64	3,60	3,42
	4	5,16	4,55	4,43	4,23	4,17
	8	4,70	4,20	4,07	3,91	3,79
	12	4,81	4,58	3,63	3,35	3,40
CH-S SU 671 W 60	0	3,78	3,30	3,07	3,15	2,94
	4	5,10	4,67	4,04	3,97	3,73
	8	5,31	5,01	4,69	4,37	4,03
	12	4,45	3,90	3,56	3,29	2,99
Worlée DUR D46	0	5,93	5,88	4,70	4,60	4,58
	4	6,72	5,87	4,67	4,60	4,15
	8	5,96	5,86	5,06	3,84	3,41
	12	5,01	4,97	3,6	3,35	2,97
CH-S Epoxy 210 X 75	0	7,87	7,84	7,63	6,69	6,03
	4	6,66	6,64	6,49	6,21	5,90
	8	6,78	5,62	5,47	5,28	4,89
	12	6,28	5,44	5,00	3,54	3,27
Acronal S760	0	5,20	4,94	4,93	4,67	4,31
	4	7,00	6,97	6,80	6,57	5,18
	8	6,86	6,84	6,72	6,21	3,56
	12	6,25	6,22	6,2	5,78	3,21
Worlée DUR D46/Suřík	10	6,61	5,96	5,97	5,95	5,86
Worlée DUR D46/ZnPh	10	6,69	6,3	6,13	5,99	5,74
Worlée DUR D46/Plastorit	20	7,09	6,71	6,62	6,47	6,25

Tabulka 22 Výsledky měření pH vodných výluhů samotných pigmentů

Pigment	pH ± 0,05				
	0. den	7. den	14. den	21. den	28. den
PANI/H ₃ PO ₄	1,90	1,95	1,82	1,89	1,91
PANI/DEPH	4,83	4,86	4,82	4,66	4,54
PANI/báze	5,49	5,53	5,55	5,67	5,70
Suřík	7,78	7,33	7,56	7,34	7,56
Fosforečnan zinečnatý	5,86	5,88	5,94	5,94	5,83
Plastorit	6,96	5,87	6,20	6,30	5,47

Tabulka 23 Výsledky měření pH vody použité jako referentní vzorek

Látka	pH ± 0,05				
	0. den	7. den	14. den	21. den	28. den
H ₂ O redestilovaná	7,55	8,62	8,43	8,01	7,95
H ₂ O destilovaná	7,28	8,14	8,20	8,11	8,00
H ₂ O kohoutková	6,70	7,33	7,59	7,30	7,23

4.2.3.2 Výsledky stanovení měrné elektrické vodivosti

Tabulka 24 Výsledky měrné elektrické vodivosti vodných výluhů připravených nátěrových hmot s pigmentem PANI/DEPH

Pojivo	OKP	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				
		0. den	7. den	14. den	21. den	28. den
CH-S TU 497 X 55	0	51	58	75	82	35
	4	356	311	471	439	480
	8	517	576	727	808	1803
	12	421	460	793	919	1021
CH-S SU 671 W 60	0	74	209	294	333	330
	4	327	301	342	382	430
	8	647	1063	1072	882	900
	12	349	462	525	574	698
Worlée DUR D46	0	34	11	29	29	90
	4	164	221	232	223	459
	8	237	343	363	386	867
	12	195	275	347	380	1085
CH-S Epoxy 210 X 75	0	26	30	32	34	35
	4	711	993	1035	1055	1100
	8	1018	1463	1640	1581	1803
	12	358	476	605	639	655
Acronal S760	0	65	69	75	82	100
	4	3800	4500	5090	5220	4940
	8	3780	3900	4300	6380	6380
	12	5800	6000	6800	6770	6460
Worlée DUR D46/Suřík	10	49	92	93	93	95
Worlée DUR D46/ZnPh	10	63	80	91	92	100
Worlée DUR D46/Plastorit	20	77	87	82	87	88

Tabulka 25 Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů samotných pigmentů

Pigment	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				
	0. den	7. den	14. den	21. den	28. den
PANI/H ₃ PO ₄	29000	30000	32700	37700	42700
PANI/DEPH	26600	26800	27000	26800	26600
PANI/báze	110	130	155	250	250
Suřík	27	17	19	20	28
Fosforečnan zinečnatý	124	132	173	175	187
Plastorit (Křemičitan)	202	423	544	580	579

Tabulka 26 Výsledky měrné elektrické vodivosti vody užitě jako referentního vzorku

Látka	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				
	0. den	7. den	14. den	21. den	28. den
H ₂ O redestilovaná	5	4	5	4	5
H ₂ O destilovaná	16	16	17	18	19
H ₂ O kohoutková	1673	1649	1590	1524	1550

4.2.4 Výsledky stanovení obsahu vodorozpustných látek společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech

Dle experimentálně získaných hodnot byl vypočten obsah vodorozpustných látek a stanovena kyselost a zásaditost vodného výluhu. K výpočtu byly použity Vzorec 3 a Vzorec 4 popsané v bodě 3.4.6. respektive 3.4.7.

Tabulka 27 Výsledky stanovení obsahu vodorozpustných látek

Pigment	Obsah vodorozpustných látek [%]	
	Za studena	Za horka
PANI/DEPH	6,61	11,05
PANI/H ₃ PO ₄	18,59	21,05
PANI/báze	3,37	3,59
Suřík	0,07	0,05
Fosforečnan zinečnatý	0,24	0,11
Plastorit (Křemičitan)	0,38	0,48

Tabulka 28 Výsledky stanovení kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech

Pigment	Za horka [g/l]/ [titr.čin]
PANI/DEPH	208,2/NaOH
PANI/H ₃ PO ₄	3428,1/NaOH
PANI/báze	39,4/NaCl
Suřík	230/NaCl
Fosforečnan zinečnatý	90,2/NaCl
Plastorit (Křemičitan)	160,72/NaCl

4.2.5 Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek

V této kapitole jsou uvedeny výsledky fyzikálně-mechanické odolnosti získané pomocí metod popsaných v bodech 4.7.4–4.7.7. Tloušťka suchého nátěrového filmu (DFT) na panelech určených k fyzikálně mechanickým testům dosahovala $70 \pm 10 \mu\text{m}$

V Tabulce 28 jsou uvedeny výsledky vybraných testů fyzikálně-mechanické odolnosti pro panely umístěné po dobu 154 hodin v atmosféře neutrální solné mlhy, kde na vzorek působila mlha 5% NaCl za teploty $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabulka 29 Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek nátěrových filmů bez expozice v korozním prostředí

Pojivo	OKP	Hloubení [mm]	Úder rub [cm]	Úder líc [cm]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Celková odolnost [%]
CH-S TU 497 X 55	0	> 10	80	80	0	4 <	92
	4	9,93	80	> 100	0	4 <	96
	8	9,83	80	> 100	0	4 <	98
	12	8,23	60	80	0	4 <	91
CH-S SU 671 W 60	0	8,83	> 100	> 100	1	4 <	97
	4	7,82	80	> 100	0	4 <	96
	8	7,84	70	> 100	2	4 <	89
	12	8,91	60	> 100	2	4 <	89
Worlée DUR D46	0	> 10	> 100	> 100	1	4 <	95
	4	> 10	> 100	> 100	0	4 <	100
	8	> 10	> 100	> 100	0	4 <	100
	12	> 10	> 100	> 100	0	4 <	100
CH-S Epoxy 210 X 75	0	> 10	60	80	0	4 <	93
	4	9,58	80	> 100	0	4 <	98
	8	> 10	80	> 100	0	4 <	98
	12	> 10	80	> 100	0	4 <	98
Acronal S760	0	> 10	> 100	> 100	2	4 <	94
	4	> 10	> 100	> 100	5	4 <	80
	8	> 10	> 100	> 100	5	4 <	80
	12	> 10	> 100	> 100	5	4 <	80
Worlée DUR D46/Suřík	10	> 10	> 100	> 100	1	4 <	98
Worlée DUR D46/ZnPh	10	> 10	> 100	> 100	0	4 <	100
Worlée DUR D46/Plastorit	20	> 10	> 100	> 100	0	4 <	100

Tabulka 30 Výsledky vybraných testů fyzikálně-mechanické odolnosti plechů umístěných v prostředí neutrální solné mlhy

Pojivo	OKP	Hloubení [mm]	Úder líc [cm]	Přilnavost [st.]	Celková odolnost
CH-S TU 497 X 55	0	> 10	60	0	92
	4	7,32	50	0	83
	8	8,88	50	0	87
	12	8,76	50	0	87
CH-S SU 671 W 60	0	> 10	> 100	3	85
	4	6,75	60	0	85
	8	7,28	50	4	58
	12	8,89	50	5	53,3
Worlée DUR D46	0	> 10	50	5	53
	4	9,93	50	1	85
	8	9,23	50	1	85
	12	> 10	50	3	73
CH-S Epoxy 210 X 75	0	9,65	60	0	91
	4	2,6	50	5	37
	8	2,73	60	3	58
	12	4,92	60	1	77
Acronal S760	0	> 10	60	5	58
	4	> 10	80	5	63
	8	> 10	80	5	63
	12	> 10	80	5	63
Worlée DUR D46/Suřík	10	> 10	90	0	98
Worlée DUR D46/ZnPh	10	> 10	> 100	0	100
Worlée DUR D46/Plastorit	20	> 10	90	0	98

4.2.6 Výsledky stanovení doby zasychání

V Tabulce 31 jsou uvedeny doby zasychání jednotlivých nátěrů. Vyjma nátěrů obsahujících jako pojivo epoxidovou pryskyřici, kde došlo příliš rychlému zaschnutí, které bylo neměřitelné.

Tabulka 31 Výsledky vyhodnocení doby zasychání jednotlivých nátěrů

Pojivo s PANI/DEPH + standardy	OKP	Doba zaschnutí [min]
CH-S TU 497 X 55	0	88
	4	120
	8	96
	12	180
CH-S SU 671 W 60	0	53
	4	65
	8	120
	12	132
Worlée DUR D46	0	10
	4	60
	8	48
	12	36
CH-S Epoxy 210 X 75	0	–
	4	–
	8	–
	12	–
Acronal S760	0	49
	4	24
	8	24
	12	24
Worlée DUR D46/Sušák	10	39
Worlée DUR D46/ZnPh	10	33
Worlée DUR D46/Plastorit	20	71

4.2.7 Výsledky stanovení MEK test

Při měření MEK testu bylo postupováno tak, že jeden dvojtah byl prováděn jednu sekundu. Tato skutečnost byla ověřována měřicím zařízením.

Tabulka 32 Výsledky stanovení MEK testu

Pojivo s PANI/DEPH+ standardy	OKP	Počet dvojtahů, čas [-, s])	Stupeň hodnocení v 50. sekundě
CH-S TU 497 X 55	0	99	4
	4	135	4
	8	122	4
	12	113	4
CH-S SU 671 W 60	0	300	4
	4	222	4
	8	220	4
	12	223	4
Worlée DUR D46	0	6	0
	4	74	3
	8	80	3
	12	84	3
CH-S Epoxy 210 X 75	0	223	4
	4	300	4
	8	300	4
	12	300	4
Acronal S760	0	45	0
	4	31	0
	8	38	0
	12	46	0
Worlée DUR D46/Suřík	10	47	0
Worlée DUR D46/ZnPh	10	36	0
Worlée DUR D46/Plastorit	20	42	0

4.2.8 Stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru

V Tabulce 33 je uveden záznam dynamické viskozity nátěrových hmot tvořených PANI/DEPH ve vybraném pojivu v čase. Symbolem × jsou označeny nátěrové hmoty, které již zgelovatěly a nebyly již měřitelné.

Tabulka 33 Změna dynamické viskozity v závislosti na čase

Pojivo	OKP	Dynamická viskozita [Pa·s] v daném čase t				
		7. den	14. den	30. den	45. den	70. den
CH-S TU 497 X 55	4	0,167	0,172	0,371	0,408	1,198
	8	0,555	0,565	1,071	1,489	3,439
	12	0,681	0,721	1,439	1,768	3,667
CH-S SU 671 W 60	4	0,207	0,285	0,332	0,392	0,459
	8	0,288	0,222	0,327	0,352	0,804
	12	0,369	0,432	0,499	0,501	0,876
Worlée DUR D46	4	0,453	0,664	0,678	0,811	1,359
	8	1,059	1,213	1,505	1,542	2,786
	12	0,677	1,257	1,348	2,670	3,529
Acronal S760	4	0,130	0,195	0,208	0,224	0,301
	8	0,222	0,240	0,280	0,321	0,419
	12	0,394	0,496	0,536	0,574	1,657
Worlée DUR D46/Sušík	10	2,018	2,652	3,121	3,540	×
Worlée DUR D46/ZnPh	10	0,137	0,139	0,189	0,311	0,369
Worlée DUR D46/Plastorit	20	1,610	2,332	4,265	5,381	×

4.3 Vyhodnocení vlastnosti na základě přímých korozních zkoušek

4.3.1 Výsledky stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého

Tabulka 34 Vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů s PANI/DEPH vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého po dobu 240 hodin

Pojivo	OKP	Puchýře [st.]		Koroze podklad [%]	Koroze v řezu [mm]	Vzhled řezu před/po [st.]	Přilnavost [st.]	Celková účinnost [%]
		Plocha [st.]	Řez [st.]					
CH-S TU 497 X 55	0	8F	4M	16	0–0,5	2/3a	1	68
	4	0	8F	1	0	1/1	0	87
	8	0	8F	16	0–0,5	1/2	0	81
	12	8F	8F	16	0–0,5	1/2	0	76
CH-S SU 671 W 60	0	8F	8F	16	0,5–1	1/2	3	69
	4	8F	8F	16	0–0,5	1/2	0	78
	8	0	4F	16	0–0,5	1/1	0	79
	12	0	8F	16	0–0,5	1/1	0	81
Worlée DUR D46	0	6F	2M	0,3	0–0,5	1/3a	3	69
	4	0	4F	0,03	0–0,5	1/3a	0	92
	8	0	4F	0,03	0–0,5	1/2	0	92
	12	0	6F	0,03	0	1/1	0	94
CH-S Epoxy 210 X 75	0	8F	6D	0,3	1–2	4b/2	0	69
	4	0	6F	0,3	0–0,5	2/2	0	90
	8	0	6F	0,3	0	2/3a	0	92
	12	0	8F	10	0,5–1	1/2	0	86
Acronal S760	0	8D	2M	100	1–2	3a/2	5	26
	4	8D	8MD	100	0,5–1	2/2	4	34
	8	8D	8MD	50	0,5–1	2/2	4	34
	12	8MD	4M	50	0,5–1	2/2	3	43
Worlée DUR D46/Suřík	10	0	8M	0,01	0	1/1	0	95
Worlée DUR D46/ZnPh	10	0	6F	0,01	0	2/1	0	94
Worlée DUR D46/Plastorit	20	0	8D	0,01	0–0,5	2/1	0	81

Tabulka 35 Vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů s PANI/DEPH vlhkým atmosféram s obsahem oxidu siřičitého po dobu 570 hodin

Pojivo	OKP	Puchýře [st.]		Koroze podklad [%]	Koroze v řezu [mm]	Vzhled řezu před/po [st.]	Přilnavost [st.]	Celková účinnost [%]
		Plocha [st.]	Řez [st.]					
CH-S TU 497 X 55	0	0	6D	10	1–2	4a/3b	5	48
	4	0	6M	16	0,5–1	2/3b	1	73
	8	0	6M	33	0,5–1	2/3a	1	67
	12	8F	6M	33	0,5–1	3a/3a	1	59
CH-S SU 671 W 60	0	4M	6MD	16	0,5–1	2/2	5	39
	4	8F	6M	50	0,5–1	2/3a	3	52
	8	8F	6F	33	0,5–1	1/2	1	67
	12	8F	6M	16	0,5–1	1/2	2	64
Worlée DUR D46	0	0	4D	16	1–2	4a/3b	1	61
	4	0	8MD	16	0,5–1	2/2	0	71
	8	0	8M	16	0,5–1	2/2	0	75
	12	0	6F	16	0,5–1	3a/3a	0	78
CH-S Epoxy 210 X 75	0	0	2MD	0,3	2–3	4a/4a	3	55
	4	0	6F	0,3	1–2	1/1	0	86
	8	0	6F	0,3	1–2	3a/3a	0	86
	12	0	6M	10	2–3	3a/3a	0	73
Acronal S760	0	8D	4MD	100	1–2	3b/3b	5	22
	4	8D	8MD	100	1–2	2/2	5	24
	8	8D	8M	50	1–2	2/3a	5	26
	12	8D	4M	33	0,5–1	2/3a	4	38
Worlée DUR D46/Suřík	10	0	4F	0,03	0–0,5	2/1	0	91
Worlée DUR D46/ZnPh	10	0	4F	0	0–0,5	3a1	0	91
Worlée DUR D46/Plastorit	20	0	4MD	1	0,5–1	4a 3a	2	74

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

Tabulka 36 Výsledky hodnocení zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky) na nátěrových filmech pigmentovaných PANI/DEPH

Pojivo	OKP	Puchýře [st.]		Koroze podklad [%]	Koroze v řezu [mm]	Vzhled řezu před/po [st.]	Přilnavost [st.]	Celková účinnost [%]
		Plocha [st.]	Řez [st.]					
CH-S TU 497 X 55	4	2F	2D	33	13–16	5/5	3	29
	8	6D	2D	33	> 16	5/5	5	6
	12	2D	2D	33	> 16	5/5	5	0
CH-S SU 671 W 60	4	8F	4F	3	2–3	4b/4a	3	65
	8	2MD	2D	50	> 16	5/5	5	7
	12	2MD	2D	100	> 16	5/5	5	4
Worlée DUR D46	4	8F	6F	3	3–5	3a/2	2	61
	8	6F	4F	16	2–3	3a/3a	3	50
	12	2M	6M	50	> 16	5/5	5	18
CH-S Epoxy 210 X 75	4	0	0	1	0–0,5	2/2	0	96
	8	0	0	10	0,5–1	2/3a	1	86
	12	0	2F	10	0,5–1	3a/3a	2	75
Acronal S760	4	8D	6D	100	> 16	5/5	4	11
	8	6D	6D	100	> 16	5/5	5	4
	12	6D	6D	100	>16	5/5	5	4
Worlée DUR D46/Suřík	10	0	4F	0	0–0,5	1/2	0	91
Worlée DUR D46/ZnPh	10	0	2F	0,01	1–2	3b/3b	0	86
Worlée DUR D46/Plastorit	20	0	2F	0,01	1–2	4b/3b	1	84

4.3.3 Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků způsobených korozi ve vodných výluzích pigmentů

Tabulka 37 Výsledky stanovení hmotnostní korozních úbytků ve vodných výluzích filmů

Pojivo	OKP	Hmotnostní změna	Hmotnost korozní úbytek na jednotku plochy[g/cm ²]	Korozní úbytek [%]
CH-S TU 497 X 55	0	0,0252	1,33	4,84
	4	0,0113	0,59	3,76
	8	0,0111	0,58	3,69
	12	0,0139	0,66	4,23
CH-S SU 671 W 60	0	0,029	1,40	8,93
	4	0,0065	0,31	2,05
	8	0,0077	0,39	2,35
	12	0,0089	0,42	2,69
Worlée DUR D46	0	0,0211	1,41	8,99
	4	0,0177	1,22	7,13
	8	0,0253	1,21	7,69
	12	0,0200	1,29	8,23
CH-S Epoxy 210 X 75	0	0,0049	0,23	1,50
	4	0,2162	1,41	6,30
	8	0,0168	1,08	6,50
	12	0,0157	1,02	6,53
Acronal S760	0	0,0212	1,02	6,49
	4	0,0131	0,64	4,06
	8	0,0139	0,69	4,21
	12	0,0146	0,70	4,47
Worlée DUR D46/(Suřík)	10	0,0157	0,77	4,89
Worlée DUR D46/ZnPh	10	0,0157	0,75	4,79
Worlée DUR D46/Plastorit	20	0,0158	0,76	4,84
H ₂ O redestilovaná	Standard	0,1263	100	100

Tabulka 38 Výsledky stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích užívaných pigmentů

Pigment	Hmotnostní změna	Korozní úbytek na jednotku plochy[g/cm ²]	Korozní úbytek [%]
PANI/H ₃ PO ₄	0,0044	0,0211	0,13
PANI/DEPH	0,0304	0,1669	1,06
PANI/báze	0,0356	0,1713	1,08
Suřík	0,0146	0,0698	0,44
Fosforečnan zinečnatý	0,0163	0,0787	0,50
Plastorit (Křemičitan)	0,0003	0,0015	0,01

4.4 Výsledky hodnocení komplexní antikorozi odolnosti pigmentovaných nátěrových filmů

Tabulka 39 Hodnocení komplexní antikorozi účinnosti pigmentovaných nátěrových filmů

Pojivo	OKP	Hodnocení účinnosti nátěrového filmu [%]			Komplexní účinnost [%]
		Fyz-mech. odolnost [%]	SO ₂ komora [%]	Cyklická zkouška [%]	
CH-S TU 497 X 55	4	96	63	29	66
	8	98	67	6	57
	12	91	59	0	50
CH-S SU 671 W 60	4	96	52	65	71
	8	89	67	7	54
	12	89	64	4	52
Worlée DUR D46	4	100	71	61	77
	8	100	75	50	75
	12	100	78	18	65
CH-S Epoxy 210 X 75	4	98	85	96	93
	8	98	86	86	90
	12	98	73	75	82
Acronal S760	4	100	24	11	45
	8	100	26	4	43
	12	100	38	4	47
Worlée DUR D46/Suřík	10	98	91	91	93
Worlée DUR D46/ZnPh	10	100	91	86	92
Worlée DUR D46/Plastorit	20	100	74	84	86

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Tato kapitola se zabývá diskuzí k získaným výsledkům a jejich vyhodnocení.

Veškeré nátěry s PANI/DEPH užitým jako antikorozi pigment vykazovaly tmavě zelené, až černé zbarvení naneseného nátěrového filmu. Pouze na nátěrových filmech, kde bylo užito pojivo Acronal S760 bylo pozorováno zbarvení do odstínů tmavě modré, což mohlo být způsobeno částečným přechodem na PANI/bázi. Barva všech nátěrových filmů se stávala tmavší s rostoucím OKP. Všechny nátěrové filmy byly na první pohled jednolité, hladké a neprůsvitné.

5.1 Diskuze stanovení fyzikálně chemických vlastností

U pigmentů použitých pro vytvoření zkušebních nátěrových filmů a referentních nátěrových filmů bylo stanoveno olejové číslo. Největší hodnoty dosahoval PANI/DEPH 135 g/100 g pigmentu, což je téměř čtyřnásobně vyšší hodnota než u nejbližší hodnoty referentního vzorku, kterým bylo křemičitanové plnivo Plastorit M s hodnotou 32,7 g/100 g pigmentu. Ostatní referentní vzorky dosáhly hodnot 16,2 g/100 g pigmentu pro fosforečnan zinečnatý a 4,7 g/100 g pigmentu pro suřík. Hustota zkoumaného pigmentu byla stanovena na hodnotu 1,358 g/cm³, což je ve srovnání s největší hodnotou hustoty referentního vzorku, které dosáhl suřík s hustotou 8,788 g/cm³ hodnota 6,5 krát nižší. Hodnota hustoty byla stanovena na 3,981 g/cm³ pro fosforečnan zinečnatý a 2,726 g/cm³ pro křemičitanové pojivo Plastorit M. Z těchto hodnot byly následně vypočteny hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu, které byly 34 pro PANI/DEPH, 51 pro Plastorit M, 59 pro fosforečnan zinečnatý a 70 pro suřík. V praxi lze tedy dosáhnout nižší spotřeby drahého pigmentu PANI/DEPH, kdy jeho další vlastnosti mohou být optimalizovány pomocí různých typů plniv.

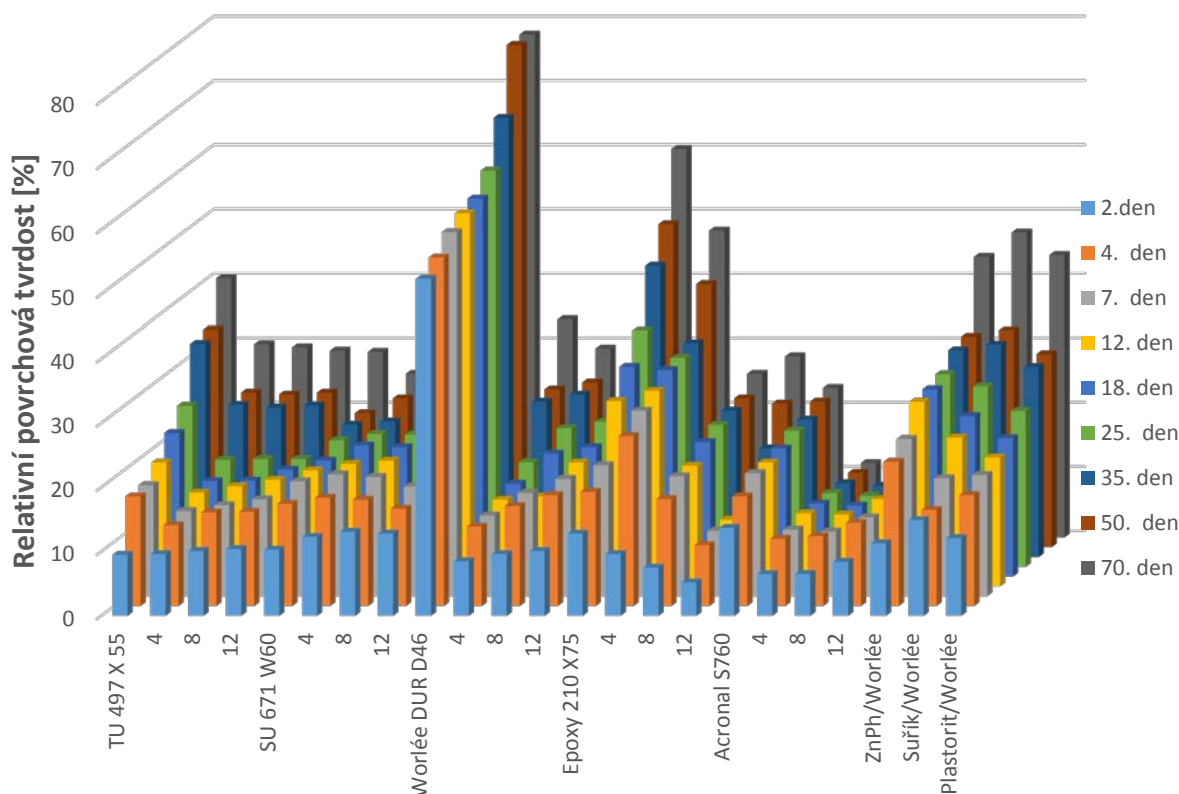
5.2 Diskuze k vyhodnocení vlastností na základě nepřímých korozních zkoušek

Tato kapitola shrnuje výsledky z podkapitol 4.2.1–4.2.4.

5.2.1 Diskuze k relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu

Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů byla sledována pomocí kyvadlového přístroje Persoz Automatic 500 po dobu 70 dní. Obrázek 18 zobrazuje výsledky měření.

Relativní povrchová tvrdost zkoumaných nátěrových filmů

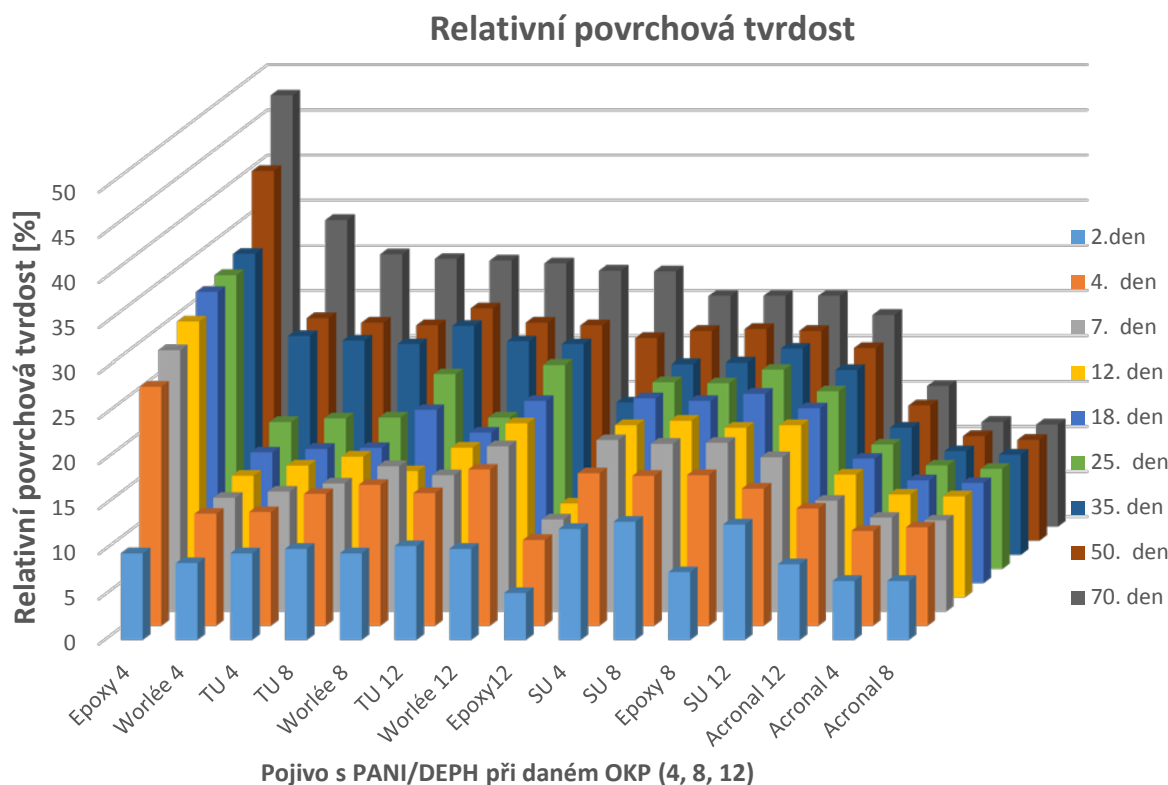


Pojivo s PANI/DEPH při daném OKP (0, 4, 8, 12) + standardy

Obrázek 18 Výsledky vyhodnocení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů pigmentovaných DEPH/PANI

Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů tvořených daným pojivem, PANI/DEPH jako pigmentem a Plastoritem M jako plnivem, byla porovnáována s nátěrovými filmy tvořenými čistým pojivem. Dále byla porovnána relativní povrchová tvrdost referentních vzorků suříku, fosforečnanu zinečnatého a plniva Plastoritu M dispergovanými v epoxy-esterové pryskyřici Worlée DUR D46. Na Obrázku 18 lze pozorovat, že relativní povrchová tvrdost se u všech zkoumaných nátěrových filmů v závislosti na čase zvyšuje. Užití PANI/DEPH jako pigmentu výrazně zpomalovalo rychlost zasychání nátěrového filmu ve srovnání s nátěrovým filmem nepigmentovaného pojiva. Zároveň pigmentované nátěrové filmy nedosahovaly takové tvrdosti jako nátěry nepigmentované. Největší rozdíly byly pozorovány u nátěrových filmů tvořených pojivem Worlée DUR D46, kdy rozdíl mezi nepigmentovaným a pigmentovaným (OKP = 4 %) nátěrem dosahoval rozdílu 49,9 %. Ve srovnání s tím, u nátěrového filmu na bázi alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W60 činil rozdíl mezi nepigmentovaným a pigmentovaným (OKP = 4 %) pouze 3,4 %. Ve srovnání

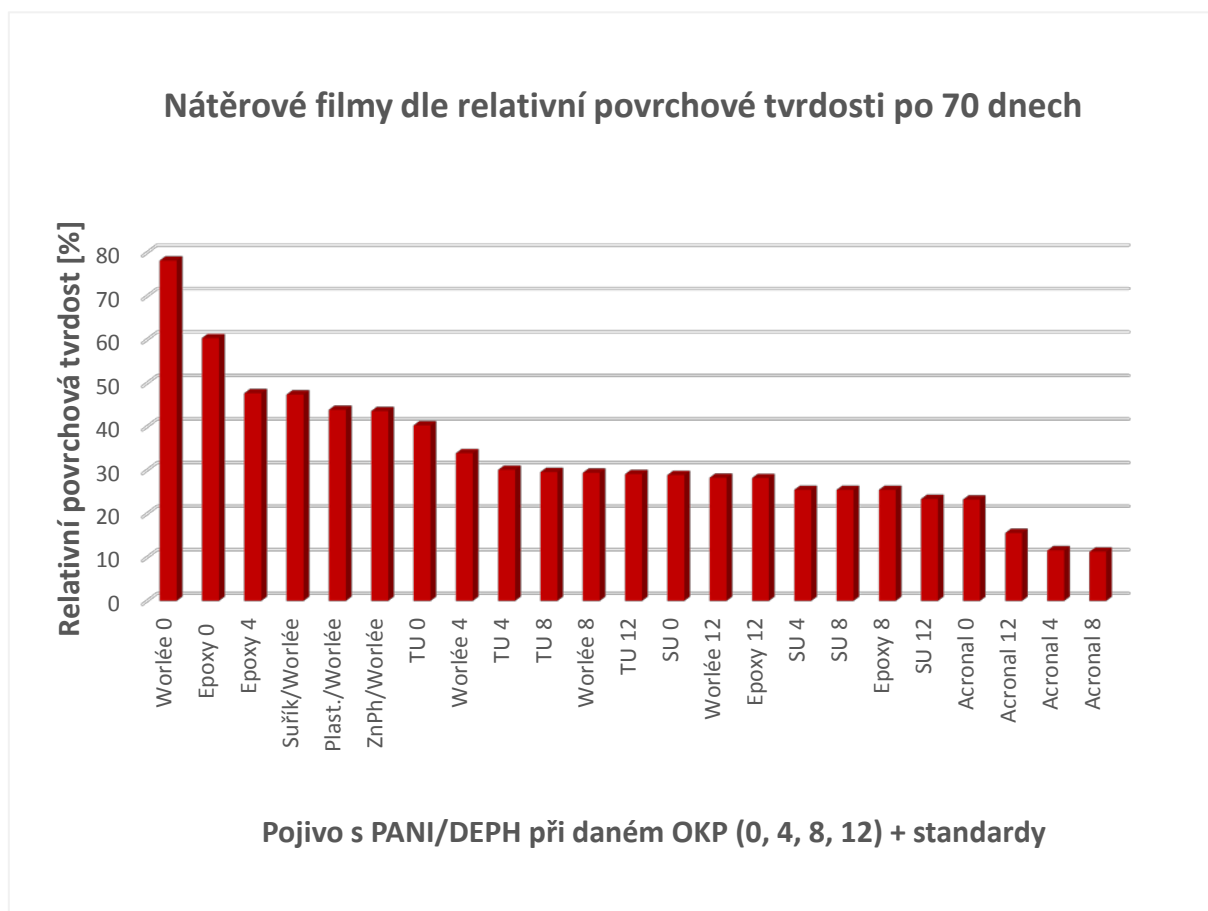
s referentními pigmenty, u kterých byl jako pojivo rovněž použit Worlée DUR D46 má nátěrový film s pigmentem PANI/DEPH menší relativní povrchovou tvrdost o 24,1 % oproti systému Worlée/Sušík a o 20,6 %, respektive 20,3 % pro systémy Worlée/Plastorit a Worlée/ZnPh.



Obrázek 19 Vyhodnocení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH

Z Obrázku 19 je patrné, že nátěrové filmy s pigmentem PANI/DEPH vykazovaly pro dané pojivo nejvyšší hodnoty relativní povrchové tvrdosti při OKP = 4 %, vyjma styren-akrylátového pojiva Acronal S760, kde bylo nejvyšších hodnot dosaženo při OKP = 12 %. Nejvyšší hodnoty povrchové tvrdosti nátěrového filmu s pigmentem PANI/DEPH vykazovaly nátěrové filmy pojiva CH-S Epoxy 210 X 75 47,75 % (OKP = 4 %) Nejvyšší hodnoty relativní tvrdosti pro ostatní pojiva: Worlée DUR D46 33,9 % (OKP = 4 %), CH-S TU 497 X55 30,1 % (OKP = 4 %), CH-S SU 671 W60 25,5 % (OKP = 4) a Acronal S760 15,6 % (OKP = 12 %). Tyto výsledky mohly být způsobeny formulací nátěrových hmot, kdy při zvolené hodnotě formulačního koeficientu $Q = 45$ %, bylo do nátěrových hmot přidáváno plnivo Plastorit M. Při OKP = 4 % byl podíl plniva v nátěrové hmotě největší.

Se stoupajícím OKP pigmentu PANI/DEPH klesal zároveň podíl plniva. Nejnižší relativní povrchová tvrdost byla stanovena u nátěrových filmů pojiva Acronal S760, 11,3 % (při OKP = 8 %). Lze tedy konstatovat, že PANI/DEPH ovlivňuje relativní povrchovou tvrdost zkoumaných nátěrových hmot v závislosti na OKP, kdy se s vyšší hodnotou OKP PANI/DEPH se povrchová tvrdost nátěrových filmů snižuje.



Obrázek 20 Výsledky stanovení relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů po 70. dnech

Z Obrázku 20 lze vyčíst hodnoty dosažené nátěrovými filmy po 70. dnech. Lze pozorovat, že všechny nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly nižší relativní povrchovou tvrdost než nátěrové filmy tvořené samotným pojivem. Referenční nátěrové filmy suříku, fosforečnanu zinečnatého a křemičitanového plniva v pojivu Worlée DUR D46 vykazovaly vyšší relativní povrchovou tvrdost než nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH (OKP = 4 %) o 9,7 %. Nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly pokles relativní povrchové tvrdosti s rostoucí OKP.

5.2.2 Diskuze k výsledkům stanovení lesku nátěru

Stanovení lesku nátěrových filmů na skleněných panelech bylo studováno průběžně po dobu 70 dní. První měření proběhlo 3. den po nanesení nátěrových hmot na skleněné panely. Poslední měření proběhlo 70. den. Z rozdílu těchto dvou hodnot byla odečtená konečná změna lesku nátěru. Lesk byl měřen pod úhly 20°, 60° a 85°. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v kapitole 4.2.2 v Tabulce 20. Všechny nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly podobný trend vývoje. Hodnota lesku při všech úhlech pozorování vykazovala sestupnou tendenci se stoupající hodnotou OKP. Největší hodnoty lesku vykazovaly nátěrové filmy tvořené pouze samotným pojivem. Z nátěrových filmů obsahujících PANI/DEPH pigment byly největší hodnoty lesku zaznamenány u filmu, kde jako pojivo byla užita epoxidová pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 při OKP = 4 %. Při měření pod úhlem 85° byla naměřena hodnota 62,2. Čisté pojivo dosahovalo hodnoty 72,5 při měření pod totožným úhlem. Nejmenších hodnot lesku dosahovalo pojivo Acronal S760 při OKP = 12 %, kdy hodnota při měření pod úhlem 85° byla 2,0. Všechna zkoumaná pojiva dosahovala v kombinaci s PANI/DEPH nejvyšších hodnot lesku při OKP = 4 %. Dle nejvyšších hodnot lesku při 85° lze pigmentované nátěrové filmy při OKP = 4 % seřadit: CH-S Epoxy 210 X 75 (62,2), CH-S TU 497 X 55 (57,5), Worlée DUR D46 (37,3), CH-S SU 671 W 60 (16,8), Acronal S760 (5,5). S rostoucí OKP PANI/DEPH v nátěrových filmech hodnota lesku klesala. Může to být způsobeno velmi malou velikostí částic pigmentu PANI/DEPH či jejich nepravidelným tvarem (viz kapitola 9, Obrázek 36), jelikož při polymeraci PANI mohou vznikat nepravidelné částice. Se zvyšující se koncentrací těchto částic v polymerním filmu klesá schopnost povrchu nátěru odrážet dopadající světlo. Tento fakt potvrzuje obecné chování pigmentů a jejich ovlivnění lesku v nátěrových filmech. [62]

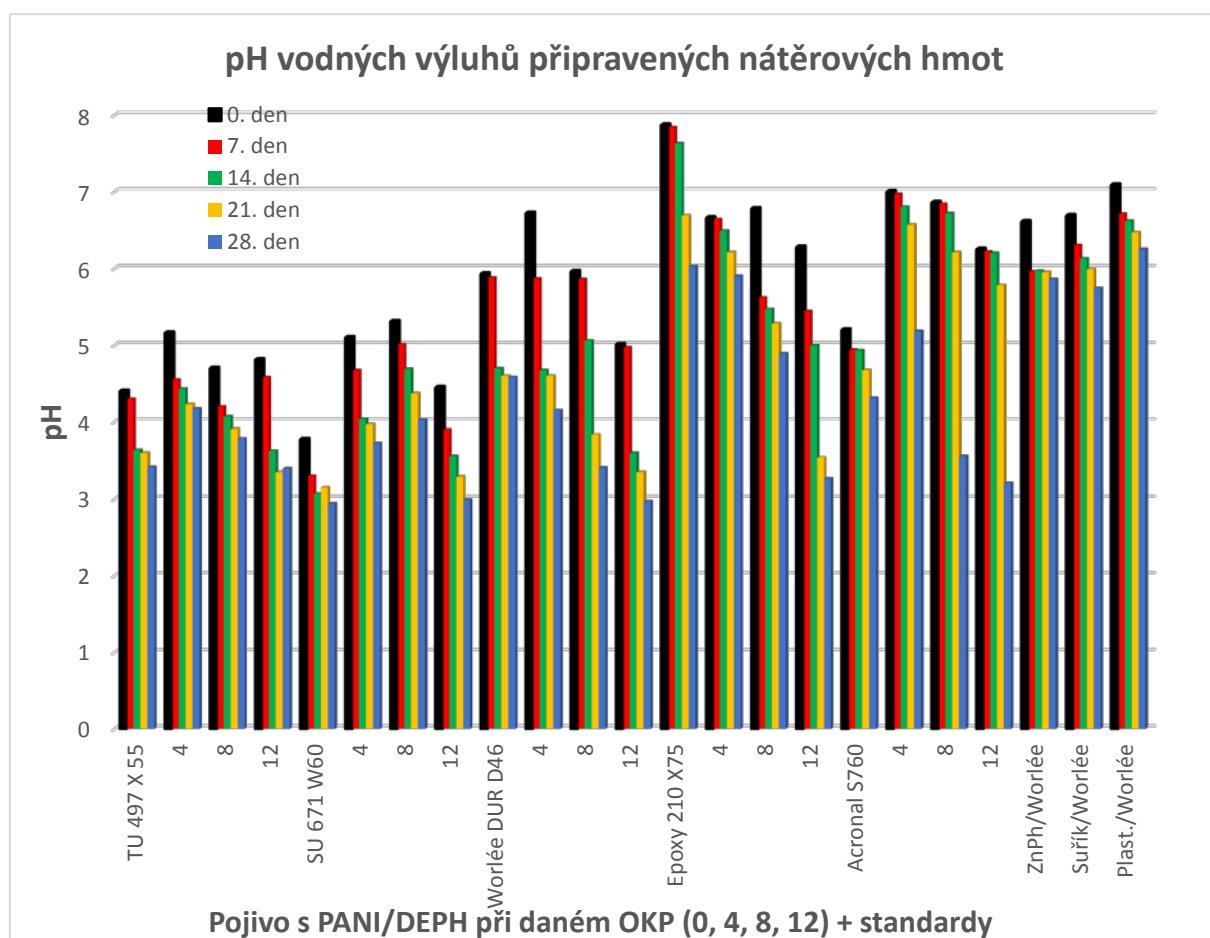
Byly porovnány hodnoty lesku (pod úhlem 85°) dosažené u nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH a anorganického pigmentu suříku (minia), kde jako pojivo byla užita epoxy-esterová pryskyřice Worlée DUR D46. Nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly hodnoty o 66 % nižší (při OKP = 4 %), ve srovnání s nepigmentovaným nátěrovým filmem. Nátěrový film pigmentovaný suříkem (miniem) vykazoval hodnoty nižší o 45 %, ve srovnání s nepigmentovaným pojivem.

5.2.3 Diskuze výsledků pH volných výluhů nátěrových filmů

Tato diskuze vychází z výsledků, které jsou uvedeny v podkapitole 4.2.3. Nátěrové filmy byly po dobu 28 dnů extrahovány ve vodném prostředí redestilované vody. Po celou dobu byly měřeny a zaznamenávány hodnoty pH spolu s hodnotami měrné elektrické vodivosti.

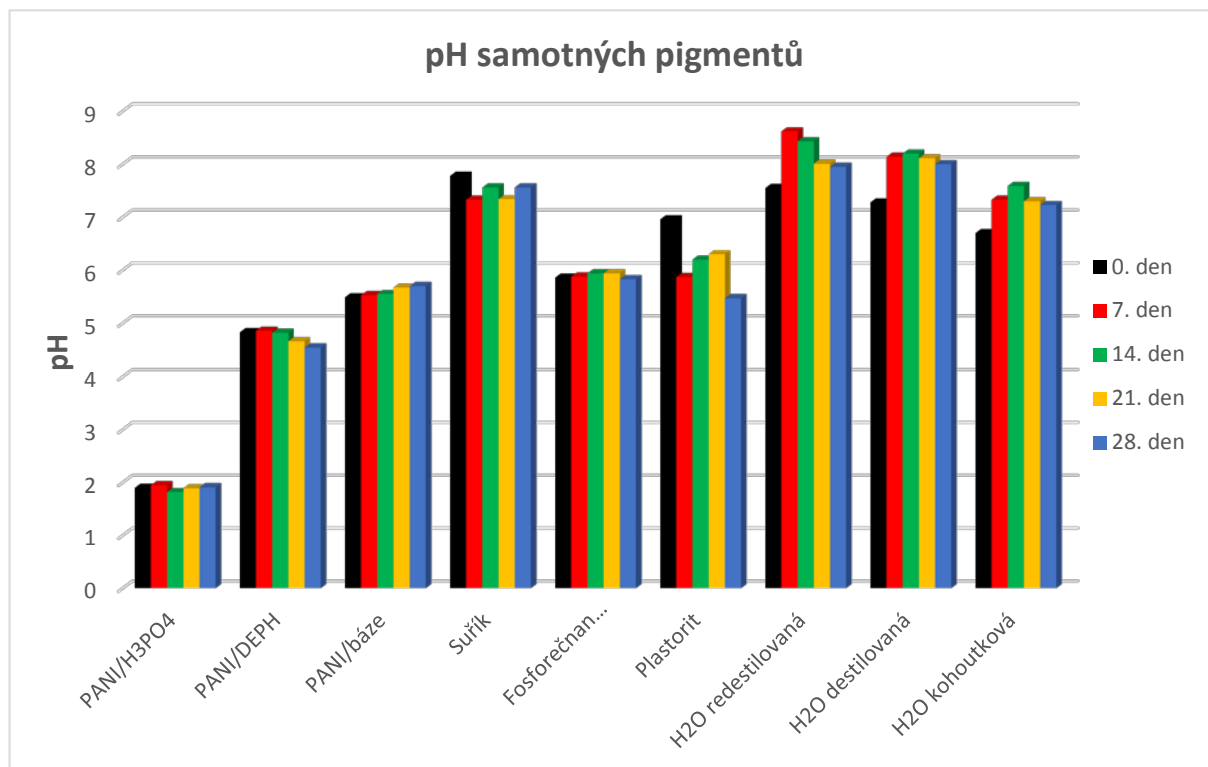
Hodnoty pH během měření u všech látek postupně klesaly. Toto snížení hodnot pH lze přisoudit vyextrahování kyselých látek z nátěrových filmů, jelikož byl pozorován pokles pH i u nepigmentovaných nátěrových filmů. Pokud již nedocházelo ke změnám hodnot pH v čase, nedocházelo již k uvolňování vodorozpustných látek z pigmentů.

Dle výsledku měření vodného výluhu samotného práškového pigmentu PANI/DEPH, kde byl pokles pH pouze o 0,3 jednotky, lze usoudit, že pigment mohl obsahovat stopové množství PANI/H₃PO₄, jehož pH se díky dobré rozpustnosti soli ve vodě pohybovalo pH = 1,9 ± 0,8. Tato hodnota je velice žádoucí, jelikož aby byl PANI ve formě své vodivé soli, musí být pH < 2, jak uvádí Stejskal a kol. [8]. Tato sůl se v pigmentu může vyskytovat kvůli nedostatečnému převedení syntetizovaného PANI/H₃PO₄ na bázi při předúpravě před protonací diethylfosfitem. Tento vodivý polymer, aby dokázal generovat dostatek elektronů pro udržení elektrochemické ochrany kovu, musí dosahovat hodnot v kyselé oblasti pH. Grafické znázornění průběhu měření pH vodných výluhů nátěrových filmů zobrazuje Obrázek 21.



Obrázek 21 Průběh změny hodnot pH vodných výluhů nátěrových filmů po dobu 28 dní

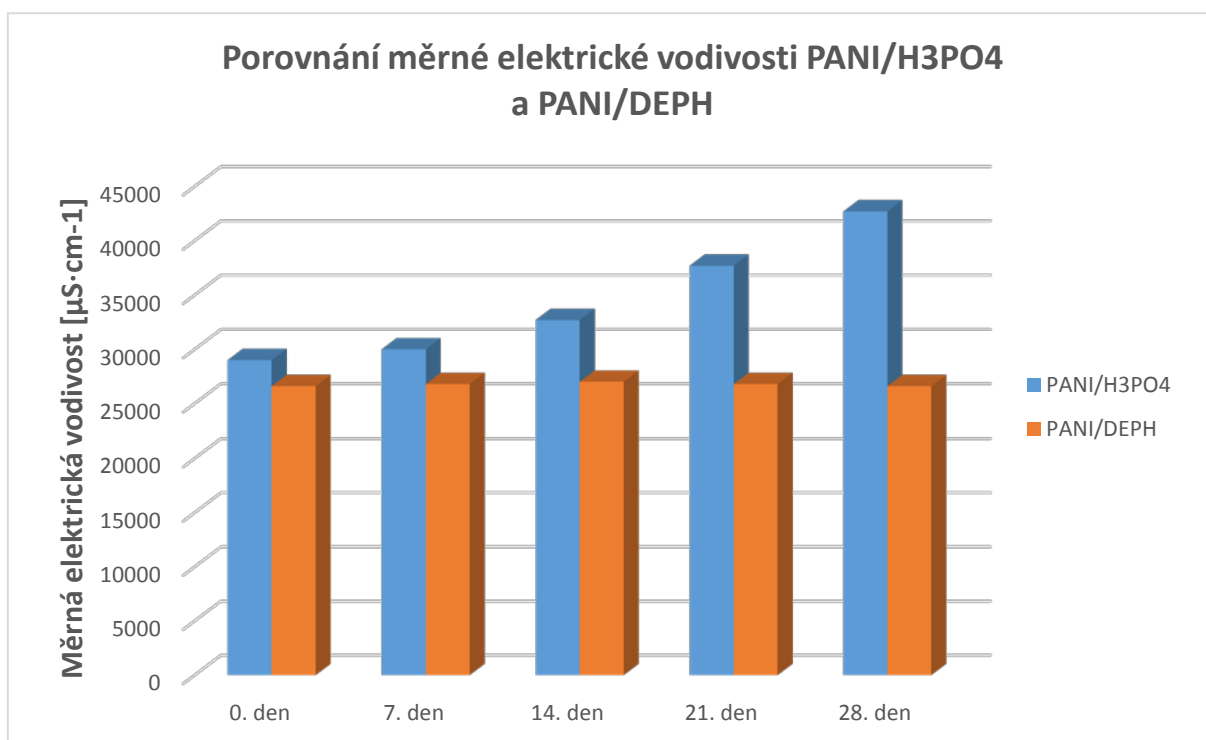
Na Obrázku 21 lze pozorovat, že PANI/DEPH pigment ovlivňoval pH vodných výluhů všech zkoumaných pojiv. Se vzrůstající OKP byl pozorován konstantní pokles hodnot pH vodných výluhů. Hodnoty pH vodných výluhů referentních nátěrových filmů se pohybovaly kolem hodnoty $\text{pH} = 7 \pm 0,5$. Tím posouvaly potenciál kovu do inhibiční oblasti. Byl tedy pozorován rozdíl mezi vodnými výluhy referentními pigmenty a vodivým polymerem. Tento vodivý polymer, aby dokázal generovat dostatek elektronů pro udržení elektrochemické ochrany kovu, musí dosahovat hodnot v kyselé oblasti pH.



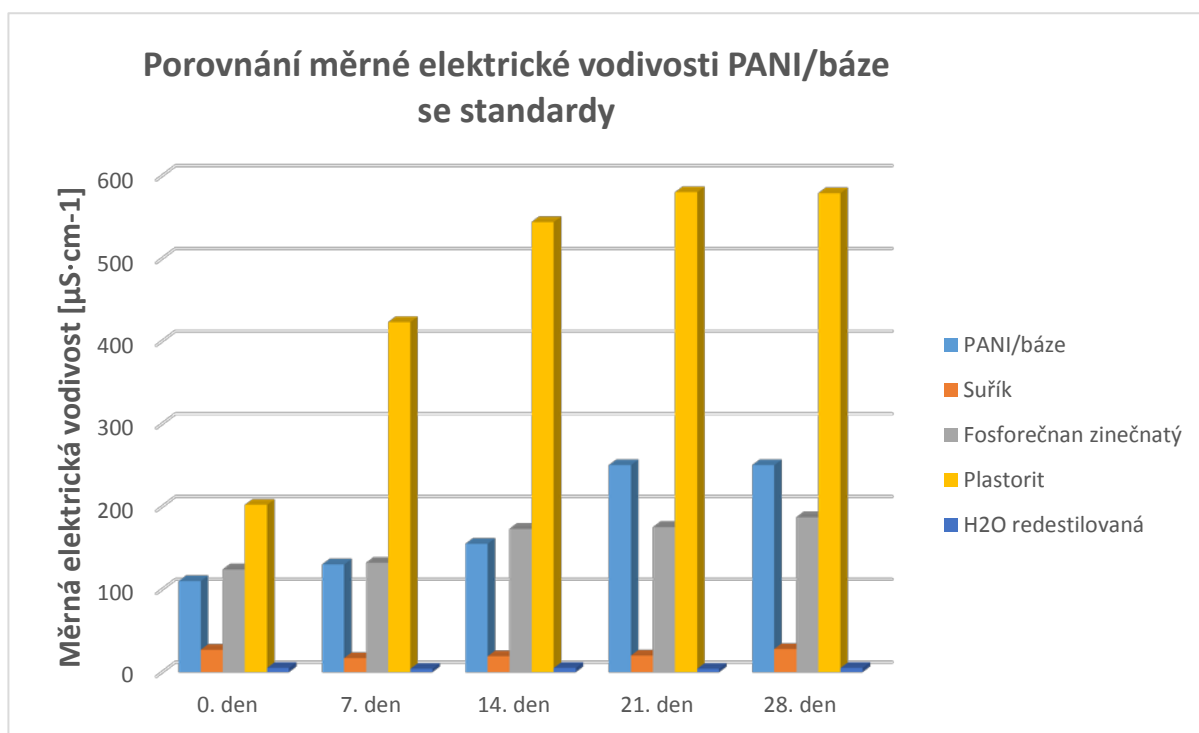
Obrázek 22 Vyhodnocení pH vodných výluhů pigmentů po 28 dnech ve srovnání se redestilovanou, destilovanou a užitkovou vodou užitou jakou standard

5.2.4 Diskuze k výsledkům měrné elektrické vodivosti volných nátěrových filmů

Současně s měřením pH, tudíž za stejných podmínek, byla měřena i měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů a samotných pigmentů. Nejvyšší vodivosti dosahoval polyanilin ve formě PANI/H₃PO₄ jehož měrná elektrická vodivost vykazovala hodnoty až 42,7 mS·cm⁻¹. PANI/DEPH vykazoval hodnoty zhruba o 40 % nižší, tj. 26,6 ± 0,2 mS·cm⁻¹ (viz Obrázek 23). Je možné tedy konstatovat, že kyselina fosforečná je lepším dopantem než diethylfosfit v případě, že chceme dosáhnout upraveného PANI s vysokou měrnou elektrickou vodivostí. Při měření PANI/báze byly naměřeny hodnoty pohybující se až na hranici 250 μS·cm⁻¹. Tato látka by však měla dosahovat hodnot řádově nižších, protože PANI/báze je nevodivou formou PANI. Příčinou takto vysokých hodnot mohl být vznik aglomerátů při syntéze PANI/H₃PO₄. Tyto aglomeráty nebyly při mletí dostatečně rozrušeny na primární částice, tudíž se při deportaci část PANI nepřevedla na nevodivou bázi. Po promletí se tak z aglomerátů uvolily částice PANI soli, které ovlivnily vodivost ve vodném výluhu pigmentu. Důvodem, proč se vodivost 3. a 4. týden ustálila na hodnotě 250 μS·cm⁻¹ může být fakt, že z důvodu rozpustnosti ve vodě došlo k vymytí veškeré PANI/H₃PO₄ soli a ve vzorku zůstala již pouze ve vodě nerozpustná báze.

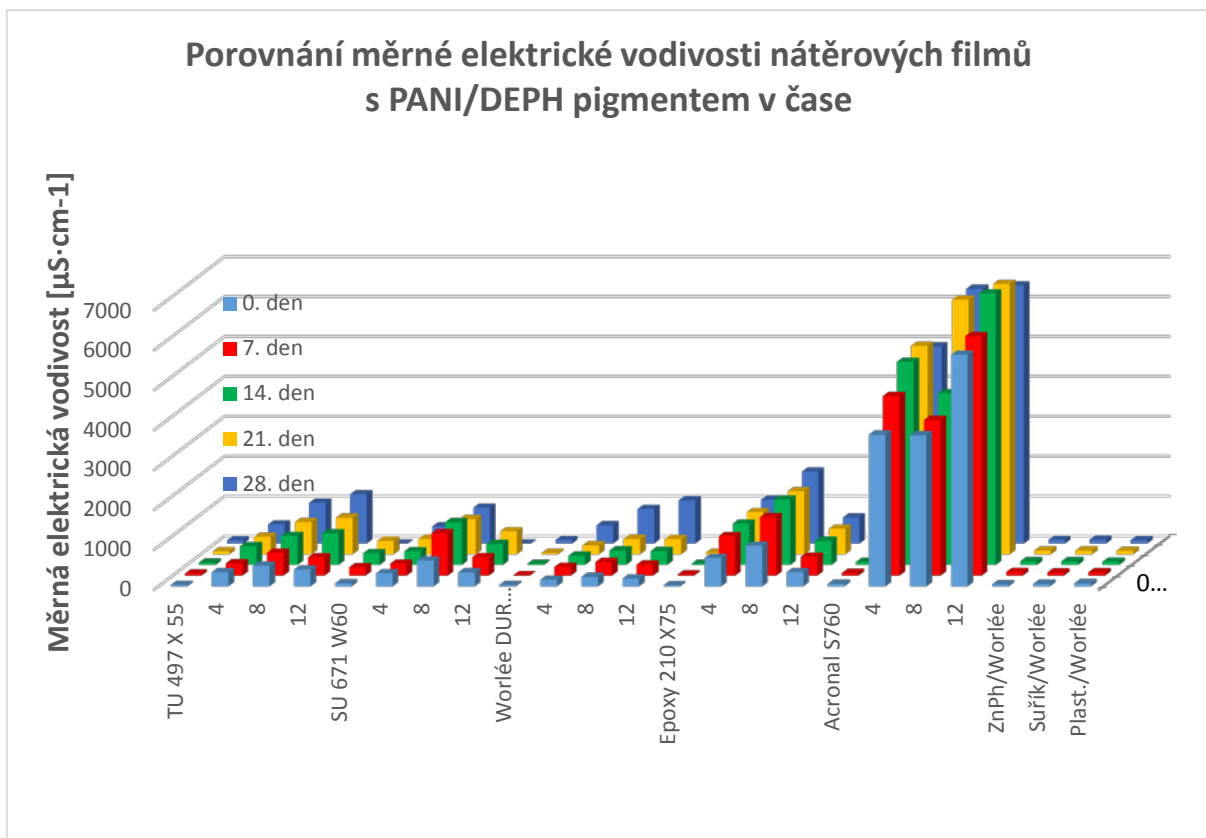


Obrázek 23 Porovnání měrné elektrické vodivosti forem solí PANI



Obrázek 24 Porovnání měrné elektrické vodivosti PANI/Báze s pigmenty použitými jako standardy a redestilovanou vodou

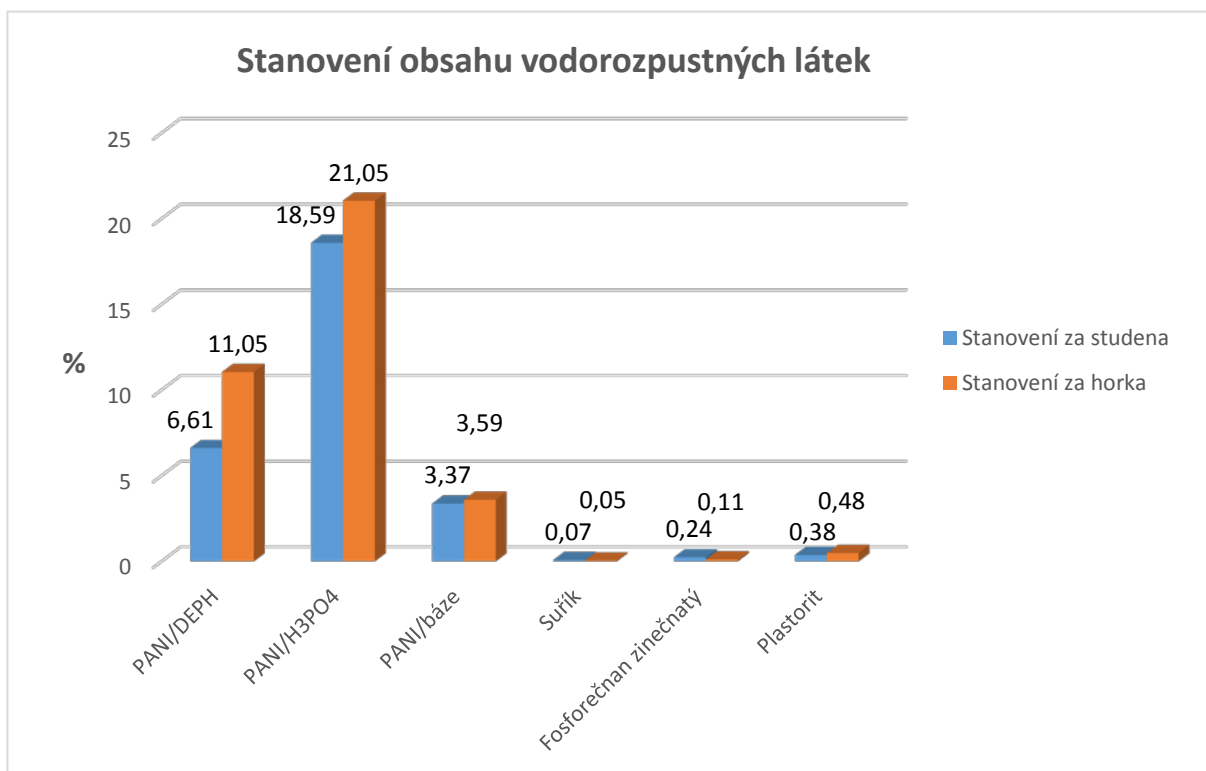
Z nátěrových filmů vykazovaly největší hodnoty měrné elektrické vodivosti nátěrové filmy, kde byl jako pojivo použit Acronal S760. Po 28 dnech měření se měrná elektrická vodivost výluhů těchto nátěrových filmů pohybovala v rozmezí od 4940–6460 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ v závislosti na OKP. Se stoupajícím OKP rostla i měrná elektrická vodivost těchto vodných výluhů nátěrových filmů. Takto se choval i systém s alkydovou pryskyřicí CH-S TU 497 X 55 a epoxy-esterovou pryskyřicí Worlée DUR D46. Vodné výluhy nátěrových filmů nepigmentovaných pryskyřic jsou téměř nevodivé. V nátěrových filmech s pigmentem PANI/DEPH hodnota vodivosti po 28 dnech dosahovala 1236 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respektive 1085 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ při OKP = 12. U systémů PANI/DEPH s epoxidovou pryskyřicí CH-S Epoxy 210 X75 a alkydovou pryskyřicí CH-S SU 671 W 60 dosahovala měrná elektrická vodivost vodných výluhů nejvyšších hodnot při OKP = 8 %. Konkrétně 1803 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro nátěrový film epoxidové a 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro nátěrový film alkydové pryskyřice. Důvodem, proč po OKP = 8 % již měrná elektrická vodivost dále nerostla, může být fakt, že se v prostředí těchto pojiv PANI po dosažení daného OKP již dále nerozpouští. Dalo by se říci, že se zvyšující se hodnotou měrné elektrické vodivosti do určité hodnoty, by měl mít pigment do určité míry lepší antikoroziční účinky. Zásadní význam zde však hraje volba pojiva pro dané korozní prostředí.



Obrázek 25 Porovnání měrné elektrické vodivosti nátěrových filmů s PANI/DEPH pigmentem v čase

5.2.5 Výsledky stanovení vodorozpustných společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech

Byly stanoveny vodorozpustné látky ve vodných výluzích pigmentů, dle metody popsané v podkapitole 3.4.6. Dále byla stanovena kyselost či zásaditost vodného výluhu těchto pigmentů dle metody popsané v podkapitole 3.4.7. Výsledky jsou shrnuty v podkapitole 4.2.4. Z Obrázku 26 lze pozorovat, že větších hodnot bylo dosaženo při stanovení za horka. Největšího procentuálního zastoupení vodorozpustných látek dosáhla sůl PANI/H₃PO₄, ve které byly vodorozpustné látky obsaženy z 21,05 %. PANI/DEPH sůl dosahovala hodnot zhruba o 10 % nižších, tj. 11,05 % při stanovení za horka. Nejnižších hodnot z forem PANI dosahovala PANI/báze, u které byl obsah vodorozpustných látek pouze 3,59 % při stanovení za horka. U všech referentních pigmentů se obsah vodorozpustných látek pohyboval do 0,5 %. Z hlediska výskytu osmotických puchýřů v ploše i v řezu je nejvýhodnější co nejnižší obsah vodorozpustných látek, jelikož např. vlhkost absorbovaná na povrchu může difuzí pronikat nátěrovým filmem, reagovat s vodorozpustnými látkami a způsobovat osmotickými procesy osmotické puchýře. Z tohoto hlediska by za nejvýhodnější antikorozi pigment mohla být zvolena PANI/báze, ta je však nevodivá, tudíž by zde nedocházelo k elektrochemickému antikorozi působení této látky.



Obrázek 26 Stanovení procentuálního zastoupení obsahu vodorozpustných látek

Při stanovování kyselých a alkalických podílů ve vodných výluzích pigmentů bylo po titrování do neutrálního stavu zjištěno, že formy PANI byly seřazeny dle obsahu kyselých látek v tomto pořadí: PANI/H₃PO₄ (3428,1 g/l), PANI/DEPH (208,2 g/l), PANI/báze (40 g/l). Referentní pigmenty suřík, fosforečnan zinečnatý a pojivo Plastorit M mají v sobě zásadité látky. Na jejich detekci byla jako titrační činidlo použita HCl.

5.2.6 Diskuze k výsledkům fyzikálně – mechanických zkoušek

Podklady pro tuto diskuzi jsou obsaženy v podkapitole 4.2.5 v tabulkách 29 a 30. Vliv PANI/DEPH ve vybraných pojivech byl zkoumán pomocí normovaných mechanických zkoušek. Jako doplňující zkouška bylo provedeno testování nátěrových filmů na ocelových panelech po 154 hodinové expozici v prostředí neutrální solné mlhy. Tento test však nebyl zahrnut do výpočtu celkové antikoroziční účinnosti nátěrového filmu.

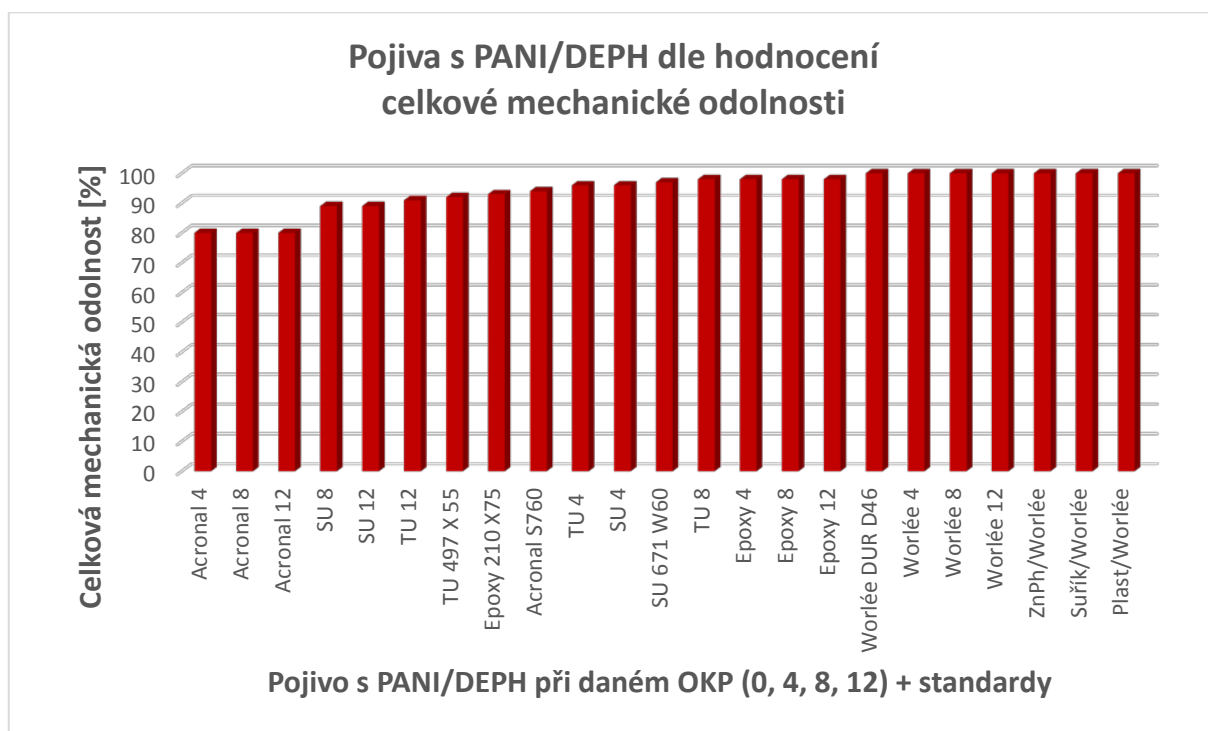
Nejnižší celkovou odolnost při mechanických zkouškách vykazovaly nátěrové filmy na bázi vodné disperze styren-akrylátového kopolymeru Acronal S760. Důvodem snížení celkového hodnocení, byly velmi špatné výsledky hodnocení přilnavosti k ocelovému panelu těchto filmů pigmentovaných PANI/DEPH, které byly hodnoceny stupněm 5. Důvodem takto špatného výsledku může být fakt, že částice pigmentu mohou narušovat polymerní matici tohoto pojiva. Přilnavost nepigmentovaného pojiva vykazovala při testování mřížkovou metodou hodnoty 0, což značilo vynikající přilnavost. Při zkoušce hloubením, zkoušce padajícím závažím i zkoušce ohybem nátěrový film tohoto pojiva dosáhl 100% hodnocení. U nátěrového filmu na bázi alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60 bylo při zkoušce hloubením dosaženo nejnižší hodnoty při OKP = 4 %, konkrétně hodnoty 7,82 mm. Hodnoty vtlačení rostly s rostoucím OKP. Při zkouškách padajícím závažím z rubové strany veškeré zkoumané nátěrové filmy odolaly úderu ze 100 cm. Úderu z lícové strany odolal nátěr OKP = 12 % výšce pouze 50 cm. Přilnavost nátěrového filmu dosáhla stupně 2 při OKP = 8 % a OKP = 12 %, u zbylých OKP bylo dosaženo stupně 0.

U nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 klesala hodnota hloubení se vzrůstajícím OKP. Nátěrový film na bázi nepigmentované alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X55 dosáhl hodnoty 10 mm, nátěrový film pigmentovaný PANI/DEPH při OKP = 12 % vykazoval hloubku vtlačení 8,23 mm. Při zkoušce padajícím závažím na rubovou panelu s nátěrem, odolaly nátěry úderu z 80 cm, kromě OKP = 12 % kde odolaly pouze pádu z výšky 60 cm. Úderu z lícové strany ze 100 cm odolal OKP = 4 % a OKP = 8 %, u čisté pryskyřice a OKP = 12 % byla výška pouze 80 cm. Při testování přilnavosti adheze,

bylo dosaženo u všech nátěrových filmů, při všech koncentracích pigmentu PANI/DEPH hodnotícího stupně 0.

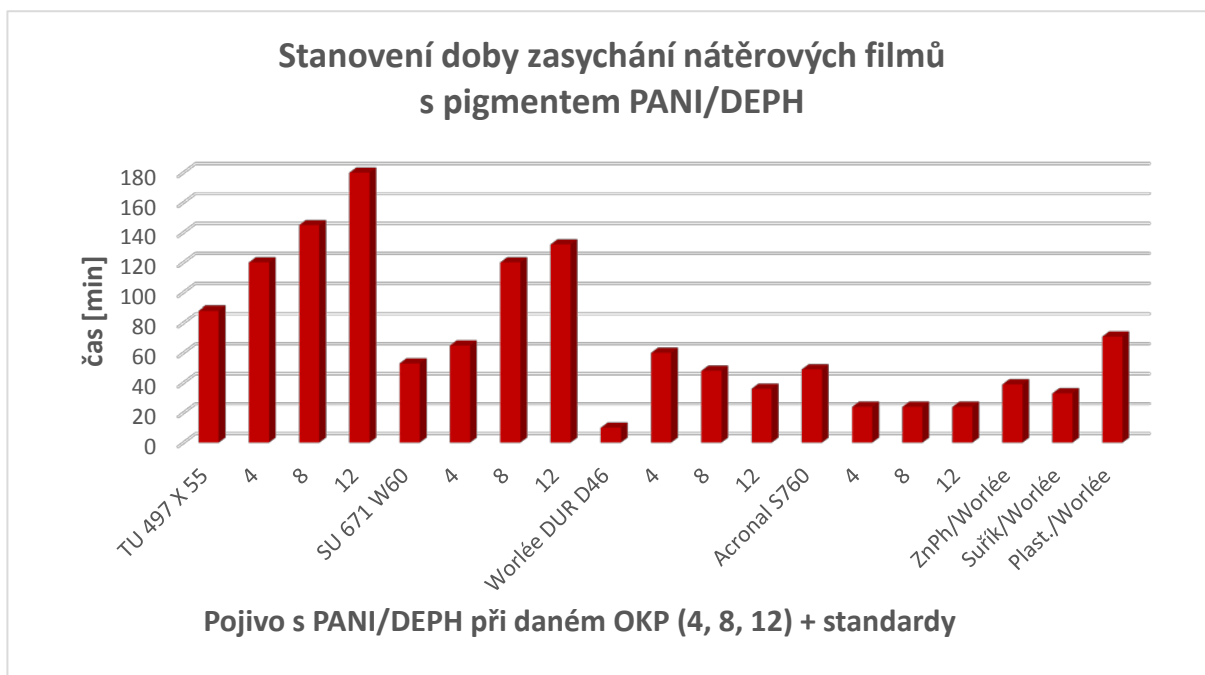
Nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 při zkoušce hloubením vykazovaly hodnoty vtlačení > 10 mm. Pouze nátěrový film OKP = 4 % dosáhl hodnoty 9,58 mm. Při zkoušce padajícím závažím odolaly nátěry úder závaží z výšky 80 cm, kromě filmů nepigmentované pryskyřice, která odolala úderu z 60 cm. To mohlo být způsobeno uspořádáním částic PANI/DEPH pigmentu v nátěrovém filmu, které způsobovaly plastifikaci nátěrového filmu.

Nejlepšího hodnocení dosáhly nátěrové filmy na bázi epoxy-esterové pryskyřice Worlée DUR D46, kdy celková mechanická odolnost těchto filmů byla u všech zkoušek maximální. Referentní vzorky nátěrových filmů s obsahem suříku, fosforečnanu zinečnatého a pojiva Plastoritu M na bázi pojiva Worlée DUR D46 dosáhly ve všech testech rovněž maximálního hodnocení. Všechny zkoušené vzorky prošly testováním ohybem přes trn o definované hodnotě 4 mm. Všechny zmíněné zkoušky byly podkladem pro vypočtení celkové mechanické odolnosti nátěru, která je graficky znázorněna na Obrázku 27.



Obrázek 27 Srovnání nátěrových hmot pigmentovaných PANI/DEPH a referentních vzorků dle mechanické odolnosti

5.2.7 Diskuze stanovení doby zasychání



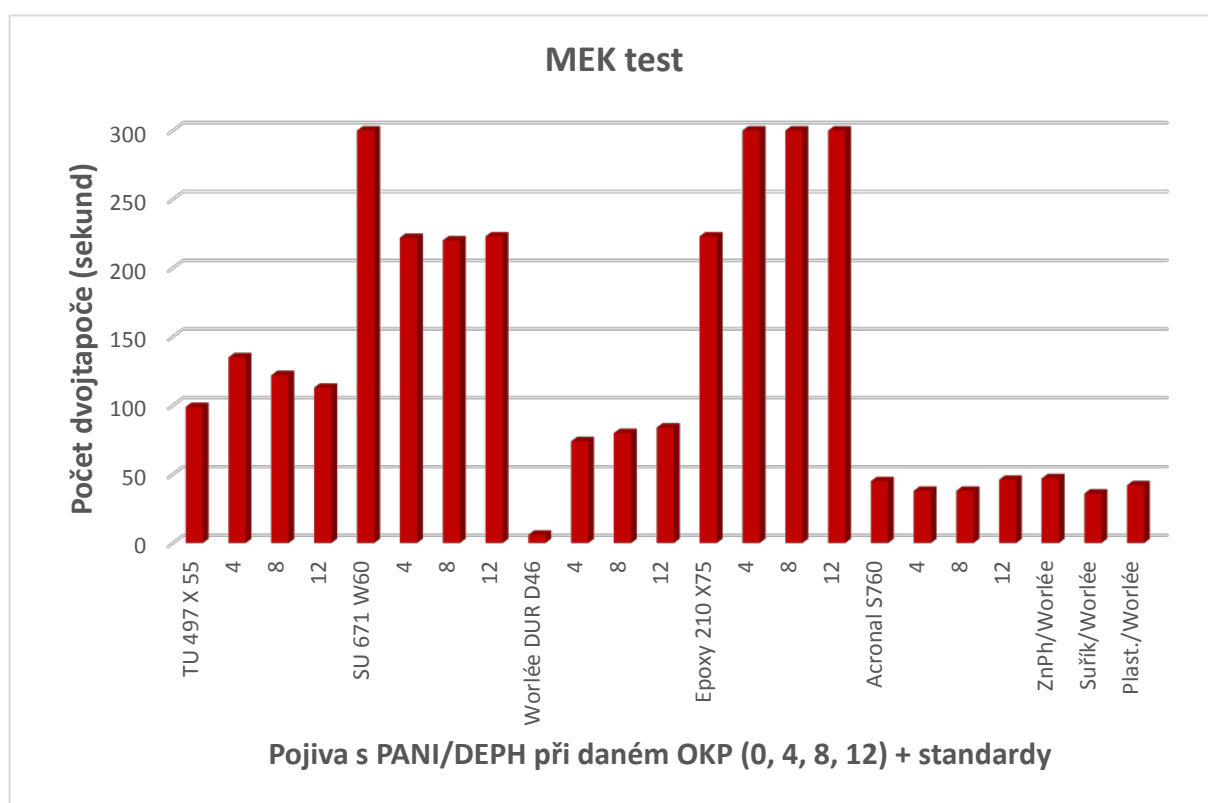
Obrázek 28 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH

Byla stanovena doba zasychání testovaných nátěrového filmu. Získané doby zasychání jsou uvedeny na Obrázku 28. Nejvyšších hodnot dosáhly nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 a CH-S SU 671 W60 s dobou zaschnutí pohybující se kolem hodnoty 90 respektive 110 minut u OKP = 8 a 12 %. Výsledky získané touto zkouškou potvrzují získané výsledky získané při měření povrchové tvrdosti testovaných nátěrových filmů v čase.

5.2.8 Diskuze stanovení MEK testu

Pro stanovení chemické odolnosti spojené s mechanickým namáháním ve formě tření byla modifikována zkouška vycházející z normy ASTM D-4752-10. Nátěrové filmy nanesené na skleněných panelech byly otírány gázou napuštěnou metyletylketonem. U zkoušky bylo důležité působit na nátěr stále stejnou silou a třením působit na stále stejné místo. Jeden dvojtah byl prováděn po 1 sekundu. Nejvyšší hodnoty vykazovaly nátěrové filmy na bázi pojiva CH-S Epoxy 210 X 75. Film nepigmentované pryskyřice odolal 223 dvojtahům, pigmentovaný > 300. Nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60 po pigmentaci dosahovaly při všech sledovaných OKP nižších hodnot chemické odolnosti. Počet dvojtahů byl v porovnání s nepigmentovaným nátěrovým filmem nižší o > 30 %. Nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 pigmentované PANI/DEPH vykazovaly vyšší hodnoty chemické odolnosti, než nátěrový film nepigmentovaného pojiva. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při OKP = 4 %, kdy nátěrový film odolal 135 dvojtahům.

S růstem OKP klesal i počet dvojtahů potřebný k rozrušení filmu, až na 113 při OKP = 12 %. Nejnižší hodnoty dosáhly nátěrové filmy nepigmentované epoxy-esterové pryskyřice Worlée DUR D46. Tento nátěrový film vydržel pouze 6 dvojtahů. Avšak po pigmentaci tohoto pojiva PANI/DEPH pigmentem vzrostl počet dvojtahů až na 84. Při porovnání se standardy (pigmentu suříku a fosforečnanu zinečnatého), které byly tvořeny také pojivem Worlée DUR D46, dosahovaly nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH o 30 ± 5 dvojtahů více. Z nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH dosáhl nejhorší hodnoty 31 dvojtahů nátěrový film na bázi pojiva Acronal S760 s PANI/DEPH při OKP = 4 %. Z tohoto lze usoudit, že PANI/DEPH může mít vlastnosti zvyšující odolnost nátěrů proti kombinovanému mechanicky-chemickému působení. Porovnání získaných hodnot je zobrazeno v Obrázku 29.



Obrázek 29 Vyhodnocení výsledků MEK testu

5.2.9 Diskuze stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru

Byla sledována změna dynamické viskozity připravených vzorků nátěrových hmot v čase. Do stanovení nebyly zahrnuty nátěry epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 z důvodu chemického síťování pojiva.

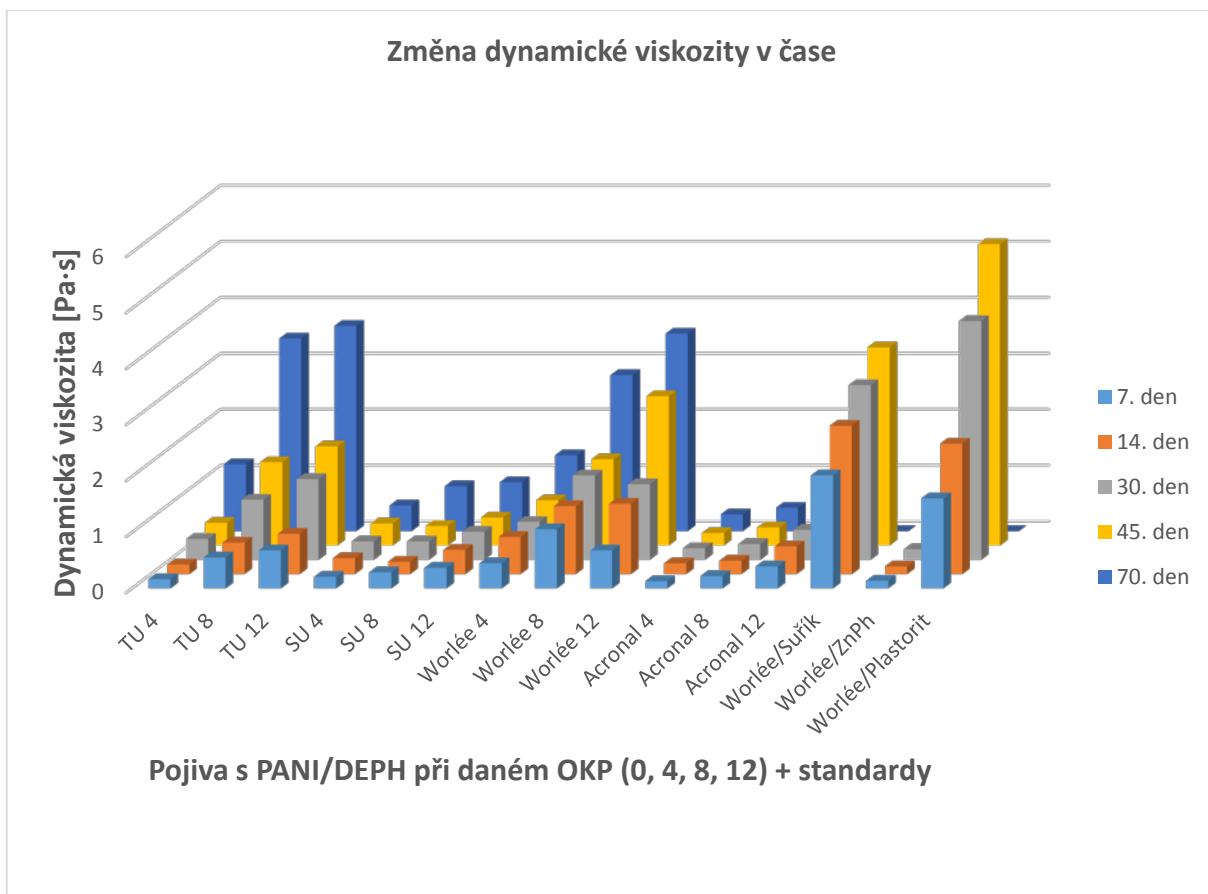
U všech vzorků byl pozorován nárůst hodnot dynamické viskozity. U referentních vzorků pigmentů suříku a Plastoritu M v pojivu Worlée DUR D46 došlo ke zgelovatění nátěrových hmot ještě před 70. dnem, nebylo proto možné získat hodnoty dynamické viskozity při posledním měření. Nejnižší hodnota 0,301 Pa·s byla po 70 dnech zaznamenána u nátěrové hmoty Acronal S760 při OKP = 8 %.

U nátěrových hmot na bázi epoxy-esterové pryskyřice Worlée DUR D46 bylo pozorováno zvyšování hodnot dynamické viskozity v čase. Byly porovnány nátěrové hmoty pigmentované suříkem (miniem), s nátěrovými hmotami pigmentovanými PANI/DEPH při OKP = 12 %. U nátěrové hmoty pigmentované PANI/DEPH při OKP = 12 % byl pozorován rozdíl 1,993 Pa·s, mezi měřením v 7. a měřením v 45. dni. Nátěrová hmota suříku vykazovala tomto časovém intervalu nárůst hodnot o 1,522 Pa·s. Největší rozdíl byl pozorován v časovém intervalu mezi 45. a 70. dnem, kdy nátěrová hmota pigmentovaná PANI/DEPH vykazovala nárůst dynamické viskozity o 0,859 Pa·s, ve srovnání s nátěrovou hmotou pigmentovanou suříkem, kde tato nátěrová hmota v tomto intervalu zgelovatěla a byla již dále neměřitelná.

U nátěrových hmot, kde jako pojivo byla užita alkydová pryskyřice CH-S TU 497 X 55 pigmentových PANI/DEPH byl pozorován skokový nárůst dynamické viskozity mezi 14. a 30. dnem měření, kde z naměřených hodnot byl pozorován nárůst o 100 %, a mezi 45. a 70. dnem měření, kde byl pozorován rovněž nárůst o 100 %.

Nátěrové hmoty tvořené pojivem CH-S SU 497 X 55 a pigmentované PANI DEPH vykazovaly rovnoměrný nárůst dynamické viskozity v čase. Stejně jako nátěrové hmoty tvořené pojivem styren-akrylátové pryskyřice Acronal S 760 pigmentované PANI/DEPH.

Průběh změny viskozity v čase lze pozorovat na Obrázku 30. Z naměřených hodnot lze vyvodit, nátěrové hmoty s DEPH/PANI pigmentem budou vykazovat poměrně dobrou skladovatelnost.



Obrázek 30 Zobrazení změny dynamické viskozity v průběhu 70 dní

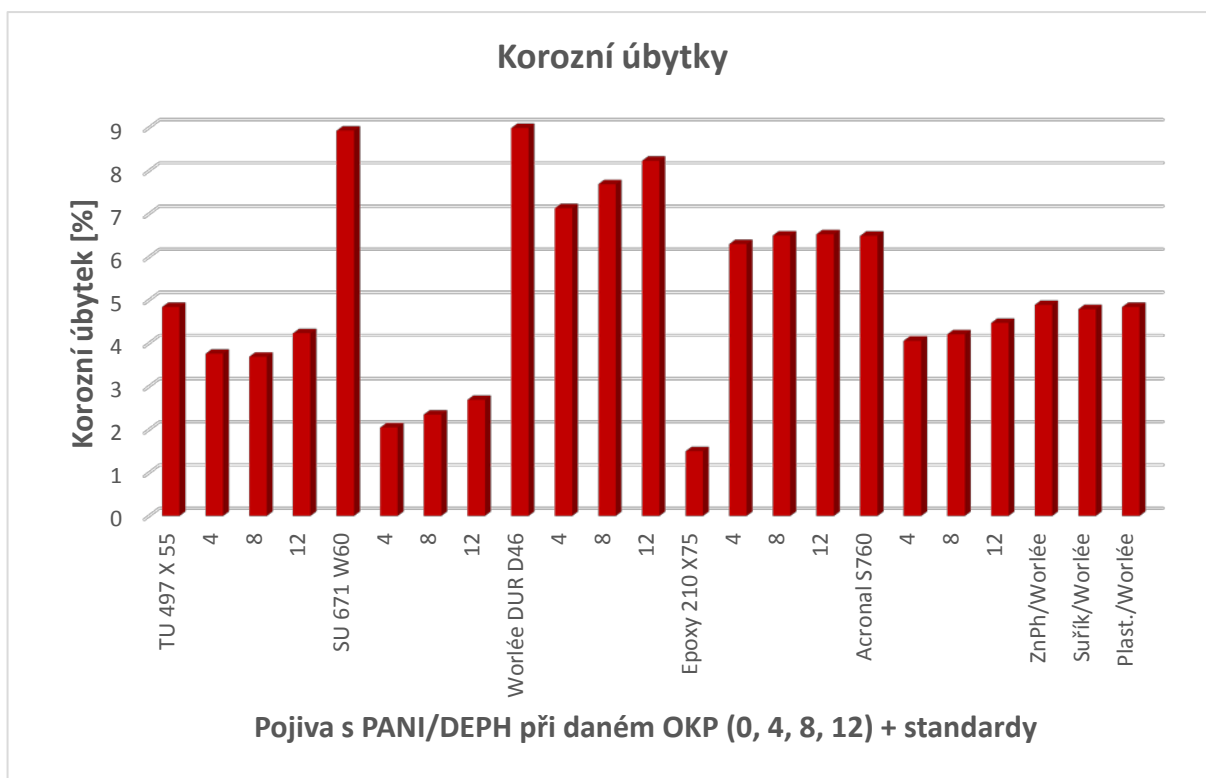
5.3 Diskuze k vyhodnocení na základě přímých korozních zkoušek

Tato kapitola shrnuje výsledky a poznatky z kapitoly 4.3

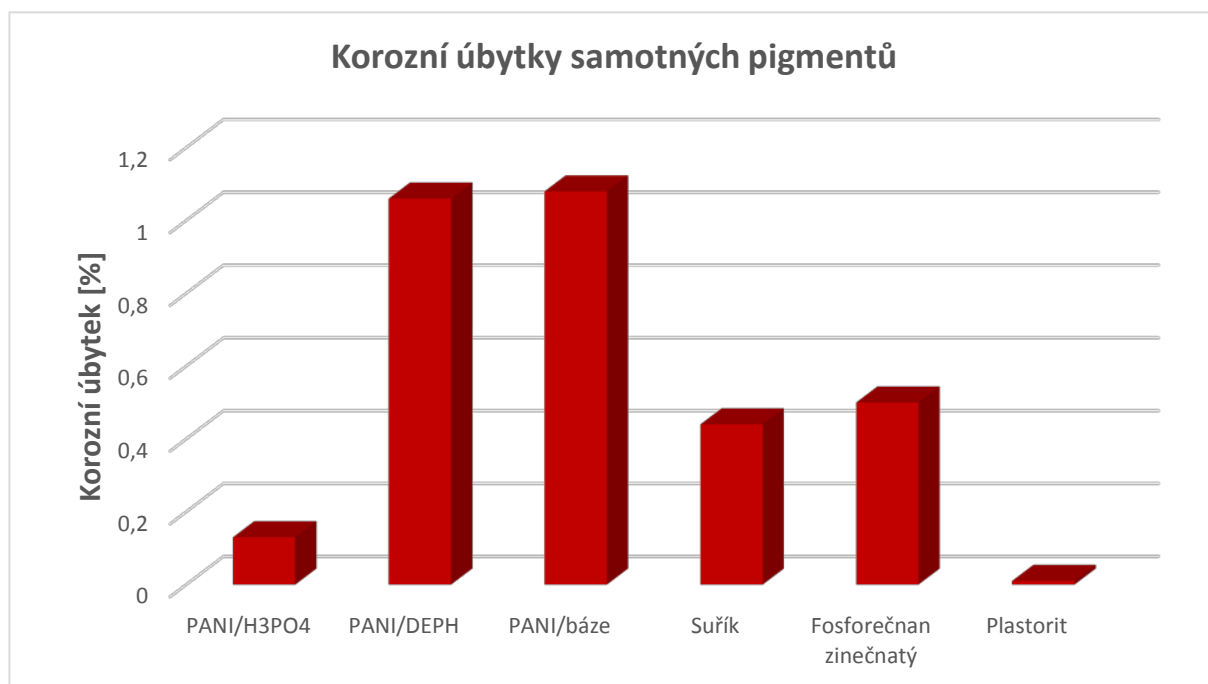
5.3.1 Diskuze k výsledkům stanovení korozních úbytků

Zkušební panely byly exponovány ve vodných výluzech nátěrových filmů a vodných výluzech samotných pigmentů po dobu 14 dní. Schopnost nátěrového filmu inhibovat korozní děj, byla při této zkoušce vyjádřena pomocí korozních úbytků, které byly porovnány s korozním úbytkem ocelového panelu umístěného v redestilované vodě.

Při stanovení hmotnostních korozních úbytků bylo postupováno dle normy ČSN 03 8102. Vyhodnocení probíhalo na základě zjištění hmotnostních a rozměrových změn materiálu, které byly způsobeny korozi tohoto materiálu. Pomocí korozních úbytků lze charakterizovat odolnost kovu vůči degradaci materiálu, která je za daných podmínek způsobena korozi. Předpokladem je přítomnost výluhu volného nátěrového filmu s obsahem zkoumaného pigmentu, kde byly zastoupeny ionty tohoto pigmentu, které zajišťují pasivaci povrchu ocelového panelu.



Obrázek 31 Korozní úbytky vodných výluhů nátěrových filmů



Obrázek 32 Korozní úbytky vodných výluhů samotných pigmentů

Obrázky 31 a 32 zobrazují korozní úbytky vodných výluhů jednotlivých pigmentů a nátěrových filmů v procentuálním zastoupení. Získané hodnoty jsou vztaheny k slepému vzorku, což byl samotný ocelový panel v redestilované vodě. Nejvyšší hodnota korozního úbytku byla zaznamenána u výluhů nátěrových filmů nepigmentované pryskyřice Worlée DUR D46 a nepigmentované alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60, které dosahovaly hodnoty $9 \% \pm 1 \%$. Pigmentované nátěrové filmy tohoto pojiva dosahovaly nejvyšších hodnot z pigmentovaných nátěrových filmů. Nabývaly hodnot 7,13–8,23 %, přičemž korozní úbytky vykazovaly vyšší hodnoty s růstem OKP. Bylo provedeno porovnání s referentními pigmenty, pro které bylo použito totožné pojivo, a které nabývaly hodnot korozních úbytků 4,8 %. Tento rozdíl mohl být způsoben faktem, že vodné výluhy PANI/DEPH pigmentů mají kyselejší charakter než vodné výluhy referentů. Bylo v nich tedy dost částic PANI/DEPH aby ovlivnily kyselost výluhu, nikoli však dostatečné množství pro dostatečnou antikorozi ochranu kovu. Toto tvrzení je podpořeno faktem, že korozivní procesy lépe probíhají v kyselejších prostředích.

Nejnižší hodnoty z pigmentovaných nátěrových filmů dosáhly vodné výluhy nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60, konkrétně hodnoty 2,05 % při OKP = 4 %. U nátěrových filmů této pryskyřice vykazovaly korozní úbytky hodnoty 2,35 % při OKP = 8 % a 2,69 % při OKP = 12 %. Všechny studované nátěrové filmy pojiv vykazovaly růst hodnot korozních úbytků se zvyšující se OKP PANI/DEPH pigmentu v nátěrovém filmu.

Z hodnot na Obrázku 32 je patrné, že nejnižších hodnot korozních úbytků z forem pigmentu PANI dosáhla sůl PANI/H₃PO₄. Lze tedy říci, že ve srovnání s PANI/DEPH solí má forma PANI/H₃PO₄ lepší předpoklady pro použití jako antikorozi pigment.

5.3.2 Diskuze výsledků stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého

Podklady k této diskuzi jsou uvedeny v podkapitole 4.3.1, kde jsou v Tabulkách 34 a 35. Nátěrové filmy na ocelových panelech, na kterých byl vytvořen podélný řez, byly vystaveny prostředí s SO₂ mlhou po dobu 240 a 570 hodin. Po vyjmutí panelů z komory pro zrychlené korozní zkoušky, byly hodnoceny korozní projevy. Puchýřovatení v celé ploše nátěru, puchýřovatení ve zkušebním řezu a přilnavost před odstraněním nátěrového filmu. Poté byl nátěr odstraněn a bylo hodnoceno podkorodování podkladu v ploše a ve zkušebním řezu. Hodnocení bylo prováděno dle norem ASTM, kde ke každé hodnotě byl přiřazen příslušný hodnotící stupeň. Výsledná celková účinnost byla udávána v procentech.

Část nátěrových filmů byla exponována po dobu 240 hodin. V komplexním hodnocení lze říci, že u všech pojiv pigmentovaná pojiva vykazovala lepší celkovou účinnost, než nátěrové filmy tvořené čistým pojivem. Vzhled řezu nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH vykazoval před odstraněním nátěru stejný, nebo lepšího hodnotící stupeň. To mohlo být způsobeno tzv. „samoléčící“ schopností pigmentu. PANI/DEPH, který uvolňoval dopované anionty, které byly uloženy uvnitř vodivé polymerní matrice. Tyto anionty difundovaly do místa defektu a snižovaly rychlost degradace materiálu. U nátěrových filmů pojiva Acronal S760 pigmentovaných PANI/DEPH, bylo pozorováno vytvoření drobných puchýřů v celé ploše nátěru (hodnotící stupeň 8D) i řezu (8MD). Plocha pod nátěrem byla u všech OKP, kromě OKP = 12 % zkorodována z více jak 50 %. Při zkoušce přilnavosti se zlepšoval hodnotící stupeň s růstem OKP, od 5 u čistého pojiva k hodnotícímu číslu 3 u OKP = 12 %. Koroze v řezu byla u všech koncentrací 0,5–1 mm. Z toho lze usoudit, že při pigmentaci PANI/DEPH mohl fungovat mechanismus katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak. Po expozici 570 hodin u nátěrových filmů Acronalu S760 došlo ke zhoršení celkové účinnosti filmu. Byla pozorována úplná ztráta přilnavosti filmu, hodnocená stupněm 5 a zvětšení puchýřů a jejich četnosti v řezu u nátěrového filmu při OKP = 8 %, z hodnotícího čísla 8MD na 8M. Při OKP = 4 a 8 % bylo pozorováno zhoršení koroze v řezu na 1–2 mm. Celková účinnost u tohoto pojiva rostla se zvyšujícím se OKP (viz Kapitola 9, Obrázky 43–46).

Nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice SU 671 W 60 pigmentované PANI/DEPH, vykazovaly po 240 hodinové expozici celkovou antikorozi účinnost 68–71 % lineárně rostoucí s OKP. Puchýře v ploše byly pozorovány pouze u OKP = 4 %, a to jen ve velmi malé míře (8F), puchýře v ploše, byly rovněž hodnoceny 8F. Podkorodování nátěru bylo hodnoceno na 10 - 16 %, což značilo malý průnik korozních částic k povrchu kovu. Koroze v řezu dosahovala hodnot 0 – 0,5 mm. Přilnavost nátěrového filmu byla hodnocena jako vynikající. (hodnocení 0). Na nátěrových filmech se po 570 hodinové expozici začaly objevovat v malé míře puchýře v ploše při všech OKP (8F) a došlo ve srovnání s 240 hodinovou expozicí, došlo k zvětšení puchýřů v řezu (F hodnocení). Koroze podkladu se oproti kratší expozici zhoršila nejvíce u OKP = 4 % na 50% podkorodování. Bylo pozorováno i zhoršení přilnavosti. Při OKP = 4 % na hodnotící stupeň 3, při OKP = 8 % na hodnotící stupeň 1 a při OKP = 12 % na hodnotící stupeň 2. U nátěrových filmů na bázi tohoto pojiva lze pozorovat zhoršení účinnosti hlavně u OKP 4 a 12 %. Po 240 hodinové expozici vykazoval nejlepší účinnost film při OKP = 12 %. Po expozici 570 hodin vykazoval nejlepší účinnost film OKP = 8 %. U nátěrového filmu s obsahem PANI/DEPH se při OKP = 12 % při expozici 570 hodin projevilo nedostatečné elektrochemické antikorozi působení pigmentu na bázi daného vodivého polymeru (viz. Kapitola 9, Obrázky 51–54).

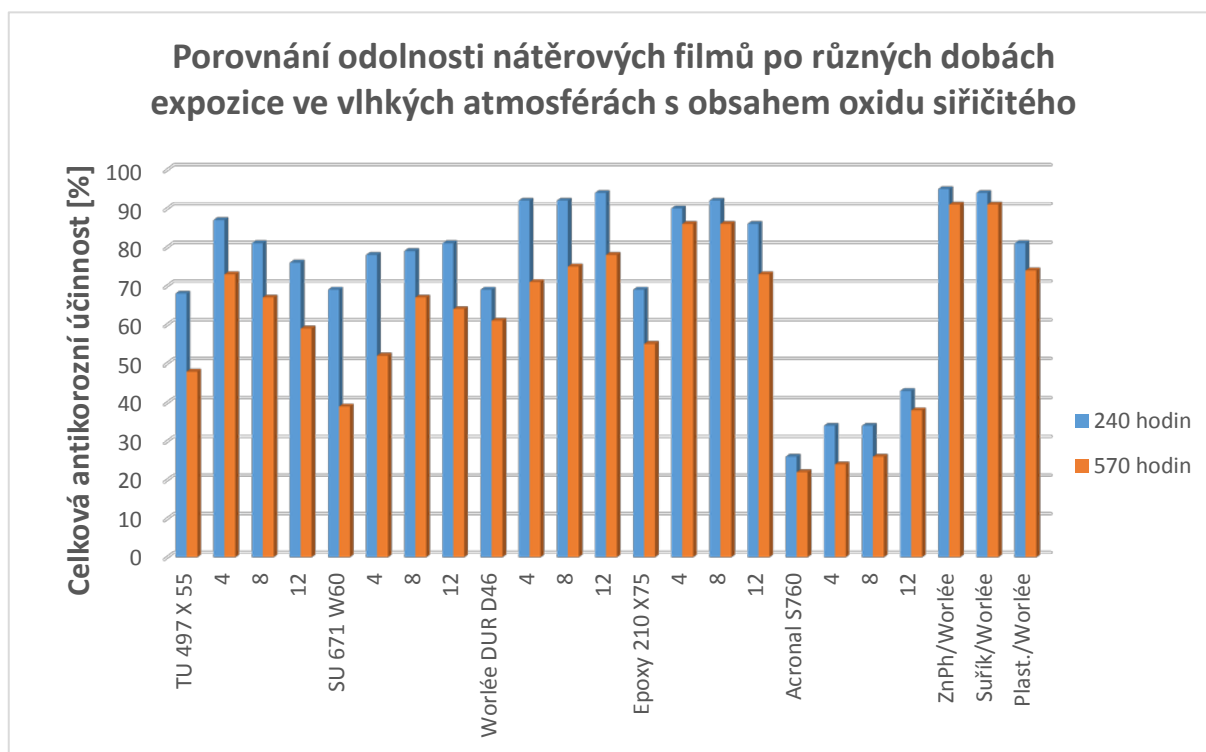
Nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH na bázi alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 vykazovaly s růstem OKP zhoršování celkové antikorozi účinnosti. Po 240 hodinách expozice se puchýře v ploše téměř nevyskytovaly, hodnocení 8F pouze u OKP = 12 %. Puchýře v řezech byly pozorovány jen ve velmi malých velikostech a velmi malém množství (8F) u všech OKP. Bylo zde pozorováno mírné podkorodování nátěru rostoucí s OKP, značící průnik SO₂ nátěrovým filmem. Nejnižší stupeň podkorodování byl u nátěrových filmů na bázi této pryskyřice stanoven u OKP = 4 % (koroze v 1 % plochy). U ostatních dvou koncentrací bylo podkorodování hodnoceno 16 %. Přilnavost byla u nátěrových filmů na bázi této pryskyřice hodnocena stupněm 0 při všech OKP. U panelů exponovaných 570 hodin bylo pozorováno zhoršení hodnot puchýřovatění v řezu u všech OKP ze stupně 8F na stupeň 6M. Bylo pozorováno jen nepatrné zhoršení adheze (ze stupně 0 na 1) u všech OKP. Zhoršení podkorodování podkladu bylo pozorováno při OKP = 8 % a 12 % z 16 na 33 %. Jako nejlepší koncentrace u tohoto pojiva se jevila koncentrace OKP = 4 %, kdy po překročení této OKP pigmentu docházelo ke zhoršování celkové antikorozi účinnosti nátěrového filmu (viz Kapitola 9, Obrázky 55–58).

Nátěrové filmy na bázi epoxy-esterové pryskyřice Worlée DUR D46 pigmentované PANI/DEPH vykazovaly po 240 hodinách vynikající antikorozi účinnost pohybující se přes

90 % a rostoucí s růstem OKP. Podklad pod nátěrovým filmem nebyl takřka zkorodován. Byly pozorovány jen velmi malé „tečky“ koroze (hodnocení 0,03%) při všech OKP. Adheze všech nátěrových filmů byla velmi dobrá, tudíž byla hodnocena stupněm 0. Koroze v řezu dosahovala velikosti hodnocené intervalem 0–0,5 mm. U nátěrových filmů exponovaných 570 hodin nedošlo k tvorbě puchýřů v ploše, bylo pozorováno větší množství malých puchýřů v řezu, nejhůře hodnocený byl nátěrový film OKP = 4 % stupněm 8MD. Podklad byl u všech OKP lehce podkorodován (16%), což značí průnik malého množství korozní atmosféry k podkladovému materiálu chráněného nátěrovým filmem. U koroze v řezu došlo k malému rozšíření z 0–0,5 na 0,5–1 mm u všech OKP. Při zkouškách přilnavosti však nebyla pozorována žádná změna a nátěrové filmy byly hodnoceny stupněm 0 (viz Kapitola 9, Obrázky 59–62).

Nejvyšší hodnocení antikorozi účinnosti vykazovaly nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75, jejíž nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly po 240 hodinách, antikorozi účinnost 90 ± 5 %, při všech OKP. Na nátěrových filmech nebyly pozorovány žádné puchýře. V řezu byly pozorovány puchýře jen jednotlivě a s růstem OKP se lišily jen svou velikostí. OKP = 4 % a 8 % (6F) a OKP = 12 % (8F). Podkorodování nátěru bylo velmi malé u nižších OKP, pouze u OKP = 12 % bylo hodnoceno 10 %. Nejlepšího výsledku koroze v řezu bylo dosaženo při OKP = 8 %, Přilnavost filmu byla velmi dobrá, dle hodnotící mřížky byla u všech OKP hodnocena stupněm 0. Nátěrové filmy na ocelových panelech exponovaných po dobu 570 hodin vykazovaly téměř všechny atributy hodnocení stejné jako po expozici 240 hodin. Změna nastala pouze u koroze v řezu, kdy při OKP = 4 a 8 % dosáhla 1–2 mm a při OKP = 12 %, 2–3 mm. Došlo tedy ke snížení účinnosti mechanismu katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak. Nejlepšího hodnocení dosáhl nátěrový film při OKP = 8 % (viz. Kapitola 9, Obrázky 47–50). Při vyšším OKP bylo zřejmě v systému příliš velké množství vodivého pigmentu a docházelo k potlačení bariérového efektu a elektrochemického antikorozi působení pigmentu.

Je možné, že OKP = 4 % je koncentrací, při které dochází v nátěrových filmech pigmentovaných PANI/DEPH k vytvoření pasivační vrstvy, a tím zvýšení ochrany chráněného materiálu. Při porovnání s referentními vzorky anorganických pigmentů, které dosáhly celkového antikorozi působení kolem 91 %, lze říci, že žádný ze zkoumaných nátěrových filmů s PANI/DEPH pigmentem nevykazoval lepší antikorozi účinnost, ale této hodnotě se pouze přiblížil. Porovnání celkové antikorozi účinnosti jednotlivých pojiiv vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého po expozicích 240 a 570 hodin zobrazuje Obrázek 33.



Obrázek 33 Porovnání odolnosti nátěrových filmů po 240 a 570 hodinách expozice ve vlhkých atmosférách s obsahem oxidu siřičitého

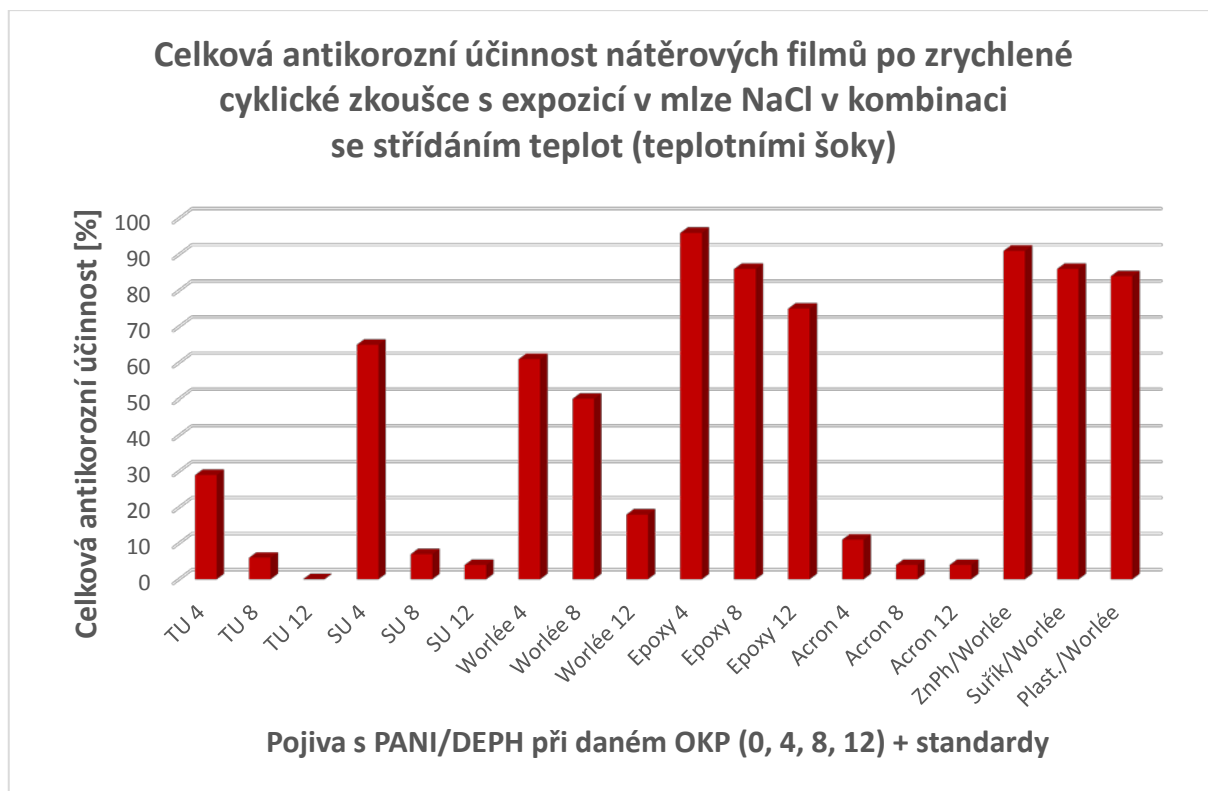
5.3.3 Diskuze výsledků zrychlené cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)

Podklady k této diskuzi jsou uvedeny v podkapitole 4.3.2 v Tabulce 36. Nátěrové filmy na ocelových panelech, na kterých byl vytvořen podélný řez, byly vystaveny zrychlené cyklické korozní zkoušce dle normy ČSN 67 3098, kde docházelo ke střídání cyklů v neutrální solné mlze a prostředí s výraznými rozdíly teplot.

Nejlepšího hodnocení z filmů pigmentovaných PANI/DEPH, dosáhly nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75, u kterých nedocházelo k puchýřovatění nátěru v ploše ani v řezu, vyjma nátěrového filmu OKP = 12 % kdy bylo pozorováno vytvoření několika větších puchýřů (hodnocení 2F). Nejmenší podkorodování bylo pozorováno při OKP = 4 % (1%). Koroze v řezu byla stanovena při OKP = 4 % na hodnotu 0–0,5 mm. Testy přilnavosti ukázaly zachování přilnavosti nátěrového filmu, jen s mírným zhoršením při OKP = 12 %, Celkově tyto nátěry vykazovaly zhoršující se antikorozi vlastnosti se zvyšujícím se OKP (viz Kapitola 9, Obrázky 69 – 71). Rovněž vysokou antikorozi účinnost vykazovaly filmy tvořené epoxy-esterovou pryskyřicí Worlée DUR D46. Zde již bylo pozorováno puchýřovatění v ploše rostoucí s OKP, rovněž jako puchýřovatění v řezu. Pod nátěrem byl při OKP = 12 % podklad zkorodován až z 50 % (viz Kapitola 9,

Obrázky 78–80). U alkydových pryskyřic CH-S TU 497 X 55 a CH-S SU 671 W 60 bylo pozorováno velmi výrazné zhoršení mezi hodnotami OKP = 4 % a OKP = 8 % (viz Kapitola 9, Obrázky 70–75). Toto zhoršení bylo pozorovatelné při všech měřených parametrech. Při OKP = 8 a 12 % byly pozorovány velké puchýře značící úplnou ztrátu adheze filmu. Rozdílným hodnotícím parametrem mezi nátěrovými filmy na bázi těchto pryskyřic byla plocha podkorodovaného podkladu. Výrazně horších hodnot dosahovaly nátěrové filmy na bázi pryskyřice CH-S SU 671 W60, kde byl podklad u filmů při OKP = 8 a 12 % téměř úplně zničený. Tuto skutečnost je možné vysvětlit tak, že nátěrové filmy pojiva CH-S TU 497 X 55 odolávaly výrazně delší dobu průniku korozního prostředí nátěrem. Čas na působení koroze na ocelový panel pod nátěrem byl tedy menší. Nátěrové filmy pojiva Acronal S760 byly zcela zkorodovány s viditelnými malými puchýři v celé ploše i řezu (viz Kapitola 9, Obrázky 66–68). Ocelový panel pod nátěrem byl zcela zkorodován a nátěr ztratil úplně svou adhezi k podkladu, kromě OKP = 4 % kde byla pozorována adheze hodnocená stupněm 4. Nátěrové filmy obsahující referenční pigmenty dosáhly při této zkoušce hodnocení celkové účinnosti vyšších hodnot než zkoumané nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH, vyjma nátěrových filmů s pojivem EPOXY 210 X75, které dosahovaly při OKP = 4 % hodnot srovnatelných.

U všech zkoumaných nátěrových filmů s obsahem PANI/DEPH pigmentu bylo pozorováno postupné zvýšení hodnot koroze v ploše ocelového panelu, a také zvýšení výskytu puchýřů v ploše i řezu s rostoucím OKP. Vysvětlením pro pozorované snížení antikoroziční účinnosti nátěrových filmů je možné snížení elektrochemického antikorozičního působení. Popřípadě snížení bariérového efektu nátěrového filmu s příliš vysokým množstvím vodivé formy PANI, v tomto případě PANI/DEPH. Při snížení bariérového efektu, může dojít k propouštění okolního agresivního prostředí skrz nátěrový film. Původně chráněný povlak je poté velmi rychle napadán. Dalším důvodem horších výsledků mohl být fakt, že vlivem velkého teplotního rozdílu mezi jednotlivými cykly, docházelo k pnutí v nátěrových filmech a vzniku mikrotrhlinek v oblastech na rozhraní pigmentových částic. Porovnání celkové antikoroziční účinnosti po zrychlené korozní cyklické zkoušce zobrazuje Obrázek 34.

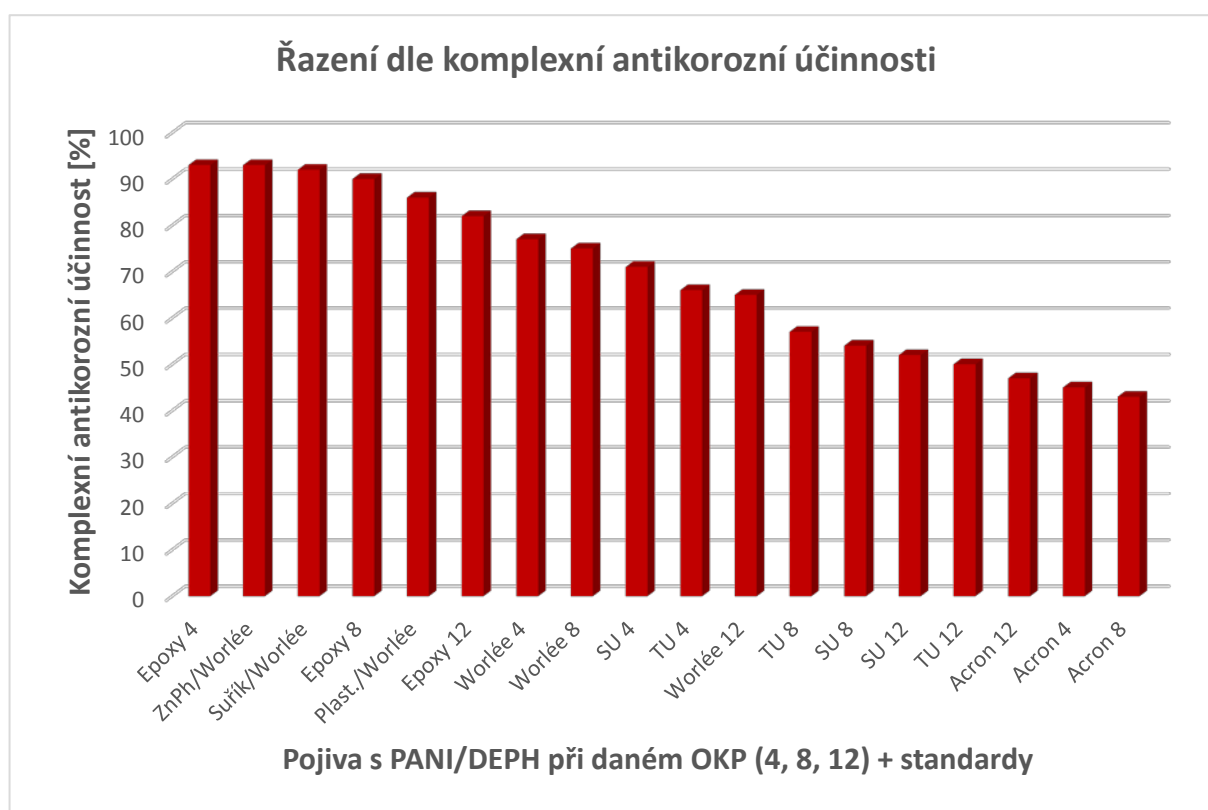


Obrázek 34 Hodnocení zrychlené korozní cyklické zkoušky nátěrových filmů pigmentovaných PANI/DEPH + standardů

5.4 Diskuze komplexní antikoroziční účinnosti

Byla vypočtena komplexní antikoroziční účinnost pro nátěrové filmy obsahující PANI/DEPH pigment, a také pro referentní vzorky obsahující pigmenty suřík (minium), fosforečnan zinečnatý a plnivo na bázi křemičitanů Plastorit M. Výsledky vyhodnocení komplexní antikoroziční účinnosti jsou uvedeny v podkapitole 4.4. Pro zkoumání antikorozičních vlastností byly zhotoveny nátěrové filmy na ocelových panelech. Do těchto filmů byly speciálním nožem vytvořeny kontrolní řezy zasahující až do podkladového materiálu. Nejvyšší hodnoty komplexní antikoroziční účinnosti nátěrového filmu pigmentovaného PANI/DEPH dosáhl nátěrový film, kde jako pojivo byla použita epoxidová pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 při OKP = 4 %, tento nátěrový film vykazoval hodnotu účinnosti 94 %. U nátěrových filmů tohoto pojiva bylo dosaženo vyšší hodnoty komplexní antikoroziční účinnosti než u všech referentních vzorků (93 % Worlée DUR D46/Suřík, 92 % Worlée DUR D46/ZnPh, 74 % Worlée DUR D46/Plastorit), Úrovně účinnosti referentů nátěrové filmy na bázi této pryskyřice vykazovaly ještě při OKP = 8 % s hodnocením 86 %. Tento výsledek je dán výbornou chemickou a mechanickou odolností epoxidové pryskyřice, která je podpořena částicemi PANI/DEPH v polymerní matici, které při daném OKP podporují nejen bariérový efekt nátěrového filmu, ale i elektrochemické a „samoléčící“ antikoroziční

působení nátěrového filmu. Nátěrové filmy kde pojivem byla epoxy-esterová pryskyřice Worlée DUR D46, vykazovaly při OKP = 4 % hodnocení celkové antikoroziční účinnosti 77 %. Nátěrové filmy na bázi pojiva alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60 vykazovaly při OKP = 4 % hodnocení celkové antikoroziční účinnosti 71 %. Nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 dosáhly hodnocení 66 % při OKP = 4 %. Nejhoršího hodnocení bylo dosaženo u nátěrových filmů vodou ředitelného styren-akrylátového pojiva Acronal S760, kde komplexní účinnost dosahovala hodnot 45 ± 2 %. Nátěrový film tvořený tímto pojivem a PANI/DEPH vykazoval poměrně dobré mechanické a antikoroziční vlastnosti, ale pouze do porušení nátěru. Po porušení nátěrového filmu docházelo k velmi rychlému podkorodování nátěrového filmu, který tak ztratil svou ochrannou funkci. Seřazení nátěrových filmů dle komplexní antikoroziční účinnosti lze pozorovat na Obrázku 35.



Obrázek 35 Nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH + standardy seřazené dle komplexní antikoroziční účinnosti

5.5 Určení vhodného prostředí pro nejodolnější nátěry

Po vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek, byl od každého pojiva vybrán nejodolnější nátěrový film. Vybrané nátěry byly poté doporučeny do prostředí o stupni agresivity dle ISO 12944-2 (Tabulka 40). Charakterizace jednotlivých prostředí je uvedena v Tabulce 41. Pro správné doporučení je třeba znát dobu, po kterou byl nátěr v komorách

exponován (komora s obsahem SO₂, komora se solnou mlhou) a dobu, do které u zkoumaného nátěru nebyly pozorovány korozní projevy. Těmito korozními projevy je myšleno puchýřovatění v ploše a ve zkušebním řezu, podkorodování nátěrového filmu, trhlinky a odlupování. Dále při zrychlené korozní zkoušce v komoře se solnou mlhou nedosahuje korozní projev koroze zkušebního řezu vyšší než 1 mm a přilnavost daného nátěrového filmu je hodnocena stupněm 0 nebo 1. Po určení prostředí, byla stanovena i životnost tohoto nátěru v daném prostředí.

Tabulka 40 Určení stupně korozní agresivity prostředí pro nátěry

Stupeň korozní agresivity dle ISO 12944-2	Životnost	ISO 6270 kondenzace vody [h]	ISO 7253 neutrální solná mlha
C2	Nízká	48	–
	Střední	48	–
	Vysoká	120	–
C3	Nízká	48	120
	Střední	120	240
	Vysoká	240	480
C4	Nízká	120	240
	Střední	240	480
	Vysoká	480	720
C5 – I	Nízká	240	480
	Střední	480	720
	Vysoká	720	1440

Ze zkoumaných nátěrových filmů na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 byl jako nejodolnější zvolen film OKP = 4 %. Korozní projevy nebyly pozorovány po 480 hodinách v komoře SO₂, při zrychlené korozní cyklické zkoušce, která zahrnovala komoru neutrální solné mlhy po 240 hodinách. Nátěr byl doporučen do prostředí C4. Životnost nátěru je střední, až vysoká. Ze zkoumaných nátěrů na bázi epoxy-esterové pryskyřice Worlée D46 byl zvolen nátěrový film OKP = 4 %. Korozní projevy nebyly pozorovány po 480 hodinách v komoře SO₂ a při zrychlené korozní cyklické zkoušce, která zahrnovala komoru neutrální solné mlhy po 200 hodinách. Podle tabulky byl tento nátěr doporučen do prostředí o stupni agresivity C3, životnost nátěru je střední až vysoká. Ze zkoumaných nátěrů na bázi alkydové pryskyřice CH-S SU 671 W 60 byl zvolen nátěrový film OKP = 4 %. Korozní projevy nebyly pozorovány po 200 hodinách v komoře SO₂ a při zrychlené korozní cyklické zkoušce, která zahrnovala komoru neutrální solné mlhy po 100 hodinách. Podle tabulky byl tento nátěr doporučen do prostředí o stupni agresivity C3, životnost nátěru je střední až vysoká.

Ze zkoumaných nátěrů na bázi alkydové pryskyřice CH-S TU 497 X 55 byl zvolen nátěrový film OKP = 4 %. Korozní projevy byly pozorovány po 120 hodinách v komoře SO₂ a při zrychlené korozní cyklické zkoušce, která zahrnovala komoru neutrální solné mlhy po 100 hodinách. Podle tabulky byl tento nátěr doporučen do prostředí o stupni agresivity C2, životnost nátěru je střední. Ze zkoumaných nátěrů pojiva styren akrylátového pojiva Acronal S760 byl zvolen nátěrový film OKP = 12 %. Korozní projevy nebyly pozorovány po 24 hodinách v komoře SO₂ a při zrychlené korozní cyklické zkoušce, která zahrnovala komoru neutrální solné mlhy po 24 hodinách. Podle tabulky byl tento nátěr doporučen do prostředí o stupni agresivity C1, životnost nátěru je nízká.

Tabulka 41 Vysvětlení jednotlivých stupňů korozní agresivity prostředí a příklady typických prostředí (ČSN ISO 12944-2)

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

6 POZNATKY A PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této práce bylo připravení a úprava polyanilinové soli diethylfosfitem. Takto připravená sůl by mohla být náhradou či doplněním běžně používaných antikoročních pigmentů. Zároveň byl tento nově připravený pigment testován v několika různých pojivech, konkrétně epoxidové, epoxy-esterové, dvou alkydových a pojiva na bázi styren-akrylátového kopolymeru. Pro testování byly zvoleny nátěrové filmy s obsahem vodivého polymeru při OKP 4, 8 a 12 %. Zároveň byly testovány pigmenty suřík a fosforečnan zinečnatý

Bylo zjištěno že PANI/DEPH pigment dosahuje nejlepších antikoročních vlastností při nízkých koncentracích. Bylo by vhodné pro další zkoumání určit novou koncentrační řadu OKP PANI/DEPH v pojivech zaměřenou na koncentrace do OKP = 8 %, aby byl přesně stanoven zlom OKP, při kterém dochází k stagnaci či zhoršení antikoročních vlastností PANI/DEPH. Z faktu, že PANI/DEPH pigment je účinný při velmi malých koncentracích, vyvstává otázka, že při daném poměru OKP/KOKP se v systému nachází určené množství plniva. Podnětem pro další práci by mohlo být zkoumání jiných typů plniv a jejich vliv na antikoroční účinnost v kombinaci s PANI/DEPH pigmentem.

6.1 Vliv PANI/DEPH pigmentu na nátěrové filmy s danými pojivy

6.1.1 Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S TU 497 X 55

Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S TU 497 X 55 pigmentované PANI/DEPH vykazovaly při zkouškách relativní povrchové tvrdosti mírný pokles hodnot (± 10 %) se zvyšující se OKP, ve srovnání s nepigmentovaným pojivem. Při mechanických testech bylo prokázáno, že nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH zvýšily odolnost nátěrových filmů při zkouškách úderem, naopak při zkouškách úderem docházelo k mírnému zhoršení odolnosti v závislosti na růstu OKP. Nátěrový film pigmentovaný PANI/DEPH vykazoval stejné vlastnosti přilnavosti jako nepigmentované pojivo, pružnost nátěrového filmu ověřena zkouškou ohybem zůstala u pigmentovaného filmu rovněž zachována. S pigmentací pojiva PANI/DEPH došlo ke zvýšení chemické odolnosti, nejvíce o 35 % při OKP = 4 %, s rostoucím OKP, poté chemická odolnost opět klesala. Při korozních zkouškách bylo pozorováno zlepšení vlastností nátěrového filmu, ve srovnání s čistým pojivem, způsobené pigmentací pojiva PANI/DEPH. Při testování v atmosférách s obsahem oxidu siřičitého, se hodnoty celkové účinnosti zvyšovaly s klesající OKP. Došlo k úbytku puchýřů v ploše a zmenšení koroze v řezu. Pigmentací došlo k výraznému zvýšení přilnavosti nátěrového filmu z hodnotícího stupně 5 (nejhorší hodnocení) pro nátěrový film čistého pojiva na stupeň 1 (výborné hodnocení) pro pigmentovaný nátěrový film, bez ohledu na koncentraci pigmentu.

Nejvyšší komplexní antikoroziční účinnosti filmu pigmentovaného PANI/DEPH bylo dosaženo při OKP = 4 %. Zvyšování OKP poté vedlo k zhoršení antikorozičních vlastností, z čehož lze usoudit, že pro tuto pryskyřici je optimální objemová koncentrace nově syntetizovaného pigmentu PANI/DEPH právě při 4 %, protože v této oblasti vykazuje nejlepších možných mechanických i antikorozičních vlastností.

6.1.2 Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S SU 671 W 60

Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S TU 497 X 55, pigmentované PANI/DEPH, vykazovaly při zkouškách relativní povrchové tvrdosti nepatrný pokles hodnot o ± 3 % při OKP = 4 %, ve srovnání s nepigmentovaným pojivem. Se zvyšující se OKP, vykazovaly pigmentované nátěrové filmy pokles relativní povrchové tvrdosti. Odolnost pigmentovaných filmů dosahovala vyšších hodnot než nepigmentovaný nátěrový film. Celková mechanická odolnost nátěrových filmů vykazovala nižší hodnoty s rostoucí OKP. Při zkouškách úderem padajícího závaží byl pozorován pokles odolnosti nátěrového filmu s rostoucí OKP. Při OKP > 4 % bylo pozorováno zhoršení přilnavosti ze stupně hodnocení 0 (nejlepší hodnocení) u OKP = 4 %, na stupeň 2 u OKP = 8 a 12 %. Při testování chemické odolnosti MEK testem vykazovaly pigmentované nátěrové filmy, bez ohledu na koncentraci pigmentu, o 30 % nižší chemickou odolnost než nepigmentované pojivo. Při testech korozní odolnosti atmosférám obsahujícím oxid siřičitý, vykazovaly filmy pigmentované PANI/DEPH, větší korozní odolnost než nepigmentované pojivo. Pigmentací došlo k úbytku puchýřů v ploše i v řezu, úroveň podkorodování zde klesala s rostoucím OKP. Nejvyšší stupeň přilnavosti vykazoval pigmentovaný nátěrový film při OKP = 8 %. Nátěrový film vykazoval růst antikoroziční účinnosti do OKP = 8 %, u OKP = 12 % bylo pozorováno zvětšení puchýřů v řezu a zhoršení stupně přilnavosti ve srovnání s nátěrovým filmem při OKP = 8 %. Tento jev mohl být způsoben vyšší koncentrací vodivého pigmentu, který obsahoval vodorozpustné soli, s jejich přítomností došlo k nárůstu korozního působení. Při vyšším objemovém plnění dochází k selhání elektrochemického mechanismu vodivého polymeru, který zde byl zastoupen v podobě PANI/DEPH. Aby byl nově syntetizovaný pigment PANI/DEPH antikorozičně účinný s co největším využitím zmíněného mechanismu, který by byl v synergii s bariérovým mechanismem, musí být objemové plnění do OKP = 8 %. Poté vykazuje připravený nátěrový film nejlepší mechanické i antikoroziční vlastnosti.

6.1.3 Nátěrové filmy tvořené pojivem Worlée DUR D46

Byly porovnány nátěrové filmy vzniklé disperzací PANI/DEPH a anorganickými pigmenty v epoxy-esterové pryskyřici Worlée DUR D46, která byla zvolena pro anorganické

pigmenty suřík (minium) a fosforečnan zinečnatý, jako mechanicky nejodolnější pojivo. Nátěrové filmy s PANI/DEPH vykazovaly hodnoty relativní povrchové tvrdosti o $10 \pm 0,5$ % nižší, než nátěrové filmy anorganických pigmentů v totožném pojivu. Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů s PANI/DEPH vykazovala po 70 dnech hodnoty, totožné s tvrdostí nátěrových filmů anorganických pigmentů po 50 dnech. MEK test chemické odolnosti prokázal výrazně vyšší chemickou odolnost nátěrového filmu pigmentovaného PANI/DEPH při OKP = 12 %, ve srovnání s nepigmentovaným pojivem. Při porovnání s referentním vzorkem, vykazoval nepigmentovaný film téměř dvojnásobně vyšší hodnotu chemické odolnosti. MEK test prokázal u nátěrových filmů pojiva Worlée DUR D46 pigmentovaných PANI/DEPH růst chemické odolnosti s OKP. Při zkouškách mechanické odolnosti dosahovaly nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH totožných výsledků jako nátěrové filmy anorganických pigmentů. Přínosem je zjištění, že nátěrové hmoty vzniklé disperzací PANI/DEPH a pojiva na bázi epoxy-esterové pryskyřice, dosahují stejných mechanických vlastností jako nátěrové filmy totožného pojiva s pigmenty suříkem (minium) a fosforečnanem zinečnatým. Po provedení cyklické zkoušky s expozicí v mlze NaCl v kombinaci s teplotními šoky, byly pozorovány rozdíly mezi nátěrovými filmy pigmentovanými PANI/DEPH a nátěrovými filmy referentních pigmentů suříku (minia) a fosforečnanu zinečnatého. Filmy s PANI/DEPH vykazovaly horší stupně puchýřovatění v ploše i v řezu. Bylo pozorováno podkorodování filmů vzrůstající s OKP. Nátěrové filmy PANI/DEPH vykazovaly horší přilnavost s nárůstem OKP, ve srovnání s filmy referentních pigmentů (hodnocených nejlepším stupněm 0). Zhoršování vlastností nátěrových filmů s rostoucím OKP mohlo být způsobeno, vyšším obsahem vodivého polymeru v nátěrovém filmu, který obsahoval vodorozpustné látky. Po vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů vlhkým atmosféram oxidu siřičitého, vykazovaly nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vyšší hodnoty celkové účinnosti než nepigmentované pojivo, ale nižší hodnoty než referentní nátěrové filmy. Nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly zlepšující se vlastnosti s rostoucí OKP PANI/DEPH. S rostoucí OKP vykazovaly nátěrové filmy PANI/DEPH ubývání puchýřů v řezu (6F), ve srovnání s nátěrovým filmem nepigmentovaného pojiva (4D). Bylo pozorováno zhoršení v oblasti tvorby puchýřů v řezu PANI/DEPH nátěrových filmů, v porovnání s referentními vzorky anorganických pigmentů (4F). Nátěrové filmy obsahující vodivý polymer vykazují lepší antikorozi vlastnosti než nepigmentované pojivo, avšak dosahují 85% účinnosti pigmentu suříku, či fosforečnanu zinečnatého v totožném pojivu.

6.2 Nátěrové filmy tvořené pojivem CH-S Epoxy 210 X 75

Nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 pigmentované PANI/DEPH vykazovaly nejvyšší hodnoty relativní povrchové tvrdosti ze všech zkoumaných pigmentovaných nátěrových filmů. Relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu při OKP = 4 % vykazovala stejné hodnoty jako nátěrový film suříku (minia) dispergovaném v pojivu Worlée DUR D46. V porovnání s nátěrovým filmem čistého pojiva, vykazoval pigmentovaný film hodnoty nižší. Relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu klesala s rostoucím OKP vodivého polymeru. Nátěrové filmy pojiva CH-S Epoxy 210 X 75 vykazovaly vynikající fyzikálně mechanickou odolnost. Zvýšení mechanické odolnosti se projevilo při zkoušce padajícím závažím, kde nátěrové filmy pigmentované PANI/DEPH vykazovaly vyšší odolnost ve srovnání s filmem nepigmentované pryskyřice. Z čehož lze usuzovat, že plnění pryskyřice pigmentem PANI/DEPH zlepšuje její mechanické vlastnosti. Testování chemické odolnosti MEK testem prokázalo, že PANI/DEPH zvýšil chemickou odolnost nátěrového filmu, kde nepigmentovaný nátěrový film odolal působení o 25 % kratšímu (vztaženého k časovému intervalu), než film pigmentovaný PANI/DEPH. Po korozním testování prováděném v prostředí vlhké atmosféry s obsahem oxidu siřičitého, pigmentované nátěrové filmy vykazovaly vyšší celkovou účinnost než nepigmentovaný film. Tato účinnost klesala s OKP PANI/DEPH ve filmu. S rostoucí OKP docházelo ke zvýšení počtu puchýřů v řezu, rostl stupeň podkorodování a vzrostla koroze v řezu. Přílnavost zůstala nezměněna. Nátěrové filmy CH-S Epoxy 210 X 75 vykazovaly vyšší antikoroziční účinnost než nepigmentované pojivo. Tato účinnost zároveň klesala s rostoucí OKP., čím se opět potvrdilo, že vodivý polymer je účinný při nízké objemové koncentraci. Nově syntetizovaný pigment PANI/DEPH je vhodným antikorozičním pigmentem v kombinaci s epoxidovou pryskyřicí, protože jeho aplikací, dochází ke zvýšení celkové účinnosti systému.

6.2.1 Nátěrové filmy tvořené pojivem Acronal S760

U nátěrových filmů tvořených styren-akrylátovým pojivem Acronal S760 pigmentovaných PANI/DEPH, byl pozorován výrazný rozdíl relativní povrchové tvrdosti (11,6 % při OKP = 4 %) v porovnání s nátěrovým filmem nepigmentovaného pojiva (23,3 %). Relativní povrchová tvrdost u pigmentovaných nátěrových filmů vykazovala nárůst hodnot se zvýšením OKP. Pigmentované nátěrové filmy na bázi styren-akrylátového pojiva Acronal S760 vykazovaly horší mechanickou odolnost, než nátěrové filmy nepigmentovaného pojiva. Při testech úderem, hloubením a ohybem vykazovaly pigmentované nátěrové filmy vynikající vlastnosti, stejně jako nátěrový film nepigmentovaného pojiva. Po přidání PANI/DEPH došlo

u tohoto pojiva, k zhoršení adheze filmu (hodnoceno stupněm 5 – nejhorší stupeň hodnocení). Při hodnocení chemické odolnosti MEK testem vykazovaly pigmentované nátěrové filmy při OKP = 4 a 8 % nižší odolnost, než nepigmentované pojivo. Při OKP = 12 % byla chemická odolnost nátěrového filmu pigmentovaného PANI/DEPH rovna odolnosti filmu nepigmentovaného. Po korozním testování v prostředí vlhké atmosféry s obsahem oxidu siřičitého vykazovaly nátěrové filmy rostoucí antikorozi vlastnosti s rostoucí OKP. Nátěrový film pigmentovaný PANI/DEPH vykazoval lepší odolnost, než nátěrový film nepigmentovaný. S rostoucím OKP klesaly hodnoty puchýřovitění v ploše i v řezu, podkorodování nátěru a koroze v řezu. Po dispergaci PANI/DEPH pigmentu do styren-akrylátového pojiva Acronal S760 bylo pozorováno mírné zlepšení vlastností nátěrových filmů, avšak nedošlo ke zlepšení do takové míry, aby toto pojivo mohlo být doporučeno k aplikacím v kombinaci s PANI/DEPH jako antikorozi pigmentem.

7 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala přípravou polyanilinové báze za pomoci diethylfosfitu. Cílem bylo získat modifikaci polyanilinu, která by mohla být novým antikoročním pigmentem nahrazujícím některé, v současnosti používané, toxické pigmenty. Pro testování byla zvolena pojiva na bázi epoxidové pryskyřice (CH-S Epoxy 210 X75), epoxy-esterové pryskyřice (Worlée DUR D46), alkydových pryskyřic CH-S SU 671 W 60, CH-S TU 497 X55 a vodou ředitelného styren-akrylátového pojiva (Acronal S760). Do těchto pojmů byl dispergován práškový pigment PANI/DEPH, který byl charakterizován pomocí olejového čísla, hustoty a kritické objemové koncentrace pigmentu. Na tomto základě byla pro testování zvolena škála objemových koncentrací pigmentu 4, 8 a 12 % při $Q = 45$ %. Dvě nízké hodnoty OKP vycházejí z literatury, která uvádí, že vodivé polymery vykazují nejvyšší antikoroční účinnost při nízkých hodnotách OKP. Různé zdroje uvádějí koncentrace v rozmezí 1–10 %. Pro porovnání získaných výsledků byly připraveny referentní vzorky, obsahující pouze běžné anorganické pigmenty bez obsahu vodivých polymerů. Jako pojivo byl zvolen Worlée DUR D46. Pro lepší porovnání antikoroční účinnosti, byly vytvořeny i nátěrové filmy čistých nepigmentovaných pojmů.

Bylo zjištěno, že použitý pigment PANI/DEPH ovlivňuje mechanické či optické vlastnosti nátěrových filmů ve všech zkoumaných pojivech. Bylo pozorováno snižování relativní povrchové tvrdosti s rostoucím OKP, stejně jako snižování lesku nátěru s rostoucím OKP. Naopak došlo ke zlepšení fyzikálně mechanické odolnosti, testované při fyzikálně-mechanických zkouškách. U všech studovaných pojmů docházelo k růstu celkové fyzikálně – mechanické odolnosti s růstem OKP. Nejlepší hodnocení fyzikálně mechanické odolnosti vykazovaly nátěry pojiva Worlée DUR D46, které dosahovaly 100% celkové odolnosti ve všech OKP. Důležitou částí práce bylo provedení přímých korozních testů. Na základě předchozích prací, byla pro PANI/DEPH pigment, jako hlavní zvolena zkouška odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého, simulující průmyslově znečištěné prostředí. Korozní projevy se při této zkoušce u všech pojmů zhoršovaly s rostoucí dobou expozice. Nejnižší hodnoty celkové účinnosti vykazovaly nátěrové hmoty, připravené za použití styren-akrylátového pojiva Acronal S 760, u kterého byl nátěr zcela zničen, a došlo zde k velkému poškození podkladového materiálu. Nátěrové hmoty tohoto pojiva dosáhly tedy pouze 38 % při hodnocení celkové účinnosti. Nejlepšího hodnocení dosáhl nátěrový film na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X 75 při $OKP = 4$ %. Tento fakt potvrzuje tvrzení, že PANI dosahuje nejlepšího antikoročního působení při nízkých koncentracích.

Po shrnutí a vyhodnocení všech korozních zkoušek, bylo dosaženo závěru, že vodou ředitelné akrylové pojivo Acronal S760, které bylo do testovaných pojmiv zařazeno jako ekologicky nejšetrnější, není vhodné pro aplikace v kombinaci PANI/DEPH pigmentem při testovaných podmínkách. Pro další výzkum bude vhodné začlenit i další vodou ředitelná pojiva (např. polyurethany). Lepších vlastností dosáhla syntetická pojiva, z nichž nejlepšího hodnocení dosáhl nátěrový film na bázi epoxidové pryskyřice CH-S Epoxy 210 X75 při OKP = 4 %. Toto pojivo může být dle normy ČSN ISO 12944-2 hodnocení stupně korozní agresivity zařazeno do kategorie C4 a použito pro aplikace, které jsou v této kategorii doporučené.

8 SEZNAM LITERATURY

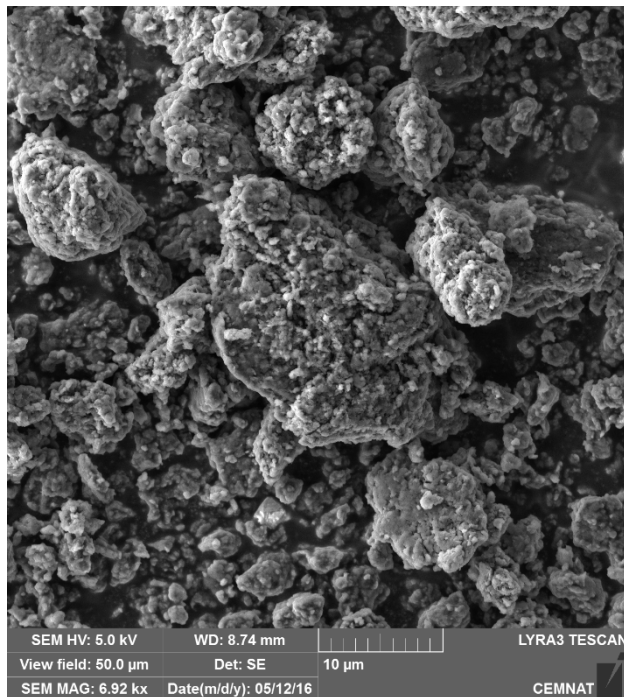
- [1] Hihara, L. H., Chapter 1 – Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings. *Intelligent Coatings for Corrosion Control* 2015, 1–15.
- [2] Kalendová, A.; Veselý, D.; Stejskal, J.; Trchová, M. Anticorrosion properties of inorganic pigments surface-modified with a polyaniline phosphate layer. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* **2008**, *63*, 209–221.
- [3] Nešpůrek, S.; Prokeš, J.; Stejskal, J. Vodivé polymery - inteligentí materiály pro nové století. *Vesmír* **2001**, *80* (35), 35–38.
- [4] Hyun Su, K.; Jung Hyun, N.; Yong Chae, J.; Seong Yun, K.; et al. Effects of hydrogen peroxide on the electrical conductivity of graphite/polyaniline composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2016**, *450*, 75–81.
- [5] Vodivé polymery a polovodiče. *Vodivé polymery a polovodiče* [Online] **2015**. <http://kmf.troja.mff.cuni.cz/okno/vyzkum.php?idv=9> (accessed Nov 11, 2017).
- [6] Bailey, B.; Letierrier, Y.; Garcia, S. J.; van der Zwaag, S.; Michaud, V. Electrically conductive self-healing polymer composite coatings. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *85*, 189–198.
- [7] Bouvree, A.; Feller, J. F.; Castro, M.; Grohens, Y.; Rinaudo, M. Conductive Polymer nano-bioComposites (CPC): Chitosan-carbon nanoparticle a good candidate to design polar vapour sensors. *Sens. Actuators, B* **2009**, *138*, 138–147.
- [8] Prokeš, J.; Stejskal, J.; Omastová, M. Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů. *Chem. Listy* **2001**, *95*, 75–81.
- [9] Akagi, K.; Sakamaki, K.; Shirakawa, H.; Kyotani, H. Polyacetylene films prepared by intrinsic non-solvent polymerization method - mechanical properties and electrical conductivities. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 29–30.
- [10] The Nobel Prize in Chemistry 2000". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 14 Nov 2016. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
- [11] Naarmann, H. Conductive polymers, *Synth. Met* **1987**, *17*, 223.
- [12] Abu-Thabit, N.; Makhlof, A. 17 – Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protectio. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* **2014**, 459–486.
- [13] Mu, H.; Li, W.; Jones, R.; Steckl, A.; Klotzkin, D. A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode. *J. Lumin.* **2007**, *126* (1), 225–229.
- [14] Whitwam, R. Princeton creates a custom 3D printer that prints quantum dot LEDs from scratch, 2014. *Extremetech.com*. <http://www.extremetech.com/extreme/193583-princeton-creates-a-custom-3d-printer-that-prints-quantum-dot-leds-from-scratch> (accessed Nov 09, 2016).
- [15] McAlpine, M.; Kong, Y. L.; Meneesh, G.; Johnson, B. 3D printed bionic nanodevices. *Nano Today* **2016**, *11*, 330–350.
- [16] Vojáček, A. Superkondenzátor - princip, vlastnosti, použití, 2006. *Automatizace.hw*. <http://automatizace.hw.cz/clanek/2006122601> (accessed Nov 09, 2016).
- [17] Perinka, N.; Chang Hyun, K.; Kaplanova, M.; Bonnasieux, Y. Preparation and Characterization of Thin Conductive Polymer Films on the base of PEDOT:PSS by Ink-Jet Printing. *Physics Procedia* **2013**, *44*, 120–129.
- [18] Balint, R.; Cassidy, N.; Cartmell, S. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* **2014**, *10* (6), 2341–2353.
- [19] Wang, G. P.; Zhang, L.; Zhang, J. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797.
- [20] Zhao, Y. F.; Si, S. H.; Liao, C.; *Power Sources* **2013**, 241, 449.

- [21] Wang, J.; Torardi, Ch. C.; Duch, M. W. Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings II. Protection behavior of polyaniline, cationic, and bipolar films. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 851–858.
- [22] Agha, H.; Fleury, J. B.; Galerne, Y. Polypyrrole coating films for nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *462*, 217–224.
- [23] Turken, T.; Yazici, B.; Erbil, M. Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. *Applied surface science* **2005**, *239*, 398–409.
- [24] Chu, H.; Zhang, Z.; Liu, Y. Silver particles modified carbon nanotube paper/glassfiber reinforced polymer composite material for high temperature infrared stealth camouflage. *Carbon* **2016**, *98*, 557–566.
- [25] Sitaram, S. P.; Stoffer, J. O.; O'Keefe, T. Application of conducting polymers in corrosion protection. *Surf. Coat. Technol.* **1997**, *69*, 65–69.
- [26] Lenz, D. M.; Delamar, M.; Ferreira, C. A. Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation. *Prog. Org. Coat* **2007**, *58*, 64–69.
- [27] Rawlins, T. A.; Hihara, J.; Lloyd, H. *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 2nd ed.; Elsevier: Butterworth, 2015. ISBN **978-0-12-411467-8**
- [28] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. *Adv Mater* **1994**;6(3):226.
- [29] Wessling B. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results. *Mater Corrosion* **1996**;47:439.
- [30] Honzl, J.; Tlustáková, M. Polyaniline compounds. II. The linear oligoaniline derivatives tri-, tetra-, and hexaanilinobenzene and their conductive complexes. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1968**, *22*, 451–462.
- [31] Abdiryim, T.; Xiao-Gang, Z.; Ruxangul, J. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *90*, 367–372.
- [32] Nechvilová, K. Vlastnosti polymerních filmů s obsahem silikátů v závislosti na OKP a povrchové úpravě vrstvou vodivého polymeru zinkferitu. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, **2014**.
- [33] Kalendová, A.; Veselý, D.; Stejskal, J.; Trchová, M. Anticorrosion properties of inorganic pigments surface-modified with a polyaniline phosphate layer. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* **2008**, *63*, 209–221.
- [34] Kinlen P.J.; Menon, V.; Ding Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3690 – 3695
- [35] Kinlen, P. J.; Ding, Y.; Silverman, D. C. Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid-doped polyanilines. *Corrosion* **2002**, *58*, 490–497.
- [36] Williams, G.; Gabriel, A.; Cook, A.; McMurray, H. N. Dopant effects in polyaniline inhibition of corrosion-driven organic coating cathodic delamination on iron. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, 425–433.
- [37] Sathiyarayanan, S.; Karpakam, V.; Muthukrishnan, S.; enkatachari, G. Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204*, 1426–1431.
- [38] Kohl, M.; Kalendová, A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Progres in organic coatings* **2015**, *86*, 96–107.
- [39] Geethalakshmi, D.; Muthukumarasamy, N.; Balasundaraprabhu, R. Effect of dopant concentration on the properties of HCl-doped PANI thin films prepared at different temperatures. *Optik* **2014**, *125*, 1307–1310.
- [40] Siva, T.; Kamaraj, K. Epoxy curing by polyaniline (PANI) – Characterization and self-healing evaluation. *Prog. Org. Coat* **2014**, *77* (6), 1095–1103.

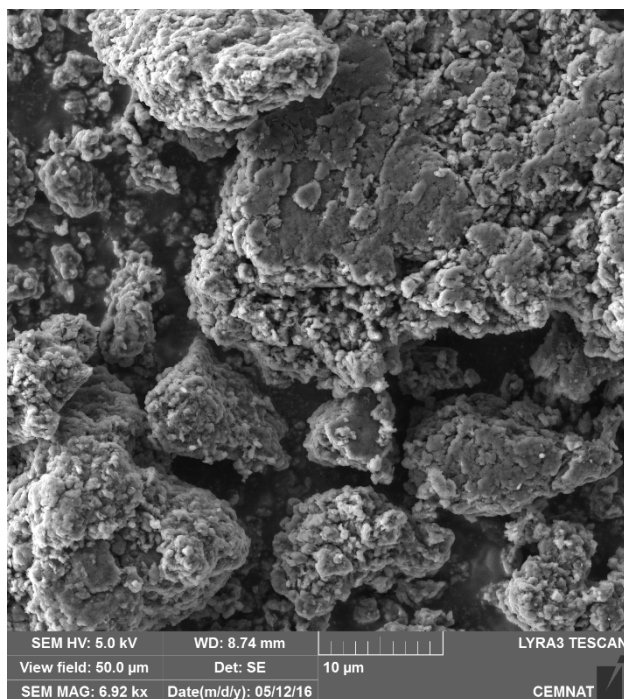
- [41] Feng, H.; Bai, D.; Tan, L.; Chen, N.; Wang, Y. Preparation and microwave-absorbing property of EP/BaFe₁₂O₁₉/PANI composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *433*, 1–7.
- [42] Oyharçabal, M.; Olinga, T.; Foulc, M.-P.; Lacomme, S.; Gontier, E.; Vigneras, V.; Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *74*, 107–112
- [43] Zeghina, S.; Wojkiewicz, J. L.; Lamouri, S.; Belaabed, B.; Redon, N.; Enhanced microwave absorbing properties of lightweight films based on polyaniline/aliphatic polyurethane composites in X band, *Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131
- [44] Hiranu, Y.; Yokozeki, T.; Ishida, Y.; Goto, T.; Takahashi, T.; Qian, D.; Ito, S.; Ogesawara, T.; Ishibashi, M. Lightning damage suppression in a carbon fiber-reinforced polymer with a polyaniline-based conductive thermoset matrix. *Composites Science and Technology* **2016**, *127*, 1–7.
- [45] Shi, Y.; Ma, Ch.; Peng, L.; Yu, G. Conductive “Smart” Hybrid Hydrogels with PNIPAM and Nanostructured Conductive Polymers. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (8), 1219–1225.
- [46] Martínez, M. V.; Bongiovani Abel, S.; Rivero, R.; Miras, M. C.; Barbero, C. A. Polymeric nanocomposites made of a conductive polymer and a thermosensitive hydrogel: Strong effect of the preparation procedure on the properties. *Polymer* **2015**, *78*, 94–103
- [47] Zhou, Z.; Zhang, X.; Wu, X.; Lu, C. Self-stabilized polyaniline-graphene aqueous colloids for the construction of assembled conductive network in rubber matrix and its chemical sensing application. *Composites Science and Technology* **2015**, *125*, 1–8.
- [48] Zhang, X.; He, Q.; Gu, H.; Colorado, H.A.; Wei, S.; Guo, Z. Flame-retardant electrical conductive nanopolymers based on bisphenol F Epoxy resin reinforced with Nano polyanilines, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 898–910
- [49] Gu, H.; Guo, J.; He, Q.; Tadakamalla, S.; Zhang, X.; Yan, X.; Huang, Y.; Colorado, H.A.; Wei, S.; Guo, Z. Flame-retardant Epoxy resin nanocomposites reinforced with polyaniline-stabilized silica nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 7718–7728
- [50] Igberase, E.; Osifo, P.; Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution, *Ind. Eng. Chem.* **2015**, *26*, 340–347,
- [51] Tallman, D.E.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G.G.; Electroactive conducting polymers for corrosion control: Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals, *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6*, 73–84
- [52] Zhou, W.; Han, G.; Xiao, Y.; Chang, Y.; Yuan, W.; Li, Y.; Liu, C.; Zhang, Y. Polypyrrole doped with dodecyl benzene sulfonate electrodeposited on carbon fibers for flexible capacitors with high-performance. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 594–603.
- [53] Chang, H.; Chang, Ch.; Tsai, Y.; Liao, Ch. Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon* **2012**, *50* (6), 2331–2336.
- [54] Deng, W. W.; Shen, Y. F.; Feng, J. W.; Yang, H. X. Redox-active organics/polypyrrole composite as a cycle-stable cathode for Li ion batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *147*, 426–431.
- [55] Xiong, G.; Yuan, S.; Do, A.; Tan, N. S.; Yeo, K. S.; Choong, S. Imparting electroactivity to polycaprolactone fibers with heparin-doped polypyrrole: Modulation of hemocompatibility and inflammatory responses. *Acta Biomaterialia* **2015**, *23*, 240–249.
- [56] Jain, S.; Karmakar, N.; Shah, A.; Kothari, D. C.; Mishra, S.; Shimpi, N. G. Ammonia detection of 1-D ZnO/polypyrrole nanocomposite: Effect of CSA doping and their structural, chemical, thermal and gas sensing behavior. *Applied Surface Science* **2017**, *396*, 1317–1325.

- [57] Karmakar, N.; Fernandes, R.; Jain, S.; Patil, U. V.; Schimpi, N. G.; Bhat, N. V.; Kothari, D. C. Room temperature NO₂ gas sensing properties of p-toluenesulfonic acid doped silver-polypyrrole nanocomposite. *Sens. Actuators, B* **2017**, *242*, 118–126.
- [58] McCullough, Richard D.; Tristram-Nagle, Stephanie; Williams, S.P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society*. **1993**, *115*, 11, 4910.
- [59] Mastragostino, M.; Soddu, L. Electrochemical characterization of "n" doped polyheterocyclic conducting polymers. – Polybithiophene. *Electrochimica Acta*. **1990** *35*, 2, 463
- [60] Roncali J. Synthesis of 3-(polyfluoroalkyl) thiophenes, *Chem. Rev.* **1992** *92*, 711–738
- [61] Oshita, J.; Tada, Y.; Kunai, A.; Harima, Y.; Kunugi, Y. Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT–PSS in multilayered OLED systems. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 214–217.
- [62] Kalendová, A. Technologie nátěrových hmot I., Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty. Pardubice: Univerzita Pardubice, **2013**
- [63] Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 7th edition, Vol. 10, Willey-WCH,m Weinheim, **2011**, 321–364
- [64] Törne, K.; Örnberg, A.; Weissenrieder, J.; Influence of strain on the corrosion of magnesium alloys and zinc in physiological environments. *Acta Biomaterialia* **2017**, *48*, 541–550.
- [65] Kalendová, A., *Sborník referátů přednesených na 27. konferenci s mezinárodní účastí o nátěrových hmotách*. Pardubice: Univ, **1996**, 55-63
- [66] Barnetta, J. R.; Miller, S.; Weissenrieder, J.; Pearce, E. Pearce, Colour and art: A brief history of pigments. *Opt. Laser Technol.* **2006**, *38* (4-6), 445–453.
- [67] Goyer, R. A. Lead toxicity: current concerns.. *Environ. Health Perspect.* **1993**, 177–187.
- [68] Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, W.; Nichols, M. C. Hopeite, *Handbook of Mineralogy*. Mineralogical Society of America, **2001**.
- [69] Kopecký, J. Nátěrové systémy pro korozní prostředí C3–C5. Diplomová práce, České vysoké učení technické v Praze, 2015.
- [70] Kalendová, A.; Kalenda, P.; Veselý, D. Comparison of the efficiency of inorganic nonmetal pigments with zinc powder in anticorrosion paints. *Progress in Organic Coatings* **2002**, *57*, 1–10.
- [71] Verstuyft, L. Paints and Coatings, 2015. [www.imerystalc.com. http://www.imerystalc.com/content/bu/Paints_and_coatings/Products/Plastorit/index.php?source=region;1](http://www.imerystalc.com/content/bu/Paints_and_coatings/Products/Plastorit/index.php?source=region;1) (accessed April 24, 2017).
- [72] Zhang, W.; Qing, Y.; Zhong, W.; Sui, G.; Yang, X. Mechanism of modulus improvement for epoxy resin matrices: A molecular dynamics simulation. *Reactive and Functional Polymers* **2017**, *111*, 60–67.
- [73] Jarušek, J.; Kalenda, P.; Šňupárek, J. *Chemie filmotvorných látek I. díl*. Pardubice: Univerzita Pardubice, **1998**, 144, 150, 151.
- [74] Tamchynová, P.; Kalenda, P.; *Sborník referátů přednesených na XXXIII. Konferenci o nátěrových hmotách*, Seč u Chrudimi, **2002**, 171.
- [75] Lidařík, M.; Kicl, J.; Roth, V.; Bring, A.; *Makromolekulární látky, svazek6, Epoxidové pryskyřice*, Státní nakladatelství technické literatury, Praha, **1961**, 232–256
- [76] Schweitzer, P. A.; *Corrosion of Polymers and Elastomers*, CRC Press, Florida USA, **2006**, 180–184.
- [77] Biegańska, B.; Zubielewicz, M.; Śmieszek, E. Anticorrosive water-borne paints. *Progress in Organic Coatings* **1987**, *15* (1), 33–56.
- [78] Kalendová A.; *Metody testování vlastností organických povlaků*, 1. díl, Pardubice **2011**
- [79] Gibson, G. *Brydson's Plastics Materials*, 8th ed.; Butenworth Heinemann: Oxford UK, **2017**.

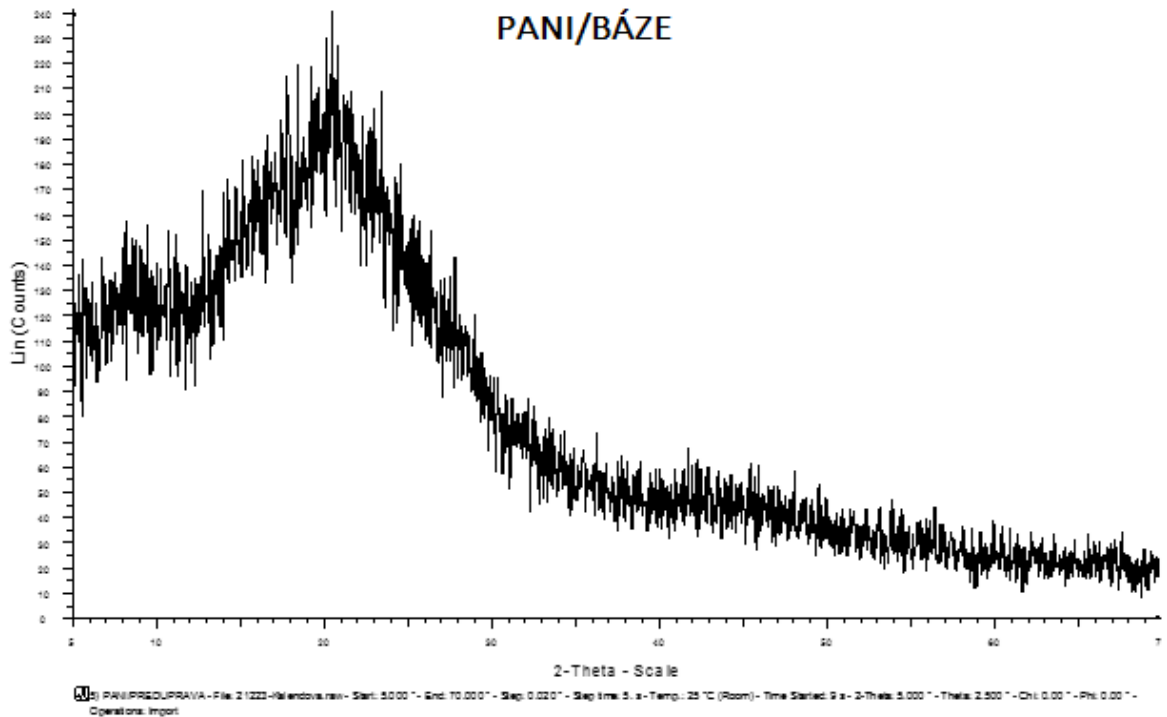
9 PŘÍLOHY



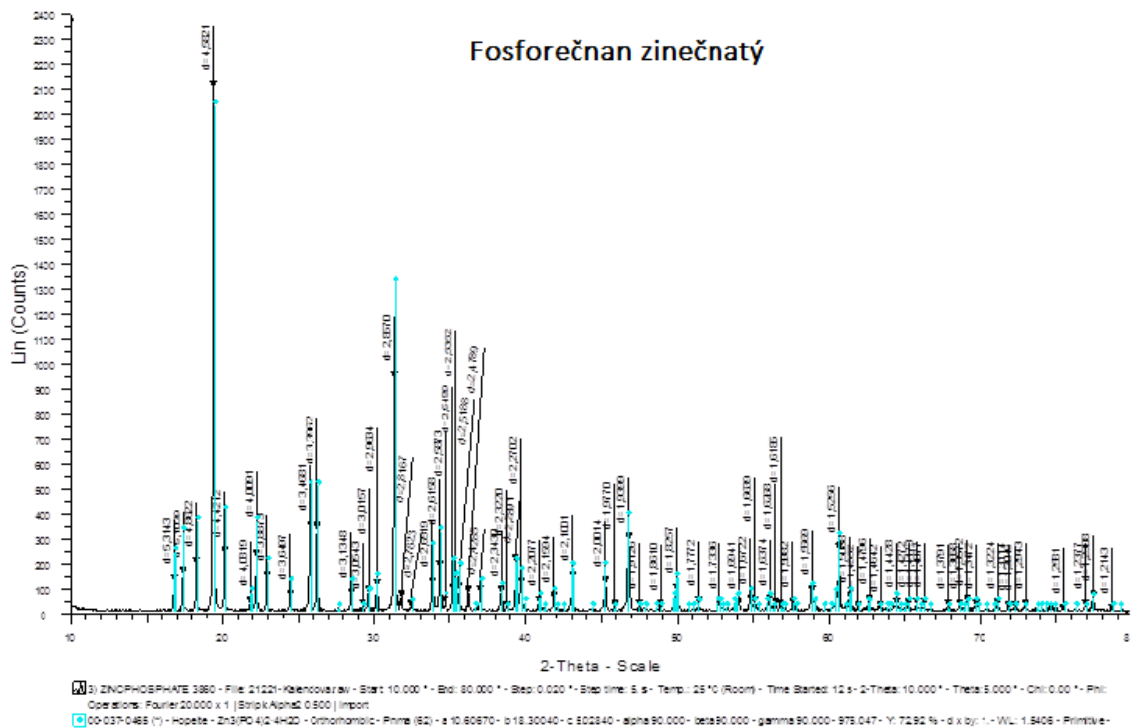
Obrázek 36 Zobrazení PANI/DEPH pomocí SEM I



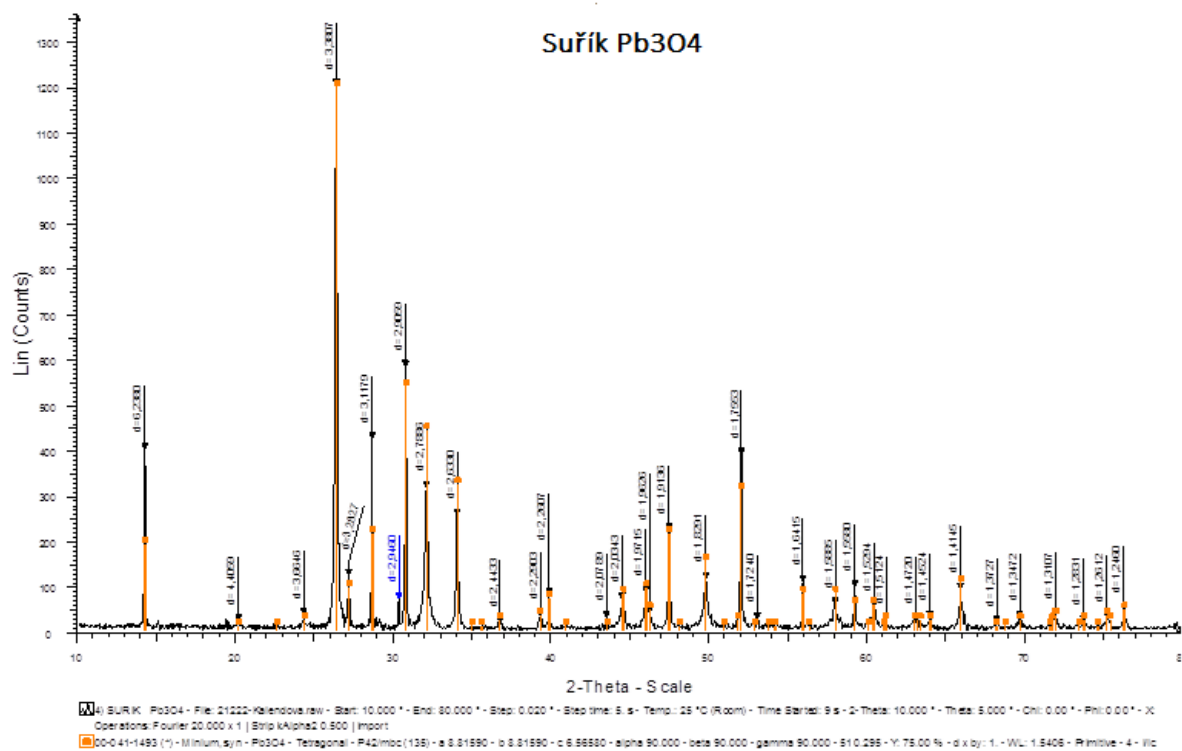
Obrázek 37 Zobrazení PANI/DEPH pomocí SEM II



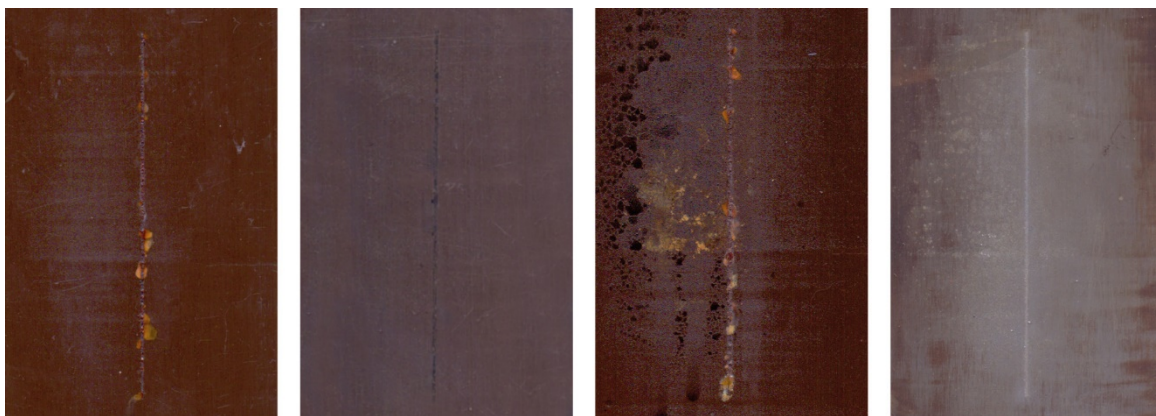
Obrázek 40 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy PANI/báze



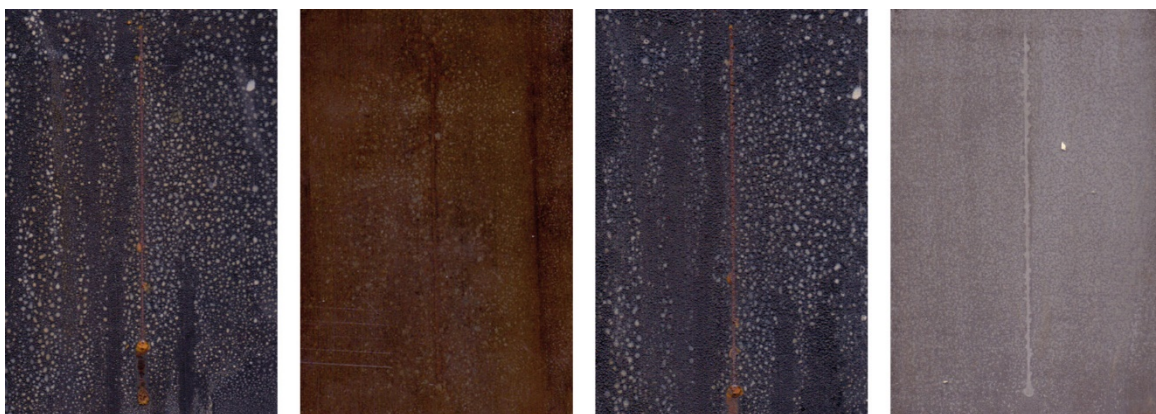
Obrázek 41 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy fosforečnanu zinečnatého



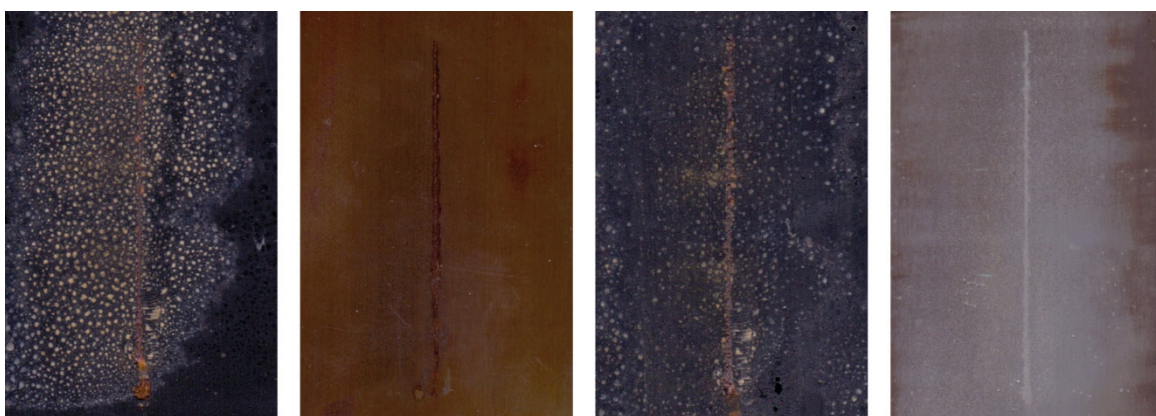
Obrázek 42 Ukázka spektra rentgenové difrakční analýzy sušíku



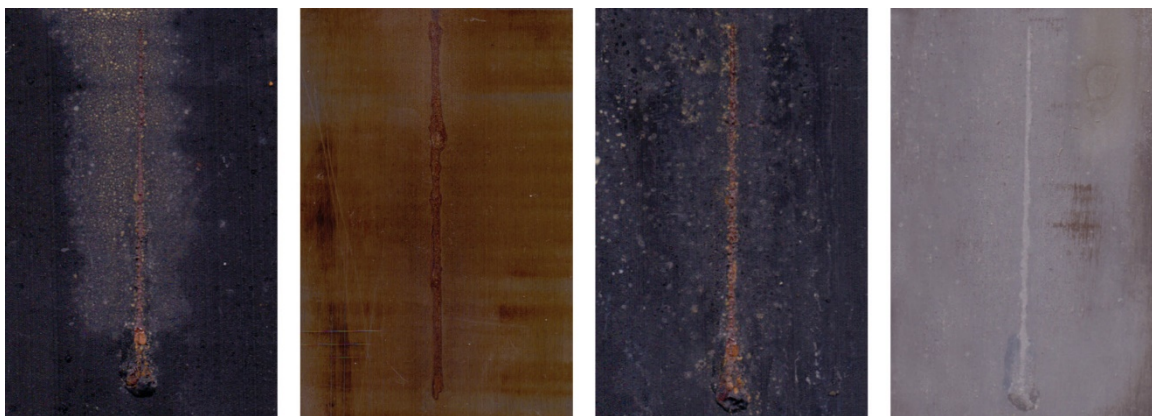
Obrázek 43 Acronal čistý, 240 a 570 hodin s nátěrem a bez nátěru expozice komora SO_2



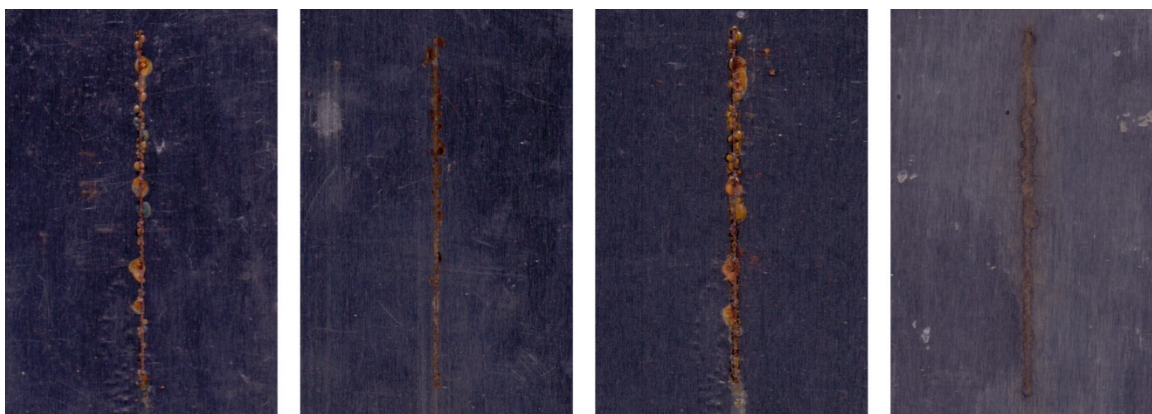
Obrázek 44 Acronal PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO_2



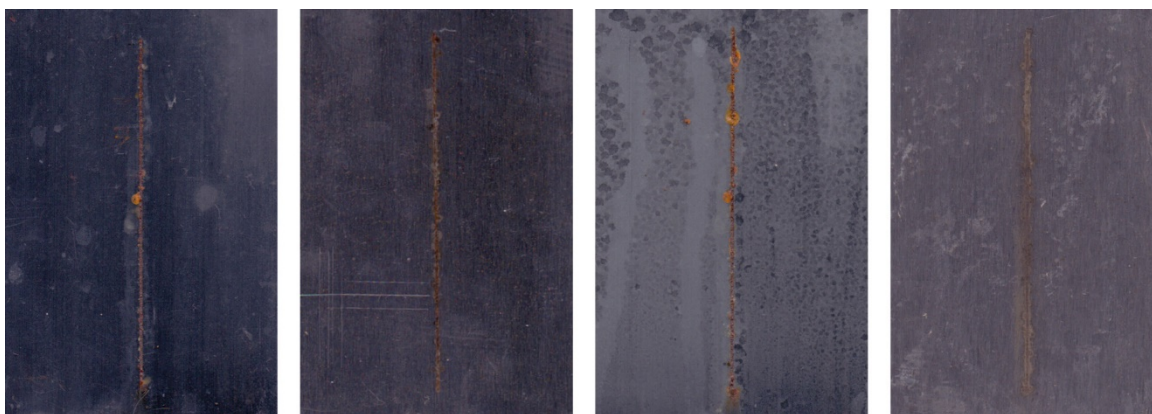
Obrázek 45 Acronal PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO_2



Obrázek 46 Acronal PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



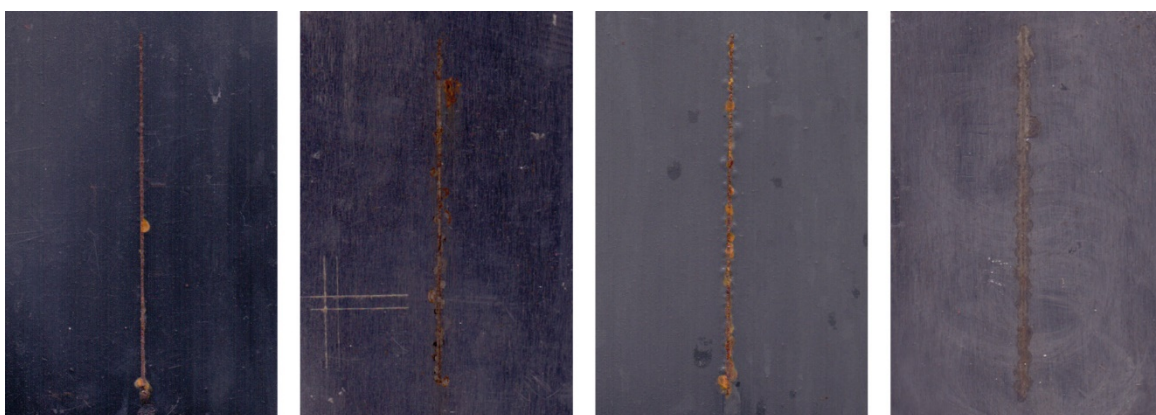
Obrázek 47 CH-S Epoxy 210 X 75 čistý 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



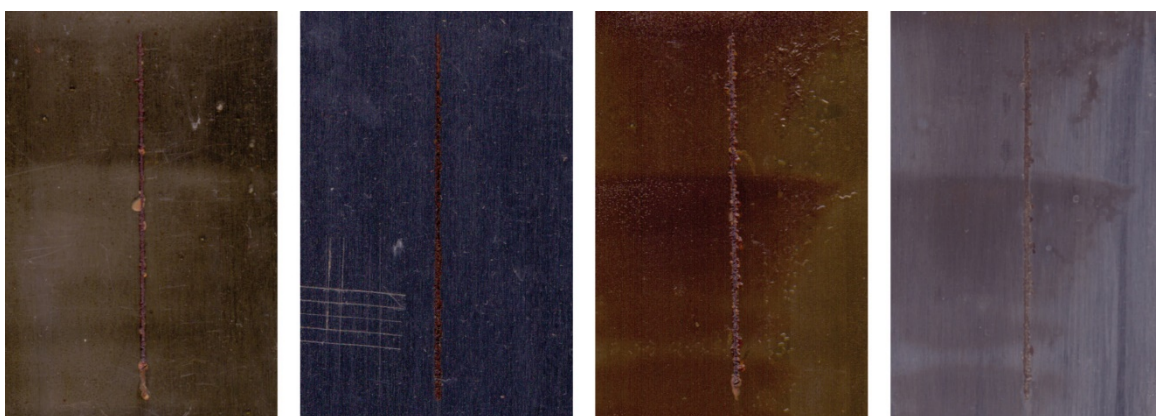
Obrázek 48 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



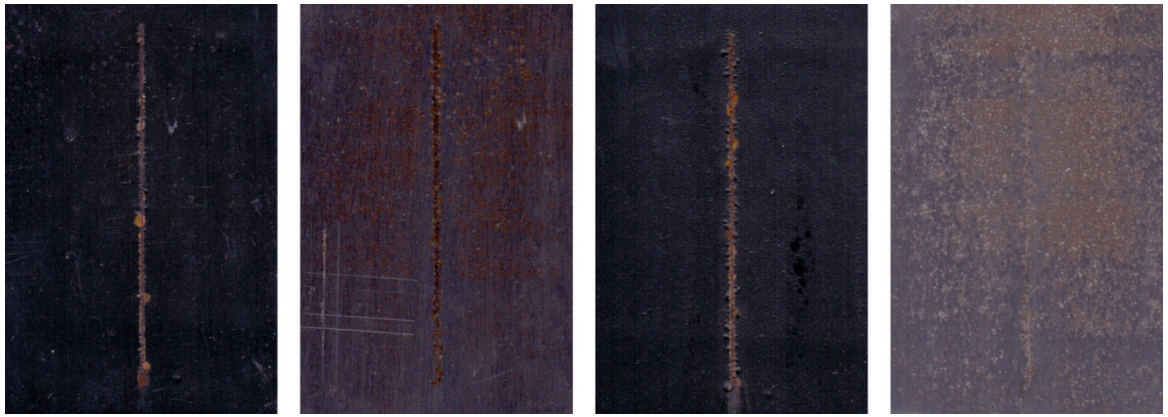
Obrázek 49 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



Obrázek 50 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



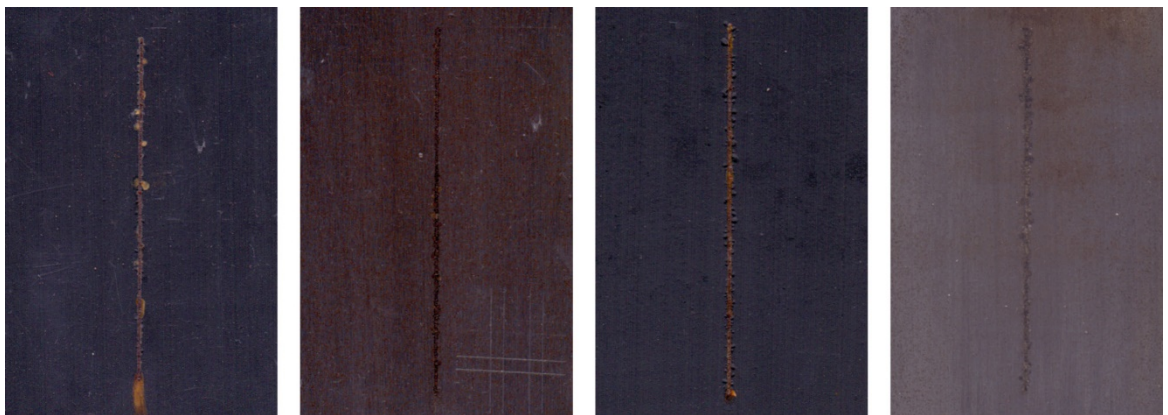
Obrázek 51 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH čistý 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



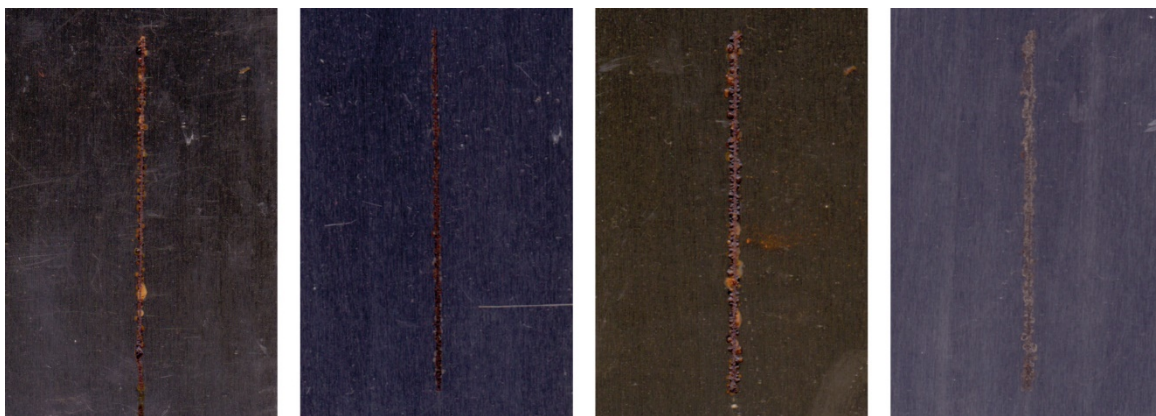
*Obrázek 52 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem,
bez nátěru, komora SO₂*



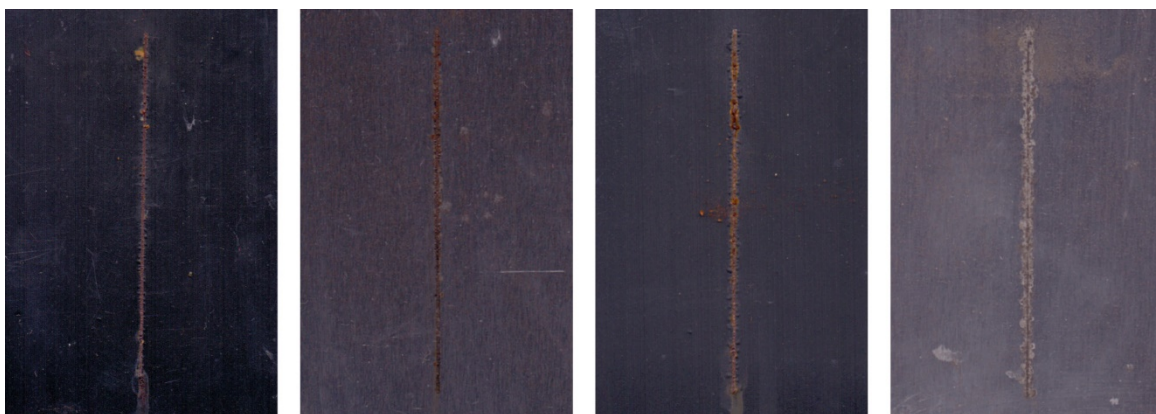
*Obrázek 53 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem,
bez nátěru, komora SO₂*



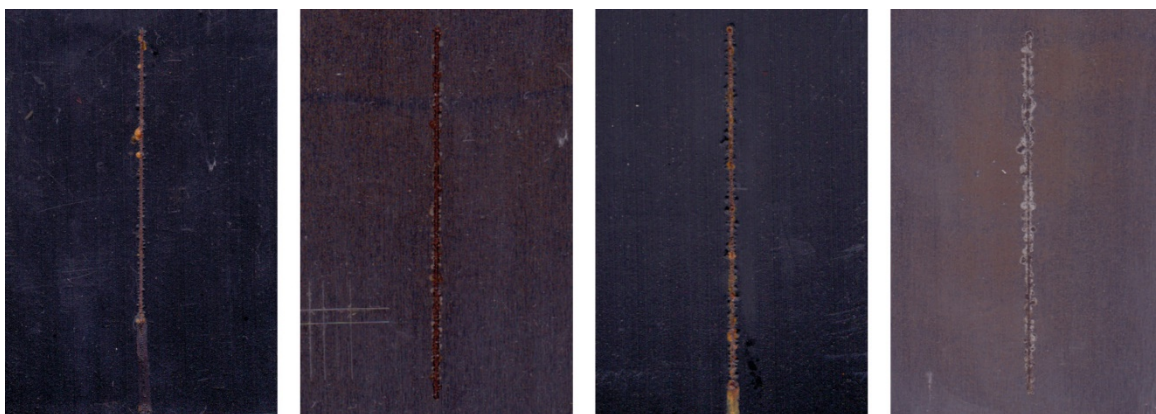
*Obrázek 54 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem,
bez nátěru, komora SO₂*



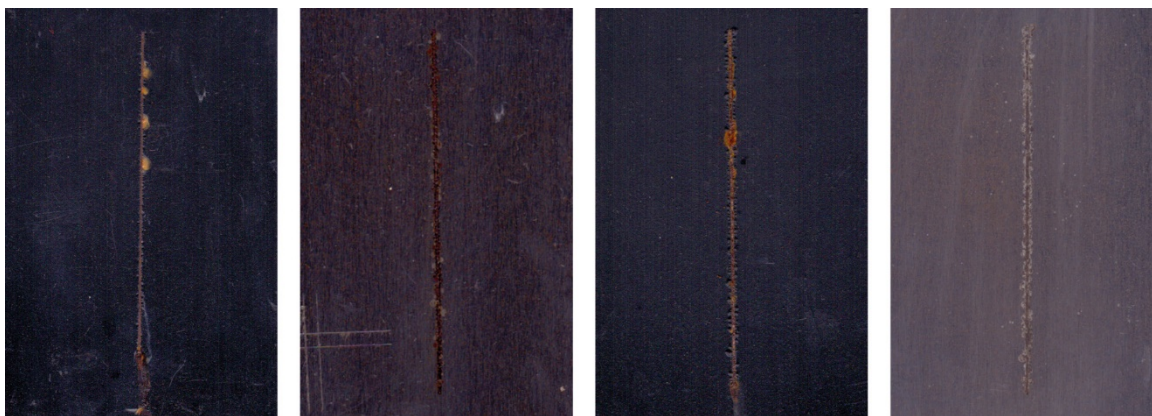
Obrázek 55 CH-S TU 497 X 55 čistý, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



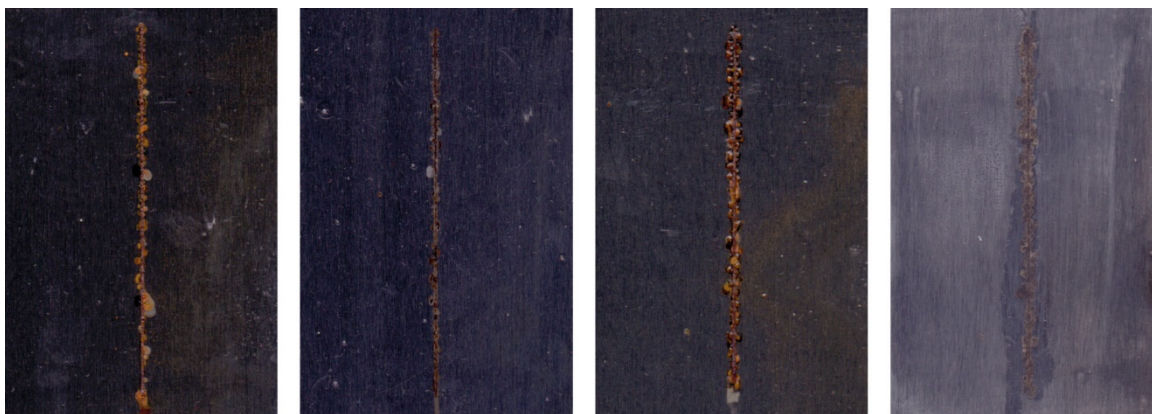
Obrázek 56 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



Obrázek 57 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



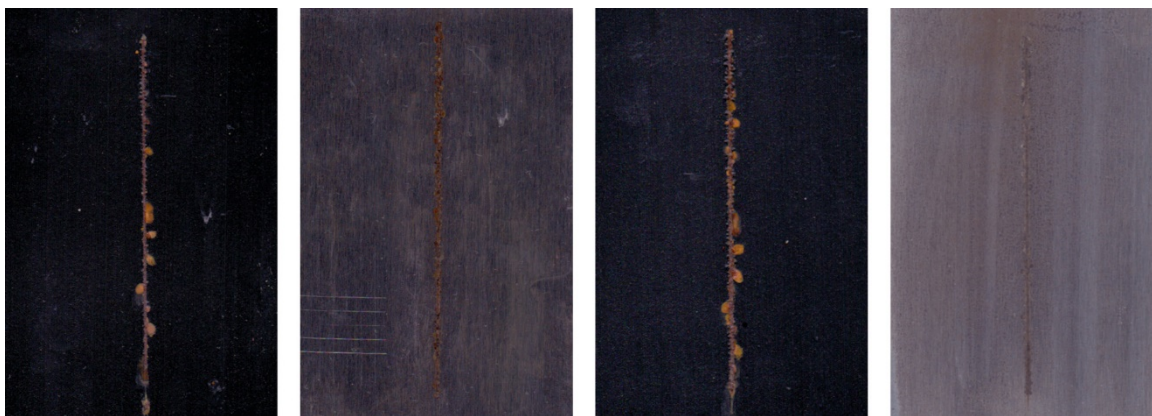
*Obrázek 58 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem,
bez nátěru, komora SO₂*



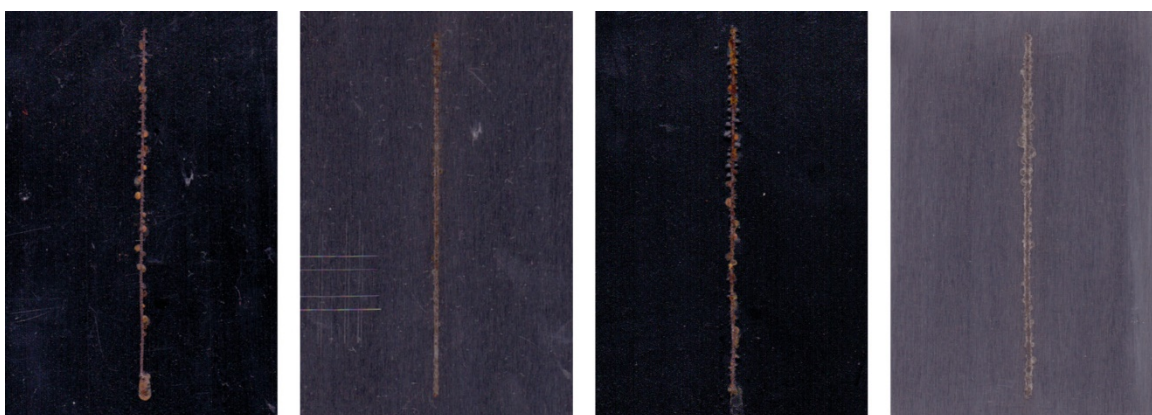
Obrázek 59 Worlée DUR D46 čistý, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



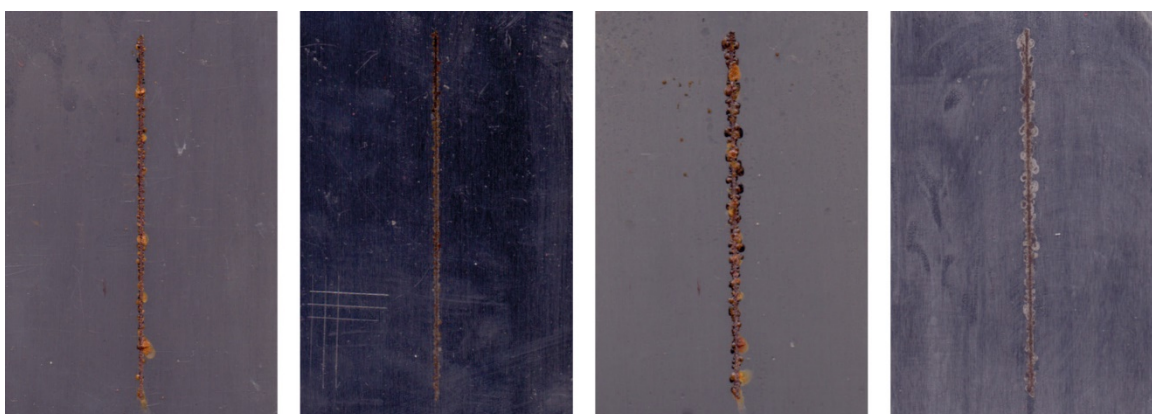
*Obrázek 60 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 4 %, 240 a 570 hodin s nátěrem,
bez nátěru, komora SO₂*



Obrázek 61 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 8 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



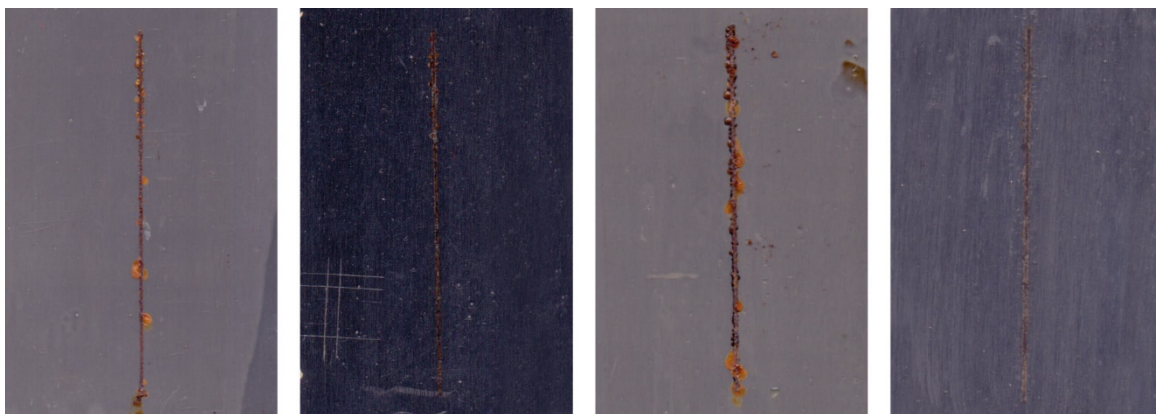
Obrázek 62 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 12 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



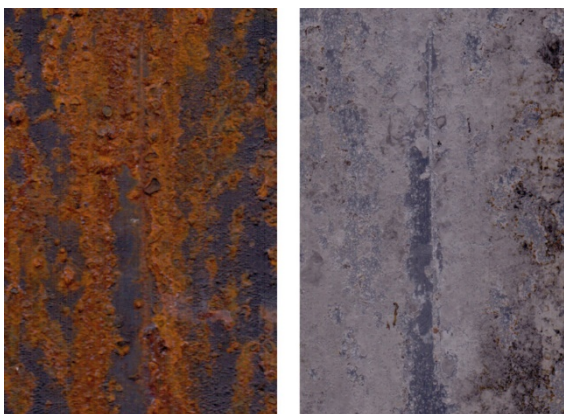
Obrázek 63 Worlée DUR D46 - Plastorit M, OKP/KOKP = 0,2, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



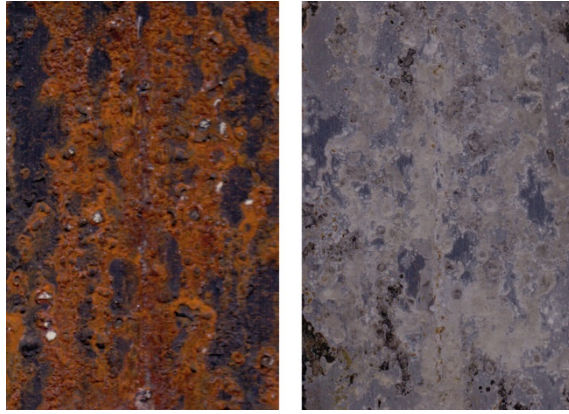
Obrázek 64 Worlée DUR D46 - Suřík OKP = 10 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



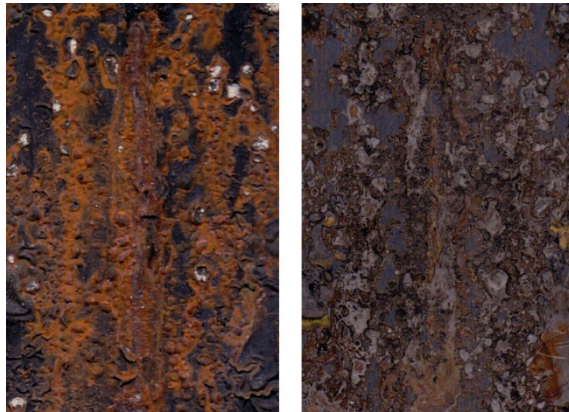
Obrázek 65 Worlée DUR D46 - ZnPh OKP = 10 %, 240 a 570 hodin s nátěrem, bez nátěru, komora SO₂



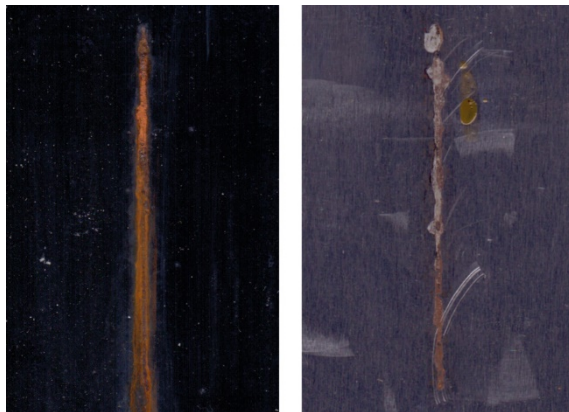
Obrázek 66 Acronal S760 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 67 Acronal S760 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 68 Acronal S760 PANI/DEPH OKP = %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



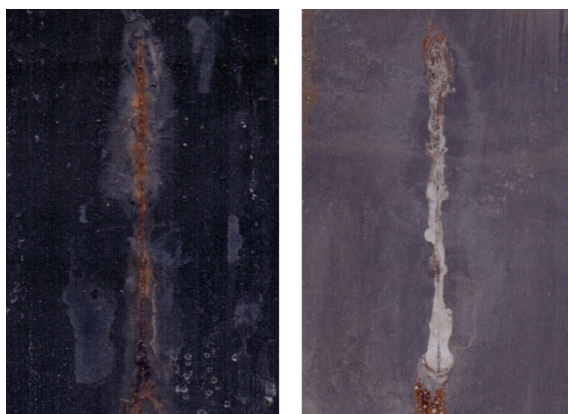
Obrázek 69 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 70 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 71 CH-S Epoxy 210 X 75 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



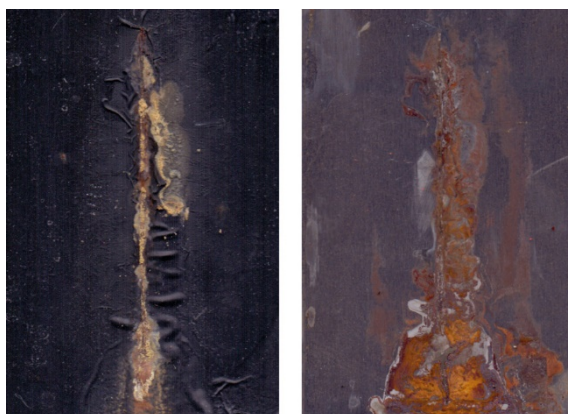
Obrázek 72 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



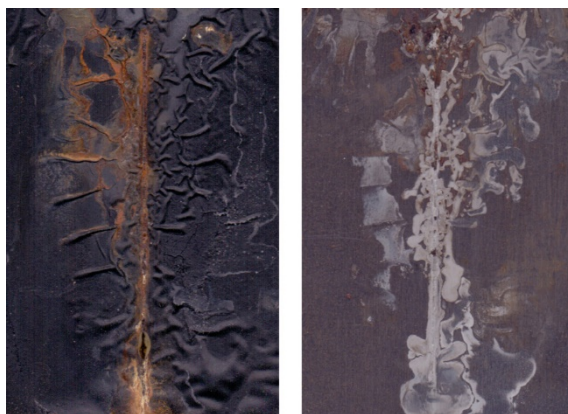
Obrázek 73 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 74 CH-S SU 671 W 60 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



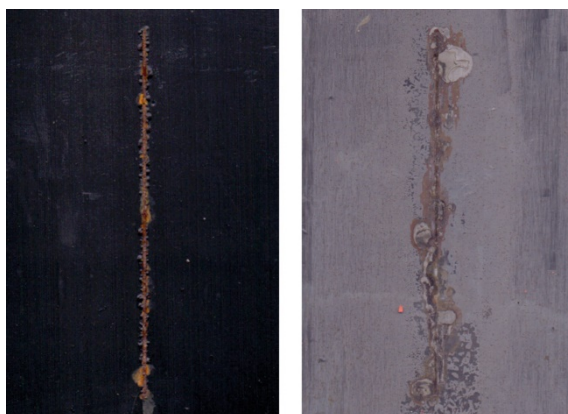
Obrázek 75 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



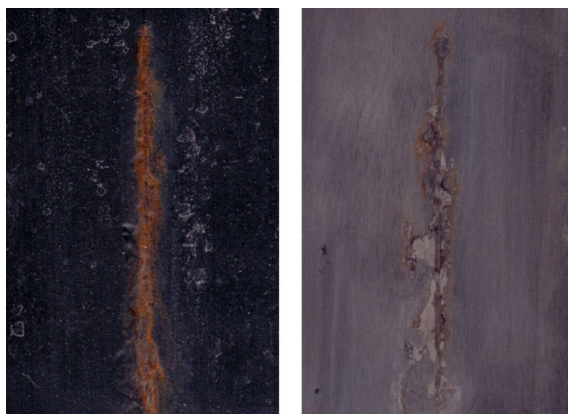
Obrázek 76 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 77 CH-S TU 497 X 55 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



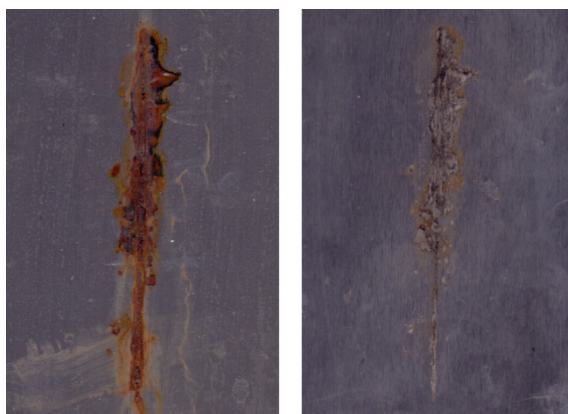
Obrázek 78 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 4 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



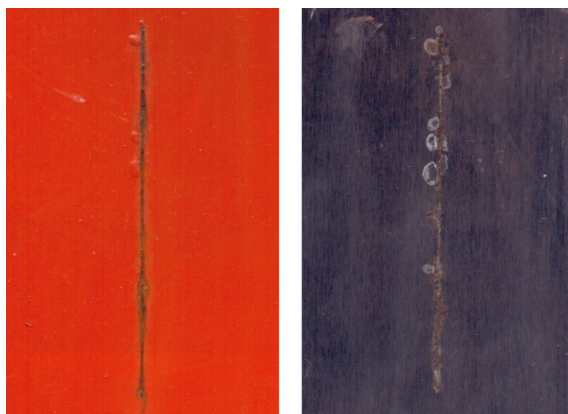
Obrázek 79 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 8 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



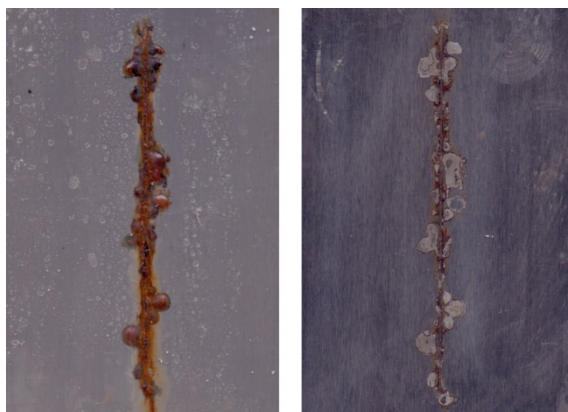
Obrázek 80 Worlée DUR D46 PANI/DEPH OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 81 Worlée DUR D46 - Plasterit OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 82 Worlée DUR D46-Suřík OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška



Obrázek 83 Worlée DUR D46 – ZnPh OKP = 12 %, 30 cyklů zrychlená cyklická korozní zkouška

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI:

Název práce:	Studium vlastností organických povlaků s obsahem Polyanilin/diethylfosfitu jako antikoroziního pigmentu
Autor práce:	Bc. Martin Jindřišek
Obor:	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby:	2017
Vedoucí práce:	prof. Ing. Andréa Kalendová, Ph.D.
Anotace:	<p>Tato diplomová práce se zabývá problematikou antikorozičních pigmentů za použití vodivých polymerů. Tyto polymery by mohly být náhradou za některé v současnosti používané toxické pigmenty. Práce je zaměřena přípravu polyanilinu protonovaného diethylfosfitem jako sekundárním dopantem. Takto upravený polyanilin byl poté testován jako antikoroziční pigment v nátěrových hmotách v kombinaci s pěti vybranými pojivy při objemových koncentracích pigmentu, které byly stanoveny na 4, 8 a 12 % Byly připraveny vzorky nátěrových hmot, které byly nanесeny na ocelové a skleněné panely. Společně s nimi byly připraveny referentní vzorky nátěrových hmot suříku, fosforečnanu zinečnatého jako běžně používaných antikorozičních pigmentů a plniva na bázi hlinitoktřemičitanů. Na těchto panelech byly provedeny fyzikálně mechanické a vybrané zrychlené korozní zkoušky. Získané hodnoty byly poté zpracovány a diskutovány.</p>
Klíčová slova:	Vodivé polymery, Polyanilin, Antikoroziční pigment, Diethylfosfit