

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

**Vliv hmotnostního pokrytí a druhu dopantu
vodivého polymeru na mechanické a
antikoroziční vlastnosti organických povlaků
s obsahem mastku**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Kristýna Jeřábková

Školitel: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Školitel specialista: Ing. Kateřina Nechvílová

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

**Influence of mass coverage and type of
conductive polymer dopant on the mechanical
and anticorrosive properties of talc containing
organic coatings**

Thesis

Author: Bc. Kristýna Jeřábková

Supervisor: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Supervisor specialist: Ing. Kateřina Nechvílová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kristýna Jeřábková**
Osobní číslo: **C16495**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Vliv hmotnostního pokrytí a druhu dopantu vodivého polymeru na mechanické a antikorozní vlastnosti organických povlaků s obsahem mastku**
Zadávající 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 :

Práce si klade za cíl připravit nátěrové hmoty, které do budoucna budou nejen ekonomicky, ale i ekologicky výhodnější v nátěrářském průmyslu. Cílem práce je zhodnotit synergický účinek bariérově působícího křemičitanu v kombinaci se solí vodivého polymeru s využitím v oblasti nátěrových hmot, konkrétně v oblasti antikorozi a mechanické ochrany ocelových materiálů s obsahem chloridu sodného a posledně vlhká atmosféra s obsahem oxidu siřičitého. Budou provedeny klasické testy fyzikální odolnosti nátěrových filmů a odtrhové zkoušky před a po vystavení vzorků koroznímu prostředí.

1. Proveďte literární rešerši na dané téma.
2. Syntetizujte vrstvu vodivého polymeru na pigmentové částice mastku, tak aby povrchová úprava primárním dopantem byla 10, 20 a 30 hm. %. Takto připravený pigment využijte k redopaci následujícími sekundárními dopanty: diethylfosfit; kyselinu benzoovou při stejném povrchovém pokrytí; fosfo-wolframovou kyselinu; křemičito-wolframovou kyselinu v poměru 1:1 a 1:0,5. Jako primární pigment využijte i kyselinu benzoovou opět s hmotnostním pokrytím 10, 20 a 30 hm. %.
3. Proveďte charakterizaci připravených pigmentů, stanovte jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.
4. Připravte modelové základní nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu při objemových koncentracích připraveného pigmentu OKP = 1, 3 a 5 % všechny připravené vzorky doplňte plnivem uhlíčitánového typu na OKP/KOKP = 30 %. Pouze heteropolykyseliny aplikujte při OKP 3 %. DFT nátěrového filmu sjednoťte "top coat" nátěrem.
5. Připravte vzorky nátěrů na skleněných a nízko-uhlíkových ocelových panelech. Stanovte celkovou povrchovou tvrdost nátěrových filmů na kyvadle dle Persoze. Na sklech proveďte MEK test.
6. Proveďte testy fyzikální odolnosti nátěrových filmů, zhodnoťte odolnost vůči ohybu, úderu, hloubení a stupeň přilnavosti dle příslušných CSN EN ISO norem.
7. Pro získání výsledků vlivu pigmentu na korozní odolnost nátěrů proveďte test ke zjištění antikorozi vlastností a účinnosti nátěrů. Jako zkušební korozní prostředí použijte atmosféru SO₂, 5% roztok NaCl neutrální povahy.
8. Vyjádřete na základě normy ASTM a její stupnice pro jednotlivé projevy koroze odolnost jednotlivých pigmentovaných nátěrů ve srovnání s primárními a sekundárními dopanty. Vypočtené výsledky antikorozi účinnosti, diskutujte. Stanovte optimální podíl a typ připraveného pigmentu pro zajištění vysoké antikorozi účinnosti.
9. Výsledky rovněž diskutujte i dle vlivu uvedených korozních prostředí a mechanických vlastností nátěrů jako celku. Stručně popište nové poznatky, závěry a přínosy práce pro vědu a praxi.
10. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit. Zároveň navrhnete mechanismus ochrany nátěrového filmu.

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 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

.....

Bc. Kristýna Jeřábková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce prof. Ing. Andrée Kalendové Dr. a konzultantce diplomové práce Ing. Kateřině Nechvílové za odborné vedení této práce, cenné připomínky, rady a ochotu, kterou mně i mé práci věnovaly. Zároveň bych chtěla poděkovat mé rodině, příteli a přátelům za podporu během studia.

SOUHRN

Tato diplomová práce se zabývá povrchovou úpravou pigmentu mastku na bázi křemičitanu vodivým polymerem polyanilinem. Křemičitanová složka byla vybrána pro svoji bariérovou ochranu. Tyto kompozitní materiály, které obsahují vodivé polymery, mohou do budoucna představovat náhradu za současně používané toxické pigmenty. Polyanilin byl zvolen z důvodu jeho netoxicity, snadné syntézy a stálosti, také pro jeho dobré vlastnosti jako je elektrická vodivost, korozní ochrana v nátěrových hmotách. V kombinaci s hydrofobními částicemi mastku při povrchové úpravě zlepšuje přilnavost nátěrového filmu a antikorozi vlastnosti. Hlavní problém je mísitelnost polyanilinu, která je ve většině rozpouštědel značně omezená. Jako primární dopanty polyanilinového řetězce byly vybrány zástupci z odvětví anorganických a organických kyselin, příklady zástupců jsou kyselina trihydrogenfosforečná a kyselina benzoová. K reprotonaci polyanilinové báze opětovně na polyanilinovou sůl byly použity sekundární dopanty diethylfosfit, kyselina benzoová a zástupci heteropolykyselin (fosfo – wolframová a křemičito – wolframová kyselina). Pro srovnání vodivosti a reprotonace celkového systému byla použita samotná polyanilinová báze. Částice mastku byly povrchově upraveny vodivým polymerem tak, aby se v systému včetně povrchu částice vyskytoval v množství 10, 20 a 30 hm. %. Pro nátěrový systém byla použita epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu, do které byl dispergován upravený pigment při objemové koncentraci pigmentu 1, 3 a 5 obj. % v kombinaci s plnivem mikromletým vápencem tak, aby obsah pevných látek činil 30 % celku, a zároveň aby všechny systémy vykazovaly konstantní podíl sušiny. Byly připraveny vzorky nátěrových filmů, které byly nanесeny na ocelové a skleněné panely. Na těchto nátěrových filmech byly provedeny testy zrychlených korozních zkoušek a fyzikálně – mechanické zkoušky odolnosti. Získané výsledky byly po provedení zpracovány a diskutovány z hlediska: mechanismu poskytované ochrany, objemové koncentrace pigmentu, hmotnostního pokrytí částic mastku a typu dopantu. Na závěr práce byl doporučen typ korozního prostředí, ve kterém jsou nátěrové filmy nejúčinnější.

Klíčová slova:

polyanilin, mastek, vodivé polymery, antikorozi ochrana, diethylfosfit

SUMMARY

This thesis is written about surface adjustment of silicate based talc pigment with conductive polymer polyaniline. The silicate component was chosen for its barrier protection. Those composite materials containing conductive polymers could represent a future alternative for currently used toxic pigments. Polyaniline was chosen for its nontoxicity, simple synthesis and also for its good properties like electric conductivity, stability and anticorrosion protection inside coating systems. It improves anticorrosion qualities and adhesion of the coating film when used in combination with hydrophobic particles. Miscibility of polyaniline is the main problem, because it is quite limited in most dissolvents. Representatives of inorganic and organic acids were chosen as the primary dopant of polyaniline chain. Trihydrogenphosphoric acid and benzoic acid are representative in that case. Secondary dopants like diethyl phosphite, benzoic acid and two type of heteropoly acids (phosphotungstic acid and silicatetungstic acid) were used for reprotonation of polyaniline base back to polyaniline salt. For comparison of conductivity and reprotonation of the whole system, an alone polyaniline base was used. Talc particles were surface-treated with conductive polymer so they appeared in the system including particle surface in 10, 20, 30 weigt percent. Solvent type of an epoxy-ester resin was used for the coating system. Into this resin, synthesised pigment was dispersed with micro-milestone. The volume concentration of adjusted talc was 1, 3 and 5 volume percent. Filler was used for constant dry matter in all systems. This filler was added by 30 percent of total mass. Samples of coating films were prepared and then applied on steel and glass panels. Accelerated corrosion tests and physico-mechanical tests were made on those coating films. Acquired results were afterwards processed and discussed in terms of: mechanism of provided protection, volume concentration of the pigment, weight coverage of talc particles and type of dopant. Finally, a type of corrosive environment in which the coating films are the most effective was recommended.

Keywords

polyaniline, talc, conductive polymer, anticorrosion protection, diethyl phosphite

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

S/cm – Siemens na centimetr (jednotka měrné elektrické vodivosti)

TBT – tributyl cín

PANI – polyanilin

EB – emeraldinová báze polyanilinu

ES – emeraldinová sůl polyanilinu

nm – nanometr

OKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

°C – stupně Celsia

OKP – objemová koncentrace pigmentu

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

obj. % – objemová procenta

hm. % – hmotnostní procenta

STA – křemičito – wolframová kyselina

PTA – fosfo – wolframová kyselina PTA

DEPH – diethylfosfit

M/P/H₃PO₄/10, 20, 30 hm. % – mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou trihydrogenfosforečnou při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %

M/P/B1°/10, 20, 30 hm. % – mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou benzoovou při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %

M/P/DEPH/10, 20, 30 hm. % – mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný diethylfosfitem při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %

M/P/B2°/10, 20, 30 hm. % – mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou benzoovou jako sekundární dopant při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %

M/P/N/10, 20, 30 hm. % – neutralizovaný polyanilin při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %

M/P/STA/30 hm. %/1:1/1:0,5 – mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou křemičito – wolframovou při hmotnostním pokrytí 30 hm. %. Při poměru pigment ku HPAS 1:1 nebo 1:0,5 hm. %

M/P/PTA/30 hm. %/1:1/1:0,5 – mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou fosfo – wolframovou při hmotnostním pokrytí 30 hm. %. Při poměru pigment ku HPAS 1:1 nebo 1:0,5 hm. %

O. Č. – olejové číslo

ρ – hustota

Q – kvocient pigmentovaného systému udávající poměr (OKP/KOKP) * 100
Worleé Dur 46 – komerční název epoxyesterové pryskyřice užitá jako pojivo
 $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$ – otáčky za minutu
T – tvrdost nátěrového filmu (rel. %)
MEK – methylethylketon
V – spotřeba lněného oleje [ml]
 ρ_{pigment} – hustota pigmentu [g/cm^{-3}]
 ρ_{olej} – hustota lněného oleje [$0,93 \text{ g}/\text{cm}^{-3}$]
a – hmotnost čistého víčka [g]
b – hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g]
c – hmotnost víčka po vysušení [g]
S – obsah sušiny [%]
 $M_{ws,c}$ – obsah vodou rozpustných látek za horka (c), za studena (h) v [%]
 m_s – hmotnost sušiny v [g]
 m_0 – hmotnost pigmentu nebo plniva
 t_1 – doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s]
 t_2 – doba útlumu kyvadla na standardu [s]
B1 – stupeň odolnosti nátěrů při ohybu
B2 – stupeň odolnosti nátěrů při úderu
B3 – stupeň odolnosti nátěrů při hloubení
B4 – stupeň přilnavosti nátěrů
 K_m – hmotnostní korozní úbytek ve výluhu volného nátěrového filmu [g/m^2]
 $K_m (\text{H}_2\text{O})$ – hmotnostní korozní úbytek v redestilované vodě [g/m^2]
 E_{corr} – samovolný korozní potenciál [mV]
 I_{cor} – korozní proudová hustota [μA]
 R_p – polarizační odpor [Ω]
Bk – Stern – Geary koeficient
 β_a a β_c – sklony Tafelových oblastí [mV]
 V_{cor} – korozní rychlost [mm/rok]
K – konstanta [3272 mm/A cm za rok]
EW – ekvivalentní hmotnost
m – hmotnost čistého panelu [g]
 m_1 – hmotnost zkorodovaného panelu [g]
S – plocha korozního panelu [m^2]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Mechanismus katodické a anodické koroze	23
Obrázek 2: Krystalová struktura mastku	26
Obrázek 3: Porovnání měrné elektrické vodivosti [S/cm] vybraných vodivých polymerů a anorganických látek	29
Obrázek 4: Struktury nejznámějších vodivých polymerů.....	30
Obrázek 5: Polyanilin	33
Obrázek 6: Formy polyanilinu.....	34
Obrázek 7: Reakce polyanilinové báze s kyselinou vedoucí k polyanilinové soli	35
Obrázek 8: Oxidační polymerace anilinu	36
Obrázek 9: Mechanismus pasivace železa působením nátěrového filmu PANI	38
Obrázek 10: Tautomerní formy kyseliny fosfonové a fosforité	39
Obrázek 11: Navázání fosfitu na řetězec polyanilinu pomocí vodíkových můstků	40
Obrázek 12: Chemická struktura kyseliny benzoové	41
Obrázek 13: Polyanilin dopovaný kyselinou benzoovou	41
Obrázek 14: Struktura Kegginovy HPA (červená: kyslík, purpurová: molybden, žlutá: fosfor)	43
Obrázek 15: Struktura křemičito-wolframové kyseliny	44
Obrázek 16: Předloha k hodnocení stupně puchýřovatení.....	70
Obrázek 17: Stupně hodnocení vzhledu řezu	71
Obrázek 18: Standart pro hodnocení koroze podkladu.....	72
Obrázek 19: Průběh změny hodnot pH u vodných výluhů nátěrových filmů	103
Obrázek 20: Průběh změny pH vodných výluhů pigmentových prášků, ve srovnání s redestilovanou, destilovanou, kohoutkovou vodou a fólií	104
Obrázek 21: Porovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů	106
Obrázek 22: Porovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků ..	107
Obrázek 23: Porovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášku a referentních vzorků	108
Obrázek 24: Procentuální zastoupení vodou rozpustných látek	111
Obrázek 25: Procentuální zastoupení obsahu vodou rozpustných látek s hranicí ukazující optimální procentuální obsah vodou rozpustných látek	111
Obrázek 26: Průběh relativní povrchové tvrdosti nedopovaných nátěrových filmů	113
Obrázek 27: Průběh relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s primárními dopanty ...	114
Obrázek 28: Průběh relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů se sekundárními dopanty	116
Obrázek 29: Vyhodnocení výsledků MEK testu	120
Obrázek 30: Fotografie mřížky nátěrových filmů na ocelovém panelu a skleněném panelu. A: Epoxysterová pryskyřice na skle (st. 3), B: Epoxysterová pryskyřice na ocelovém panelu (st. 1), C: CaCO ₃ na skle (st. 2), D: CaCO ₃ na ocelovém panelu (st. 2), E: Mastek OKP1 na skle (st. 1), F: Mastek OKP1 na ocelovém panelu (st. 0), G: M/P/H ₃ PO ₄ /10%/OKP5 na skle (st. 2), H: M/P/H ₃ PO ₄ /10%/OKP5 na ocelovém panelu (st. 0), CH: M/P/N/30%/OKP3 na skle (st. 1), I: M/P/N30%/OKP3 na ocelovém panelu (st. 0), J: M/P/B2°/20%/OKP3 na skle (st. 1), K: M/P/B2°/20%/OKP3 na ocelovém panelu (st. 1)	125

Obrázek 31: Fotografie ocelových panelů korozních úbytků v expozici vodných výluhů pigmentových prášků a nátěrových filmů. A: samotná fólie, B: M/P/DEPH/10%, C: M/P/B1°/30%, D: M/P/STA/1:0,5/30%/OKP3, E: M/P/B2°/30%/OKP5	127
Obrázek 32: Korozní úbytky vodných výluhů pigmentových prášků	128
Obrázek 33: Korozní úbytky vodných výluhů nátěrových filmů	130
Obrázek 34: Korozní úbytky vodných výluhů nátěrových filmů	131
Obrázek 35: Nátěrové filmy po expozici ve směsném elektrolytu a neutrální solné mlhy po 1200 hodinách. A: Epoxyesterová pryskyřice, s nátěrem, bez nátěru. B: CaCO ₃ , s nátěrem, bez nátěru	135
Obrázek 36: Nátěrové filmy po expozici směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy po 1200 hodinách. C: Mastek OKP3, s nátěrem, bez nátěru. D: M/P/N/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru	136
Obrázek 37: Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5, průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze	138
Obrázek 38: M/P/B1°/20%/OKP5 po expozici zrychlené cyklické laboratorní zkoušce 1200 hodin, s nátěrem, bez nátěru	139
Obrázek 39: Nátěrový film M/P/H ₃ PO ₄ /20%/OKP5 průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze	139
Obrázek 40: Nátěrový film M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze	140
Obrázek 41: Nátěrový film M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3, průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze	140
Obrázek 42: Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3, průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze	140
Obrázek 43: Nátěrové filmy po expozici v atmosféře SO ₂ po 1440 hodinách. A: Epoxyesterová pryskyřice, s nátěrem, bez nátěru. B: CaCO ₃ , s nátěrem, bez nátěru	141
Obrázek 44: Nátěrový film mastku při OKP1 po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru	142
Obrázek 45: Nátěrový film M/P/H ₃ PO ₄ /10%/OKP3 po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru	143
Obrázek 46: Nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru	144
Obrázek 47: Nátěrový film M/P/N/20%/OKP1 po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru	145
Obrázek 48: Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru	146
Obrázek 49: Nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP3 po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru	147
Obrázek 50: Nátěrové filmy po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 1440 hodin. C: M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru. D: M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru	148
Obrázek 51: Nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1, průběh změny velikosti puchýřů v řezu, po expozici v atmosféře SO ₂ , po dobu 720 hodin	150
Obrázek 52: Průběh lineární polarizace u nátěrového filmu M/P/B1°/10%/OKP	152

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Formulace nátěrové hmoty mastku na 100 g celku	57
Tabulka 2: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného primárním dopantem H_3PO_4 na 100 g celku.....	58
Tabulka 3: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného primárním dopantem kyselinou benzoovou na 100 g celku	58
Tabulka 4: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného sekundárním dopantem DEPH na 100 g celku.....	58
Tabulka 5: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného sekundárním dopantem kyselinou benzoovou na 100 g celku	59
Tabulka 6: Formulace nátěrové hmoty neutralizovaný PANI na 100 g celku.....	59
Tabulka 7: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného heteropolykyselinami na 100 g celku.....	59
Tabulka 8: Formulace srovnávací nátěrové hmoty na 100 g celku	60
Tabulka 9: Formulace horního nátěru na 100 g celku	60
Tabulka 10: Tabulka stanovení stupně přilnavosti	64
Tabulka 11: Hodnocení celkové fyzikálně – mechanické odolnosti	65
Tabulka 12: Hodnocení stupně tvorby puchýřů.....	70
Tabulka 13: Hodnocení koroze v řezu.....	71
Tabulka 14: Hodnocení stupně koroze podkladu	72
Tabulka 15: Vysvětlení jednotlivých stupňů korozní agresivity prostředí a příklady typických prostředí (ČSN EN ISO 12944-2).....	73
Tabulka 16: Stanovení předpokládané životnosti nátěrových filmů pro stupně korozní agresivity.....	74
Tabulka 17: Hodnoty fyzikálně – chemických veličin	75
Tabulka 18: Výsledky stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty	76
Tabulka 19: Výsledky stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů se sekundárními dopanty.....	77
Tabulka 20: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentových prášků	78
Tabulka 21: Výsledky měření pH vody a fólie jako referentní vzorky	78
Tabulka 22: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhu nátěrových hmot s primárními dopanty.....	79
Tabulka 23: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů se sekundárními dopanty.....	80
Tabulka 24: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků.....	81
Tabulka 25: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vody jako referentní vzorky.....	81
Tabulka 26: Výsledky stanovení obsahu vodou rozpustných látek a titrací.....	82
Tabulka 27: Relativní povrchová tvrdost pro nedopované nátěrové filmy a filmy s primárními dopanty.....	83
Tabulka 28: Relativní povrchová tvrdost pro nátěrové filmy se sekundárními dopanty.....	84

Tabulka 29: Změna lesku u nedopovaných nátěrových filmů a nátěrových filmů s primárními dopanty.....	85
Tabulka 30: Změna lesku u nátěrových filmů se sekundárními dopanty	86
Tabulka 31: Výsledky stanovení zkoušky MEK test u nedopovaných nátěrových filmů a nátěrových filmů s primárními dopanty.....	87
Tabulka 32: Výsledky stanovení zkoušky MEK test u nátěrových filmů se sekundárními dopanty.....	88
Tabulka 33: Výsledky vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky adheze fyzikálně - mechanických zkoušek u nátěrových filmů.....	89
Tabulka 34: Výsledky vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky adheze fyzikálně - mechanických zkoušek u nátěrových se sekundárními dopanty	90
Tabulka 35: Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nedopovaných nátěrových filmů a ve vodných výluzích nátěrových filmů s primárními dopanty.....	91
Tabulka 36: Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nátěrových filmů se sekundárními dopanty	92
Tabulka 37: Výsledky stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích referentních vzorků	92
Tabulka 38: Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentových prášků.....	93
Tabulka 39: Výsledek hodnocení zrychlené cyklické laboratorní zkoušky s expozicí ve směsném elektrolytu a v mlze NaCl u nedopovaných nátěrových filmů a na nátěrových filmech s primárními dopanty.....	94
Tabulka 40: Výsledek hodnocení zrychlené laboratorní zkoušky s expozicí ve směsném elektrolytu a v mlze NaCl na nátěrových filmech se sekundárními dopanty	95
Tabulka 41: Výsledek vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v expozici oxidu siřičitého na nedopovaných nátěrových filmech a na nátěrových filmech s primárními dopanty	96
Tabulka 42: Výsledek vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v expozici oxidu siřičitého na nátěrových filmech se sekundárními dopanty	97
Tabulka 43: Výsledky lineární polarizace nedopovaných nátěrových filmů a nátěrových filmů s primárními dopanty	98
Tabulka 44: Výsledky lineární polarizace nátěrových filmů se sekundárními dopanty	99

OBSAH

Úvod.....	20
1. Teoretická část.....	21
1.1 Pigmenty a plniva.....	21
1.1.1 Inhibitory koroze.....	22
1.1.2 Povlakové inhibitory.....	23
1.1.3 Antikoroziční pigmenty.....	24
1.1.4 Pigmenty křemičitanového typu.....	24
1.2 Mastek.....	25
1.2.1 Zpracování mastku.....	26
1.2.2 Využití mastku.....	27
1.2.3 Mastek v nátěrových hmotách.....	28
1.2.4 Mastek a jeho vliv na zdraví člověka.....	28
1.3 Vodivé polymery.....	29
1.3.1 Struktura vodivých polymerů.....	30
1.3.2 Historie vodivých polymerů.....	30
1.3.3 Příprava vodivých polymerů.....	31
1.3.4 Využití vodivých polymerů.....	31
1.3.5 Vodivé polymery v nátěrových hmotách.....	32
1.4 Polyanilin (PANI).....	33
1.4.1 Struktura polyanilinu.....	33
1.4.2 Syntéza PANI oxidační polymerací.....	35
1.4.3 Využití polyanilinu v korozní ochraně.....	36
1.4.4 Vodivost polyanilinu.....	38
1.5 Dopanty ovlivňující vodivost a korozní ochranu polyanilinu.....	39
1.5.1 Diethylfosfit.....	39
1.5.2 Kyselina benzoová.....	41
1.5.3 Heteropolykyseliny.....	42
2. Cíle diplomové práce.....	45
3. Experimentální část.....	47
3.1 Použité suroviny.....	47
3.1.1 Použité pigmenty.....	47
3.1.2 Použitá pojiva.....	47
3.2 Použité chemikálie.....	48

3.2.1	Použité látky k syntéze PANI	48
3.2.2	Rozpouštědla a pomocné látky	48
3.2.3	Sikativ	49
3.3	Přístroje a zařízení	50
3.4	Syntéza polyanilinu a jeho následná dopace	51
3.4.1	Syntéza polyanilinu s primárním dopantem H ₃ PO ₄	51
3.4.2	Syntéza polyanilinu s primárním dopantem kyselinou benzoovou	51
3.4.3	Reprotonace polyanilinové báze sekundárními dopanty.....	52
3.5	Systém značení vzorků	52
3.6	Charakterizace pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin	53
3.6.1	Stanovení spotřeby oleje	53
3.6.2	Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)	54
3.6.3	Stanovení měrné hustoty pigmentů	54
3.6.4	Stanovení morfologie částic	54
3.6.5	Stanovení obsahu sušiny	54
3.6.6	Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků a nátěrových filmů	55
3.6.7	Stanovení obsahu vodou rozpustných látek	55
3.6.8	Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za studena	55
3.6.9	Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za horka	56
3.6.10	Stanovení obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů	56
3.7	Příprava nátěrových hmot	56
3.7.1	Formulace nátěrových hmot.....	56
3.7.2	Homogenizace pigmentů	57
3.7.3	Příprava nátěrové hmoty	57
3.8	Příprava vzorků pro fyzikálně – mechanické a korozní zkoušky	60
3.8.1	Nanášení nátěrových hmot na ocelové panely.....	60
3.8.2	Nanášení nátěrových hmot na skleněné panely	60
3.8.3	Nanášení nátěrových filmů na plastové fólie.....	60
3.9	Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně - mechanických zkoušek	61
3.9.1	Měření tloušťky nátěrových filmů.....	61
3.9.2	Měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech.....	61
3.9.3	Stanovení změny lesku nátěrových filmů	61
3.9.4	Stanovení chemické odolnosti pomocí MEK testu.....	62

3.9.5	Stanovení vrypové zkoušky dle Buchholze.....	62
3.9.6	Stanovení odolnosti nátěrových filmů při ohybu.....	62
3.9.7	Stanovení odolnosti nátěru padajícím závažím	63
3.9.8	Stanovení odolnosti hloubením	63
3.9.9	Stanovení přilnavosti nátěrových filmů mřížkovou metodou.....	63
3.9.10	Odtrhová zkouška přilnavosti.....	64
3.9.11	Stanovení celkové fyzikálně - mechanické účinnosti nátěrových filmů	65
3.10	Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek	65
3.10.1	Zrychlená cyklická laboratorní zkouška.....	65
3.10.2	Zrychlená korozní zkouška v atmosféře SO ₂	66
3.10.3	Zrychlená cyklická zkouška s expozicí v směsném elektrolytu v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)	66
3.10.4	Hmotnostní korozní úbytky ve vodných výluzích nátěrových filmů a pigmentových prášků.....	67
3.10.5	Lineární polarizace	67
3.10.6	Stanovení samovolného korozního potenciálu organických povlaků	68
3.11	Hodnocení korozních zkoušek.....	68
3.11.1	Hodnocení puchýřů v ploše a řezu nátěrových filmů.....	69
3.11.2	Hodnocení koroze v řezu.....	70
3.11.3	Hodnocení stupně prokorodování nátěru.....	71
3.11.4	Hodnocení výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace	74
4.	Výsledky a vyhodnocení	75
4.1	Vyhodnocení charakterizace pigmentu na základě fyzikálně – chemických veličin	75
4.1.1	Výsledky pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků a nátěrových filmů	75
4.1.2	Výsledky stanovení obsahu vodou rozpustných látek a obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů	82
4.2	Výsledky hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně - mechanických zkoušek.....	82
4.2.1	Výsledky relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech	83
4.2.2	Výsledky změny lesku nátěrových filmů	84
4.2.3	Výsledky ke stanovení chemické odolnosti pomocí MEK testu	86
4.2.4	Výsledky stanovení vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky fyzikálně – mechanických zkoušek.....	88
4.3	Výsledky vyhodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek	90

4.3.1	Výsledky k hmotnostním korozním úbytkům ve vodných výluzích nátěrových filmů, pigmentových prášků a výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků.....	90
4.3.2	Výsledky zrychlené cyklické laboratorní zkoušky.....	93
4.3.3	Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře SO ₂	95
4.3.4	Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace.....	98
5.	Diskuze výsledků.....	100
5.1	Diskuze k charakterizaci pigmentu na základě fyzikálně – chemických veličin.....	100
5.1.1	Diskuze k výsledkům pH vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků..	102
5.1.2	Diskuze k výsledkům měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků.....	104
5.1.3	Diskuze k stanovení obsahu vodou rozpustných látek a obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů.....	108
5.2	Diskuze hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně – mechanických zkoušek.....	112
5.2.1	Diskuze k měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech.....	112
5.2.2	Diskuze k stanovení změny lesku nátěrových filmů.....	116
5.2.3	Diskuze ke stanovení chemické odolnosti pomocí MEK testu.....	118
5.2.4	Diskuze ke stanovení vrypové zkoušky dle Buchholze a fyzikálně – mechanických zkoušek.....	120
5.3	Diskuze k vyhodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek.....	125
5.3.1	Diskuze hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nátěrových filmů a pigmentových prášků.....	125
5.3.2	Diskuze k zrychlené cyklické laboratorní zkoušky.....	132
5.3.3	Diskuze k zrychlené korozní zkoušky v atmosféře SO ₂	141
5.3.4	Diskuze výsledků lineární polarizace.....	150
6.	Poznatky a přínosy diplomové práce.....	153
6.1	Vliv pigmentových prášků s různými dopanty na nátěrové filmy.....	153
6.1.1	Nátěrové filmy s primárními dopanty.....	153
6.1.2	Nátěrové filmy se sekundárními dopanty.....	156
7.	Závěr.....	159
8.	Seznam literatury.....	161

Úvod

Mnoho odvětví průmyslu se potýká s problémy, se kterými se můžeme setkat i v normálním životě. Koroze patří mezi degradační nežádoucí jevy a toto téma je probíráno již po několik desítek let. Při této reakci dochází k tomu, že kov přechází do energeticky výhodnějšího stavu, a to ve formě oxidů. Tato problematika se týká konstrukčních materiálů, které by mohly ztrácet svoje vlastnosti a na jejich opravu jsou vynaloženy velké náklady [1], [2].

Dnes se na ochranu proti korozi používají ochranné nátěry tvořící bariéru mezi kovem a prostředím do něhož je materiál určen. Tyto nátěry po zaschnutí vytvoří ochranný film, který může podpořit mechanické vlastnosti a také chránit podklad proti opotřebení. Dřív se na ochranu proti korozi používaly sloučeniny obsahující šestimocný chrom, olovo a další. Tyto pigmenty vynikaly dobrými antikorozními vlastnostmi, avšak při zjištění jejich negativního vlivu na lidské zdraví byl vydán zákaz jejich používání. Dnes jsou zařazeny mezi látky toxické s karcinogenní povahou [3].

Náhradu za tyto těžké kovy představují organické povlaky jako inhibitory koroze s obsahem antikorozních pigmentů ve formulaci nátěrových hmot. Vodivé polymery vynikají svými dobrými vlastnostmi, jako jsou elektrická vodivost, mechanická odolnost a netoxická povaha [4].

Velký zájem je v poslední době o polyanilin, protože na rozdíl od ostatních vodivých polymerů jako jsou polypyrol, polythiofen, polyacetylen a polyfenyl má vyšší teplotní stabilitu i vodivost, lepší optické vlastnosti a také se nerozpustí v běžných organických rozpouštědlech. Vodivost polyanilinu je možno ovlivnit dopováním [5].

Tato diplomová práce se zabývá tím, jak je vodivost polyanilinové soli ovlivněna druhem použitého dopantu, a jaký má tato změna vodivosti vliv na mechanické a antikorozní vlastnosti nátěrové hmoty. Do nátěrové hmoty byl použit pigment mastku, který byl povrchově upraven vodivým polymerem polyanilinem. Mastek svoji bariérovou ochranou a destičkovou strukturou příznivě ovlivňuje antikorozní vlastnosti nátěrové hmoty. Cílem této práce je vytvořit netoxické a cenově dostupné nátěrové hmoty pro komerční použití. Tyto nátěrové hmoty by mohly do budoucna představovat náhradu za toxické složky obsažené v nátěrových hmotách [6], [7].

1. Teoretická část

1.1 Pigmenty a plniva

Historie pigmentů sahá do období paleolitu a o jejich existenci vypovídají jeskynní malby pocházející z té doby. Nejznámější jeskyně, kde byly tyto malby objeveny, jsou ve Francii (Lascaux a Chauvetově) a Španělsku (Altamira). Pro tyto malby byla použita zvířecí krev, ale také anorganické pigmenty, které se musely nejdříve rozdrtit, smísit s tukem a pak se s nimi malovalo jako s barvami. Nejznámější používané anorganické pigmenty byly grafit, dřevěné uhlí, burel, rudky a různé hlinky. Ty se v přírodě vyskytují v různých barvách hlavně ve žluté, hnědé, červené, bílé a zelené [8].

Dnes jsou pigmenty označovány jako barevné prášky, které byly dříve extrahovány z rostlin, ovoce, těl živočichů nebo skořápek korýšů, používaných na barvení různých výrobků [9],[10].

V současné době se pigmenty využívají nejen proto, aby dodaly barevný odstín nátěrovým hmotám, ale také pro jejich vlastnosti. Pigmenty se přidávají do nátěrových hmot především k dodání neprůhlednosti. Dojde k zakrytí podkladu a neprůchodnosti světla, na který je nátěr nanesen. Nejdůležitější vlastností pigmentu je kryvost, zabránění průchodu světla prostředím, ve kterém je dispergováno. Světlo po dopadu do tohoto prostředí může být absorbováno nebo rozptýleno, jedná se o základní optickou vlastnost pigmentu. U bílého pigmentu bude nižší absorpce než rozptyl. Naopak u černého pigmentu zase převládá nižší rozptyl než absorpce. Pigmenty se rozdělují podle jejich chemické povahy na pigmenty anorganické a organické [9].

Anorganické pigmenty oproti organickým zaujímají mnohem širší využití a to hned v několika odvětvích průmyslu: gumárenský, papírenský, kožedělní, metalurgie a průmyslu nátěrových hmot. Příkladem nejznámějších anorganických pigmentů jsou oxid titaničitý, oxid železitý, chromová žlutá a také sem řadíme pigmenty křemičitanového typu [9].

Plniva mají velký význam v nátěrové hmotě a to například z důvodu ovlivnění hodnoty pH, která se může projevit v celkovém systému. Plniva jsou látky hydrofobní, což znamená, že na povrchu částice jsou přítomny polární skupiny. U většiny plniv se musí brát v potaz hlavně jejich stabilita, protože nejsou dostatečně inertní, to znamená, že mohou být napadena chemickými látkami, rozpouštědly nebo ultrafialovým zářením. Plniva se v nátěrových hmotách přidávají v definovaném množství tak, aby vyplňovala mezery mezi pigmentem a pojivem a hlavně zpevňovala celý systém. Plniva se rozdělují do dvou skupin stejně jako pigmenty na organické a anorganické, ty se ještě mohou rozdělit na přírodní a syntetické.

Zástupcem plniv přírodního původu je uhličitán vápenatý CaCO_3 , který není příliš odolný vůči kyselinám. Sedimentace je také jeden z problémů, který se řeší v nátěrových hmotách a platí, že velké částice s vysokou hustotou budou sedimentovat rychleji, než malé částice s nízkou hustotou [9], [11].

1.1.1 Inhibitory koroze

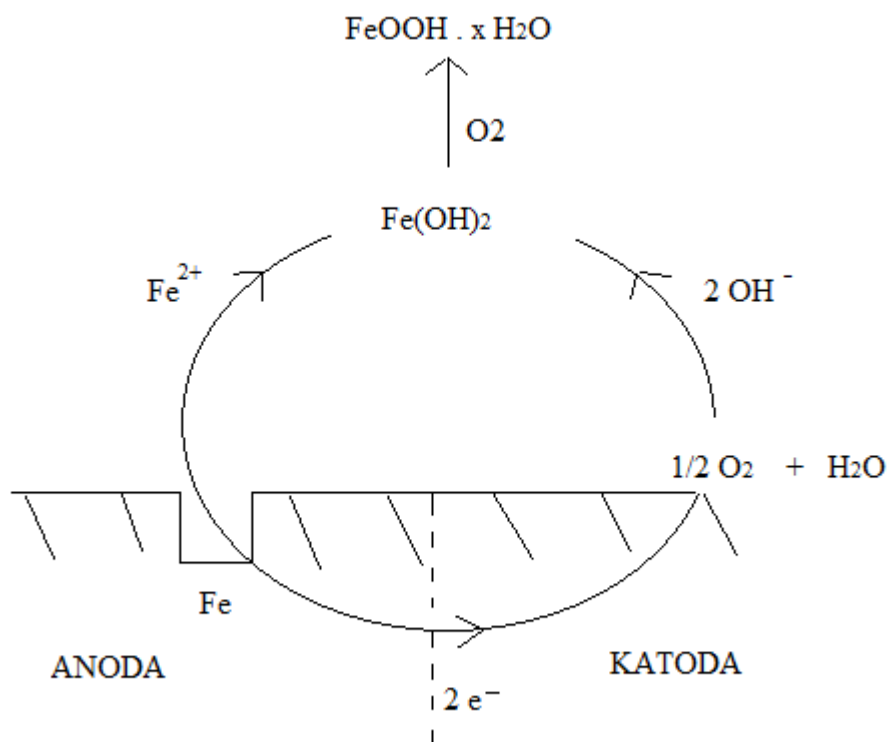
Jedná se o látky schopné na povrchu kovu vytvářet vrstvičku zplodin zamezující tvorbu korozního procesu, tedy samotné korozi tak, že na povrchu kovu vzniká vrstva oxidu. Volba samotného inhibitoru závisí na prostředí, do kterého je nátěrová hmota určena. Inhibitory jsou rozděleny podle povahy elektrochemického děje a to na anodické nebo katodické inhibitory [12].

Anodické inhibitory se obvykle používají v prostředí, kde vznikají málo rozpustné produkty koroze, jako jsou oxidy, hydroxidy nebo soli. Vytvářejí nebo usnadňují tvorbu pasivační vrstvy, která inhibuje reakci rozpouštěním anodického kovu. Kritická koncentrace, nad kterou jsou inhibitory účinné, závisí na povaze a koncentraci agresivních iontů. Mechanismus anodické inhibice lze vysvětlit tak, že při nepřítomnosti inhibitorů koroduje kov v aktivním stavu a jak se zvyšuje koncentrace inhibitoru, rychlost koroze se stále zvyšuje, dokud kritická koncentrace a kritická rychlost koroze nedosáhnou mezní hodnoty. Při kritické koncentraci dochází k rychlému přechodu kovu do pasivního stavu a ke snížení anodické koroze. Bude-li koroze závislá pouze na anodickém jevu, pak inhibitor ovlivňuje tento děj tím, že snižuje polohu anodových míst. Mezi inhibitory anodické povahy patří látky s oxidační povahou, například chromany, dichromany, anorganické a organické dusitany, fosforečnany a křemičitany [13].

Katodické inhibitory řídí rychlost koroze snížením rychlosti redukce nebo selektivní precipitací na katodických oblastech. Katodické látky jako jsou selenidy nebo sulfidy jsou adsorbovány na povrchu kovu, zatímco sloučeniny arsenu jsou na katodě sníženy a tvoří kovovou vrstvu. Katodické látky mohou způsobit na povrchu nátěrového filmu puchýře nebo jeho křehnutí. Katodický děj spočívá v tom, že vodíkové ionty migrují k povrchu elektrody a procházejí fázovým rozhraním, dojde k jejich vybití na povrchu katody a vzniknou atomy vodíku, které se adsorbují na povrch kovu. Takto působí soli zinku, hořčíku, niklu a jiných sloučenin.

Běžné inhibitory nejsou čisté látky, ale směsi vznikající jako vedlejší produkty v průmyslových výrobcích. Komerční inhibitory mohou obsahovat kromě aktivních složek pro

inhibici i další chemikálie. Účinné složky inhibitorů obsahují vždy jednu nebo více funkčních skupin obsahujících jeden nebo více heteroatomů N, O, S, P [14], [15].



Obrázek 1: Mechanismus katodické a anodické koroze

1.1.2 Povlakové inhibitory

Inhibitory patřící do této skupiny vytvářejí na povrchu kovu ochranné povlaky vznikající reakcí s inhibitory a kovem. Do této skupiny povlakových inhibitorů patří fosforečnany, křemičitany, uhličitany a jiné sloučeniny.

Fosforečnany vytváří ve vodném prostředí aniont kyseliny fosforečné reagující s kationty železa, které vznikají při korozní reakci. Dojde k vytvoření nerozpustného povlaku fosforečnanu železitého FePO₄. Aby došlo ke vzniku této látky, musí být v prostředí, ve kterém dochází k tomuto ději, přítomny látky s oxidačními vlastnostmi, například kyslík, peroxosíran a jiné. Právě tyto látky oxidují kationty dvojmocného železa na kationty trojmocného železa. Tento nerozpustný FePO₄ se tvoří na anodických místech povrchu kovu a nerozpustný produkt vzniká tak dlouho, dokud povrch kovu není pokryt souvislým povlakem [16], [17].

1.1.3 Antikorozní pigmenty

Existují dva způsoby ochrany proti korozi - pasivní a aktivní ochrana. Aktivní ochrana je realizována výběrem vhodného konstrukčního materiálu a pasivní ochrana znamená, že konstrukční materiál je chráněn před vnějšími vlivy prostředí. To může být pomocí organického nebo anorganického povlaku. Po zaschnutí dojde k vytvoření ochranné vrstvy, která odděluje konstrukční materiál od vnějšího prostředí. Inhibice procesu koroze kovového povrchu je dosažena použitím pigmentů inhibujících korozi. První skupinou jsou pigmenty obsahující chrom nebo olovo, protože dosahují dobrých vlastností v nátěrové hmotě, ale protože je olovo velmi toxické a vodorozpustné soli kyseliny chromové mají negativní vliv na lidské zdraví, je dnes omezováno jejich použití v nátěrových hmotách. Druhou skupinou jsou netoxické pigmenty a mezi ně patří orthofosforečnan zinečnatý. Tento pigment je v současné době nejrozšířenějším antikorozním pigmentem pro nátěry určené proti korozi. Rozšíření tohoto pigmentu je posíleno a to z důvodu ekologie, ale není to univerzální pigment a vyžaduje určité podmínky. Další antikorozní pigmenty jsou křemičitany či fosfokřemičitany [18], [19].

1.1.4 Pigmenty křemičitanového typu

Pigmenty křemičitanového typu mohou sloužit jako inhibitory v katodické a anodické oblasti pasivace. Účinnost těchto pigmentů může být ovlivněna pH, rozpustností. Příkladem těchto pigmentů jsou borokřemičitany a fosfokřemičitany a jejich velká výhoda je, že tyto sloučeniny jsou z obnovitelných zdrojů a patří mezi látky nerozpustné a netoxické [9].

Vedle přírodních křemičitanových pigmentů se mohou vyskytovat i syntetické křemičitanové pigmenty. Přípravují se ze sloučenin schopných vytvářet nerozpustný křemičitan kovu, tyto připravené látky se mohou vyskytovat ve dvou stavech a to ve stavu krystalickém a amorfním, které se však liší postupem přípravy. Komplexní křemičitany vytvořené reakcí sloučenin alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin mají hlavní složku hydratovaný křemičitan. Tyto připravené pigmenty se používají pro výrobu například papíru, protože poskytují lepší jas [9].

Mezi přírodní křemičitanové pigmenty se řadí mastek, kaolín, diatomit a slída. Většina těchto křemičitanů je těžena v Anglii, Gruzii. Dříve bylo jejich největší využití v papírenském průmyslu a dnes je to v průmyslu nátěrových hmot. Tvar těchto částic je destičkovitý a vyznačují se poměrně nízkou absorpcí oleje. Slída je hornina vyskytující se v plátech jako kniha, to znamená, že slída je tvořena deskovitým tvarem navrstveným na sebe. Slída poskytuje mechanickou výztuž nátěrového filmu a prodlužuje délku cesty, kterou musí voda

nebo vlhkost překonat, aby se penetrovala na podklad. Používá se také v latexových barvách ke snížení prasklin [20].

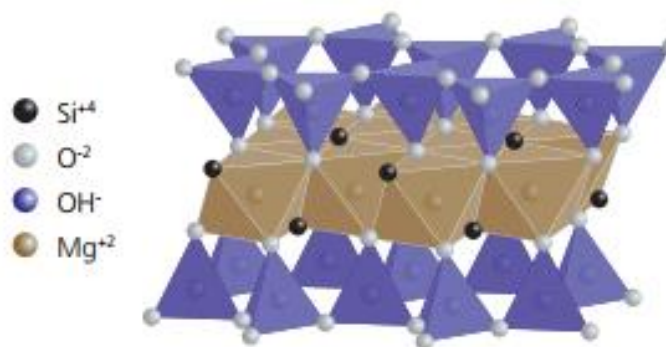
1.2 Mastek

Mastek se řadí mezi křemičitany kovů alkalických zemin vyznačujících se extrémní měkkostí a šedo-stříbrnou barvou. Struktura částic mastku je destičková (obrázek 2) a patří mezi vrstevnaté křemičitany, jako je slída a kaolin [21]. Vazby mezi jednotlivými atomy jsou slabé Van der Waalsovy, proto se mastek láme podél roviny. Patří mezi povrchově aktivní látky, jeho povrch je tvořen hydrofobní a hydrofilní složkou. Na Mohsově stupnici tvrdosti má nejmenší tvrdost a to stupeň 1. Z jeho názvu vyplývá, že se jedná o minerál s mastným dojemem. Tato vlastnost je dána kompaktním agregátům a dalším horninovým minerálům, které mastek obsahuje. Jeho základní vzorec je $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ [22].

Ve starověku se mastek používal na ozdoby, nádobí a také v čínském sochařství. Mastek je odolný vůči kyselinám a zpomaluje prostup tepla, proto se používá jako kompozit pro kuchyňské vybavení, dřezy a desky. Jeho další využití je jako plnivo v keramice, barvě, papíru, plastech a kaučuku [2], [23], [24].

Mastek se přidává do nátěrových hmot jako plnivo nebo pigment, jeho destičkovitá struktura zlepšuje antikorozi vlastnosti nátěrové hmoty. Také zlepšuje přilnavost, pevnost v ohybu a tixotropní vlastnosti, což znamená, že se rovnoměrně nanáší a nestéká. [23], [25], [26].

Mastek je vhodným plnivem v nátěrových hmotách. Jak vyplývá z jeho sendvičové krystalové struktury s chemickým složením 63,37% SiO_2 , 31,88% MgO a 4,75% H_2O . Jemná struktura mastku je ideální pro ochranné nátěry proti korozi. Povrch mastku je elektricky neutrální, což jej činí vysoce hydrofobní (pro vodu odpuzující). Je také inertní, nerozpouští se v kyselinách nebo alkáliích, to je velice důležitá vlastnost plniva v mnoha aplikacích. Hlavním faktorem je čistota, ostatní složky přítomny v minerálu mohou ovlivnit vlastnosti mastku. Nejen tyto, ale i antikorozi vlastnosti byly prokázány v práci Petersona a spol., kdy byly zkoumány tři druhy mastku. První typ obsahoval magnezit, druhý chloridickou slídu a pro porovnání výsledků byl použit čistý mastek. Všechna plniva byla dispergována v epoxidové pryskyřici ve stechiometrickém poměru 1:4. Byly provedeny testy korozních zkoušek v neutrální solné mlze a v atmosféře SO_2 po dobu 500 hodin. Výsledky prokázaly dobrou adhezi mastku a antikorozi účinnost [27].



Obrázek 2: Krystalová struktura mastku [29]

1.2.1 Zpracování mastku

Více než 95 % křemičitanové rudy obsahující mastek pochází ze Spojených států amerických, kde se těží z povrchových dolů vrtáním nebo odstřelem. Výrobní proces práškového mastku se skládá z několika kroků. Ruda je rozdrčena v čelistovém drtiči na menší kousky a prosévána. Větší kusy horniny, které nebyly řádně rozdrčeny, se vracejí zpět do drtiče. Materiál může být po drcení vlhký, jeho sušení probíhá pomocí rotačních sušiček. Další fází je sekundární broušení pomocí oblázkových mlýnů nebo válcových mlýnů, čímž vzniká produkt o velikosti 44 až 149 mikrometrů.

K výrobě dalších produktů mohou být použity kladivové mlýny nebo tryskové mlýny poháněné parou nebo vzduchem. Použitá technologie je vždy závislá na oblasti, kde bude finální výrobek používán. Velmi malé částice mastku se uplatňují v kosmetice, a to jako dětské pudry, deodoranty nebo oční stíny. Mastek používaný v kosmetice má velikost částic 200 μm a musí být před aplikací ozářen a sterilizován.

Následuje další třídění pomletého materiálu vzduchovými separátory, které oddělují hrubé od jemných částic. Tento proces je v uzavřeném kruhu. Poté následuje flotace a výsledná kaše je zfiltrována, kalcinována, usušena a zabalena jako finální produkt.

Ložiska mastku se nacházejí v jihozápadní části Spojených států, obsahují anorganické i organické nečistoty a musí být kalcinovány před dalším zpracováním za vzniku produktu s jednotnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi [28], [29], [30].

1.2.2 Využití mastku

Mastek zlepšuje v nátěrových hmotách nejen antikorozi účinnost, ale také zpomaluje prostup tepla a zlepšuje přilnavost nátěrového filmu ke kovovému podkladu. Tyto jeho vlastnosti byly prokázány ve studii, která popisuje vliv mastku v intumescentních (bobtnajících) nátěrech na tepelnou izolaci a odolnost proti vodě. Ochrana proti požáru patří k nejdůležitějším faktorům ve stavebnictví, protože se dá předcházet narušení konstrukce budov. Intumescentní nátěry zpomalují přenos tepla na podkladový substrát, protože nátěry zvýší svůj objem a vytvoří pěnu, která snižuje dobu spalování a zabraňuje rozšíření tepla na podklad. Pěna vzniká pomocí uvolňujících se plynů při stoupající teplotě. Mastek byl použit, aby zvýšil odvod tepla od podkladového substrátu. V této studii byla prokázána Ullahem a spol. dobrá izolační vlastnost mastku a díky hydrofobním vlastnostem prokázal dobrou odolnost vůči vodě [31], [32].

Mastek nachází i mnohá jiná využití, například v papírenském průmyslu. Jeho částice vytváří měkký, potiskovatelný, neabrazivní materiál s vysokým leskem. Právě díky jeho lesku by se nemusela na papíry používat drahá bělidla. Použití mastku v této oblasti by zajistilo papíru hladkost a nepropustnost, ta je především způsobena jeho hydrofobními vlastnostmi, tyto vlastnosti prokázal ve své práci Ajay Kulshreshtha [33].

Pro výše zmíněné vlastnosti byl mastek kombinován s jinými pigmenty. Jedním z nejpoužívanějších anorganických pigmentů je TiO_2 . Broomanem a spol. byl proveden test nového pigmentu, který je kombinací oxidu titaničitého a mastku. Tento pigment byl nadále dispergován do alkydové pryskyřice a nátěr byl podroben fyzikálně – chemickým testům a antikorozi zkoušce v atmosféře solné mlhy po dobu 500 hodin. Závěrem práce bylo zjištěno, že se zvyšující se tloušťkou nátěrového filmu obsahující TiO_2 dochází ke zlepšení antikorozi vlastností. Zároveň je tento nový pigment šetrný k životnímu prostředí a je levný. Jeho potenciální aplikace mohou být v oblasti kaučuků a plastů [34].

V posledních letech se nejvíce hovoří o nanomateriálech, které vynikají celou řadou dobrých vlastností, jako jsou vodivost, vysoká tepelná odolnost a další. Tyto vlastnosti vycházejí z jejich struktury. Příprava takových materiálů je složitý a dlouhý proces, proto se nejnovější studie zabývají zjednodušením těchto postupů. Jeden postup popsán Forrem a spol. využívá mastku jako povlaku na povrchu vícenásobných uhlíkových nanotrubiček. Jejich matrice je složena z polypropylenu a polyethylenu. Mastek by měl přispět k lepšímu promísení a pevnějšímu spojení těchto dvou matric. Výsledky tohoto zkoumání zatím nepřinesly očekávaný výsledek a jsou třeba další testy [35].

1.2.3 Mastek v nátěrových hmotách

Samotná struktura mastku je velmi zajímavá, jeho hydrofobní částice jsou destičkovitého tvaru a zvyšují ochranný odpor nátěrového filmu vůči vodě nebo korozním činidlům. To tak, že prodlužují délku dráhy pronikající látky na podklad. Tento jev je znám jako bariérový efekt a vede ke snížení tvorby bublin, prasklin a koroze. Samotný mastek se dobře disperguje v organickém prostředí a používá se do nátěrových rozpouštědlových hmot, kde díky povrchovému napětí nesedimentuje. Ve vodě se samotný mastek nerozpouští, spíše má tendenci flokulovat. Jeho barva je bílá nebo nazelenalá, odolává kyselinám a vyznačuje se vysokou spotřebou oleje a alkalickým pH, které je většinou kolem hodnoty 9. Mastek také obsahuje další příměsi například, křemen, uhličitany, kalcit, magnezit, které mohou ovlivňovat jeho vlastnosti [36], [23], [37], [38], [6], [39].

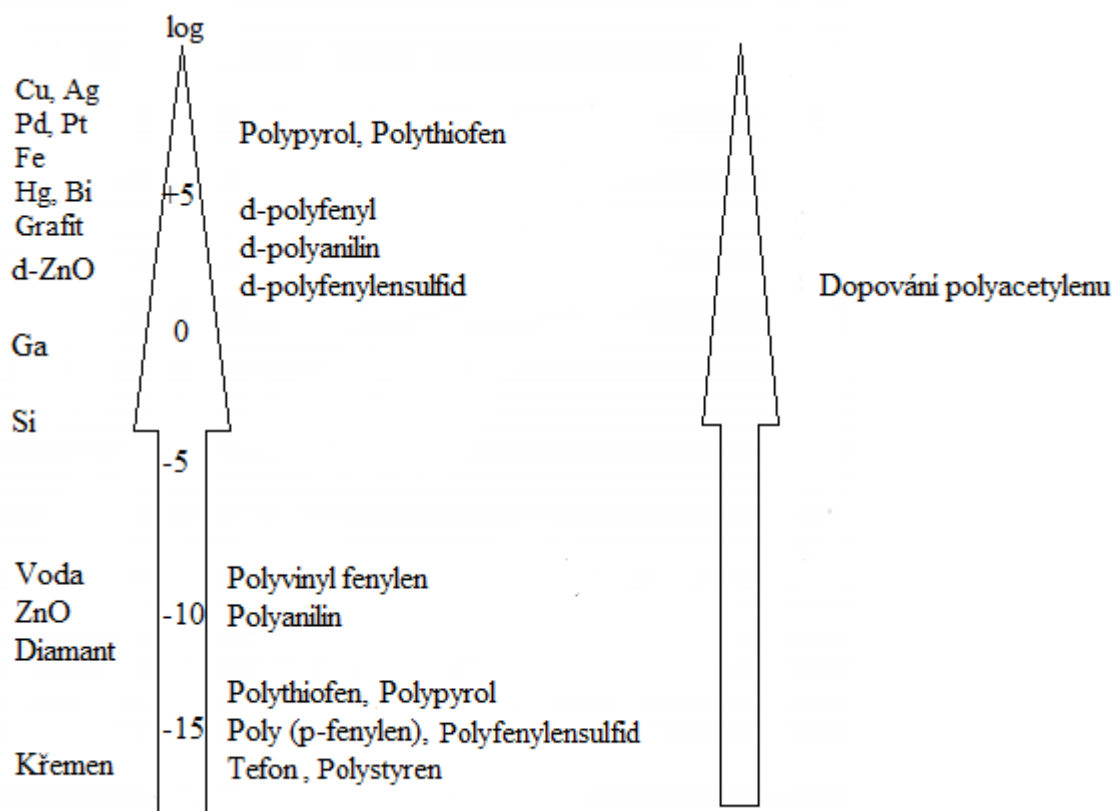
1.2.4 Mastek a jeho vliv na zdraví člověka

Mastek pro své dobré vlastnosti nachází velké využití v kosmetice, jako například u pudru. Ten ve formě prášku dobře absorbuje vlhkost a napomáhá snížit tření, což je užitečné pro udržení suché pleti a napomáhá snížit riziko vyrážek. Nedávné studie však ukázaly, že mastek používaný v kosmetice by mohl způsobovat rakovinu vaječníků a to zejména, pokud se aplikuje na oblast genitálií nebo na hygienické vložky a kondomy. Částice mastku by se tak mohly dostat přes dělohu do vejcovodu a pak do vaječníku. Přesto v tomto ohledu existují spory, jedna skupina hlásí zvýšené riziko a druhá zase žádné, takže výsledky studií mohou být zkreslené, a proto je třeba dalšího zkoumání. Nejedná se jenom o rakovinu vaječníků, ale také o rakovinu plic. Tato studie byla zkoumána na hornících, kteří měli přímý kontakt s mastkem, ale musí se vzít v potaz, že mastek v přírodě obsahuje i další minerály a mezi nimi byl objeven i azbest a SiO_2 . U těchto horníků byla prokázána respirační onemocnění. Mastek, který se používá v kosmetice, žádný azbest neobsahuje, a proto je riziko rakoviny minimální [7], [40], [41].

1.3 Vodivé polymery

Vodivé polymery vynikají celou řadou dobrých vlastností, proto nacházejí uplatnění v různých odvětvích.

Jejich nejtypičtější vlastnost je elektrická vodivost, ta je mimo jiné typická pro kovy a polovodiče, ale vodivost se mezi nimi liší, a to zejména ve způsobu přenosu náboje. Polymerní materiály mají obvykle amorfnní strukturu a při vedení náboje se nosič náboje nachází v místě dopování na řetězci, a tak se náboj po řetězci pohybuje. Mechanismus přenosu náboje u anorganických látek je jiný. Tyto látky mají krystalovou strukturu, kde existují dva pásy. První pás valenční, který je plně obsazen elektrony a druhý pás vodivostní, který zprostředkovává přenos elektronu. Mezi těmito pásy existuje definovaný prostor, který musí elektron překonat. Takové látky se nazývají polovodiče. Přehled vodivostí vybraných zástupců je uveden na obrázku 3 [42], [43].



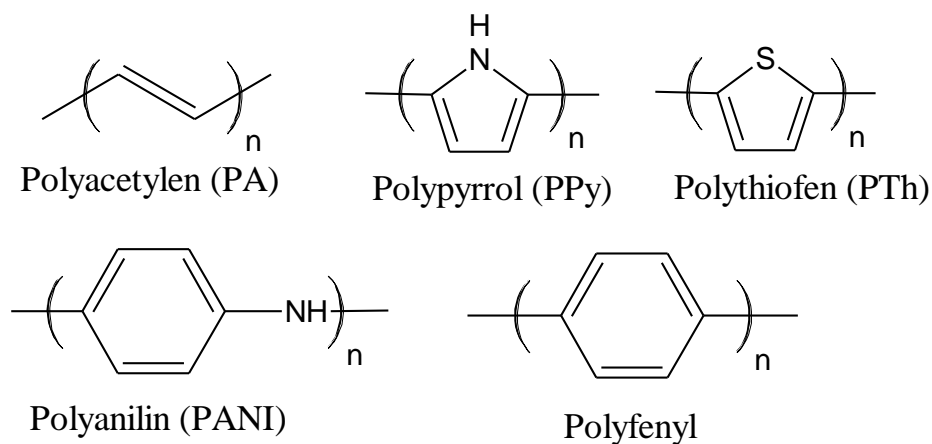
Obrázek 3: Porovnání měrné elektrické vodivosti [S/cm] vybraných vodivých polymerů a anorganických látek

Mezi nejznámější vodivé polymery patří polyanilin, polyacetylen, polythiofen, polypyrol a polyfenylen. Vodivost získávají vodivé polymery především díky jejich systému konjugovaných dvojných vazeb, přítomností nositelů náboje zajišťující jeho přenos po řetězci. Náboj se do řetězce dostává dopováním. Tento proces je různý a záleží na typu látky. Pokud

je látka anorganického původu, postačí nízká koncentrace dopující látky a elektrické vlastnosti se zvýší o několik řádů. U látek organických je naopak třeba vyšší koncentrace dopující látky [42]. Vodivost běžných vodivých polymerů bez dopování je $10^{-9} - 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, zatímco vodivost dopovaných vodivých polymerů může dosáhnout $10^{-3} - 10^3 \text{ S cm}^{-1}$. Vodivé polymery mají nízkou hustotu, dobrou pružnost a odolnost proti korozi. Jejich vodivost je snadno laditelná díky procesu zvanému dopování či protonování, oproti jejich anorganickému protějšku [43].

1.3.1 Struktura vodivých polymerů

Všechny vodivé polymery mají konjugovanou molekulární strukturu hlavního řetězce, kde p-elektrony jsou delokalizovány přes celý polymerní řetězec. Obecně platí, že vodivé polymery mají střídavě jednoduché (σ) a dvojité (π) vazby a tyto konjugované systémy dodávají vodivým polymerům své optické, elektrochemické a elektrické vlastnosti. Po procesu zvaném dopování se stávají vodivými. Na obrázku 4 jsou struktury nejznámějších vodivých polymerů. Nejjednodušší strukturu z vodivých polymerů má polyacetylen, na hlavním řetězci jsou jednoduché vazby se střídající se dvojnou vazbou. Podle umístění atomů vodíku na uhlících s dvojnou vazbou můžeme rozeznat dva druhy struktur trans a cis polyacetylen [43], [44], [45].



Obrázek 4: Struktury nejznámějších vodivých polymerů

1.3.2 Historie vodivých polymerů

Po několik desetiletí se lidé domnívali, že všechny polymery jsou izolátory. Tento výrok však v roce 1973 Walatka a spol. vyvrátili, když provedli různé studie na polysulfonitrilu a v roce 1975 byla prokázána supravodivost tohoto materiálu. Tento prvotní objev vedl k dalšímu zkoumání vodivostí u polymerů. O dva roky později bylo zjištěno, že vodivost může být zvýšena o několik řádů a to přidáváním halogenových derivátů a byly syntetizovány dva nové vodivé polymery. Diaz a spol. jako první syntetizovali polypyrrol

z acetonitrilu. V pozdějších letech došlo k rozšíření skupiny vodivých polymerů a jsou využívány v nejrůznějších odvětvích [46], [47].

1.3.3 Příprava vodivých polymerů

Vodivé polymery mohou být syntetizovány hned několika metodami, ale mezi nejznámější patří metody chemické, elektrochemické a fotochemické.

Chemickou metodou byly vodivé polymery syntetizovány oxidací nebo redukcí monomerů a polymerací odpovídajících monomerů. Velkou výhodou této metody je možnost hromadné výroby v průmyslových závodech, nejznámější reakcí je oxidační polymerace. Pro správný průběh chemické reakce musí mít výchozí látky dobrou rozpustnost a reaktivitu.

Elektrochemická metoda patří mezi důležité postupy především pro svoji jednoduchost, nenákladnost a efektivitu. Nejrozšířenější je anodická oxidace. Elektrochemickou metodou se připravuje i vodivý polymer polyanilin, který vykazuje lepší vodivost a mechanické vlastnosti, oproti polyanilinu připravenému chemickou metodou.

Mezi méně rozšířené metody patří fotochemická syntéza, která se vyznačuje svojí rychlostí. Je užitečná při výrobě některých vodivých polymerů, například pyrrol byl polymerován na polypyrrol ozářením viditelným světlem [48], [49].

1.3.4 Využití vodivých polymerů

Vodivé polymery představují v současné době nové materiály, které mají mnoho využití. Jednou takovou rozvíjející se oblastí je tkáňové inženýrství. V tomto oboru vodivé polymery nabízejí mnoho vlastností, například optické, elektrické, dobrou vodivost a hlavně biokompatibilitu. Bylo prokázáno, že některé druhy vodivých polymerů podporují růst různých typů buněk (neuronové, kostní, fibroblasty). Byl proveden test toxicity na Schwannových buňkách, které byly ošetřeny práškovým polypyrrolem a výsledek byl negativní [50].

Rychlý vývoj vodivých polymerů vede k tomu, že mohou být použity jako alternativa za klasické kovové vodiče jako je měď a zlato. Tato náhrada se týká elektromagnetických zařízení, i když vodivost polymerů je nižší než u samotných kovů, bylo na základě tohoto článku prokázáno, že vodivost je postačující k výrobě antén. Tyto biologicky odbouratelné materiály mohou do budoucna představovat náhradu za cenově vysokou elektroniku. Také byly aplikovány při výstavbě oken a solárních článků. Vodivé polymerní materiály představují pro životní prostředí snadnou rozložitelnost, vysokou úroveň stability v čase a z hlediska výrobce také výhodnou cenu [51].

V současné době je velký zájem o vodivé nanostrukturní polymerní materiály, to hned z několika důvodů. Vynikají dobrými vlastnostmi při nízkém obsahu plniva. Jejich největší využití je v energetickém sektoru jako elektrody v bateriích a palivové články. Přestože dosahují dobrých výsledků, jejich komerční využití je prozatím nedostupné kvůli vysokým nákladům na jejich výrobu. V tomto článku jsou zkoumány jiné alternativy ke snížení ceny tohoto materiálu, a to za pomoci hybridních nanokompozitů. Výsledky jsou pozitivní, ale jsou třeba další testy [52].

1.3.5 Vodivé polymery v nátěrových hmotách

Velké využití nátěrových hmot je v oblasti ochrany trupu lodí. Trupy lodí jsou po delší době na moři vystaveny znečišťujícím organismům, jako jsou například slávky, řasy a bakterie. Tento fakt vede nejenom k poškození lodí, ale také se zvyšují provozní náklady, například zvýšení spotřeby paliva. Od počátku tohoto problému je snaha zabránit tomuto znečištění a najít možnou prevenci. Jednou z možností prevence je využití nátěrových hmot. V historii se na trupy lodí používaly povlaky obsahující toxické molekuly tzv. biocidy. Tyto nátěrové hmoty obsahovaly TBT (tributyl cín), jejich účinky proti řasám a bakteriím byly skvělé, ale po pozdějším užívání se ukázalo, že způsobovaly velké znečištění mořské vody a v roce 2003 byla jejich výroba zakázána. Jako náhrada za tyto povlaky byly použity vodivé polymery a bylo zjištěno, že chrání železný podklad anodickým mechanismem, tedy vytvoření vrstvy směsných oxidů železa. Při tomto objevu se vodivé polymery začaly kombinovat s oxidem měďným a byla prokázána i dobrá účinnost proti bakteriím a řasám. Test byl prováděn po dobu 12 měsíců a jeho výsledky vedly ke zjištění odolnosti proti mořským znečišťujícím organismům. Při tomto testu byl jako vodivý polymer použit polyanilin [53].

Vodivé polymery získaly velkou pozornost v různých aplikacích, jako jsou baterie, tranzistory, snímače, světelné diody a ochranné povlaky proti korozi. Použití vodivých polymerů v antikorozi ochraně bylo poprvé navrženo firmou MacDiarmid v roce 1985 a zájem o jejich použití neustále roste a to především díky ekologickému charakteru. Vodivé polymery mají redoxní vlastnosti, a proto mohou interagovat s kovovým substrátem a vyvářet vrstvu, která inhibuje korozi [54].

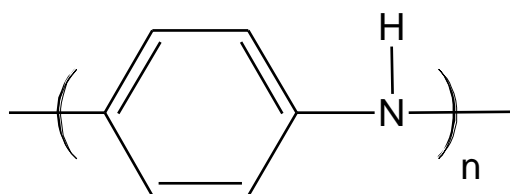
Mikroskopická koroze je elektrochemická forma koroze, která je na kovovém substrátu iniciována nebo akcelerována bakteriemi nebo biofilmy. Ochranou proti tomuto druhu napadení jsou nátěrové filmy, které jsou složeny z těžkých kovů jako cín, měď a zinek. Ty jsou však toxické pro životní prostředí a proto byla vyvinuta náhrada za tyto toxické povlaky

a to ve formě vodivých polymerů, protože mají antikorozi a antibakteriální vlastnosti. Navíc elektricky vodivé povlaky polymeru mohou inhibovat mikroskopickou korozi [55].

1.4 Polyanilin (PANI)

Vodivé polymery přitahují svoji pozornost od objevu polyacetyleny v 70. letech. Jednalo se o první polymer, který byl schopen vést elektrinu a tento objev vedl k výzkumu hledání nových vodivých polymerů [56].

Polyanilin (obrázek 5) má oproti ostatním vodivým polymerům více výhod, protože se vyznačuje dobrou stabilitou, jednoduchou syntézou a nízkou cenou. Typická pro polyanilin je vynikající elektrická vodivost, optické vlastnosti a tepelná stabilita [57]. Samotný polymer je nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech a má nízký odpor [58], [59].



Obrázek 5: Polyanilin

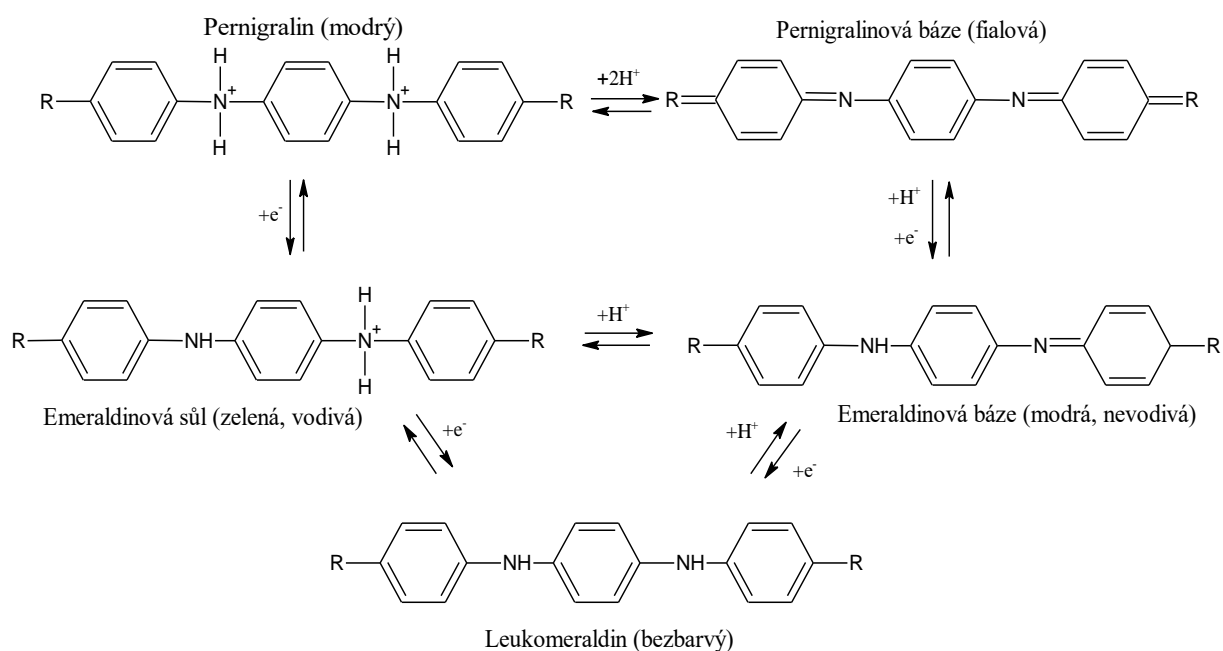
Historie tohoto vodivého polymeru má začátek v roce 1834, kde bylo vypořazováno, že při chemické reakci - oxidaci anilinu s kyselinou chromovou se roztok tmavě zelené barvy začal měnit na modročernou. Tento jev zpozoroval později také Fritzsche, ten onu sraženinu zfiltraval a promyl ethanolem a barva výsledného produktu byla tmavě zelená. V roce 1862 Letheby vytvořil tento produkt při elektrolýze na anodě a po dalším testování bylo zjištěno, že polyanilin vzniká pouze v kyselém prostředí. Termín polyanilin začal být používán ve 20. století Brownem a spol. [60].

1.4.1 Struktura polyanilinu

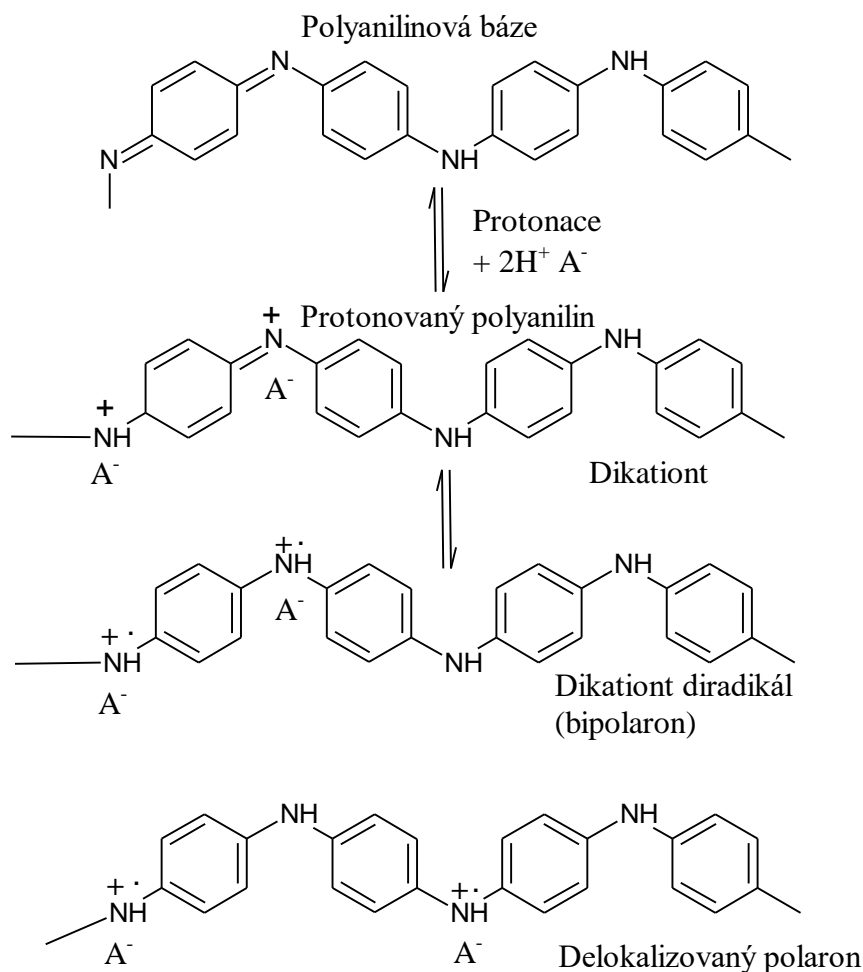
Polyanilin patří mezi vodivé polymery s rozmanitou strukturou (obrázek 6), které se liší svým stupněm oxidace nebo protonace. Elektrická vodivost je u polyanilinu způsobena systémem konjugovaných vazeb a dopováním, což znamená, že do řetězce je pomocí chemické reakce dodáván nositel náboje, který zprostředkovává přenos po řetězci. Dodáváním nebo odebíráním elektronů z řetězce vznikají sloučeniny lišící se svým chemickým složením, elektrickými vlastnostmi a barvou. Vodivost polyanilinu může být ovlivněna „dopováním“ protonací (obrázek 6) a to za pomoci organických či anorganických kyselin, které poskytují proton do řetězce. [42],[61].

Molekula polyanilinu je tvořena polovodivým benzoidem a chinoidní strukturou [13]. Jednotlivé oxidační formy polyanilinu se nazývají leukoemeraldin, pernigranilin a

emeraldin, který je odvozen z anglického slova „emerald smaragd“. Tento název byl inspirován charakteristickým zeleným zabarvením [42]. Formy polyanilinu mají různou stabilitu, barvu a vodivost. Leukoemeraldin je bezbarvá látka, která obsahuje benzenové a amino skupiny, díky nimž se na vzduchu může oxidovat a není elektricky vodivý. Pernigranilin se skládá ze střídajících animobenzenových a chinondiiminoých skupin a na vzduchu se ve formě soli rozkládá. PANI ve formě Emeraldinové soli může vznikat při protonaci emeraldinové báze. Elektrická vodivost emeraldinové soli může vzrůst až o několik řádů a může dosahovat hodnot $(1,1 - 1,2) \cdot 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ [62]. Vodivost polyanilinové báze je $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ [63], [64].



Obrázek 6: Formy polyanilinu



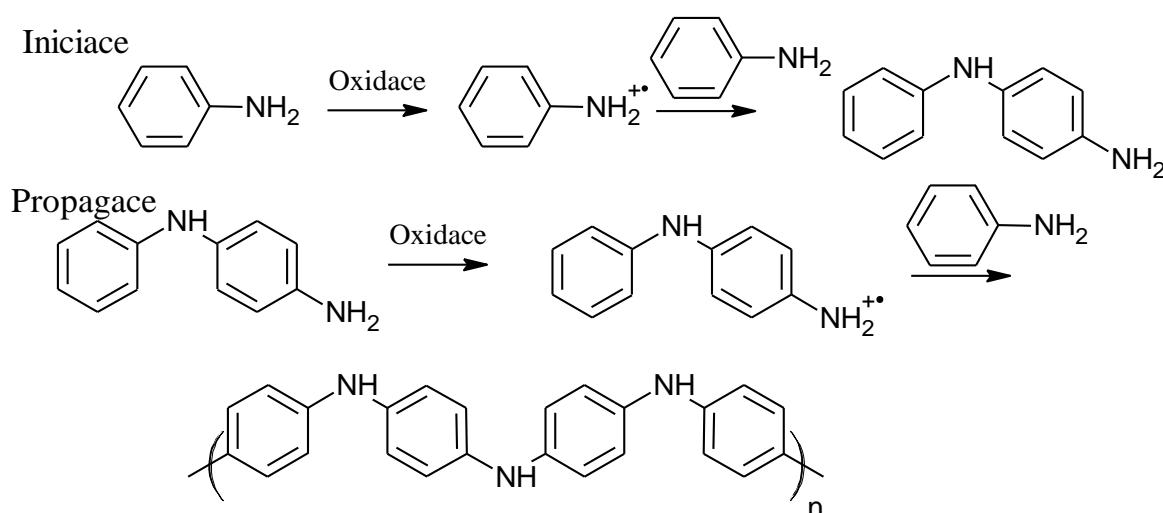
Obrázek 7: Reakce polyanilinové báze s kyselinou vedoucí k polyanilinové soli

1.4.2 Syntéza PANI oxidační polymerací

Polyanilin patří mezi vodivé polymery přitahující velkou pozornost. Jeho syntéza je jednoduchá a dá se připravit několika způsoby. Nejznámější způsob je oxidační polymerace, při této reakci dochází nejen k polymeraci, ale také k dopování řetězce. V průběhu oxidační polymerace dochází ke dvěma vzájemným krokům, řetězové reakci monomeru s tvorbou pravidelných makromolekul a rostoucí řetězec je současně spojován do komplexních struktur. Druhou známou syntézou přípravy polyanilinu je elektrochemická metoda poskytující nižší výtěžky [65].

Chemická příprava polyanilinu vyžaduje tři výchozí látky: anilin, kyselé médium a oxidační činidlo. Oxidační činidlo se používá při této syntéze jako odebratel protonu z molekuly anilinu. Vysoká koncentrace silného oxidačního činidla $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ peroxidisíranu amonného v počátečním stádiu polymerace umožňuje rychlou oxidaci. Samotná oxidace monomerů uskutečňuje vytvoření kationtového místa v molekule monomeru, čímž se iniciuje růst polymeru [2], [66].

Mezi nejčastěji používané kyseliny pro chemickou syntézu polyanilinu patří kyselina chlorovodíková a kyselina sírová. Jako oxidovadlo se používá peroxodisíran amonný, síran ceričitý a peroxid vodíku. Nejpopulárnější syntéza je prováděna s 1M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové a peroxodisíranem amonným jako okysličovadlem, aby se dosáhlo vysokého výtěžku a vodivosti. Reakce je možné provádět i za nižších teplot a doba míchání reakce se obvykle pohybuje kolem 1 nebo 2 hodin a samotný roztok nechá stát přes noc. Druhý den je sraženina zfiltrována a promyta vodným roztokem kyseliny, která sloužila jako primární dopant při polymeraci, aby došlo k copolymerování nezreagovaných skupin. Zelená suspenze, která je promyta acetonem kvůli vymytí zbytku peroxodisíranové složky se poté nechá sušit na vzduchu. K převedení emeraldinové soli na emeraldinovou nevodivou bázi (obrázek 7) se používá vodný roztok hydroxidu amonného [67], [68], [69].



Obrázek 8: Oxidační polymerace anilinu

1.4.3 Využití polyanilinu v korozní ochraně

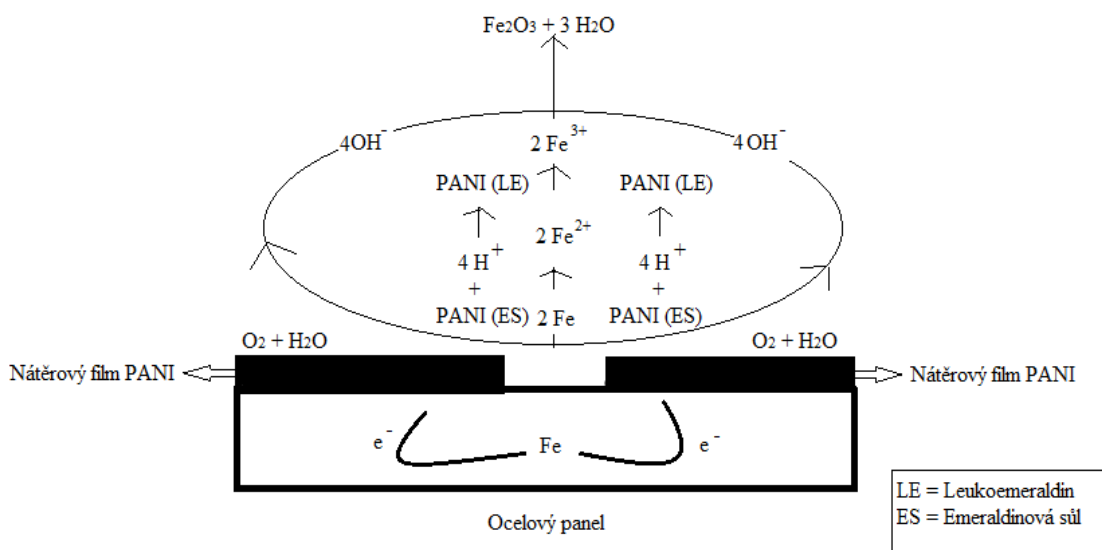
Aplikace polyanilinu při ochraně kovových podkladů proti korozi vychází z nahrazování toxických vrstev, zejména chromanů v nátěrových hmotách. Polyanilin se používá v ochraně proti korozi jako individuální nátěr, ale také jako základní nátěr. Samotný polyanilin je dispergován nejčastěji v epoxidové, polyuretanové pryskyřici s vhodným rozpouštědlem [70].

Polyanilin má redoxní aktivitu a relativní potenciál elektrody polyanilinu je větší než potenciál aktivních kovů a slitin. Vysvětluje to jeho prospěšnou interakci s aktivními kovy a slitinami. Skutečný redukční potenciál polyanilinu nelze poskytnout, protože závisí na totožnosti aniontu dopantu, ale potenciál jednotlivých kovů vůči polyanilinu ukazuje, že mechanismus ochrany proti korozi aktivních kovů slitin zahrnuje anodickou ochranu.

Mezi nejběžnější popis ochrany proti korozi u klasických organických povlaků je používaná bariérová ochrana. Je založena na izolaci kovového podkladu od korozního prostředí a tato ochrana je účinná, dokud bariéra zůstane nedotčena. Rýhy nebo obnažené rohy podkladu umožní kontakt s korozními činidly a proces koroze se spustí. Pokud je v organickém povlaku přítomna složka, která má jiný mechanismus, prodlouží se tím životnost podkladu. Beck a spol. zkoumali antikorozi ochranu železa elektrochemicky naneseným polyanilinem. Snížení rychlosti koroze bylo pozorováno pouze u povlaků silnějších než 1 μm a toho zjištění je přisuzováno bariérové ochraně, kterou prokázali také experimentem Simmilary a Wesling.

Mechanismus anodické ochrany se používá u povlaků s obsahem polyanilinu. Znamená to, že rozhraní nátěrová hmota a kov musí být upraveny tak, aby došlo k vytvoření pasivační vrstvy, tedy polyanilin indukuje tvorbu oxidu na povrchu kovu. Pasivace je modifikace potenciálu elektrod směrem k menší aktivitě v důsledku tvorby korozního produktu a vzniku pasivačního filmu. Katodická ochrana je rozpoznána pohybem korozního potenciálu do pasivního stavu pro zvolené prostředí. K dosažení pasivace musí být korozní potenciál posunut katodicky do pasivního stavu. Hodnota pasivačního potenciálu závisí na složení a povaze korozního média, typu kovu nebo slitiny [71]. U anodické ochrany dochází k redukci kyslíku na hydroxid, který uniká z povrchu kovu na rozhraní polymer elektrolyt, protože vodivé polymery katalyzují růst oxidové vrstvy a chrání kovový podklad proti korozi [72].

Tento mechanismus ve své práci studovali Pud a spol., kdy na měkké ocelové panely nanесли nátěrový film polyanilinu a epoxidové pryskyřice. Na nátěru byla vyvrtána díra, až na měkký ocelový podklad a výsledná rychlost koroze v nátěrové hmotě obsahující polyanilin byla výrazně nižší, než u samotné epoxidové pryskyřice. Je experimentálně dokázáno, že nátěrové hmoty na bázi polyanilinu nabízejí schopnost korozní ochrany kovů a jejich slitin. Z experimentu vyplývá, že nátěrový film obsahující polyanilin, má lepší antikorozi účinnost, než samotná epoxidová pryskyřice a mechanismus katodické ochrany byl potvrzen, protože došlo k vytvoření oxidové vrstvy. Obrázek 9 ukazuje mechanismus antikorozi ochrany PANI. [73], [74], [75].



Obrázek 9: Mechanismus pasivace železa působením nátěrového filmu PANI

1.4.4 Vodivost polyanilinu

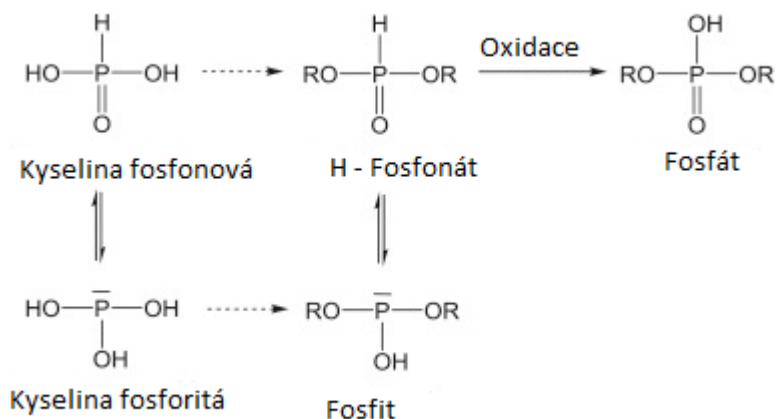
Vodivé polymery byly dlouhou dobu považovány za izolanty. Tento fakt byl vyvrácen s objevem polyacetyleny a později i dalších látek, u kterých byly objeveny nové vlastnosti a především elektrická vodivost [48]. Vodivost vodivých polymerů byla popsána v kapitole 1.2.1 Struktura vodivých polymerů, je způsobena systémem konjugovaných dvojných vazeb. Avšak konjugace nestačí k tomu, aby polymerní materiál byl vodivý. Navíc tento řetězec obsahuje nosiče náboje, náboj tam může být ve formě elektronů nebo děr. Tato díra je prázdná a neobsahuje elektrony, ale pokud je taková díra zaplněna elektronovými přeskoky od sousedního nosiče, vzniká nová díra a tyto přeskoky umožňují migraci náboje na dlouhou vzdálenost v řetězci [44]. Elektrická vodivost se může ovlivnit typem použitého dopantu, jeho úlohou je odebrat nebo přidat elektrony do polymerního řetězce. Vodivost v polymerním materiálu je také omezena reakcí přenosu náboje. U polyanilinu je vodivá sůl, u níž se střídají atomy dusíku obsahující náboj a bez něj, tím je umožněn transport podél řetězce. Jiná forma polyanilinu, která nemá v řetězci náboj je emeraldinová báze, proto je její vodivost tak nízká. Nosiče náboje mohou být do řetězce vodivého polymeru injektovány nebo v něm být uzavřeny [76], [77].

1.5 Dopanty ovlivňující vodivost a korozní ochranu polyanilinu

Některé aplikace vodivých polymerů vítají přítomnost fosforu a to především v antikorozi ochraně. Ten se do řetězce vodivého polymeru polyanilinu dá zavést opětovnou reprotonací. Vytvořená polyanilinová vodivá sůl je převedena na nevodivou bázi pomocí vodného roztoku NH_4OH . Báze je rozpuštěna v příslušné látce, diethylfosfit, kyselina benzoová a další, výsledkem je vodivá sůl, čili reprotonovaná polyanilinová sůl. Vodivost polyanilinové soli je dána pevností vytvořené vazby mezi dopantem kyseliny a řetězce polymeru a jeho iontové vazby s iminem dusíku [78].

1.5.1 Diethylfosfit

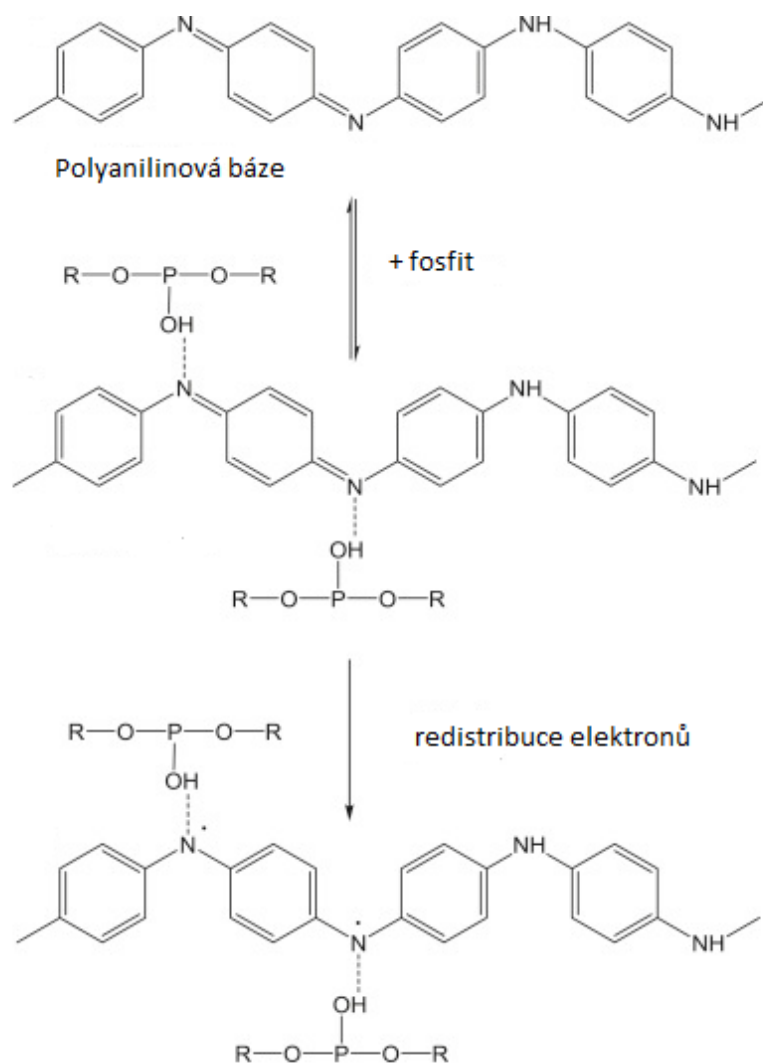
Diethylfosfit je diester kyseliny fosforité a fosfonové, vyskytující se ve dvou tautomerních formách (obrázek 10), v závislosti na podmínkách jedna z forem obvykle dominuje. V oblasti nátěrových hmot se jedná o neprozkoumanou látku a není moc publikací, které by popisovaly jeho vlastnosti v nátěrových hmotách [78], [61].



Obrázek 10: Tautomerní formy kyseliny fosfonové a fosforité

Reprotonace s polyanilinem neprobíhá, protože v jejich struktuře neexistuje proton, který by reagoval s polyanilinovým řetězcem, proto se molekula fosfitu navazuje pomocí vodíkových vazeb (obrázek 11). Tento popis navázání byl popsán Šeděnkovou a spol. Molekula fosfitu je vázána do polyanilinového řetězce prostřednictvím vodíkových vazeb $\text{P} \cdots \text{HN}$ a $\text{POH} \cdots \text{N}$. I když kyselý atom vodíku v hydroxylové skupině fosfitu není zcela převeden na dusík iminu v PANI a vzdálenosti $\text{POH} \cdots \text{N}$ je 1,81 Å, může být považován za PANI částečně protonovaný. To je podporováno skutečností, že kovalentní vazba (P) O - H je oslabena v komplexu, prodloužená na 1,00 nm v porovnání s 0,97 Å v izolovaném fosfitové molekule.

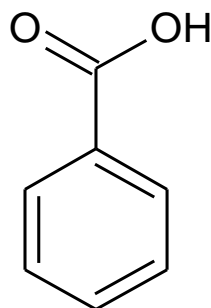
Polyanilinový řetězec může být dopován kyselinou trihydrogenfosforečnou a oproti diethylfosfitu se jedná o nejjednodušší způsob, jak zavést atom fosforu do řetězce polyanilinu [78], [79].



Obrázek 11: Navázání fosfitu na řetězec polyanilinu pomocí vodíkových můstků

1.5.2 Kyselina benzoová

Kyselina benzoová (obrázek 12) je bílá pevná krystalická látka s obecným vzorcem C_6H_5COOH a řadí se mezi karboxylové kyseliny s jednoduchou strukturou. Její vlastnosti vyplívají z její struktury, kde je kyselá karboxylová skupina navázána na benzenové jádro. Samotná látka má nízkou rozpustnost ve vodě a její vodné roztoky jsou slabě kyselé. Přípravuje se oxidací toluenu v kapalně fázi a hlavními producenti jsou Nizozemsko a Japonsko [80].

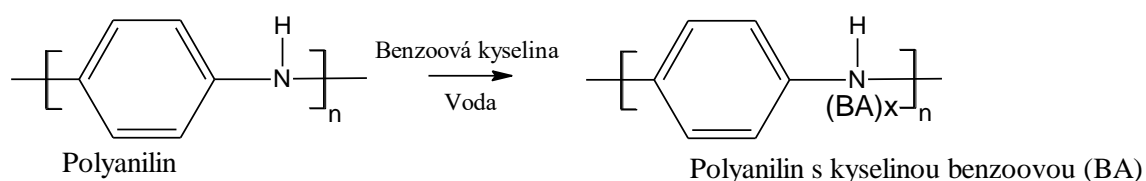


Obrázek 12: Chemická struktura kyseliny benzoové

Patří mezi známé látky a je běžně používaná jako konzervační prostředek v kyselých nápojích, potravinách a přidává se do kosmetických přípravků. Kyselina benzoová a její soli inhibují plísně, kvasinky a také bakteriální růst. Adams a spol. zkoumali toxicitu a karcinogenitu benzoové kyseliny a dospěli k závěru, že je obecně bezpečná pro lidskou spotřebu, po pozdějším testování byli při vyšších dávkách pozorovány nežádoucí účinky. V minulosti byl použit benzoát sodný pro kontrolu moči a je do dneška používán pro léčení poruchy metabolismu moči [81].

Vlastnost a povaha vodivých polymerů závisí především na druhu použitého dopantu. V oblasti nátěrových hmot bylo zřídka použito karboxylové kyseliny jako dopantu a to z důvodu její nízké rozpustnosti ve vodě a jako příměsi mají nižší kyselost. Amarnath a spol. použili kyselinu benzoovou jako dopant polyanilinu a závěrem je z jejich práce patrné, že kyselina benzoová zvyšuje vodivost z $2,0 \cdot 10^{-5}$ na $1,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm, protože ve srovnání s ostatními substituenty kyseliny benzoové, má samotná kyselina nejvyšší vodivost.

Na obrázku 13 je ukázáno, jak je kyselina navázána do řetězce polyanilinu před dusík [82].



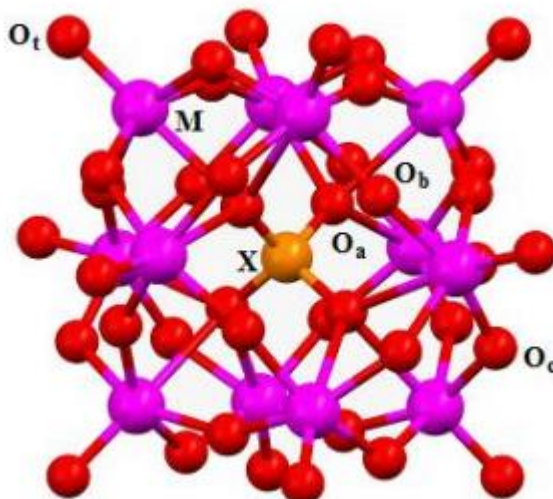
Obrázek 13: Polyanilin dopovaný kyselinou benzoovou

1.5.3 Heteropolykyseliny

Heteropolykyseliny (HPA) mají obecný vzorec $H_aZ_bM_cO_n$ (Z = heteroatom, $M = W$, Mo , V ve vyšších oxidačních stavech), obrázek 12. V současné době se používají v řadě komerčních procesů: hydratace olefinů, alkylace fenolů, polymerace tetrahydrofuranu. Intenzivní zájem je v posledních letech o soli HPA, protože představují zástupce kyselých katalyzátorů. Mají vysokou účinnost, ale jejich velkou nevýhodou jsou vysoké náklady spojené s jejich přípravou. Ta je doprovázena vysokým množstvím kyselého odpadu a škodlivých plynů, jejich výtěžek se pohybuje kolem 60 – 80 %. Velice lákavou alternativu jejich přípravy popsal ve své práci Molchanov, který popisuje přímou syntézu HPA reakcí molybdenu, wolframu a vanadu se sloučeninami heteroatomů a vody. Takové reakce probíhají při dlouhodobém bodu varu a jejich doba expozice může být až desítky hodin [83].

Heteropolykyseliny byly objeveny Berzelieusem v roce 1826, ale jejich krystalová struktura byla stanovena až v roce 1933 Keniggem a to práškovou rentgenovou difrakcí. Keniggova struktura HPA má obecný vzorec $H^{8-X}X^X M_{12}O_{40}$, kde X představuje P^{5+} , Si^{4+} , Ge^{+4} , As^{+5} a M představuje atomy Mo^{+6} , W^{+6} . Další struktury byly identifikovány Wells – Dawsonem a jejich struktura má obecný vzorec $H_6X_2M_{18}O_{62}$, kde X představuje P , As a M představuje Mo , W . Heteropolykyseliny jsou dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech a jsou špatně rozpustné v nepolárních rozpouštědlech například uhlovodících [84]. Vyznačují se vysokou aciditou a ekologickou nezávadností. Heteropolykyseliny mají vysokou protonovou vodivost, ta je způsobena vysokým počtem vodíkových vazeb [85], [86].

Nejčastější využití HPA jsou kyselé katalyzátory a to především díky jejich kyselým katalytickým vlastnostem. Používají se jako redoxní a bifunkční katalyzátory v homogenní a heterogenní katalýze, mají také dobrou teplotní stabilitu v pevném stavu, ale mohou být použity i jako roztoky. Velikost pórů v HPA je kontrolována protiionty, protože heteropolykyseliny jsou neporézní látky, a proto musí být naneseny na porézní pevné látce nebo změněny na mikroporézní nerozpustnou sůl, aby se mohly použít v heterogenní katalýze. HPA se vyznačují vysokou molekulovou hmotností a ve vodných roztocích jsou stabilní při nižším pH, ale při vyšších hodnotách pH mají tendenci hydrolyzovat. Jejich stabilita může být zvýšena a to především v organických médiích. Síla kyselosti se u krystalických HPA se snižuje od $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$. Heteropolykyseliny na bázi fosforu jsou kyslejší než kyseliny na bázi křemíku. Mezi nejznámější HPA patří především fosfo-molybdenová kyselina (PMA), fosfo-wolframová kyselina (PTA) a křemičito-wolframová kyselina (STA) [87], [88].



Obrázek 14: Struktura Kegginovy HPA (červená: kyslík, purpurová: molybden, žlutá: fosfor)

Heteropolykyseliny mohou být i protonové vodiče a jejich využití je v oblasti pevných elektrolytů v kombinaci s vodivým polymerem polyanilinem. Předmětem zkoumání je využití heteropolykyselin jako nových dopantů do matrice PANI, kde byly zavedeny dvě kyseliny PTA a PMA. Ze struktury vyplývá, že interakce mezi heteropolyovými anionty a řetězcem PANI je poměrně silná, to může být způsobeno sférickou překážkou v regeneraci PANI báze, která vzniká, když do polymerní matrice pronikají objemové heteropolyové anionty. Tento doping přinesl nový materiál s dobrou vodivostí, ale záleží na použití heteropolykyseliny [89], [90].

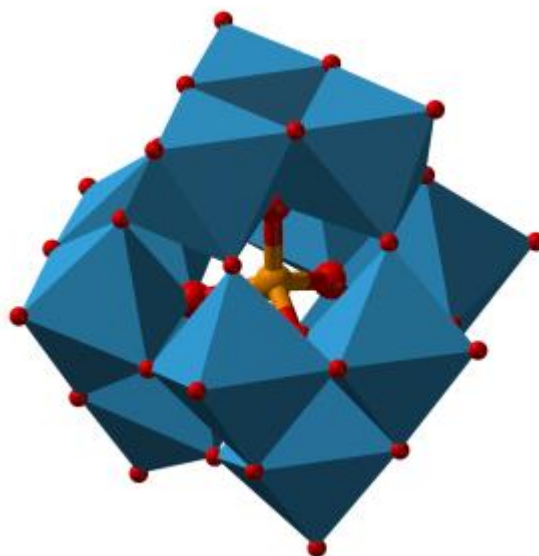
Fosfo-wolframová kyselina

Fosfo-wolframová kyselina (PTA) je pevná šedá látka, ale její krystaly mohou mít žluto-zelenou barvu. PTA je bez zápachu s chemickým vzorcem $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Vyznačuje se nízkou toxicitou, ale při styku s kůží může způsobovat podráždění a snadno se s ní manipuluje [91]. Přesto po požití způsobuje bolesti břicha, zvracení nebo průjem. Patří ke sloučeninám obsahujícím wolfram, který může vést ke změnám chování krevních buněk a snížení hmotnosti [92].

Spojením HPA a PANI může vést k vytvoření kompozitního materiálu, v němž si anorganické klastry zachovávají svoji podobu a reaktivitu a přitom profilují v organické fázi. Povlak PANI s dopováním PTA byl použit jako antikoroziční nátěr v prostředí 0,1M kyseliny chlorovodíkové a to tak, že nátěr byl ponořen do tohoto roztoku. Přítomnost PTA ve vnitřní vrstvě PANI brání zachování pasivní vrstvy, čímž snižuje odolnost proti korozi [93]. Byl zkoumán kompozit na bázi PANI dopovaného PTA a bylo prokázáno, že tento kompozit představuje do budoucna nový materiál pro fotokatalýzu [94].

Křemičito-wolframová kyselina

Křemičito-wolframová kyselina je také kyselým katalyzátorem s chemickým vzorcem $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Jedná se o silně hydrofobickou látku rozpustnou ve vodě, používá se pro výrobu ethylesteru kyseliny octové [95]. Jedná se o pevnou bílou látku, někdy může mít našedlý nádech. Struktura této kyseliny je odvozena od Kegginovy struktury, která je typická pro všechny heteropolykyseliny. Křemičito-wolframová kyselina obsahuje ve své struktuře aniontu heteroatom tetraedru, který je obklopený čtyřmi atomy kyslíku. Čtyřtěn je uzavřen v klastru, tvořen dvanácti oktaedry, struktura této kyseliny je zobrazena na obrázku 15 [96], [97].



Obrázek 15: Struktura křemičito-wolframové kyseliny [98]

2. Cíle diplomové práce

Cílem této diplomové práce byla povrchová úprava pigmentu křemičitanového typu mastku vodivým polymerem polyanilinem a to ve formě jeho soli. Pro tuto úpravu byly použity primární a sekundární dopanty jako hlavní nositelé náboje. Primární dopanty byly H_3PO_4 , kyselina benzoová a jako sekundární dopanty diethylfosfit, kyselina benzoová a zástupci heteropolykyselin fosfo – wolframová a křemičito – wolframová kyselina. Tyto nově připravené pigmenty by mohly do budoucna představovat náhradu za některé používané toxické pigmenty na bázi olova, chromu a dalších. Povrchová úprava mastku vodivým polymerem by do budoucna mohla přinést ekonomické výhody.

Vedle syntézy nových pigmentů bylo dalším cílem práce připravené materiály řádně charakterizovat pomocí standardizovaných zkoušek na základě pigmentářských a lakařských vlastností. Jednalo se o, stanovení spotřeby lněného oleje a hustoty pigmentu, stanovení pH a měrné elektrické vodivosti pigmentů, stanovení vodou rozpustných látek za horka a za studena. U nátěrových filmů stanovení tvrdosti a změny lesku. Stanovení antikoročních vlastností nátěrových hmot dispergovaných v epoxysterové pryskyřici rozpouštědlového typu. Z těchto testů probíhajících ve dvou zkušebních laboratorních komorách v prostředí atmosféry směsného elektrolytu, neutrální solné mlhy a v atmosféře SO_2 . Z těchto zkušebních prostředí byly vyhodnoceny na povrchu nátěrových filmů a povrchu ocelového podkladu korozní projevy, které byly vyhodnoceny v závislosti na hmotnostním plnění, hodnotě OKP a typu dopantu. V této souvislosti byl stanoven třetí cíl práce, sledování a vyhodnocení fyzikálně – mechanických vlastností těchto povlaků.

Pro dosažení cílů diplomové práce byly připraveny modelové nátěrové hmoty, které obsahovaly povrchově upravený mastek s polyanilinem při 10, 20 a 30 hm. % to při OKP = 1, 3, 5 %. Tyto modelové nátěrové hmoty byly dispergovány v epoxysterové pryskyřici rozpouštědlového typu a jako plnivo byl zvolen mikromletý vápenec Omyacarb $CaCO_3$. Plnivé materiály $CaCO_3$ a rutilový typ oxidu titaničitého poskytovaly referentní vzorky vůči celkovému systému tak, aby bylo možné určit, do jaké míry tyto materiály ovlivňují protikorozi ochranu připravených nátěrových filmů. Cílem práce bylo stanovit, při jaké hodnotě OKP a hmotnostním plnění povrchově upraveného křemičitanu dosáhnou nátěrové filmy nejvyšší antikorozi a mechanické účinnosti. Na základě komplexních výsledků získaných z oblasti fyzikálně – mechanických zkoušek, tak i ze zkušebních prostředí vlhké

atmosféry NaCl, směsného elektrolytu a atmosféry SO₂, navrhnout prostředí, ve kterém by určený pigment s hmotnostním pokrytím a dopací našel vhodné použití.

Cílem této diplomové práce bylo najít a připravit takový materiál, který by se vyrovnal nebo předčil vlastnosti doposud používaných nátěrových hmot obsahujících toxické složky pigmentů. Prostředí, do kterých se tento připravený nátěr cílil, byly například venkovní nebo vnitřní areály chemického průmyslu. Také by se tyto materiály daly využít i v oblasti elektrotechniky.

3. Experimentální část

V třetí části diplomové práce se nachází soupis využívaných surovin, například použité pigmenty, pojivo, chemikálie a rozpouštědla, dále použité přístroje a zařízení. Soupis postupů laboratorní příprav, syntéza PANI a jeho následná dopace. Popis jednotlivých laboratorních zkoušek, které byly prováděny při charakterizaci pigmentových částic nebo u připravených nátěrových hmot.

3.1 Použité suroviny

3.1.1 Použité pigmenty

Mastek

Hustota: 2,739 g/cm³

Olejšové číslo: 44,1 g/100 g pigmentu

KOKP: 43,6

Výrobce: Naintsch Mineralwerke GmH, Rakousko

Funkce: pigment

TiO₂/RO – 2

Hustota: 4,119 g/cm³

Olejšové číslo: 26,9 g/100 g pigmentu

KOKP: 45,6

Výrobce: Precheza a.s., Česká republika, Přerov

Funkce: srovnávací vzorek

Omyacarb (CaCO₃)

Hustota: 2,731 g/cm³

Olejšové číslo: 25,5 g/100 g pigmentu

KOKP: 57,2

Výrobce: Lachema a.s., Česká republika, Brno

Funkce: plnivo použito v nátěrovém systému

3.1.2 Použitá pojiva

Worlée DUR D46

Výrobce: Worlée – Chemie GmbH, Německo

Složení: epoxysterová pryskyřice (60 % epoxid, 40 % olejšová komponenta – tungový olej)

Hustota: 1,07 g/cm³

Obsah sušiny: 60 %

Rozpouštědlo: xylen

Funkce: pojivo použití v nátěrovém systému

3.2 Použité chemikálie

3.2.1 Použité látky k syntéze PANI

Anilin

Sumární vzorec: $C_6H_5NH_2$

Skupenství: kapalné

Mr: 93,13 g/mol

Bod varu: 183 – 185 °C

Funkce: výchozí látka při syntéze PANI

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

Peroxodisíran amonný

Sumární vzorec: $(NH_4)_2S_2O_8$

Skupenství: bílá krystalická látka

Mr: 228,18 g/mol

Bod varu: 120 °C

Funkce: oxidační činidlo při syntéze polyanilinu

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

Kyselina fosforečná

Sumární vzorec: H_3PO_4

Skupenství: kapalina

Mr: 98 g/mol

Funkce: primární dopant PANI

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

Diethylfosfit

Sumární vzorec: $C_4H_{11}O_3P$

Mr: 138,102 g/mol

Bod tání: -70 °C

Bod varu: 204,072 °C

Funkce: sekundární dopant PANI

Výrobce: Sigma Aldrich, Německo

Kyselina benzoová

Sumární vzorec: $C_7H_6O_2$

Mr: 122,12 g/mol

Bod varu: 249,2 °C

Funkce: primární a sekundární dopant PANI

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

3.2.2 Rozpouštědla a pomocné látky

Xylen

Sumární vzorec: C_6H_{10}

Složení: ortho-, metha-, para- xylen

Hustota: 0,88 g/cm³

Funkce: ředidlo

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

Chloroform

Sumární vzorec: CHCl_3

Hustota: $1,48 \text{ g/cm}^3$

Funkce: odmašťovadlo

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

Mořící roztok

Složení: 1000 ml 20% HCl + 5 g urotropinu

Funkce: odmašťovadlo

Aceton

Sumární vzorec: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Hustota: $0,791 \text{ g/cm}^3$

Výrobce: Univerzita Pardubice

Funkce: rozpouštědlo

Ethanol

Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Hustota: $0,789 \text{ g/cm}^3$

Výrobce: Univerzita Pardubice

Funkce: rozpouštědlo

Destilovaná voda

Výrobce: Univerzita Pardubice

3.2.3 Sikativ

Nuodex Combi – APB

Složení: Co, Ca, Zr

3.3 Přístroje a zařízení

Příprava pigmentů

Laboratorní váhy KERN 440 – 47 Německo, laboratorní sušárna typ Memmert Německo, laboratorní planetový mlýn Pulversite 6, Frisch, GmbH Německo, laboratorní analytické váhy EXPLORER PRO, 210 g, 0,1 mg, laboratorní „skleněné míchadlo“.

Specifikace připravených pigmentů

Micromeritics AccuPyc II 1340, USA. SEM-JEOL-JSM 5600 JV.

Příprava nátěrových hmot

Krabicová nanášecí pravítka se šterbinou 100 – 250 μm , software formulace nátěrových hmot, disolver DISPERMAT Doventa AG, Švýcarsko.

Stanovení fyzikálně – mechanické odolnosti nátěrových filmů

Kyvadlový přístroj typu Persoz, Belgie, leskoměr micro-TRI-gloss BYK, Německo, Byko-test 4500, 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 5x2 mm a Zehntner-Cross-cut tester 11x1,5 mm, Německo. Třibodové mechanické měřidlo BYK GARDNER, Německo. Odtrhoměr Elkometer 106 Německo, pH-metr WTW 320, SRN a konduktometr Handylab LF1, SCHOTT, SRN.

Stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů

Korozní komora s SO_2 V400, Liebisch Německo, solná komora s kondenzací neutrální solné mlhy a směsného elektrolytu, Liebisch Německo.

3.4 Syntéza polyanilinu a jeho následná dopace

3.4.1 Syntéza polyanilinu s primárním dopantem H_3PO_4

PANI se připravuje oxidací anilinu s peroxidisíranem amonným v kyselém prostředí. Mírně exotermní reakce probíhá na vzduchu za laboratorní teploty

V první kádince bylo smícháno 42,96 ml 85% H_3PO_4 s 208 ml destilované vody a 9,06 ml anilinu, který byl vysrážen ve formě žluté sraženiny. Celá směs byla vložena pod míchadlo a po rozpuštění anilinu byla přidána do směsi příslušná navážka pigmentu a to v takovém množství, aby výsledný pigment byl povrchově pokryt z 10, 20 a 30 hm. % vrstvou PANI. Ve druhé kádince byl připraven roztok 28,25 g peroxidisíranu amonného v 250 ml destilované vody. K suspenzi pigmentu byl přidán roztok peroxidisíranu, přičemž byla reakce doprovázena barevnou změnou z šedé směsi přes zelenou do modré až do tmavě zelené barvy výsledného roztoku polyanilinfosfátu. Směs byla ponechána do druhého dne dopolymerovat.

Druhý den byla směs přefiltrována přes Büchnerovu nálevku a promyta 500 ml 0,4M 85% H_3PO_4 a následně 500 ml acetonu a to kvůli odstranění nízkomolekulárního produktu a zbytků oxidačního činidla. Sraženina polyanilinfosfátu byla sušena na vzduchu a poté sušena v sušárně při 60 °C. Usušený PANI byl pomlet v planetárním korundovém mlýnku Pulverisette 6 po dobu 30 min při 300 ot/min.

3.4.2 Syntéza polyanilinu s primárním dopantem kyselinou benzoovou

V prvním kroku byl připraven vodný roztok kyseliny benzoové a to tak, že 7 g kyseliny benzoové bylo přidáno do 2 l destilované vody a mícháno skleněným míchadlem po dobu 30 min. Výsledný roztok byl přefiltrován přes Büchnerovu nálevku a pomocí pH papírku bylo kontrolováno pH roztoku.

V první kádince se v 500 ml přefiltrovaného roztoku kyseliny benzoové rozpustilo 57,05 g peroxidisíranu amonného. Ve druhé kádince se v dalších 500 ml roztoku kyseliny benzoové rozpustilo 18 ml anilinu a po jeho rozpuštění byla přidána příslušná navážka pigmentu, aby výsledný pigment měl povrchovou úpravu 10, 20, 30 hm. %. Po dokonalém rozpuštění obou látek se obsah první a druhé kádinky smísil a směs se nechala hodinu míchat. Reakce byla doprovázena barevným přechodem od šedé barvy přes hnědou až po tmavě hnědou. Výsledná směs byla ponechána dopolymerovat přes noc a druhý den byla přefiltrována přes Büchnerovu nálevku a promyta 500 ml roztoku kyseliny benzoové a následně promyta acetonem. Výsledný pigment byl nejprve sušen 24 hodin na vzduchu a pak byl dosušen v sušárně při 60 °C.

3.4.3 Reprotonace polyanilinové báze sekundárními dopanty

Do kádinek bylo přesně naváženo stanovené množství vodivé polyanilinové též emeraldinové soli povrchově upraveného pigmentu primárním dopantem H_3PO_4 . Do každé kádinky bylo přidáno 36,04 ml hydroxidu amonného ve 208 ml destilované vody. Směs byla ponechána přes noc doreagovat, tak aby byla sůl převedena na „nevodivou“ bázi. Druhý den byla přefiltrována přes Büchnerovu nálevku a promyta malým množstvím ethanolu. Polyanilinová báze byla sušena 24 hodin na vzduchu a poté byla dosušena v sušárně při 60 °C. Roztok hydroxidu amonného sloužil k převedení polyanilové soli na polyanilinovou bázi, která se poté bude zpět reprotonovat na polyanilinovou vodivou sůl pomocí sekundárních dopantů.

První část vysušené polyanilinové báze byla smíchána s diethylfosfitem a druhá část byla smíchána s dříve připraveným vodným roztokem kyseliny benzoové. Tyto směsi byly ponechány doreagovat přes noc. Druhý den byly polyanilinofosfit a polyanilinbenzoát přefiltrovány přes Büchnerovu nálevku a promyty 100 ml ethanolu. Oba pigmenty byly sušeny na vzduchu 24 hodin a potom sušeny v sušárně při 60 °C.

Další část polyanilinové báze byla reprotonována pomocí heteropolykyseliny (křemičito – wolframové (STA) a fosfo – wolframové kyselina (PTA)). Nejprve byly připraveny roztoky obou kyselin a to rozpuštěním 10 a 20 g STA, PTA ve 200 ml destilované vody. Do těchto roztoků bylo přidáno 20 g pigmentu. Tato směs se nechala doreagovat přes noc. Druhý den byly tyto roztoky přefiltrovány přes Büchnerovu nálevku a promyty 100 ml ethanolu. Výsledné pigmenty byly sušeny 24 hodin na vzduchu a poté se nechaly dosušit v sušárně při 60 °C.

3.5 Systém značení vzorků

Systém značení vzorků je vždy odvozen od všech komponent obsažených v připravené pigmentové směsi. Směs je složena z těchto složek: pigment mastek, polyanilin. Primární dopanty kyselina trihydrogenfosforečná, kyselina benzoová. Sekundární dopanty diethylfosfit, kyselina benzoová a heteropolykyseliny, kyselina fosfo – wolframová a křemičito – wolframová. Pro srovnání je použit neutralizovaný polyanilin. Jednotlivé postavení komponent je dáno v pořadí:

Pigment/ Polyanilin/ Dopant/ Hodnota povrchového pokrytí (hm. %).

U heteropolykyselin je navíc značení poměru pigmentu ku heteropolykyselině v hmotnostních %. Značení pro heteropolykyseliny:

Pigment/ Polyanilin/ Dopant/ Hodnota povrchového pokrytí/ Poměr pigment ku HPAS

Př. M/P/H₃PO₄/10, 20, 30 hm. % = mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou trihydrogenfosforečnou, při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %.

M/P/B1°/10, 20, 30 hm. % = mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou benzoovou, při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %.

M/P/DEPH/10, 20, 30 hm. % = mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný diethylfosfitem, při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %.

M/P/B2°/10, 20, 30 hm. % = mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou benzoovou, jako sekundární dopant, při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %.

M/P/N/10, 20, 30 hm. % = neutralizovaný polyanilin, při hmotnostním pokrytí 10, 20 a 30 hm. %.

M/P/STA/30 hm. %/1:1/1:0,5 = mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou křemičito – wolframovou, při hmotnostním pokrytí 30 hm. %. Při poměru pigment ku HPAS 1:1 nebo 1:0,5 hm. %.

M/P/PTA/30 hm. %/1:1/1:0,5 = mastek povrchově upravený polyanilinem protonovaný kyselinou fosfo – wolframovou, při hmotnostním pokrytí 30 hm. %. Při poměru pigment ku HPAS 1:1 nebo 1:0,5 hm. %

3.6 Charakterizace pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin

3.6.1 Stanovení spotřeby oleje

Pomocí této zkoušky lze vypočítat spotřebu lněného oleje v gramech, které ze 100 g pigmentu vytvoří pastu s určitými vlastnosti. Stanovení bylo provedeno dle ČSN 67 0351 metodou tlouček – miska.

Do glazurované třecí místy bylo naváženo, v závislosti na hustotě pigmentového prášku 0,5 g připraveného pigmentu. Postupně byl do třecí misky přidáván lnění olej z byrety za současného tření tloučkem. Stanovení olejového čísla bylo ukončeno po nabalení veškerého pigmentu na tlouček. Objem spotřebovaného oleje byl odečten ze stupnice na byretě a pomocí této hodnoty bylo vypočteno olejové číslo podle vzorce 1 pro příslušné pigmenty.

$$\text{Vzorec 1} \quad o. \text{ č.} = \frac{\rho \cdot V \cdot 100}{m}$$

Kde:

o.č.– olejové číslo [g oleje/100g pigmentu]

ρ – hustota lněného oleje: [0,93 g·cm⁻³]

V – objem spotřebovaného lněného oleje [ml]

m – navážka pigmentu [g]

3.6.2 Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)

Pojem objemová koncentrace pigmentu (OKP) vyjadřuje koncentraci pigmentu v pojivu. Se stoupající koncentrací dojde k překročení určité meze a objemová koncentrace pigmentu se změní na kritickou objemovou koncentrací pigmentu (KOKP). Nad touto hodnotou se výrazně mění vlastnosti nátěrového filmu jako tvrdost, lesk, propustnost a tvorba puchýřů. Pokud dojde k vyrovnání těchto hodnot je prostor mezi částicemi pigmentu a plniva právě vyplněn pojivem. Hodnota KOKP byla vypočtena pomocí naměřených hustot a olejového čísla jednotlivých pigmentů podle daného vzorce 2.

$$\text{Vzorec 2} \quad KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho_{\text{pigment}}}}{\left(\frac{100}{\rho_{\text{pigment}}} + \frac{o.č.}{\rho_{\text{olej}}}\right)}$$

Kde:

o.č. – olejové číslo [g oleje/100g pigmentu]

ρ_{olej} – hustota lněného oleje [$0,93 \text{ g/cm}^3$]

ρ_{pigment} – hustota pigmentu [g/cm^3]

3.6.3 Stanovení měrné hustoty pigmentů

K tomuto stanovení bylo použito Micromeritics AccuPyc II 1340, dle normy ČSN 670542. Objem vzorku byl změřen na základě měření objemu helia vytěsněného měřeným vzorkem, navážka vzorku se řídila velikostí měřící cely a byla provedena tak, aby byla kvjeta zaplněna právě ze 2/3 jejího objemu. Objem měřící cely je 10 ml. Poté byla tímto hustoměrem vypočtena hustota pomocí zadané hmotnosti vzorku s přesností $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. V závislosti na teplotě, byla zapsána 3 desetinná místa, protože laboratorní teplota byla $21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6.4 Stanovení morfologie částic

Morfologie částic byla zjištěna pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu SEM-JEOL-JSM 5600 JV. Metoda je založena na interakci dopadajících elektronů se vzorkem. Úroveň signálu se mění při putování paprsku po vzorku. Z jednotlivých signálů se poté složí výsledný obraz.

3.6.5 Stanovení obsahu sušiny

Stanovení obsahu sušiny je velice důležité pro zjištění ochranné funkce nátěrového filmu a dále pro stanovení přidaného množství sikativu do nátěrového systému. Provedení zkoušky se provádí tak, že na analytických vahách navážíme očištěná a odmaštěná plechová víčka, která mají průměr 80 mm. Poté se na ně naváží 2 - 3 g zkoušené látky a jsou vloženy do sušárny při teplotě $140 \text{ }^\circ\text{C}$ po stanovenou dobu. Po uplynutí této doby jsou víčka vyjmuta

ze sušárny a vložena do exikátoru, po vychladnutí se opět zváží. Obsah sušiny se vypočítá podle vzorce 3:

$$\text{Vzorec 3} \quad S = \frac{c-a}{b-a} * 100$$

Kde:

S – obsah sušiny [%]

a – hmotnost čistého víčka [g]

b – hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g]

c – hmotnost víčka po vysušení [g]

3.6.6 Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků a nátěrových filmů

Do čistých nádob byly připraveny 10% suspenze pigmentů s redestilovanou vodou a nátěrové hmoty s redestilovanou vodou. K měření pH byl použit pH-metr WTW 320 a k měření měrné elektrické vodivosti konduktometr Handylab LF1. Stanovení probíhalo celkově 28 dní v týdenních intervalech. Zkouška byla naměřena dle normy ČSN EN ISO 787-9 [98].

3.6.7 Stanovení obsahu vodou rozpustných látek

Tato zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 787-3. Podstatou metody je extrakce organických pigmentů horkou nebo studenou vodou a stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě v extraktu. Pokud by obsah těch látek byl vyšší než 1 hm. % může v systému nastat výskyt osmotických puchýřů.

3.6.8 Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za studena

Do kádinky bylo naváženo 5 g daného pigmentu a tento pigment byl smáčen 200 ml destilované vody, vzniklá suspenze byla převedena do odměrné baňky a doplněna na objem 250 ml. Tyto suspenze byly postupně promíchávány. Druhý den byly připravené suspenze zfiltrOVány přes skládaný filtrační papír a zpět převedeny do odměrných baněk. Do připravených vyžíhaných předem zvážených, do konstantní hmotnosti, keramických misek bylo odpipetováno 100 ml vzniklého roztoku. Po odpaření roztoku byly misky umístěny do sušárny a po vysušení do konstantní hmotnosti při teplotě 110 °C byly umístěny do exikátoru a zváženy. Obsah vodou rozpustných látek ve vodě lze v procentech vypočítat ze vzorce 4:

$$\text{Vzorec 4} \quad M_{ws,c} = \frac{2,5 * m_s}{m_0}$$

Kde:

$M_{ws,c}$ – obsah vodou rozpustných látek za horka (c), za studena (h) v [%]

2,5 – faktor zředění

m_s – hmotnost sušiny v [g]

m_0 – hmotnost pigmentu nebo plniva

3.6.9 Stanovení obsahu vodou rozpustných látek za horka

Metoda stanovení obsahu vodou rozpustných látek za horka má shodný postup s výše popsanou metodou 3.6.8, kromě toho že pigmenty po přelití horkou destilovanou vodou byly přivedeny k varu po dobu minimálně 7 minut a poté byly ochlazeny a převedeny do odměrné baňky 250 ml.

3.6.10 Stanovení obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení obsahu kyselých či alkalických složek bylo stanoveno dle normy ČSN 67 0545. Roztok, který byl připraven při přípravě obsahu vodou rozpustných látek za horka bylo odpipetováno 100 ml z titrační baňky a změřeno pH, poté bylo přidáno 5 kapek indikačního činidla methylované. Na základě výsledků pH byl zvolen vhodný titrační roztok:

Oranžové zbarvení – neutrální roztok

Žluté zbarvení – roztok je zásaditý a titruje se roztokem 0,05M HCl do oranžového zbarvení

Narůžovělé zbarvení – roztok je kyselý a titruje se roztokem 0,05M NaOH do růžového zbarvení

Výpočet byl proveden podle vzorce 5:

$$\text{Vzorec 5} \quad x = \frac{2,5 * V * 100}{2 * m} \text{ [g/l]}$$

Kde:

V – spotřeba roztoku [ml]

m – hmotnost navážky [g]

3.7 Příprava nátěrových hmot

3.7.1 Formulace nátěrových hmot

Formulování nátěrové hmoty bylo provedeno v programu „Formul“. Jako pojivo byla zvolena epoxyesterová pryskyřice Worleé Dur D46 rozpouštědlového typu a následně byly přidávány připravené pigmenty při objemové koncentraci OKP = 1, 3, 5 % s parametrem pigmentového systému Q = 30 %, hodnota kvocientu je dána poměrem OKP/KOKP, čím se

zajistí stejný podíl obsahu pevných látek ve všech nátěrových systémech. Jako srovnávací vzorek byla připravena nátěrová hmota s pigmenty CaCO_3 a TiO_2 . Výsledné prášky byly pomlety na planetovém korundovém mlýnku Pulverisette 6. Doba mletí pigmentu trvala 30 min a otáčky byly nastaveny na 300 ot/min.

3.7.2 Homogenizace pigmentů

Připravený pigment křemičitanového typu a plnivo byly v keramické třecí misce homogenizovány neglazovaným tloučkem za sucha s cílem, nejen dokonalého promísení směsi, ale i mechanicko-chemické aktivace surovin a zvýšení kontaktu částic práškové reakční směsi. Homogenizace trvala 15 min.

3.7.3 Příprava nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty byly připraveny dispergací na dispergačním zařízení Disolver. Nejdříve bylo do ocelové nádoby naváženo množství epoxyesterové pryskyřice a vloženy balotinové kuličky o průměru 3,4 mm. Poté bylo vloženo míchadlo a otáčky byly nastaveny na $500 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, při nichž byl přidáván příslušný homogenizovaný pigment. Po přidání určitého množství pigmentu byly otáčky zvýšeny na $1000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ a celá směs byla dispergována minimálně po dobu 30 min. Pro úpravu hustoty byl přidán xylen, který byl dávkován v určitém množství, tak aby viskozita nátěrových hmot byla přibližně stejná. Nátěrová hmota byla po dokončení dispergace zfiltrována přes tkaninu Uhelon 45 S (100% polyamid) do skleněných lahvíček, popsána a uložena. V následujících tabulkách 1 – 9 jsou uvedeny formulace nátěrových hmot.

Tabulka 1: Formulace nátěrové hmoty mastku na 100 g celku

OKP [%]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
1	1,36	18,12	80,52
3	4,16	15,44	80,41
5	7,07	12,65	80,29

Tabulka 2: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného primárním dopantem H_3PO_4 na 100 g celku

OKP [%]	Hmotnostní pokrytí [hm. %]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
1	10	1,21	18,05	80,74
3		3,73	15,13	81,14
5		6,39	12,07	81,55
1	20	1,13	17,86	81,01
3		3,47	14,66	81,87
5		5,98	11,26	82,77
1	30	1,06	16,56	82,38
3		3,42	10,19	86,39
5		6,14	2,82	91,04

Tabulka 3: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného primárním dopantem kyselinou benzoovou na 100 g celku

OKP [%]	Hmotnostní pokrytí [hm. %]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
1	10	1,27	17,9	80,83
3		3,94	14,72	81,35
5		6,73	11,38	81,89
1	20	1,17	17,87	81,01
3		3,12	13,02	81,25
5		6,22	11,01	82,77
1	30	1,16	16,34	82,5
3		3,73	9,62	86,65
5		6,73	1,74	91,53

Tabulka 4: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného sekundárním dopantem DEPH na 100 g celku

OKP [%]	Hmotnostní pokrytí [hm. %]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
1	10	1,21	17,88	80,91
3		3,74	14,61	81,65
5		6,43	11,20	82,37
1	20	1,22	17,68	81,10
3		3,76	14,05	82,18
5		6,50	10,13	83,37
1	30	0,97	18,02	81,00
3		3,00	15,14	81,85
5		5,18	12,04	82,82

Tabulka 5: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného sekundárním dopantem kyselinou benzoovou na 100 g celku

OKP [%]	Hmotnostní pokrytí [hm. %]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
1	10	1,23	17,68	81,09
3		3,84	14,04	82,12
5		6,63	10,12	83,26
1	20	1,12	17,83	81,05
3		3,46	15,55	81,99
5		5,97	11,04	82,99
1	30	0,73	16,56	82,40
3		3,34	10,20	86,46
5		5,99	2,83	91,18

Tabulka 6: Formulace nátěrové hmoty neutralizovaný PANI na 100 g celku

OKP [%]	Hmotnostní pokrytí [hm. %]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
1	10	1,13	17,93	80,95
3		3,74	14,79	81,74
5		5,96	11,48	82,56
1	20	1,12	17,96	80,92
3		3,34	14,79	81,74
5		5,96	11,48	82,56
1	30	1,02	17,85	81,13
3		3,17	16,62	82,20
5		5,49	11,06	83,45

Tabulka 7: Formulace nátěrové hmoty PANI dopovaného heteropolykyselinami na 100 g celku

Křemičito – wolframová kyselina					
OKP [%]	Poměr PANI : HPA	Hmotnostní pokrytí [hm. %]	Pigment [hm. %]	Plnivo [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
3	1 : 1	30	3,44	14,38	82,18
3	1 : 0,5	30	3,38	14,39	82,23
Fosfo – wolframová kyselina					
3	1 : 1	30	4,12	14,83	81,05
3	1 : 0,5	30	3,89	14,87	81,24

Tabulka 8: Formulace srovnávací nátěrové hmoty na 100 g celku

Q [%]	Omycarb [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
30	19,42	80,58

Tabulka 9: Formulace horního nátěru na 100 g celku

Q [%]	Omycarb [hm. %]	TiO ₂ [hm. %]	Epoxyesterová pryskyřice [hm. %]
15	5,74	6,82	87,44

3.8 Příprava vzorků pro fyzikálně – mechanické a korozní zkoušky

3.8.1 Nanášení nátěrových hmot na ocelové panely

Připravené nátěrové hmoty byly nanесeny na ocelové panely pro přímé korozní a fyzikálně – mechanické zkoušky. Před nanесením na ocelový panel, byl do nátěrových filmů přidán sikativ kobaltnaté soli a to 0,01 hm. %. Pro přímé korozní zkoušky panel o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm, pro fyzikálně - mechanické zkoušky panel o rozměrech 200 x 60 x 0,9 mm. Povrch každého panelu byl před nanесením nátěrové hmoty odmaštěn chloroformem, potom byl na povrch panelu nanесen nátěrovým film pomocí krabicového pravítka s přesně definovanou šterbinou 250 μm. Po zaschnutí první vrstvy nátěrového filmu na panelu o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm, byla nanесena druhá vrstva. Po dokonalém zaschnutí byl aplikován horní nátěr „top coat“, aby celková tloušťka nátěrového filmu činila maximálně 100 μm. Ocelové panely byly po stranách a na zadní straně opatřeny ochrannou izolepou.

3.8.2 Nanášení nátěrových hmot na skleněné panely

Na skleněné panely o rozměru 200 x 100 x 5 mm byly nanесeny nátěrové hmoty. Před nanесením byly panely očištěny jarovou vodou, destilovanou vodou, osušeny a odmaštěny chloroformem. Nátěrové hmoty byly nanесeny pomocí krabicového pravítka o rozměru 250 μm.

3.8.3 Nanášení nátěrových filmů na plastové fólie

Modelové nátěrové hmoty byly nanесeny na polyethylenových fólie o rozměru 150 x 200 mm. Po řádném zaschnutí (30 dní) byl nátěrový film nastříhán na kousky i s fólií o rozměrech 0,5 x 0,5 mm, protože se jednalo o nízko pigmentové nátěrové filmy. Tyto připravené volné filmy byly použity ke stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových hmot.

3.9 Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně - mechanických zkoušek

3.9.1 Měření tloušťky nátěrových filmů

Tloušťka nátěrového filmu byla měřena nedestruktivní metodou pomocí magnetického tloušťkoměru Byko-test 4500, toto měření proběhlo dle normy ISO 2808. Kalibrace přístroje byla provedena na panelu, který odpovídal stejnému podkladu jako na ocelových panelech. Měření bylo provedeno na pěti různých místech na panelu. Výsledná hodnota byla vypočítána jako aritmetický průměr z naměřených hodnot. Měření tloušťky na skleněném podkladu bylo provedeno dle normy ČSN 67 3061 destruktivní metodou pomocí tříbodového mechanického měřidla [99].

3.9.2 Měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech

Tato zkouška byla naměřena na kyvadlovém přístroji Persoz za definovaných podmínek, podle ČSN ISO 67 3076. Měrnou jednotkou jsou % vztažená ke tvrdosti skleněného standardu, který má tvrdost 100 %. Měření tvrdosti nátěrů kyvadlovým přístrojem je založeno na tom, že kývání kyvadla dosedající na zkoušený nátěr kuličkami je tím více utlumeno, čím je nátěr měkčí a dochází k utlumení kinetické energie kyvadla. Princip spočívá v době útlumu kyvadla na zkoušeném nátěrovém filmu z amplitudy 12 ° na amplitudu 4 °, které je opatřeno kuličkami. Kuličky postupně dosedají na skleněný panel a tvrdost je dána počtem kmitů kyvadla. Před a po měření byl změřen standart a z něj se vypočítal aritmetický průměr. K této hodnotě byla vztažena hodnota proměřených vzorků. Výslednou hodnotou jsou procenta vztažená k tvrdosti standardu. Vzorec 6 pro výpočet:

$$\text{Vzorec 6} \quad T = \frac{t_1}{t_2} * 100$$

Kde:

T – tvrdost nátěrového filmu [rel. %]

t₁ – doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s]

t₂ – doba útlumu kyvadla na standardu [s]

3.9.3 Stanovení změny lesku nátěrových filmů

Lesk patří mezi faktory, které indikují destruktivní procesy v nátěrovém filmu. Patří mezi optické vlastnosti.

Lesk byl změřen pomocí leskoměru micro-TRI-gloss 3 ve třech úhlech 20°, 60° a 85°. Ten byl kalibrován na standard, což je černé sklo. Výsledný aritmetický průměr tří hodnot z leskoměru byl vyjádřen jako číslo lesku vztažené ke standardu. Stanovení probíhalo, dle

normy ČSN 67 3063. Změna lesku detekuje destruktivní pochody probíhající v nátěrovém filmu.

3.9.4 Stanovení chemické odolnosti pomocí MEK testu

Chemická odolnost nátěrového filmu byla provedena na základě tzv. MEK (mehtylethylketon) testu, podle normy ASTM D-4752-10. Nejnovější verze normy je z roku 2015 a její název je volně přeložen jako „otěrový test“.

Stanovuje se odolnost nátěru při působení methylethylketonu. Připravené nátěrové filmy na skleněných panelech byly otírány methylethylketonem po dobu 50 sekund. Následně byla stanovena hodnota stavu nátěru podle stupnice. Poté byl nátěr dále otírán do úplného obnažení podkladu a byl zaznamenán počet tzv. „dvojtahů“. Tahy byly prováděny tak, aby jeden dvojtah trval jednu sekundu. Pokud nedošlo k obnažení podkladu do 300 sekund, byl test ukončen a byla zapsána hodnota poškození nátěru, která se hodnotí podle uvedených stupňů. [100].

Stupeň 0 – úplné obnažení podkladu

Stupeň 1 – dojde ke značnému a hlubokému narušení nátěrového filmu, ale již ne k podkladu

Stupeň 2 – zřetelné poškození (poškrábání) nátěrového filmu

Stupeň 3 – lehké poškození (poškrábání) nátěrového filmu

Stupeň 4 – povrch nátěru se na otírané ploše nepoškodí, ale pouze vyleští a pouze nepatrné množství pigmentu uvolněného z nátěru je patrné na otěrové gáze

Stupeň 5 – na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění ani žádné zbytku pigmentu na gáze

3.9.5 Stanovení vrypové zkoušky dle Buchholze

Buchholzova vrypová zkouška probíhala dle normy ISO ČSN 2815. Tato zkouška je ukazatelem tvrdosti jednovrstvého i vícevrstvého nátěrového filmu na skleněných panelech.

Podstatou zkoušky je zatížení speciálního zařízení závažím o hmotnosti 500 ± 5 g, po dobu 35 ± 1 sekund. Během této doby dojde vtisku, což je v podstatě vtlačení ostří do určité hloubky nátěru. Výsledek je vyjádřen délkou vtisku „vrypu“ v mm.

3.9.6 Stanovení odolnosti nátěrových filmů při ohybu

Schopnost nátěrového filmu odolávat ohybu je ukazatelem odolnosti proti deformaci. Například neodlupovat se a netvořit trhliny. Principem zkoušky je ohýbat ocelový panel přes válcové trny od nejmenšího po největší (4 – 16 mm). Stanovení bylo provedeno dle normy ČSN ISO 1519 a výsledkem zkoušky byl průměr v mm toho trnu, u kterého ještě nedošlo k deformaci nátěru, k vyhodnocení byla použita tabulka 11 [101].

3.9.7 Stanovení odolnosti nátěru padajícím závažím

Tato zkouška stanovuje mechanické vlastnosti nátěrového filmu při deformaci úderem. Při volném pádu závaží dojde k prasknutí, odloupenutí nátěru od podkladu. Hodnotí se výška, při které nedojde k takové deformaci.

Zkoušený panel byl vložen do přístroje mezi kovadlinu a úderník, poté bylo na vzorek uvolněno závaží z výšky 100 cm o hmotnosti 1000 g. Hodnotilo se poškození nátěru, při poškození filmu byla výška snížena. Zkouška byla provedena dle příslušné normy ČSN ISO 6272 a vyhodnocena podle tabulky 11 [102].

3.9.8 Stanovení odolnosti hloubením

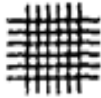

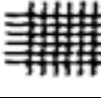


Zkouška byla provedena v Erichsenově přístroji dle normy ČSN ISO 1520. Do zkoumaného panelu byla postupně vtlačována ocelová koule o průměru 20 mm. Výslednou hodnotou bylo hloubení v mm, kdy nedošlo k poškození nátěrového filmu. Hodna byla přiřazena podle tabulky 11 [103].

3.9.9 Stanovení přilnavosti nátěrových filmů mřížkovou metodou

Tato zkouška určuje odolnost nátěrového filmu vůči oddělení od podkladu. A test se hodnotil podle stupnice.

Pro tuto zkoušku byl použit řezný nástroj „nůž Cross“ s pěti noži. Vzdálenost nožů mezi jednotlivými ostrími určujeme z již změřené tloušťky nátěrového filmu. Tloušťka nátěrových filmů se pohybovala v rozmezí 60 – 100 μm a proto byl zvolen nůž se vzdáleností mezi jednotlivými čepeli 2 mm a nůž Zehntner-Cross-cut tester s 11 noži se vzdáleností mezi čepeli 1,5 mm. Pomocí těchto nožů byla na nátěrový film zhotovena mřížka. Dle ČSN ISO 2409 byl z hodnotící tabulky 10 vybrán stupeň přilnavosti. [104].

Tabulka 10: Tabulka stanovení stupně přilnavosti

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

3.9.10 Odtrhová zkouška přilnavosti

Zkouška se provádí dle normy ČSN ISO 24624, stanovuje minimální tažné napětí, které je potřebné k odtržení nátěrového filmu kolmo od podkladu u jednovrstvých nebo vícevrstvých nátěrů. Zkouška je provedena pomocí zařízení odtrhoměru Elkometer 106. U této zkoušky může dojít k dvěma druhům lomu:

Adhezní lom – dojde k roztržení nejslabší mezifáze

Kohezní lom – dojde k odtržení nejslabší složky

Na zkušební ocelový panel s nátěrovým filmem, byly přilepeny dvousložkovým epoxidovým lepidlem dva zkušební válečky o průměru 20 mm. Pomocí řezného nástroje bylo odstraněno přebytečné lepidlo a panely byly ponechány 12 hodin proschnout. Poté bylo umístěno odtrhové zařízení a to kolmo v rovině. Výsledkem byla síla potřebná k odtrhu v N a poté se posoudí lomová plocha [105].

3.9.11 Stanovení celkové fyzikálně - mechanické účinnosti nátěrových filmů

Fyzikálně – mechanické vlastnosti jsou nezbytné pro zjištění primární funkce nátěru. Ty jsou závislé jak na typu, tak na odolnosti nátěrového filmu a na působení vnějších povětrnostních a korozních činitelů. Veličiny, které tyto vlastnosti určují, jsou: přilnavost nátěrového filmu, měřená mřížkovou zkouškou, odolnost nátěrového filmu vůči hloubení na Erichsonově přístroji, ohyb přes válcové trny a odolnost vůči volnému pádu závaží.

Podle tabulky 11 bylo k jednotlivým zkouškám přiřazeno hodnotící číslo a poté byla podle vzorce 8 vypočtena celková fyzikálně – mechanická účinnost.

$$\text{Vzorec 7} \quad \text{Celková fyz. – mech. odolnost} = \frac{B1+B2+B3+B4}{4}$$

B1 – je stupeň odolnosti nátěrů při ohybu

B2 – je stupeň odolnosti nátěrů při úderu

B3 – je stupeň odolnosti nátěrů při hloubení

B4 – je stupeň přilnavosti nátěrů

Tabulka 11: Hodnocení celkové fyzikálně – mechanické odolnosti

Ohyb přes válcové trny [mm]	Volný pád závaží o hm. [cm]	Hloubení v Erichsonově př. [mm]	Přilnavost mřížkovou metodou [st.]	Celk. fyz.-mech. odolnost
4	100	10	0	100
6	80	8	1	90
8	60	6	2	75
10	40	4	3	55
12	20	2	4	30
16	0	0	5	5

3.10 Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek

Zrychlené laboratorní zkoušky napodobují přírodní i jiné specifické podmínky. Urychlují simulovanou atmosférickou korozi za zvýšení intenzity působení jednotlivých korozních vlivů. Časová náročnost byla vyjádřena v hodinách. Každý vzorek byl na nátěrovém filmu v pravé třetině opatřen svislým zkušebním řezem o délce 8 cm o průměru 0,5 mm. Řez byl zhotoven pomocí nože „Scratching tool“ a byl zhotoven podle normy DIN 53167.

3.10.1 Zrychlená cyklická laboratorní zkouška

Zrychlená cyklická laboratorní zkouška se skládá ze dvou cyklů. V prvním cyklu působila směs na zkušební vzorky síranu amonného 0,35 hm. % a chloridu sodného 0,05 hm. %. Cykly probíhaly po dobu 10 hodin mlha směsného elektrolytu při 35 °C ± 2 °C, hodinu kondenzace vody při 40 °C ± 2 °C a hodinu schnutí při teplotě okolního vzduchu.

Tento cyklus probíhal dvakrát po 12 hodinách, tedy 24 hodin. Tato zkouška byla provedena na základě normy ASTM – G85.

Druhý cyklus využívá vliv NaCl za zvýšené teploty se 100% relativní vlhkostí vzduchu. Stimuluje prostředí s vysokým obsahem chloridů například přímořské oblasti nebo zasolené silnice v zimě.

Zkušební nátěry byly vloženy se stojany do kondenzační komory s neutrální solnou mlhou, která byla tvořena 5% NaCl. Zkouška probíhala ve dvanáctihodinových cyklech, kdy se střídala expozice v 5% mlze NaCl po dobu šesti hodin. Poté byly vzorky 2 hodiny sušeny při teplotě 28 °C a následně byly čtyři hodiny vystaveny kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C ± 2°C. U nátěrových filmů byly po vyjmutí z komory vyhodnoceny korozních projevy popsáné v kapitole 3.11. Zkouška probíhala 720 hodin v expozici směsného elektrolytu a 480 hodin v expozici neutrální solné mlhy. Dohromady byla doba expozice 1200 hodin, dle normy ČSN ISO 9227 [106].

3.10.2 Zrychlená korozní zkouška v atmosféře SO₂

Zkouška v atmosféře SO₂ se 100% relativní vlhkostí vzduchu stimuluje průmyslové prostředí.

Panely se vzorky byly vloženy do komory s oxidem siřičitým při teplotě 35 °C ± 2 °C. Zrychlená korozní zkouška probíhala ve dvou cyklech, vzorek byl po dobu 6 hodin vystaven oxidu siřičitému a poté následovalo 16 hodinové osychání. Zkouška trvala 1440 hodin a po vyjmutí z komory byly na nátěrových filmech vyhodnoceny korozní projevy popsáné v kapitole 3.11. Zkouška probíhala dle normy ČSN ISO 3231 [107].

3.10.3 Zrychlená cyklická zkouška s expozicí v směsném elektrolytu v kombinaci se střídáním teplot (teplotními šoky)

Na ocelových panelech, pro mechanické zkoušky byla provedena zrychlená korozní zkouška s vloženými cykly střídáním teplot. Bylo vycházeno ze zkoušky v korozním prostředí směsného elektrolytu síranu amonného 0,35 hm. %, chloridu sodného 0,05 hm. % a ze zkoušek vůči střídání teplot (– 20 °C a + 60 °C). Při této zkoušce docházelo ke střídání dvou 24 hodinových cyklů. První cyklus se skládal z 8 hodinové expozice ve směsném elektrolytu síranu amonném 0,35 hm. % a chloridu sodného 0,05 hm. %, při teplotě 40 °C ± 2 °C. Po ukončení expozice byly ocelové panely přemístěny na 16 hodin do sušárny předeřáté na 55 °C ± 5 °C. Druhý cyklus se skládal z 8 hodinové expozice ve směsném elektrolytu síranu amonného 0,35 hm. % a chloridu sodného 0,05 hm. %, při teplotě 40 °C ± 2 °C. Po ukončení expozice byly ocelové panely přemístěny na 16 hodin do mrazničky při teplotě – 20 °C.

Zrychlená korozní zkouška byla přerušena na 120 hodin a poté byly oba cykly opakovány. Před fyzikálně – mechanickými zkouškami byly ocelové panely vloženy na 24 hodin do neutrální solné mlhy za působení 5% mlhy NaCl za teploty $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.10.4 Hmotnostní korozní úbytky ve vodných výlužích nátěrových filmů a pigmentových prášků

Z pigmentových prášků byly připraveny 10% suspenze. U těchto připravených suspenzí bylo po dobu 28 dnů proměřována hodnota měrné elektrické vodivosti a pH. Po uplynutí této doby byly roztoky zfiltrvány, aby se oddělil pigment od vodného výluhu. Do těchto roztoků byl vložen odmaštěný ocelový panel o rozměrech $0,9 \times 2 \times 0,05$ mm, který byl předem zvážen s přesností na 0,0001 g a změřena jeho délka i šířka. Po dobu 14 dní bylo měřeno pH a měrná elektrická vodivost, poté byly panely vyjmuty, očištěny mořicím roztokem, acetonem a zváženy. Zkouška probíhala dle normy ČSN 03 8102 a ze vzorce 8 byla potom vypočtena plošná koroze [108].

$$\text{Vzorec 8} \quad K_m = 10^4 \cdot \frac{(m-m_1)}{2S}$$

Kde:

K_m – hmotnostní korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [g/m^2]

m – hmotnost čistého panelu [g]

m_1 – hmotnost zkorodovaného panelu [g]

S – plocha korozního panelu [m^2]

Hodnota hmotnostních úbytků panelů byla stanovena v hmotnostních procentech vztažených k hmotnostnímu úbytku panelu v čisté redestilované vodě (slepý pokus). Hodnota byla vypočtena podle vzorce 9.

$$\text{Vzorec 9} \quad X = \frac{K_m}{K_m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100$$

Kde:

X – hmotnostní korozní úbytek vztažený na úbytek v redestilované vodě [%]

K_m – hmotnostní korozní úbytek ve výluhu volného nátěrového filmu [g/m^2]

$K_m(\text{H}_2\text{O})$ – hmotnostní korozní úbytek v redestilované vodě [g/m^2]

3.10.5 Lineární polarizace

Tato zkouška je založena na sledování rychlosti koroze s důkazem na stanovení polarizačního odporu a rychlosti koroze. K měření se používá cela, ve které se nachází referentní elektroda (nasyčená kalomelová elektroda – CSE), protielektroda (platinová elektroda) a pracovní elektroda tvořená samotným vzorkem.

Přístroj je ve tvaru válcového zásobníku naplněného 3,5% NaCl, ve kterém je 1 cm² pracovní elektrody vystaven tomuto prostředí. Měřící cela je připojena k přístroji: potenciostat/galvanovat (VSP – 300/ Francie). Organické povlaky byly 12 hodin vystaveny v cele prostředí 3,5% NaCl a poté byly proměřeny technickou lineární polarizací. Následně byl vyhodnocován samovolný korozní potenciál (E_{cor}), proudová hustota (I_{cor}), polarizační odpor (R_p) a rychlost koroze (V_{kor}) [109]. Následující hodnoty se vypočítají podle vzorců 10, 11 a 12:

$$\text{Vzorec 10:} \quad I_{cor} = \frac{B_k}{R_p}$$

$$\text{Vzorec 11:} \quad B_k = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

$$\text{Vzorec 12} \quad V_{cor} = \frac{I_{cor} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A}$$

Kde:

I_{cor} – korozní proudová hustota [μA]

R_p – polarizační odpor [Ω]

B_k – Stern – Geary koeficient

β_a a β_c – sklony tafelových oblastí [mV]

V_{cor} – korozní rychlost [mm/rok]

K – konstanta [3272 mm/A cm za rok]

EW – ekvivalentní hmotnost

ρ – hustota [g/cm^3]

A – plocha vzorku [cm^2]

3.10.6 Stanovení samovolného korozního potenciálu organických povlaků

Tato experimentální technika sleduje změnu samovolného korozního potenciálu v závislosti na čase. Testované organické povlaky byly vystaveny roztoku 0,05 M NaCl. Jako protielektroda byla použita wolframová elektroda. Toto stanovení probíhalo po dobu 480 hodin, kdy každou minutu měření byla zaznamenána hodnota samovolného korozního potenciálu.

3.11 Hodnocení korozních zkoušek

Po provedení zrychlených korozních zkoušek byl vyhodnocen stav všech zkušebních panelů. Na povrchu jednotlivých nátěrových hmot byly vyhodnoceny hodnoty puchýřů v ploše nátěrů a řezu a po odstranění nátěrového filmu bylo vyhodnoceno podkorodování a koroze v řezu nátěrového filmu. Samotný nátěrový film byl odstraněn v roztoku 25% NaOH. Z ocelových panelů byla odstraněna ochranná izolepa a následně byl panel ponořen do toho

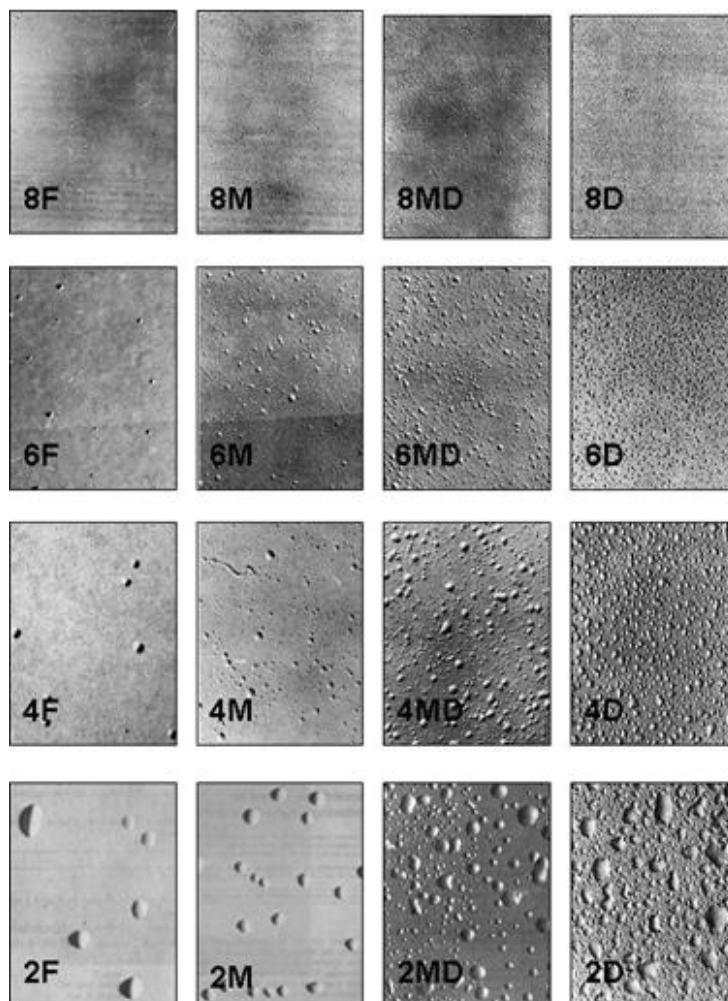
roztoku a tak ponechám 24 – 72 hodin, druhý den byl zbylý nátěr odstraněn škrabkou a ořen mořícím roztokem a chloroformem, poté byl přestříkán transparentním lakem pro konzervaci korozních projevů a zabránění další degradaci na vzduchu.

Všechny nátěry byly po vystavení zrychlených korozních zkoušek vyhodnoceny dle normy ASTM a k získaným hodnotám byly přiřazeny hodnoty vycházející z tabulek uvedených norem a poté zapsány do tabulky.

3.11.1 Hodnocení puchýřů v ploše a řezu nátěrových filmů

Toto hodnocení bylo provedeno dle normy ASTM D 714-87. Zkouška spočívá v hodnocení odolnosti organického povlaku k tvorbě puchýřů, které vznikají při difúzi okolního prostředí nátěrovým filmem k podkladovému kovu. Tvorba puchýřků je známkou porušení propustnosti organického povlaku, v místě kde vznikl puchýř, dochází k pronikání vody a v ní rozpuštěného kyslíku na ocelový podklad a to způsobuje vznik osmotické cely a následně vznik puchýřů, který také souvisí s rozpustností pigmentů a plniv ve vodě. Lze ho definovat jako lokální oblasti, ve kterých film ztratil adhezi ke kovovému podkladu.

Nátěrové filmy byly po skončení expozice omyty destilovanou vodou a vyhodnoceny podle tabulky 12, velikost puchýřů byla stanovena podle standardizovaných fotografií. Puchýře na panelech byly rozděleny do 4 kategorií podle velikosti a to podle čísel 2, 4, 6, 8. Pro číslo 2 bylo označení pro největší puchýř a pro číslo 8 puchýř nejmenší. Dále byly k jednotlivým číslům přiřazeny písmena D (dense), MD (medium dense), M (medium) a F (few). Tyto písmena znázorňují hustotu puchýřů. Nejmenší hustotu puchýřů má písmeno F a D největší. Podle obrázku 16 byla přiřazena hodnotící čísla [110]



Obrázek 16: Předloha k hodnocení stupně puchýřovatění

Tabulka 12: Hodnocení stupně tvorby puchýřů

Stupeň puchýřovatění			
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








3.11.2 Hodnocení koroze v řezu

U této zkoušky se hodnotí koroze v okolí uměle připraveného řezu v kapitole 3.10. Vzdálenost koroze od toho řezu poskytuje údaj o elektrochemickém působení antikorozičního pigmentu, pokud v řezu není koroze, znamená to, že použitý pigment působí aktivně. Zkouška se provádí podle hodnocení ASTM D 1654-92 a hodnotí se nejen koroze v řezu na nátěrovém

filmu, tak i po stažení nátěru. Výsledek je šířka koroze v mm měřena od středu zkušebního řezu. Hodnotící číslo bylo přiřazeno podle tabulky 13 [111].

Tabulka 13: Hodnocení koroze v řezu

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

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

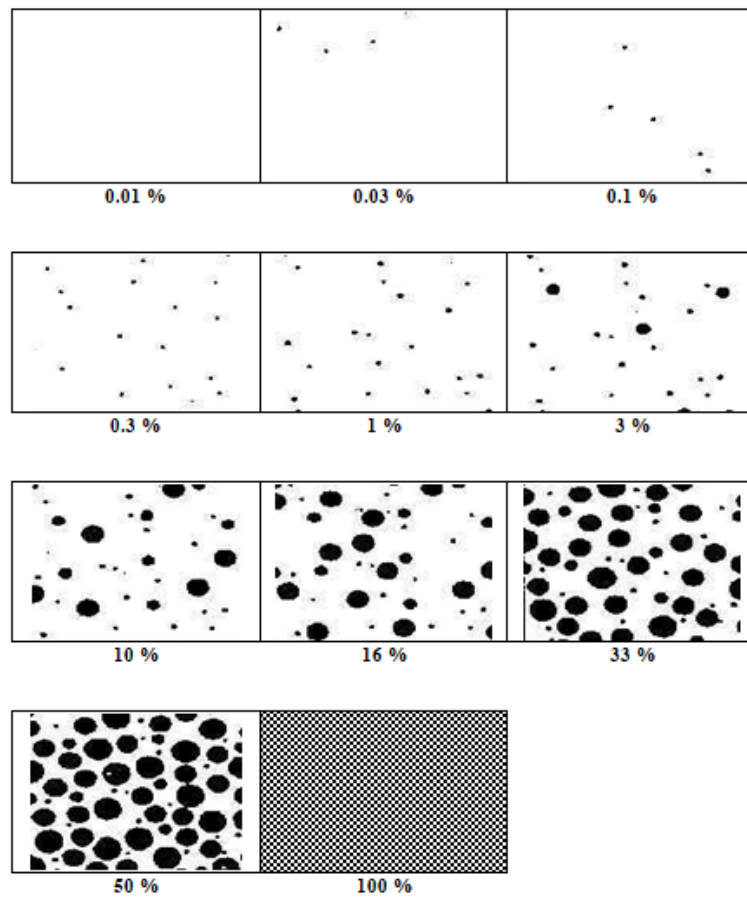
Obrázek 17: Stupně hodnocení vzhledu řezu

3.11.3 Hodnocení stupně prokorodování nátěru

Zkouška spočívá v hodnocení ochranné funkce nátěrového filmu. Po odstranění nátěrového filmu bylo vyhodnoceno procentuální podkorodování v ploše. Korozní projev byl hodnocen podle obrázku 17 a k danému procentuálnímu vyjádření byla přiřazena číselná hodnota podle tabulky 14. Zkouška se provádí dle ASTM D 610 – 85 [112].

Tabulka 14: Hodnocení stupně koroze podkladu

Korozní změny 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	–	–



Obrázek 18: Standart pro hodnocení koroze podkladu

Tabulka 15: Vysvětlení jednotlivých stupňů korozní agresivity prostředí a příklady typických prostředí (ČSN EN ISO 12944-2)

Stupeň 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, mlékárny, pivovary.
C4 Vysoká	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s mírnou salinitou.	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží.
C5 - I Velmi vysoká (průmyslová)	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou.	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší.

Tabulka 16: Stanovení předpokládané životnosti nátěrových filmů pro stupně korozní agresivity

Stupeň korozní agresivity	Životnost	Kondenzace vody [h]	Neutrální solná mlha [h]
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

3.11.4 Hodnocení výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace

Z výsledků elektrochemického měření lineární polarizace je polarizační křivka, která graficky vyjadřuje vztah mezi potenciálem elektrody a rychlostí reakce vyjadřující proudovou hustotu. Touto technikou se měří polarizační odpor (R_p) a proudová hustota (I_{cor}). Princip metody je založen na skutečnosti, že na polarizační křivce v lineárních souřadnicích existuje lineární úsek v okolí korozního potenciálu. Korozní proudová hustota (I_{cor}) se vypočítá podle vzorce 10 a 11:

Vzorec 10:
$$I_{cor} = \frac{B_k}{R_p}$$

Vzorec 11:
$$B_k = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

Kde:

I_{cor} – korozní proudová hustota

R_p – polarizační odpor

B_k – Stern – Geary koeficient

β_a a β_c – sklony tafelových oblastí

S těmito hodnotami stanovenými elektrochemickou technikou se dále spočítá korozní rychlost (V_{cor}) podle vzorec 12:

Vzorec 12
$$V_{cor} = \frac{I_{cor} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A}$$

Kde:

K – konstanta [3272 mm/A cm za rok]

EW – ekvivalentní hmotnost

ρ – hustota [g/cm³]

A – plocha vzorku [cm²]

4. Výsledky a vyhodnocení

4.1 Vyhodnocení charakterizace pigmentu na základě fyzikálně – chemických veličin

Při hodnocení fyzikálně – chemických vlastností pigmentů se stanovovaly hodnoty hustoty pigmentů, olejového čísla, kritické objemové koncentrace pigmentů a morfologie částic. V následující tabulce 17 byly uvedeny výsledky stanovení.

Tabulka 17: Hodnoty fyzikálně – chemických veličin

Látka	Hustota [g/cm ³]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	KOKP
Nedopované pigmenty			
Mastek	2,739	44,1	43,6
CaCO ₃	2,731	25,5	57,2
TiO ₂	4,119	26,9	45,6
M/P/N/10%	2,472	65,1	36,6
M/P/N/20%	2,241	71,6	36,7
M/P/N/30%	2,043	83,8	35,2
Pigmenty s primárními dopanty			
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	2,429	56,7	40,3
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	2,242	74,4	35,8
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	2,086	197,1	18,5
M/P/B1°/10%	2,555	63,2	36,5
M/P/B1°/20%	2,335	75,3	34,6
M/P/B1°/30%	2,277	185,8	18,2
Pigmenty se sekundárními dopanty			
M/P/DEPH/10%	2,416	69,7	35,6
M/P/DEPH/20%	2,415	83,7	31,5
M/P/DEPH/30%	1,938	74,3	39,2
M/P/B2°/10%	2,469	81,2	36,7
M/P/B2°/20%	2,233	78,9	34,5
M/P/B2°/30%	2,035	199,8	18,6
M/P/STA/30%/1:1	2,213	81,8	33,9
M/P/STA/30%/1:0,5	2,166	83,6	33,9
M/P/PTA/30%/1:1	2,683	55,7	38,4
M/P/PTA/30%/1:0,5	2,527	61,3	37,5

4.1.1 Výsledky pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků a nátěrových filmů

Měření pH a měrné elektrické vodivosti probíhalo po dobu 28 dnů, kde nátěrové filmy a předupravené pigmenty byly extrahovány ve vodném prostředí demineralizované vody.

Výsledky měření pH byly uvedeny v tabulkách 18 – 21. Výsledky měrné elektrické vodivosti byly uvedeny v tabulkách 22 – 25. Dále byla měřena samostatná fólie pro zjištění odchylky při měření a jako referentní vzorky byly měřeny redestilovaná, destilovaná a pitná „kohoutková“ voda.

4.1.1.1 Výsledky stanovení pH

Tabulka 18: Výsledky stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	pH ± 0,05				
		1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Nedopované nátěrové filmy						
Mastek	1	6,72	7,18	7,31	6,51	6,53
	3	6,74	7,29	7,38	6,82	6,60
	5	6,76	7,23	7,28	7,02	6,62
TiO ₂ + CaCO ₃	3	6,11	7,21	7,28	7,20	6,73
Epoxyesterová prys.	–	4,83	4,21	3,95	3,77	5,69
CaCO ₃	3	6,84	6,67	7,52	6,41	6,59
M/P/N/10%	1	6,72	7,25	7,37	7,31	6,47
	3	6,74	7,25	7,44	7,29	6,42
	5	6,72	7,25	7,27	7,20	6,65
M/P/N/20%	1	6,79	7,38	7,47	7,40	6,36
	3	6,85	7,37	7,48	7,37	6,39
	5	6,83	7,15	7,41	7,32	6,40
M/P/N/30%	1	6,83	7,36	7,47	7,38	6,33
	3	6,81	7,33	7,35	7,34	6,51
	5	6,81	7,26	7,31	7,28	6,48
Nátěrové filmy s primárními dopanty						
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	1	6,64	7,23	7,28	7,04	6,46
	3	6,59	7,21	7,33	7,14	6,51
	5	6,55	7,09	7,33	7,15	6,83
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	1	6,64	7,05	7,21	7,16	6,94
	3	6,45	7,04	7,14	7,09	6,92
	5	6,19	6,68	5,69	5,82	6,69
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	1	6,49	7,03	6,76	6,94	6,80
	3	6,28	6,89	6,72	6,80	6,81
	5	6,31	6,88	6,93	6,87	6,73
M/P/B1°/10%	1	6,49	7,15	7,15	7,09	6,75
	3	6,61	7,19	7,31	7,18	6,71
	5	6,27	7,12	7,21	7,14	6,30
M/P/B1°/20%	1	6,66	7,23	7,36	7,30	6,54
	3	6,61	7,18	7,31	7,26	6,78
	5	6,19	6,83	6,03	5,84	6,40
M/P/B1°/30%	1	6,51	7,04	7,07	6,78	6,64
	3	6,41	6,87	6,89	6,61	6,60
	5	6,11	6,65	5,84	5,38	6,27

Tabulka 19: Výsledky stanovení pH vodných výluhů nátěrových filmů se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	pH \pm 0,05				
		1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty						
M/P/DEPH/10%	1	6,61	7,23	7,11	6,79	6,38
	3	6,65	7,21	7,11	6,91	6,47
	5	6,63	7,17	7,12	6,95	6,83
M/P/DEPH/20%	1	6,69	7,32	7,21	7,09	6,49
	3	6,68	7,25	7,19	7,07	6,56
	5	6,61	7,06	6,99	6,94	6,65
M/P/DEPH/30%	1	6,71	7,21	7,25	7,12	6,45
	3	6,66	7,16	7,21	7,10	6,69
	5	6,66	7,09	7,09	7,00	6,62
M/P/B2°/10%	1	6,74	7,35	7,33	7,21	6,52
	3	6,77	7,33	7,39	7,25	6,47
	5	6,79	7,34	7,42	7,28	6,63
M/P/B2°/20%	1	6,87	7,36	7,46	7,39	6,57
	3	6,84	7,32	7,46	7,37	6,51
	5	6,86	7,33	7,42	7,34	6,57
M/P/B2°/30%	1	6,86	7,41	7,52	7,39	6,51
	3	6,87	7,35	7,47	7,38	6,43
	5	6,81	7,17	7,25	7,33	6,65
M/P/STA/30%/1:1	3	6,77	7,21	7,36	7,31	6,54
M/P/STA/30%/1:0,5		6,74	7,26	7,34	7,28	6,30
M/P/PTA/30%/1:1		6,78	7,27	7,36	7,28	6,66
M/P/PTA/30%/1:0,5		6,74	7,17	7,33	7,27	6,65

Tabulka 20: Výsledky měření pH vodných výluhů pigmentových prášků

Pigment	pH ± 0,05				
	1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Nedopované pigmenty					
Mastek	8,28	7,52	7,52	6,16	6,72
TiO ₂	8,01	8,21	5,57	5,90	6,58
CaCO ₃	8,28	8,09	7,38	7,29	6,68
M/P/N/10%	6,97	6,83	6,95	6,85	7,02
M/P/N/20%	6,55	6,43	6,41	6,38	6,75
M/P/N/30%	6,35	6,31	6,29	6,30	7,34
Pigmenty s primárními dopanty					
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	2,73	2,94	2,76	2,87	6,97
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	2,23	2,35	2,38	2,34	4,59
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	2,11	2,12	2,05	2,08	4,09
M/P/B1°/10%	2,58	2,77	2,95	3,20	5,17
M/P/B1°/20%	2,48	2,57	2,63	2,79	5,12
M/P/B1°/30%	2,52	2,59	2,62	2,76	4,94
Pigmenty se sekundárními dopanty					
M/P/DEPH/10%	2,71	2,87	2,87	2,90	5,35
M/P/DEPH/20%	3,64	3,78	3,73	3,79	5,58
M/P/DEPH/30%	2,09	2,19	2,17	2,25	4,91
M/P/B2°/10%	4,64	5,32	5,24	5,44	6,49
M/P/B2°/20%	4,94	5,27	5,34	5,61	6,84
M/P/B2°/30%	4,87	5,24	5,27	5,68	6,63
M/P/STA/30%/1:1	3,34	3,44	3,39	3,40	6,70
M/P/STA/30%/1:0,5	3,41	3,61	3,54	3,58	7,04
M/P/PTA/30%/1:1	3,08	3,15	3,01	3,11	6,40
M/P/PTA/30%/1:0,5	3,33	3,55	3,48	3,53	6,31

Tabulka 21: Výsledky měření pH vody a fólie jako referentní vzorky

Látka	pH ± 0,05				
	1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Redestilovaná voda	5,47	7,22	7,99	7,96	6,41
Destilovaná voda	4,70	5,37	7,75	7,91	6,36
Pitná „kohoutková „ voda	6,24	6,61	7,34	7,54	6,06
Samotná fólie	6,29	6,51	4,89	5,89	6,23

4.1.1.2 Výsledky stanovení měrné elektrické vodivosti

Tabulka 22: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhu nátěrových hmot s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] $\pm 0,5$				
		1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Nedopované nátěrové filmy						
Mastek	1	323	646	715	688	732
	3	293	644	786	765	546
	5	169	432	756	800	542
TiO ₂ + CaCO ₃	3	165	250	348	367	367
Epoxyesterová prys.	–	101	220	355	441	449
CaCO ₃	3	262	508	636	649	240
M/P/N/10%	1	259	454	581	608	249
	3	249	593	685	684	292
	5	174	283	338	350	352
M/P/N/20%	1	167	95	492	550	151
	3	152	382	474	499	139
	5	174	343	394	462	231
M/P/N/30%	1	182	448	554	536	166
	3	193	374	499	516	293
	5	146	342	391	432	165
Nátěrové filmy s primárními dopanty						
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	1	260	575	574	662	318
	3	254	528	595	613	317
	5	239	616	690	704	681
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	1	314	678	769	708	740
	3	221	430	470	498	487
	5	195	236	307	354	316
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	1	220	470	585	454	578
	3	130	180	195	207	203
	5	179	143	353	361	229
M/P/B1°/10%	1	254	495	578	620	307
	3	236	537	593	619	291
	5	224	388	481	478	219
M/P/B1°/20%	1	232	514	589	472	233
	3	190	433	512	545	377
	5	66	93	118	132	132
M/P/B1°/30%	1	218	451	454	559	190
	3	127	202	227	232	236
	5	77	103	117	135	142

Tabulka 23: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] $\pm 0,5$				
		1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty						
M/P/DEPH/10%	1	282	577	587	681	222
	3	240	484	541	568	280
	5	177	434	499	527	525
M/P/DEPH/20%	1	231	468	556	587	196
	3	198	372	433	475	228
	5	47	285	318	328	265
M/P/DEPH/30%	1	193	558	660	686	263
	3	203	391	467	124	292
	5	191	411	460	475	289
M/P/B2°/10%	1	241	544	581	683	237
	3	211	480	582	631	220
	5	153	346	444	489	252
M/P/B2°/20%	1	131	337	472	496	183
	3	188	424	536	558	181
	5	208	393	520	546	241
M/P/B2°/30%	1	265	491	664	695	261
	3	167	371	493	524	173
	5	59	198	220	264	266
M/P/STA/30%/1:1	3	194	404	488	393	261
M/P/STA/30%/1:0,5		177	381	443	493	229
M/P/PTA/30%/1:1		207	205	548	552	419
M/P/PTA/30%/1:0,5		212	525	619	628	297

Tabulka 24: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků

Pigment	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] $\pm 0,5$				
	1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Nedopované pigmenty					
Mastek	154	263	378	366	243
TiO ₂	347	371	519	280	586
CaCO ₃	210	243	366	98	152
M/P/N/10%	1917	2350	2460	2500	2340
M/P/N/20%	3170	3710	3920	4070	3910
M/P/N/30%	7070	8010	8400	7820	5520
Pigmenty s primárními dopanty					
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	10490	8930	9660	7970	5940
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	18850	17040	17380	13850	9920
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	19800	21900	27300	21900	15290
M/P/B1°/10%	5700	4600	4150	3540	3930
M/P/B1°/20%	7090	6790	6250	5150	4460
M/P/B1°/30%	7040	5160	6410	5610	4150
Pigmenty se sekundárními dopanty					
M/P/DEPH/10%	6100	5640	5220	5250	4050
M/P/DEPH/20%	6660	7090	7690	7490	7770
M/P/DEPH/30%	23200	22200	21100	19760	13270
M/P/B2°/10%	601	820	656	620	540
M/P/B2°/20%	975	1240	1256	1187	1099
M/P/B2°/30%	545	840	1005	970	817
M/P/STA/30%/1:1	2700	2560	2990	2720	2260
M/P/STA/30%/1:0,5	1960	1950	2320	1640	1790
M/P/PTA/30%/1:1	2200	2120	2460	1390	1450
M/P/PTA/30%/1:0,5	1640	1710	2080	2190	2070

Tabulka 25: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti vody jako referenční vzorky

Látka	Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] $\pm 0,5$				
	1. den	7. den	21. den	28. den	42. den panel v expozici
Redestilovaná voda	46	4,6	8	9	21
Destilovaná voda	448	514	56	56	70
Pitná "kohoutková" voda	1455	1549	1638	1609	1051
Samotná fólie	14	18	23	24	30

4.1.2 Výsledky stanovení obsahu vodourozpuštěných látek a obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů

Na základě zkoušky popsané v kapitolách 3. 6. 7. - 3. 6. 10., byly získány hodnoty a podle vzorců byl vypočítán obsah vodourozpuštěných látek za horka a za studena, také byl vypočítán obsah kyselých a alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů. Získané hodnoty byly zaneseny do tabulky 26.

Tabulka 26: Výsledky stanovení obsahu vodourozpuštěných látek a titrací

Pigment	Obsah vodourozpuštěných látek [%]		Titrace
	Za studena ($M_{ws,c}$)	Za horka ($M_{ws,h}$)	Za horka (χ) [g/l]
Nedopované pigmenty			
Mastek	0,23	0,36	51,25
TiO ₂	0,24	0,24	17,47
CaCO ₃	0,19	0,29	64,87
M/P/N/10%	0,65	0,87	65,01
M/P/N/20%	1,27	1,34	58,75
M/P/N/30%	1,84	2,46	36,18
Pigmenty s primárními dopanty			
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	3,69	3,88	88,75
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	7,07	7,74	241,25
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	10,21	10,46	390,47
M/P/B1°/10%	0,93	1,07	15,01
M/P/B1°/20%	1,06	1,69	47,51
M/P/B1°/30%	1,15	1,91	68,75
Pigmenty se sekundárními dopanty			
M/P/DEPH/10%	2,59	2,51	25,02
M/P/DEPH/20%	3,04	3,36	9,98
M/P/DEPH/30%	8,01	8,27	233,75
M/P/B2°/10%	0,25	0,38	22,51
M/P/B2°/20%	0,48	0,62	25,01
M/P/B2°/30%	0,27	0,21	18,75
M/P/STA/30%/1:1	2,99	3,63	17,47
M/P/STA/30%/1:0,5	1,31	1,71	11,23
M/P/PTA/30%/1:1	1,43	4,64	11,23
M/P/PTA/30%/1:0,5	1,21	4,01	0

4.2 Výsledky hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně - mechanických zkoušek

4.2.1 Výsledky relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech

V tabulkách 27 a 28 byly zaznamenány výsledky relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů nanesených na skleněných panelech v procentuálním zastoupení, vztažené k hodnotě skleněného standartu. Postup měření byl popsán v kapitole 3. 9. 2. Tloušťka suchých nátěrových filmů (DFT) na skleněných panelech byla $65 \pm 10 \mu\text{m}$.

Tabulka 27: Relativní povrchová tvrdost pro nedopované nátěrové filmy a filmy s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]						
		1. den	2. den	8. den	15. den	30. den	35. den	45. den
Nedopované nátěrové filmy								
Mastek	1	8,0	10,2	28,3	30,8	41,1	43,0	43,0
	3	6,6	9,2	23,3	32,6	42,9	40,4	41,0
	5	8,7	11,3	30,9	33,7	42,1	43,2	43,0
TiO ₂ + CaCO ₃	3	6,7	8,9	26,6	30,9	39,8	41,3	39,4
Epoxyesterová prys.	–	6,4	7,5	20,7	22,5	34,9	33,0	32,2
CaCO ₃	3	10,2	12,9	33,5	36,4	42,7	41,7	40,0
M/P/N/10%	1	6,5	7,9	21,3	32,0	38,3	40,2	38,1
	3	5,8	8,5	22,2	30,7	41,0	42,0	39,2
	5	6,5	7,9	19,4	30,5	40,1	41,7	39,9
M/P/N/20%	1	6,2	7,9	19,8	26,9	36,2	38,2	36,7
	3	5,9	7,4	16,2	26,9	37,4	39,2	36,5
	5	6,4	8,1	19,9	30,8	38,6	39,6	38,9
M/P/N/30%	1	5,9	7,4	18,4	28,1	37,0	40,3	36,7
	3	5,9	7,7	17,3	28,2	37,6	38,8	37,3
	5	6,6	8,3	21,3	29,2	37,7	40,4	36,7
Nátěrové filmy s primárními dopanty								
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	1	9,4	11,8	33,2	36,0	43,0	41,8	40,5
	3	9,2	13,3	34,2	39,4	47,8	44,6	46,1
	5	7,7	9,5	26,7	28,6	38,6	38,6	38,5
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	1	11,5	14,3	35,0	35,1	44,2	43,5	42,3
	3	7,5	9,9	29,2	38,2	46,6	44,3	45,0
	5	9,2	11,2	27,6	29,0	36,5	35,4	36,6
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	1	7,5	10,5	28,5	30,9	41,3	39,1	39,0
	3	6,2	8,3	22,9	32,6	44,2	40,7	42,1
	5	10,0	12,8	28,5	29,5	37,0	35,3	35,4
M/P/B1°/10%	1	8,0	10,3	28,7	37,5	46,2	42,8	43,5
	3	6,5	8,1	23,9	32,9	43,6	40,8	41,5
	5	7,5	11,2	28,8	35,3	44,7	42,9	42,4
M/P/B1°/20%	1	6,3	8,3	21,9	31,8	41,2	41,1	40,4
	3	6,5	8,2	20,1	31,7	43,7	42,2	41,5
	5	9,7	13,2	33,1	39,7	48,6	48,2	42,3
M/P/B1°/30%	1	6,8	8,8	22,8	26,5	39,2	40,4	38,2
	3	6,4	7,8	18,6	29,7	41,5	41,1	37,9
	5	6,4	8,1	29,1	30,3	40,5	42,2	40,3

Tabulka 28: Relativní povrchová tvrdost pro nátěrové filmy se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]						
		1. den	2. den	8. den	15. den	30. den	35. den	45. den
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty								
M/P/DEPH/10%	1	9,8	12,0	32,1	35,7	43,8	41,5	41,7
	3	6,6	8,2	20,1	30,8	38,5	41,8	37,9
	5	7,6	9,5	26,5	31,6	40,3	38,3	36,6
M/P/DEPH/20%	1	9,6	11,7	32,5	34,0	41,4	40,0	36,3
	3	6,6	8,3	21,7	29,5	38,9	40,7	35,1
	5	7,3	8,7	24,3	28,4	37,1	36,0	35,4
M/P/DEPH/30%	1	9,5	11,9	32,0	33,3	43,2	41,8	40,0
	3	7,1	8,8	23,2	30,6	38,1	40,9	36,9
	5	12,2	16,7	29,8	34,2	42,9	38,3	40,3
M/P/B2°/10%	1	12,2	18,2	38,1	40,3	46,5	46,7	43,1
	3	10,1	13,2	33,5	39,0	46,0	49,3	43,4
	5	9,8	12,9	28,4	40,4	47,9	46,4	48,5
M/P/B2°/20%	1	6,6	8,8	23,7	32,8	40,3	39,6	43,0
	3	6,2	7,7	18,7	31,0	39,6	39,6	40,7
	5	6,2	7,8	20,4	31,5	37,7	38,9	40,9
M/P/B2°/30%	1	6,6	8,7	24,9	31,4	40,3	38,5	38,5
	3	7,2	9,1	27,4	34,5	40,3	40,3	38,9
	5	7,8	10,2	29,3	35,5	40,8	39,8	42,3
M/P/STA/30%/1:1	3	6,2	8,2	21,9	26,9	36,3	39,9	36,7
M/P/STA/30%/1:0,5		6,8	8,8	23,4	33,2	41,9	42,0	40,0
M/P/PTA/30%/1:1		6,4	8,0	22,6	33,7	44,7	42,6	41,7
M/P/PTA/30%/1:0,5		6,84	8,4	26,6	32,8	42,2	42,6	40,5

4.2.2 Výsledky změny lesku nátěrových filmů

Tabulka 29 a 30 zaznamenává změnu lesku nátěrových filmů na skleněných panelech. Měření hodnoty lesku probíhalo v intervalu 1. a 45. den. Tedy ve stejném intervalu jako byla měřena tvrdost.

Tabulka 29: Změna lesku u nedopovaných nátěrových filmů a nátěrových filmů s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	1. den			45. den		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
Nedopované nátěrové filmy							
Mastek	1	20,6	69,3	86,4	19,1	60,7	80,3
	3	49,1	87,1	94,8	28,5	70,2	85,3
	5	16,9	59,4	77,5	13,2	52,5	72,2
TiO₂ + CaCO₃	3	89	98,2	99,3	82,7	95,9	97,7
Epoxyesterová prys.	–	140	137	105	125	126	92,9
CaCO₃	3	31,6	77,8	87,4	25,6	71,2	81,9
M/P/N/10%	1	61,2	89,5	93,8	40,1	77,9	90,2
	3	47,6	87,7	94	90,9	74,3	88,9
	5	50,1	86,6	93,3	26,5	66,5	80,7
M/P/N/20%	1	46	89	90,3	36,7	81,1	87,5
	3	55,2	90,8	95,6	36,7	79,8	91,5
	5	52	87,8	67	34,9	76,8	88,1
M/P/N/30%	1	58	92,3	96,8	40,4	81,4	93,3
	3	52	89,7	94,1	32,8	77	90,8
	5	48	87,2	91,9	36,3	79,4	88,7
Nátěrové filmy s primárními dopanty							
M/P/H₃PO₄/10%	1	45,8	86,4	93,1	36,9	79,9	88,7
	3	64,8	93,2	94,4	48,8	83,7	85,7
	5	31,0	72,3	84,6	23,9	64,8	80,8
M/P/H₃PO₄/20%	1	48,9	88,2	88,6	40,9	82,9	85,4
	3	64,4	91,9	95,1	42,4	81,7	91,3
	5	28,6	67,9	77,8	22,7	61,8	73,3
M/P/H₃PO₄/30%	1	57,5	87,7	95,6	45,3	80,3	91,0
	3	61,0	90,9	95,7	37,8	78,3	92,8
	5	45,4	81,8	86,1	38,3	74,8	81,0
M/P/B1°/10%	1	68,7	95,2	95,0	48,6	84,8	94,6
	3	65,4	91,1	96,4	37,1	75,6	88,3
	5	54,7	87,9	93,1	38,7	80,5	90,5
M/P/B1°/20%	1	61,5	89,1	97,3	36,4	75,4	93,0
	3	37,6	88,2	93,4	39,4	78,5	92,9
	5	90,0	97,3	97,8	82,3	94,2	96,1
M/P/B1°/30%	1	34,4	74,3	78,6	34,4	76,1	83,7
	3	50,2	89,2	92,0	37,8	80,9	91,9
	5	75,5	94,8	97,0	60,9	88,8	94,9

Tabulka 30: Změna lesku u nátěrových filmů se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	1. den			45. den		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty							
M/P/DEPH/10%	1	42,5	81,3	91,6	31,4	72,3	86,6
	3	66,9	93,3	95,3	45	84,1	91,5
	5	20,9	62,7	81,6	15,1	53,8	73,3
M/P/DEPH/20%	1	28	70,4	80,2	21,6	63,7	77,8
	3	43,5	82	88,2	28,8	70,8	93,3
	5	19,6	57,1	71,1	14,6	49,6	64,2
M/P/DEPH/30%	1	86	99,6	98,2	74	82,1	83
	3	58,4	87,5	85,7	38	77	85,1
	5	46,3	77,5	74,5	32,8	63,7	60,6
M/P/B2°/10%	1	34,9	71,9	73,4	30,1	69	69,8
	3	78	96,2	94,8	67,7	93,1	92,5
	5	57,4	89,6	90,7	46,1	84,6	86,8
M/P/B2°/20%	1	57,7	92,2	90,7	39,4	81,8	91,5
	3	55,8	86,8	90,5	26,6	66,8	82,1
	5	45,1	83,7	89,5	29,5	72,7	84
M/P/B2°/30%	1	63,2	89,4	92	31,5	70,5	85,2
	3	38,7	78,3	78,9	32,4	74,3	84,7
	5	43,7	79,1	82,9	32,4	71,6	78
M/P/STA/30%/1:1	3	32	78,4	81,1	25,2	70,4	79,1
M/P/STA/30%/1:0,5		54,4	90	94,5	34,9	78,6	90,6
M/P/PTA/30%/1:1		51,4	88,6	92,8	32	75	89,9
M/P/PTA/30%/1:0,5		42,9	83,5	85,7	29,7	74	84,5

4.2.3 Výsledky ke stanovení chemické odolnosti pomocí MEK testu

Při měření zkoušky MEK test byl dodržován postup popsáný v kapitole 3. 9. 4 a bylo postupováno tak, že jeden dvojtah byl prováděn jednu sekundu. Tato skutečnost byla ověřována měřicím zařízením. Výsledky této zkoušky jsou uvedeny v tabulkách 31 a 32.

Tabulka 31: Výsledky stanovení zkoušky MEK test u nedopovaných nátěrových filmů a nátěrových filmů s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Stupeň hodnocení v 50. sekundě	Počet dvojtahů
Nedopované nátěrové filmy			
Mastek	1	5	62
	3	5	89
	5	4	65
TiO₂ + CaCO₃	3	4	169
Epoxyesterová prys.	–	4	134
CaCO₃	3	5	46
M/P/N/10%	1	5	120
	3	4	159
	5	4	120
M/P/N/20%	1	5	150
	3	4	249
	5	4	219
M/P/N/30%	1	5	249
	3	5	256
	5	4	251
Nátěrové filmy s primárními dopanty			
M/P/H₃PO₄/10%	1	5	50
	3	5	62
	5	5	145
M/P/H₃PO₄/20%	1	4	67
	3	5	130
	5	4	110
M/P/H₃PO₄/30%	1	5	126
	3	4	136
	5	4	43
M/P/B1°/10%	1	5	86
	3	5	173
	5	4	104
M/P/B1°/20%	1	5	254
	3	4	151
	5	5	120
M/P/B1°/30%	1	5	180
	3	4	190
	5	4	174

Tabulka 32: Výsledky stanovení zkoušky MEK test u nátěrových filmů se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Stupeň hodnocení v 50. sekundě	Počet dvojtahů
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty			
M/P/DEPH/10%	1	5	169
	3	5	199
	5	4	133
M/P/DEPH/20%	1	5	84
	3	5	205
	5	4	183
M/P/DEPH/30%	1	5	182
	3	4	209
	5	5	15
M/P/B2°/10%	1	5	136
	3	5	135
	5	5	156
M/P/B2°/20%	1	5	101
	3	4	90
	5	4	111
M/P/B2°/30%	1	4	120
	3	4	159
	5	4	120
M/P/STA/30%/1:1	3	4	132
M/P/STA/30%/1:0,5		4	133
M/P/PTA/30%/1:1		4	131
M/P/PTA/30%/1:0,5		5	110

4.2.4 Výsledky stanovení vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky fyzikálně – mechanických zkoušek

V této kapitole byly zaznamenány výsledky vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky fyzikálně mechanických zkoušek. Postup zkoušky dle Buchholze byl popsán v kapitole 3. 9. 5 a tento test poukazyval, jak měkký byl nátěrový film. Čím delší vryp, tím byl nátěr měkčí. Tloušťka suchého nátěrového filmu (DFT) na skle byla $65 \pm 10 \mu\text{m}$. Výsledky byly uvedeny v tabulce 33 a 34.

Výsledky fyzikálně – mechanické odolnosti byly získány pomocí metod popsanych v kapitolách 3. 9. 6 – 3. 9. 9. DFT na ocelovém panelu dosahovala $65 \pm 10 \mu\text{m}$. Na panelech z nízkouhlíkové oceli třídy 11 byly před mechanickými zkouškami vystaveny šokové zkoušce střídání teplot po dobu 94 hodin v atmosféře směsného elektrolytu, kde na vzorek působila mlha síranu amonného 0,35 hm. % a chloridu sodného 0,05 hm. % za teploty $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Poté byly ocelové panely vystaveny po dobu 24 hodin atmosféře neutrální solné mlhy, kde na vzorek působila mlha 5% NaCl za teploty $40\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

Tabulka 33: Výsledky vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky adheze fyzikálně - mechanických zkoušek u nátěrových filmů

Látka	OKP [%]	Adheze na skle [st.]	Adheze na ocelovém panelu [st.]	Délka vrypu [mm]
Nedopované nátěrové filmy				
Mastek	1	1	0	14
	3	1	1	11
	5	0	1	12
TiO₂ + CaCO₃	3	2	1	13
Epoxyesterová prys.	–	3	1	12
CaCO₃	3	2	2	10
M/P/N/10%	1	1	1	10
	3	2	1	14
	5	1	1	17
M/P/N/20%	1	0	0	14
	3	0	0	16
	5	2	0	16
M/P/N/30%	1	0	0	18
	3	1	0	20
	5	0	0	14
Nátěrové filmy s primárními dopanty				
M/P/H₃PO₄/10%	1	0	0	10
	3	1	0	14
	5	2	0	11
M/P/H₃PO₄/20%	1	1	0	10
	3	1	1	14
	5	1	1	11
M/P/H₃PO₄/30%	1	2	0	12
	3	1	1	18
	5	0	0	10
M/P/B1°/10%	1	1	1	12
	3	1	0	17
	5	1	0	15
M/P/B1°/20%	1	1	1	16
	3	1	0	18
	5	0	0	16
M/P/B1°/30%	1	1	0	16
	3	1	1	22
	5	1	0	16

Tabulka 34: Výsledky vrypové zkoušky dle Buchholze a výsledky adheze fyzikálně - mechanických zkoušek u nátěrových se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Adheze na skle [st.]	Adheze na ocelovém panelu [st.]	Délka vrypu [mm]
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty				
M/P/DEPH/10%	1	1	1	11
	3	0	0	16
	5	0	0	12
M/P/DEPH/20%	1	2	0	10
	3	1	0	17
	5	1	0	11
M/P/DEPH/30%	1	1	0	7
	3	1	0	15
	5	2	0	8
M/P/B2°/10%	1	1	0	13
	3	0	0	12
	5	0	0	8
M/P/B2°/20%	1	1	1	16
	3	1	1	18
	5	1	0	17
M/P/B2°/30%	1	1	1	12
	3	0	0	15
	5	1	1	14
M/P/STA/30%/1:1	3	1	0	12
M/P/STA/30%/1:0,5		1	0	20
M/P/PTA/30%/1:1		1	1	11
M/P/PTA/30%/1:0,5		1	0	16

4.3 Výsledky vyhodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek

4.3.1 Výsledky k hmotnostním korozním úbytkům ve vodných výluzích nátěrových filmů, pigmentových prášků a výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků

V kapitole 4. 1. 1 byly zaznamenány výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti po dobu 28 dnů. Po uplynutí této doby byl do vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků vložen ocelový panel z nízkouhlíkové oceli. Tento panel byl ponechán v těchto vodných výluzích po dobu 14 dní. Po uplynutí této doby byl ocelový panel vyndán z vodných výluhů a ponořen do mořícího roztoku a acetonu. Poté byl ocelový panel zvážen s přesností na 4 desetinná místa a podle vzorce v kapitole 3. 10. 4 byla vypočítána hmotnost korozního úbytku a z něj vypočítán korozní úbytek. Výsledky byly zaznamenány v tabulkách

35 – 38. Po vyndání tohoto panelu byla také změřena hodnota pH a měrné elektrické vodivosti. Výsledky jsou v tabulkách 18 – 21 a 22 – 25 v 42. den panel v expozici.

Tabulka 35: Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nedopovaných nátěrových filmů a ve vodných výluzích nátěrových filmů s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Hmotnostní změna [g]	Hmotnost korozního úbytku na jednotku plochy Km [g/m ²]	Korozní úbytek Xh [%]
Nedopované pigmenty				
Mastek	1	0,0098	5,48	48,11
	3	0,0164	9,24	81,05
	5	0,0136	8,54	74,94
TiO₂ + CaCO₃	3	0,0003	0,17	1,49
Epoxyesterová prys.	–	0,0231	13,27	116,40
CaCO₃	3	0,0203	11,48	100,70
M/P/N/10%	1	0,0209	11,79	103,42
	3	0,0212	11,96	104,91
	5	0,0003	0,17	1,49
M/P/N/20%	1	0,0212	11,96	104,91
	3	0,0217	12,22	107,19
	5	0,0198	11,22	98,42
M/P/N/30%	1	0,0213	12,05	105,70
	3	0,0175	9,79	85,88
	5	0,0211	11,73	102,89
Pigmenty s primárními dopanty				
M/P/H₃PO₄/10%	1	0,0179	10,16	89,12
	3	0,0182	10,23	89,74
	5	0,0002	0,01	0,09
M/P/H₃PO₄/20%	1	0,0005	0,28	2,46
	3	0,0002	0,11	0,97
	5	0,0008	0,45	3,95
M/P/H₃PO₄/30%	1	0,0004	0,20	1,75
	3	0,0005	0,28	2,46
	5	0,0178	9,74	85,44
M/P/B1°/10%	1	0,0169	9,52	83,51
	3	0,0172	9,49	82,25
	5	0,0182	10,28	90,18
M/P/B1°/20%	1	0,0191	10,77	91,84
	3	0,0141	7,96	69,82
	5	0,0002	0,01	0,09
M/P/B1°/30%	1	0,0207	11,61	101,84
	3	0,0003	0,02	0,18
	5	0,000	0,00	0,00

Tabulka 36: Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nátěrových filmů se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Hmotnostní změna [g]	Hmotnost korozního úbytku na jednotku plochy Km [g/m ²]	Korozní úbytek Xh [%]
Pigmenty se sekundárními dopanty				
M/P/DEPH/10%	1	0,0216	12,2	107,02
	3	0,0208	11,72	102,81
	5	0,0004	0,02	0,18
M/P/DEPH/20%	1	0,0221	12,39	108,68
	3	0,0180	10,14	88,95
	5	0,0183	10,33	90,61
M/P/DEPH/30%	1	0,0237	13,43	117,81
	3	0,0159	8,95	78,51
	5	0,0180	10,12	88,77
M/P/B2°/10%	1	0,0217	12,26	139,76
	3	0,0224	12,62	110,70
	5	0,0128	7,26	63,68
M/P/B2°/20%	1	0,0151	8,47	74,60
	3	0,0217	11,98	105,09
	5	0,0196	11,06	97,02
M/P/B2°/30%	1	0,0183	10,29	90,26
	3	0,0191	10,76	94,39
	5	0,0003	0,16	1,40
M/P/STA/30%/1:1	3	0,0188	10,41	91,32
M/P/STA/30%/1:0,5		0,0215	11,98	105,09
M/P/PTA/30%/1:1		0,0185	10,43	91,51
M/P/PTA/30%/1:0,5		0,0199	11,28	98,95

Tabulka 37: Výsledky stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích referentních vzorků

Látka	Hmotnostní změna [g]	Hmotnost korozního úbytku na jednotku plochy Km [g/m ²]	Korozní úbytek Xh [%]
Redestilovaná voda	0,0202	11,40	100,00
Destilovaná voda	0,0187	10,60	92,98
Pitná "kohoutková" voda	0,0238	13,42	117,72
Samotná fólie	0,0140	7,73	67,81

Tabulka 38: Výsledky stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentových prášků

Látka	Hmotnostní změna [g]	Hmotnost korozního úbytku na jednotku plochy Km [g/m ²]	Korozní úbytek Xh [%]
Nedopované nátěrové filmy			
Mastek	0,0201	11,32	99,3
TiO ₂	0,0186	10,19	89,39
CaCO ₃	0,0208	11,71	102,72
M/P/N/10%	0,0059	3,27	28,68
M/P/N/20%	0,0072	4,04	35,44
M/P/N/30%	0,0143	8,07	70,79
Nátěrové filmy s primárními dopanty			
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	0,0231	12,99	113,95
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	0,0462	26,05	228,51
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	0,0682	38,42	337,02
M/P/B1°/10%	0,0137	7,72	67,72
M/P/B1°/20%	0,0147	8,22	72,11
M/P/B1°/30%	0,0137	7,71	67,63
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty			
M/P/DEPH/10%	0,0117	6,59	57,81
M/P/DEPH/20%	0,0133	7,51	65,88
M/P/DEPH/30%	0,0452	25,04	219,65
M/P/B2°/10%	0,0187	10,54	92,46
M/P/B2°/20%	0,0174	9,82	86,14
M/P/B2°/30%	0,0138	7,79	68,33
M/P/STA/30%/1:1	0,0222	12,44	109,12
M/P/STA/30%/1:0,5	0,0186	10,33	90,61
M/P/PTA/30%/1:1	0,0193	10,88	95,44
M/P/PTA/30%/1:0,5	0,0186	10,32	90,53

4.3.2 Výsledky zrychlené cyklické laboratorní zkoušky

V tabulkách 39 a 40 byly zaznamenány výsledky zrychlené cyklické laboratorní zkoušky. Nátěrové filmy byly vystaveny směsnému elektrolytu po dobu 720 hodin. Poté následovala expozice v neutrální solné mlze po dobu 480 hodin, celková doba expozice byla 1200 hodin. Doba expozice byla určena z tabulky 15 a 16. Postupy těchto zrychlených zkoušek byly popsány v kapitole 3. 10. Hodnota koroze v řezu nemohla být určena, to z důvodu puchýřů tvořících se v řezu. Tyto puchýře po odstranění nátěrového filmu vytvořily na ocelovém panelu v řezu prokorodované řetízky, z kterých nebylo možné určit korozi v řezu klasickou normovanou cestou, proto byl řez změřen v nejužším a v nejširším místě svého podkorodování. DFT u nátěrových filmů byla $95 \pm 10 \mu\text{m}$.

Tabulka 39: Výsledek hodnocení zrychlené cyklické laboratorní zkoušky s expozicí ve smíšeném elektrolytu a v mlze NaCl u nedopovaných nátěrových filmů a na nátěrových filmech s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Puchýře [st.]		Koroze		Vzhled řezu před/po	Adheze [st.]
		Plocha	Řez	podklad [%]	v řezu [min/max]		
Nedopované nátěrové filmy							
Mastek	1	0	2D	0,01	1/10	3b/3a	1
	3	0	2M	0,01	1/8	2/2	2
	5	0	2MD	0,01	1/12	2/3	2
TiO ₂ + CaCO ₃	3	2MD	8MD	0,3	0,5/15	2/1	3
Epoxyesterová prys.	–	8F	2D	0,1	2/11	4b/3a	2
CaCO ₃	3	0	2D	0,01	1/9	4b/2	2
M/P/N/10%	1	0	2D	0,01	1/11	1/2	1
	3	0	4MD	0,01	3/9	4b/2	0
	5	0	2MD	0,1	1/10	1/2	1
M/P/N/20%	1	0	2D	0,01	0,5/11	1/2	2
	3	0	2MD	0,01	1/10	3a/2	2
	5	0	2MD	0,01	1/13	1/2	2
M/P/N/30%	1	0	2D	0,01	1/12	1/1	1
	3	0	2D	0,01	0,5/11	1/1	2
	5	0	2MD	0,01	1/8	2/2	2
Nátěrová filmy s primárními dopanty							
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	1	0	2D	0,01	0,5/12	1/2	2
	3	0	2MD	0,01	1/7	2/2	2
	5	0	2MD	0,03	1/8	1/1	2
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	1	0	2D	0,03	1/12	2/2	1
	3	0	2M	0,01	0,5/11	1/3a	2
	5	8F	2F	0,01	2/15	1/1	2
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	1	0	2MD	0,3	1/10	1/2	2
	3	8F	2M	0,01	2/9	1/2	2
	5	0	2MD	0,03	1/12	2/3a	0
M/P/B1°/10%	1	0	4MD	0,01	1/9	1/2	0
	3	0	2F	0,01	1/8	1/1	2
	5	0	2F	0,01	0,5/11	1/1	1
M/P/B1°/20%	1	0	2MD	0,01	1/11	1/2	1
	3	0	2F	0,01	2/12	1/2	0
	5	0	4F	0,01	0,5/7	4a/3a	1
M/P/B1°/30%	1	0	2D	0,03	1/12	1/1	1
	3	8M	2MD	0,01	2/10	1/1	2
	5	0	2D	0,01	2/11	1/2	2

Tabulka 40: Výsledek hodnocení zrychlené laboratorní zkoušky s expozicí ve směsném elektrolytu a v mlze NaCl na nátěrových filmech se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Puchýře [st.]		Koroze		Vzhled řezu před/po	Adheze [st.]
		Plocha	Řez	podklad [%]	v řezu [min/max]		
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty							
M/P/DEPH/10%	1	0	4MD	0,01	1/10	1/2	1
	3	0	4M	0,01	1/11	1/1	2
	5	0	4MD	0,01	2/10	1/2	0
M/P/DEPH/20%	1	0	2M	0,03	1/10	1/1	1
	3	0	2F	0,01	1/15	1/2	0
	5	0	2D	0,01	1/9	3a/1	1
M/P/DEPH/30%	1	0	2MD	0,01	2/12	2/2	1
	3	0	2MD	0,01	1/9	2/1	1
	5	0	2M	0,01	0,5/9	2/1	2
M/P/B2°/10%	1	0	2MD	0,01	1/13	1/1	1
	3	0	2M	0,01	2/11	2/2	1
	5	0	2MD	0,01	0,5/12	2/1	2
M/P/B2°/20%	1	0	2MD	0,03	0,5/10	1/2	1
	3	0	2MD	0,01	2/13	1/2	1
	5	0	2M	0,01	1/8	1/2	2
M/P/B2°/30%	1	0	2MD	0,01	1/10	3b/1	1
	3	0	2MD	0,01	1/12	1/1	0
	5	0	2M	0,01	1/12	3a/1	2
M/P/STA/30%/1:1	3	0	4MD	0,01	2/10	4b/1	1
M/P/STA/30%/1:0,5		0	2M	0,01	1/9	2/1	1
M/P/PTA/30%/1:1		0	2MD	0,01	1/13	1/1	1
M/P/PTA/30%/1:0,5		0	2MD	0,01	0,5/9	3a/1	2

4.3.3 Výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře SO₂

V tabulkách 41 a 42 byly zaznamenány výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře SO₂. Celková doba expozice byla 1440 hodin. Postup této zkoušky byl popsán v kapitole 3. 10. Hodnota koroze v řezu nemohla být určena, to z důvodu puchýřů tvořících se v řezu. Tyto puchýře po odstranění nátěrového filmu vytvořily na ocelovém panelu v řezu prokorodované řetízky, z kterých nebylo možné určit korozi v řezu klasickou normovanou cestou, proto byl řez změřen v nejužším a v nejširším místě svého podkorodování. DFT u nátěrových filmů byla $95 \pm 10 \mu\text{m}$.

Tabulka 41: Výsledek vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v expozici oxidu siřičitého na nedopovaných nátěrových filmech a na nátěrových filmech s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Puchýře [st.]		Koroze		Vzhled řezu před/po	Adheze [st.]
		Plocha	Řez	podklad [%]	v řezu [min/max]		
Nedopované nátěrové filmy							
Mastek	1	4F	4D	0,03	2/4	1/4a	0
	3	0	6MD	0,01	4/8	1/4a	0
	5	0	6D	0,03	4/9	1/4a	1
TiO ₂ + CaCO ₃	3	0	6MD	1	1/9	2/3a	1
Epoxyesterová prys.	–	6F	2MD	1	4/7	4a/4a	2
CaCO ₃	3	0	2MD	0,3	2/7	2/4b	2
M/P/N/10%	1	8M	6MD	0,3	5/7	2/4a	0
	3	0	6D	0,1	3/6	2/4a	1
	5	0	6D	0,1	4/7	1/4a	2
M/P/N/20%	1	0	6MD	0,01	4/8	1/4a	2
	3	0	6D	0,01	3/9	2/4a	2
	5	8F	6D	0,01	4/8	2/4a	2
M/P/N/30%	1	0	6D	0,01	3/9	1/4a	2
	3	0	6D	0,01	4/10	1/4a	1
	5	0	6D	0,01	4/9	2/4a	2
Nátěrové filmy s primárními dopanty							
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	1	0	6D	0,01	3/5	2/4a	0
	3	0	6MD	0,01	4/7	2/4a	0
	5	0	6MD	0,01	7/5	2/4a	1
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	1	0	6D	0,01	3/5	1/3b	1
	3	0	6MD	0,01	4/9	1/4a	1
	5	0	6MD	0,01	4/10	2/4a	1
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	1	0	6MD	0,01	2/8	3a/4a	1
	3	0	6MD	0,01	4/10	2/4a	2
	5	8F	6D	0,01	3/10	1/4a	1
M/P/B1°/10%	1	0	6M	0,01	2/5	2/3a	1
	3	0	6MD	0,01	1/5	2/3a	1
	5	0	6D	0,01	4/10	1/4a	1
M/P/B1°/20%	1	0	6MD	0,01	3/7	2/4a	0
	3	0	6MD	0,01	3/7	1/4a	0
	5	0	6MD	0,01	3/10	1/4a	2
M/P/B1°/30%	1	0	4M	0,01	4/8	2/4a	1
	3	0	6D	0,01	5/7	2/4a	1
	5	8F	4MD	0,01	5/8	1/4a	2

Tabulka 42: Výsledek vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v expozici oxidu siřičitého na nátěrových filmech se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Puchýře [st.]		Koroze		Vzhled řezu před/po	Adheze [st.]
		Plocha	Řez	podklad [%]	v řezu [min/max]		
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty							
M/P/DEPH/10%	1	0	6D	0,01	4/8	1/4a	2
	3	0	4MD	0,01	5/8	3a/4a	1
	5	0	6D	0,01	3/8	2/4a	1
M/P/DEPH/20%	1	0	6D	0,01	3/7	3a/4a	1
	3	0	6MD	0,01	5/9	1/4a	1
	5	0	4MD	0,01	3/10	2/4a	2
M/P/DEPH/30%	1	0	6D	0,01	5/9	1/4a	1
	3	0	6D	0,01	4/8	1/4a	2
	5	8F	6D	0,01	5/10	1/4a	1
M/P/B2°/10%	1	0	6MD	0,01	4/8	1/4a	2
	3	0	6MD	0,01	2/6	1/3b	2
	5	0	6D	0,01	4/7	1/4a	2
M/P/B2°/20%	1	0	6MD	0,01	5/7	1/4a	1
	3	0	6D	0,01	2/7	2/4a	2
	5	0	6D	0,01	5/8	1/4a	2
M/P/B2°/30%	1	0	6MD	0,01	3/6	1/4a	1
	3	0	6D	0,01	2/6	1/3b	1
	5	0	6D	0,01	4/8	1/4a	2
M/P/STA/30%/1:1	3	0	6D	0,01	4/7	2/4a	2
M/P/STA/30%/1:0,5		0	6D	0,01	5/9	1/4a	1
M/P/PTA/30%/1:1		0	6D	0,01	4/7	1/4a	2
M/P/PTA/30%/1:0,5		0	6D	0,01	5/10	1/4a	0

4.3.4 Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace

V tabulkách 43 a 44 jsou zaznamenány výsledky lineární polarizace na nátěrových filmech, které měly tloušťku $75 \pm 10 \mu\text{m}$.

Tabulka 43: Výsledky lineární polarizace nedopovaných nátěrových filmů a nátěrových filmů s primárními dopanty

Látka	OKP [%]	Ecor [mV]	Icor [μA]	β_a [mV]	β_c [mV]	Rp [Ω]	Vcor [mm/rok]
Nedopované nátěrové filmy							
Mastek	1	-454	$78 \cdot 10^{-3}$	32	32	695	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	3	-390	$7 \cdot 10^{-3}$	39	55	145	$0,1 \cdot 10^{-3}$
	5	192	$2 \cdot 10^{-9}$	8	6	230	$29,5 \cdot 10^{-9}$
TiO ₂ + CaCO ₃	3	-510	$51 \cdot 10^{-3}$	39	36	107	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Epoxyesterová prys.	–	-501	$219 \cdot 10^{-3}$	38	32	94	$3,2 \cdot 10^{-3}$
CaCO ₃	3	-653	$9 \cdot 10^{-3}$	42	43	911	$0,1 \cdot 10^{-3}$
M/P/N/10%	1	-409	$1 \cdot 10^{-3}$	27	25	167	$0,1 \cdot 10^{-3}$
	3	-574	$5 \cdot 10^{-3}$	29	26	242	$73,9 \cdot 10^{-6}$
	5	-99	$183 \cdot 10^{-6}$	36	32	6535	$2,7 \cdot 10^{-6}$
M/P/N/20%	1	-595	$41 \cdot 10^{-3}$	20	19	109	$0,6 \cdot 10^{-3}$
	3	-492	$15 \cdot 10^{-3}$	37	38	141	$0,2 \cdot 10^{-3}$
	5	-555	$37 \cdot 10^{-3}$	35	31	520	$0,6 \cdot 10^{-3}$
M/P/N/30%	1	-254	$18 \cdot 10^{-3}$	39	35	733	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	3	-612	$32 \cdot 10^{-3}$	27	28	112	$0,5 \cdot 10^{-3}$
	5	-523	$2 \cdot 10^{-3}$	8	13	24	$29,6 \cdot 10^{-6}$
Nátěrové filmy s primárními dopanty							
M/P/H ₃ PO ₄ /10%	1	-332	$51 \cdot 10^{-6}$	15	12	15	$0,8 \cdot 10^{-9}$
	3	-451	$24 \cdot 10^{-3}$	53	52	309	$0,4 \cdot 10^{-3}$
	5	-522	$924 \cdot 10^{-3}$	14	15	63	$13,7 \cdot 10^{-6}$
M/P/H ₃ PO ₄ /20%	1	295	$65 \cdot 10^{-6}$	14	8	60	$1,0 \cdot 10^{-9}$
	3	-584	$2 \cdot 10^{-3}$	22	17	52	$29,6 \cdot 10^{-6}$
	5	-600	$2 \cdot 10^{-3}$	45	43	730	$0,3 \cdot 10^{-3}$
M/P/H ₃ PO ₄ /30%	1	-612	$3 \cdot 10^{-3}$	7	15	41	$44,3 \cdot 10^{-6}$
	3	-536	$52 \cdot 10^{-3}$	30	33	136	$0,8 \cdot 10^{-3}$
	5	-601	$37 \cdot 10^{-3}$	36	35	813	$0,6 \cdot 10^{-3}$
M/P/B1°/10%	1	-635	$13 \cdot 10^{-3}$	44	43	1371	$0,2 \cdot 10^{-3}$
	3	-646	$290 \cdot 10^{-3}$	28	26	314	$4,3 \cdot 10^{-3}$
	5	-592	$26 \cdot 10^{-3}$	33	30	2072	$0,4 \cdot 10^{-3}$
M/P/B1°/20%	1	-607	$45 \cdot 10^{-3}$	29	32	132	$0,7 \cdot 10^{-3}$
	3	-620	$12 \cdot 10^{-3}$	37	37	7018	$0,2 \cdot 10^{-3}$
	5	-442	$51 \cdot 10^{-3}$	26	31	154	$0,8 \cdot 10^{-3}$
M/P/B1°/30%	1	-607	$87 \cdot 10^{-3}$	47	45	557	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	3	-514	$2 \cdot 10^{-3}$	9	7	31	$29,5 \cdot 10^{-6}$
	5	-182	$3 \cdot 10^{-3}$	22	18	114	$44,3 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 44: Výsledky lineární polarizace nátěrových filmů se sekundárními dopanty

Látka	OKP [%]	Ecor [mV]	Icor [μ A]	β_a [mV]	β_c [mV]	Rp [Ω]	Vcor [mm/rok]
Nátěrové filmy se sekundárními dopanty							
M/P/DEPH/10%	1	-550	$250 \cdot 10^{-3}$	17	21	69	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	3	-276	$4 \cdot 10^{-3}$	30	25	107	$59,1 \cdot 10^{-6}$
	5	-219	$2 \cdot 10^{-3}$	15	11	74	$29,6 \cdot 10^{-6}$
M/P/DEPH/20%	1	-531	$42 \cdot 10^{-3}$	3	5	22	$0,6 \cdot 10^{-3}$
	3	-410	$585 \cdot 10^{-6}$	18	19	75	$8,6 \cdot 10^{-6}$
	5	-591	$25 \cdot 10^{-3}$	26	32	132	$0,4 \cdot 10^{-3}$
M/P/DEPH/30%	1	-657	$7 \cdot 10^{-3}$	43	43	1783	$0,1 \cdot 10^{-3}$
	3	-528	$84 \cdot 10^{-3}$	48	41	3735	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	5	-362	$7 \cdot 10^{-3}$	13	15	214	$0,1 \cdot 10^{-3}$
M/P/B2°/10%	1	-608	$206 \cdot 10^{-3}$	16	14	90	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	3	-643	$5 \cdot 10^{-3}$	12	15	31	$78,9 \cdot 10^{-6}$
	5	-467	$415 \cdot 10^{-3}$	34	26	53	$6,1 \cdot 10^{-3}$
M/P/B2°/20%	1	-389	$6 \cdot 10^{-3}$	27	26	171	$88,7 \cdot 10^{-6}$
	3	-587	$41 \cdot 10^{-3}$	41	39	14609	$0,7 \cdot 10^{-3}$
	5	-412	$4 \cdot 10^{-3}$	17	23	69	$59,1 \cdot 10^{-6}$
M/P/B2°/30%	1	-410	$10 \cdot 10^{-3}$	14	14	39	$0,2 \cdot 10^{-3}$
	3	-351	$20 \cdot 10^{-3}$	19	19	67	$29,6 \cdot 10^{-6}$
	5	-285	$4 \cdot 10^{-3}$	18	19	4176	$59,1 \cdot 10^{-6}$
M/P/STA/30%/1:1	3	-250	$21 \cdot 10^{-3}$	30	25	300	$0,3 \cdot 10^{-3}$
M/P/STA/30%/1:0,5		-652	$11 \cdot 10^{-3}$	28	27	6496	$0,2 \cdot 10^{-3}$
M/P/PTA/30%/1:1		-559	$118 \cdot 10^{-3}$	39	34	1989	$1,7 \cdot 10^{-3}$
M/P/PTA/30%/1:0,5		-526	$35 \cdot 10^{-3}$	29	32	172	$0,5 \cdot 10^{-3}$

5. Diskuze výsledků

V této kapitole byly diskutovány naměřené výsledky a vyhodnocení jednotlivých zkoušek. Diskuze byly řazeny podle výsledků v předchozí kapitole 4.

Nátěrové filmy s primárními dopanty měly tmavě zelenou barvu a toto zabarvení bylo způsobeno emeraldinovou solí, která byla ve své vodivé formě tmavě zelená. Nátěrové filmy se sekundárními dopanty měly také tmavě zelenou barvu s nádechem modré, která byla způsobena převodem PANI soli na PANI bázi a samotná PANI báze měla tmavě modrou barvu. Všechny tyto nátěrové filmy se stoupající hodnotou OKP se stávaly tmavšími, protože do nátěrových hmot bylo přidáváno více pigmentu. Nátěrové filmy byly na první pohled homogenní, neprůsvitné a hladké.

5.1 Diskuze k charakterizaci pigmentu na základě fyzikálně – chemických veličin

U pigmentů použitých pro vytvoření zkušebních vzorků nátěrových filmů a referentních nátěrových filmů byla stanovena hodnota olejového čísla. Z tabulky 17 vyplývalo, že povrchově upravený mastek polyanilinem měl vyšší hodnotu spotřeby lněného oleje než samotný mastek. Mastek byl hydrofóbní, to znamenalo, že se ve vodném prostředí minimálně rozpouštěl. Mastek se vyznačoval mastným dojmem a jeho částice lépe pohlcovaly olejové kapaliny, to z důvodu pórovitosti, proto se mastek vyznačoval vyšší hodnotou spotřeby lněného oleje. U povrchově upraveného mastku polyanilinem stoupala hodnota olejového čísla se stoupajícími hmotnostními procenty. Povrch mastku byl pokryt částicemi polyanilinu, který byl porézní, proto se stoupajícími hmotnostními procenty hodnota olejového čísla rostla, a to z 56,7g/100g pigmentu M/P/H₃PO₄/10% na 197,1g/100g pigmentu M/P/H₃PO₄/30%. Na částicích mastku bylo přítomno více polyanilinových částic při 30 hm. %. Polyanilin s primárními dopanty vykazoval různé hodnoty olejového čísla. U pigmentů M/P/H₃PO₄ a M/P/B1° se hodnota olejového čísla s rostoucími hmotnostními procenty zvyšovala v porovnání s olejovým číslem mastku. Nejvyšší hodnoty dosahovaly pigmenty M/P/H₃PO₄/30% 197,1g/100g pigmentu a M/P/B1°/30% 185,8g/100g pigmentu. Z výsledků bylo patrné, že M/P/H₃PO₄/30% vykazoval vyšší přítomnost porézních částic na povrchu při 30 hm. %. U pigmentů M/P/B1°/10% 63,2g/100g pigmentu a M/P/B1°/20% 75,3g/100g pigmentu byla hodnota olejového čísla vyšší než u pigmentu M/P/H₃PO₄/10% 56,7g/100g pigmentu a M/P/H₃PO₄/20% 74,5g/100g pigmentu. To bylo způsobeno tím, že kyselina benzoová jako primární dopant měla vyšší poréznost než H₃PO₄. Hodnoty olejového

čísla u neutralizovaného polyanilinu s rostoucími hmotnostními procenty rostly. Nejvyšší hodnotu olejového čísla vykazoval M/P/N/30% 83,8g/100g pigmentu. Tato hodnota byla oproti M/P/H₃PO₄/30% a M/P/B1°/30% menší z důvodu, že neutralizovaný polyanilin měl uzavřenější póry oproti primárním dopantům. U sekundárních dopantů hodnota olejového čísla vykazovala nelineární chování. Nejvyšší hodnoty ze sekundárních dopantů měly M/P/DEPH/20% 83,7g/100g pigmentu a M/P/B2°/30% 199,8g/100g pigmentu a tento pigment se vyznačoval vyšší pórovitostí než M/P/DEPH/30%. Hodnota olejového čísla u M/P/B2°/30% 199,8g/100 pigmentu byla několikrát větší než hodnota neutralizovaného polyanilinu M/P/N/30% 83,8g/100g pigmentu. Hodnoty olejového čísla u M/P/STA a M/P/PTA byly různé. Vyšší spotřebu vykazoval pigment M/P/STA/30%/1:1 81,8g/100g pigmentu a M/P/STA/30%/1:0,5 83,6g/100g pigmentu oproti M/P/PTA/30/1:1 55,7g/100g pigmentu a M/P/PTA/30%/1:0,5 61,3g/100g pigmentu. Vyšší spotřeba oleje byla u pigmentu dopovaného M/P/STA/30%/1:0,5, protože v systému byl menší poměr STA ku PANI a přítomný polyanilin byl více pórovitý než STA. Naopak u PTA byla hodnota olejového čísla menší, protože fosfor přítomný ve struktuře HPA částici mastku více obaloval, uzavíral a vyznačoval se menší pórovitostí. Hodnoty olejového čísla u primárních dopantů byly ve srovnání s hodnotami u sekundárních dopantů menší, tento fakt byl vidět u pigmentů M/P/B1°/30% 185,8g/100g pigmentu a M/P/B2°/30% 199,8g/100g pigmentu, kde kyselina benzoová jako sekundární dopant měla vyšší hodnotu olejového čísla. Tato vysoká hodnota olejového čísla byla způsobena porézním povrchem částice pigmentu, který zajišťovala polymerní složka.

Při porovnání výsledných hodnot hustoty bylo patrné, že mezi nimi nebyly příliš velké rozdíly. Vysokou hodnotu hustoty vykazoval samotný pigment mastku 2,739 g/cm³. Porovnání mastku s povrchově upravenými pigmenty polyanilinem bylo zřejmé, že hustota u těchto pigmentů měla nižší hodnotu. Nižší hodnota hustoty byla způsobena povrchovou úpravou pigmentů a s ní zvyšující se specifický povrch částice. Hmotnostní procenta udávala podíl, vodivého polymeru na povrchu mastku v celkovém objemu, proto hodnota hustoty se zvyšujícími se hmotnostními procenty klesala. Nejvyšší hodnotu hustoty pigmentů z primárních dopantů dosahovaly M/P/H₃PO₄/10% 2,429 g/cm³ a M/P/B1°/10% 2,555 g/cm³. Tyto hodnoty ukazovaly, že kyselina benzoová jako primární dopant zvyšovala měrný povrch částic mastku více než H₃PO₄. Hustota neutralizovaného polyanilinu M/P/N/10% 2,472 g/cm³ byla vyšší než u pigmentu M/P/H₃PO₄/10%, ale menší než u M/P/B1°/10%. Z toho vyplývalo, že neutralizace také přispívala ke zvětšení měrného povrchu částic. Ze sekundárních dopantů dosahovaly vysoké hodnoty hustoty pigmenty M/P/DEPH/10% 2,416 g/cm³, M/P/B2°/10%

2,469 g/cm³ a M/P/PTA/30%/1:1 2,683 g/cm³. Rozdíly hodnot hustot mezi primárními a sekundárními dopanty nebyly velké, ale u dopantu PTA vykazovala hustota vysokou hodnotu a byla vyšší než u všech zmíněných pigmentů, mimo mastku. Z toho vyplývá, že PTA zvyšovala nejvíce měrný povrch částic, než primární a sekundární dopanty. Z těchto získaných hodnot byla následně vypočtena hodnota kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP).

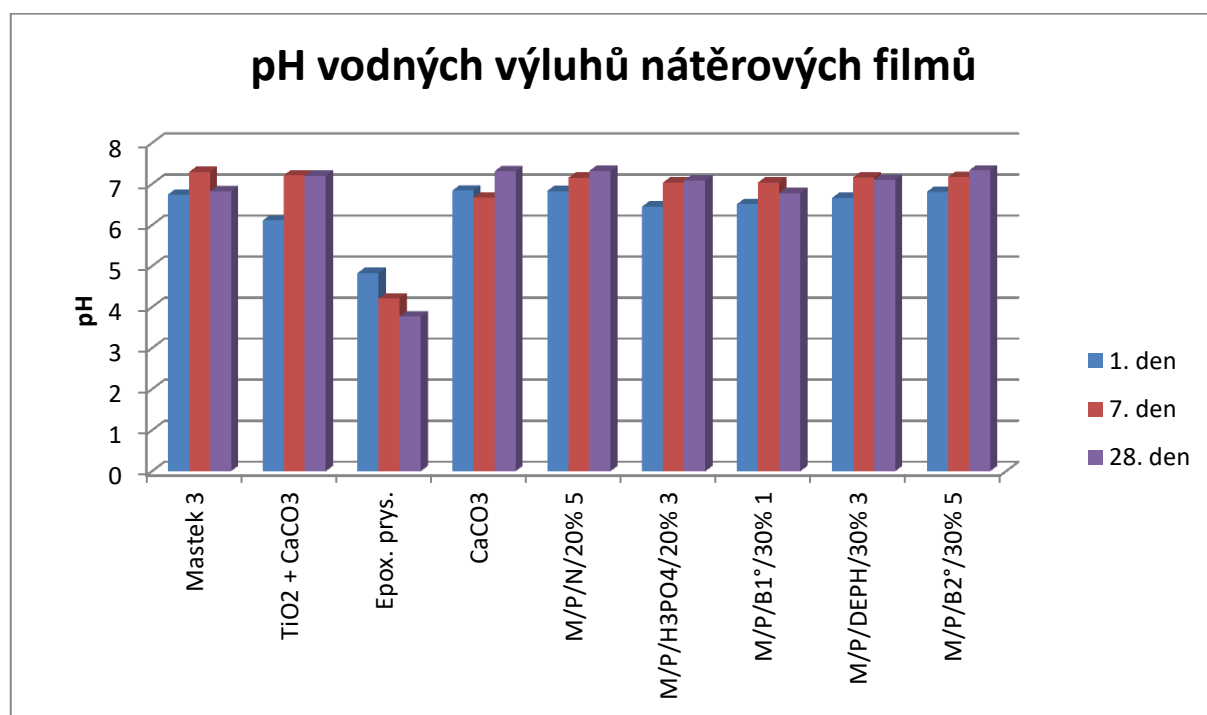
Hodnota KOKP představovala hranici, při které měla nátěrová hmota zachované dobré vlastnosti, a nad touto hranicí se vlastnosti prudce měnily. Při nižší hodnotě KOKP systém vykazoval dobré vlastnosti, také poukazoval na to, že při nízkém množství plniva a pigmentu v nátěrové hmotě se dalo dosáhnout dobrých vlastností a zároveň šetřit materiálem. Nízkých hodnot KOKP dosahovaly pigmenty z primárních dopantů 18,5 M/P/H₃PO₄/30% a 18,2 M/P/B1°/10%. Tyto hodnoty byly několikrát menší než hodnota, které dosáhl mastek 43,6. Ze sekundárních dopantů vykazoval nejnižší hodnotu KOKP M/P/B2°/30% 18,6. Primární dopanty měly nižší hodnotu KOKP než sekundární dopanty.

5.1.1 Diskuze k výsledkům pH vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků

Tato diskuze vycházela z naměřených hodnot zaznamenaných v podkapitole 4.1.1.1. Po dobu 28 dnů byly ve vodném prostředí redestilované vody extrahovány nátěrové filmy. U těchto připravených suspenzí byly měřeny hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti. Naměřené hodnoty byly zaznamenány v tabulkách 18 – 21. V tabulce 21 byly uvedeny hodnoty referentních vzorků a samostatné fólie, která sloužila jako inertní nosič pro nátěrové filmy.

Hodnoty pH vodných výluhů nátěrových filmů do 21. dne měření postupně stoupaly a od 21. dne měření došlo k jejich poklesu. U vodných výluhů pigmentů hodnota pH neměla lineární chování, protože u některých pigmentů došlo k nárůstu této hodnoty od 21. dne a u některých pigmentů zase došlo k poklesu této hodnoty od 21. dne. Toto nelineární chování lze přisoudit k tomu, že u některých pigmentů docházelo k postupnému vyextrahování kyselých a zásaditých látek. K tomuto postupnému vyextrahování docházelo u pigmentů M/P/B1°/10% z hodnoty pH 2,77 na 3,20 a M/P/B1°/30% z hodnoty pH 2,59 na 2,76. A stejnou nelineární závislost vykazovaly i pigmenty se sekundárními dopanty M/P/DEPH/30% z hodnoty pH 2,19 na 2,25 a M/P/B2°/30% z hodnoty pH 5,24 na 5,68. Pokud u nátěrových filmů a samostatných pigmentů došlo k poklesu hodnoty pH, lze to přisoudit úplnému vyextrahování kyselých a zásaditých látek do vodného prostředí. Jedním z těchto pigmentů byl mastek z hodnoty pH 7,52 na 6,16 a u M/P/N/20% z hodnoty pH 6,43 na 6,38. Samotná hodnota pH

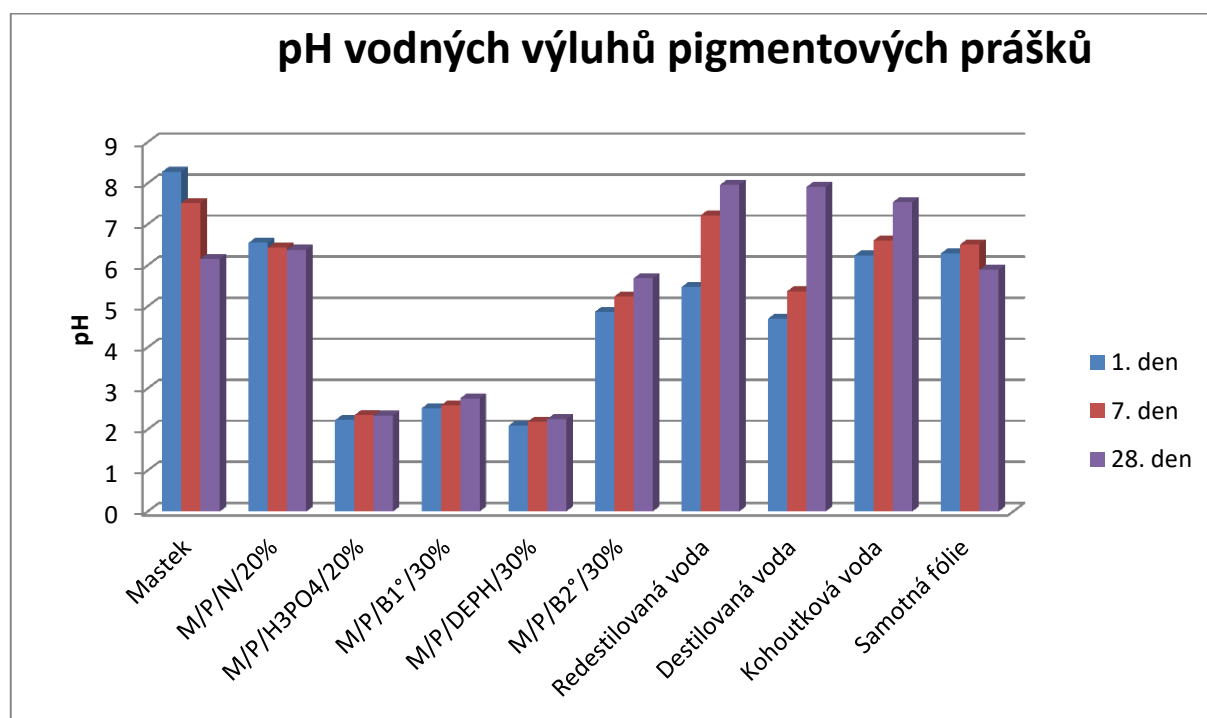
se pohybovala v mírně kyselé, až neutrální oblasti. U nedopovaných nátěrových filmů se hodnota pH pohybovala v neutrální oblasti (7,20 – 7,40), ale u mastku a CaCO_3 se hodnota pH 28. den měření pohybovala v mírně kyselé, až neutrální oblasti (6,41 – 7,20). Nátěrové filmy s primárními dopanty měly hodnotu pH v neutrální, až mírně kyselé oblasti (5,38 – 7,30). S rostoucími hmotnostními procenty docházelo ke snižování hodnoty pH do mírně kyselé oblasti, o 0,75 jednotek. Nejnižší hodnotu pH vykazoval nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP5 5,82. Podobné hodnoty měly nátěrové filmy M/P/ $\text{B}^{\circ}1$ /20%/OKP5 5,84 a M/P/ $\text{B}^{\circ}1$ /30%/OKP5 5,38. Tato nízká hodnota pH byla způsobena tím, že do těchto nátěrových filmů byl přidán vyšší obsah pigmentu z důvodu, že OKP měla hodnotu 5. U nátěrových filmů se sekundárními dopanty se hodnota pH pohybovala v neutrální oblasti (6,79 – 7,39) a pH u pigmentových prášků se pohybovalo v kyselé, až mírně kyselé oblasti (2,34 – 5,68). U pigmentů mastku a CaCO_3 se hodnota pH pohybovala v neutrální oblasti (6,16 – 7,29). Z těchto hodnot vyplývalo, že pigment mastek měl neutrální hodnotu pH 6,16 a o něco vyšší hodnotu měl i neutralizovaný polyanilin, jehož hodnota pH byla 6,85. Z toho vyplývalo, že snižující se hodnotu pH způsobovaly dopanty, které zprostředkovávaly vodivost. Obrázek 19 zobrazuje průběh změny pH.



Obrázek 19: Průběh změny hodnot pH u vodných výluhů nátěrových filmů

Naměřené hodnoty vodného výluhu pigmentových prášků s primárními dopanty měly hodnotu pH v kyselé oblasti, zároveň se v této oblasti pohybovaly pigmenty dopované sekundárními dopanty DEPH, STA a PTA. Rozdíl pH mezi primárními a sekundárními

dopanty byl v jejich rozmezí. Primární dopanty se pohybovaly v rozmezí od 2,08 až po 2,87, sekundární dopanty se pohybovaly v rozmezí od 2,25 až do 5,68. Pigmenty dopované sekundárním dopantem kyselinou benzoovou měly hodnotu pH v mírně kyselé oblasti, ale kyselina benzoová jako primární dopant měla hodnotu pH v kyselé oblasti. Tento rozdíl, který činil 2,66 hodnoty pH, může být způsoben přítomností neutralizovaného polyanilinu, který byl použit jako výchozí pigment pro reprotonaci na vodivou sůl. Neutralizovaný polyanilin měl oproti sekundárním a primárním dopantům hodnotu pH v neutrální oblasti. Aby byla udržena elektrochemická ochrana kovu, musely výluhy pigmentů dosahovat hodnot v kyselé oblasti pH, protože neutralizovaný polyanilin by při udržení elektrochemické ochrany kovu selhal. Průběh změny hodnoty pH u vodných výluhů pigmentových prášků zobrazuje obrázek 20.

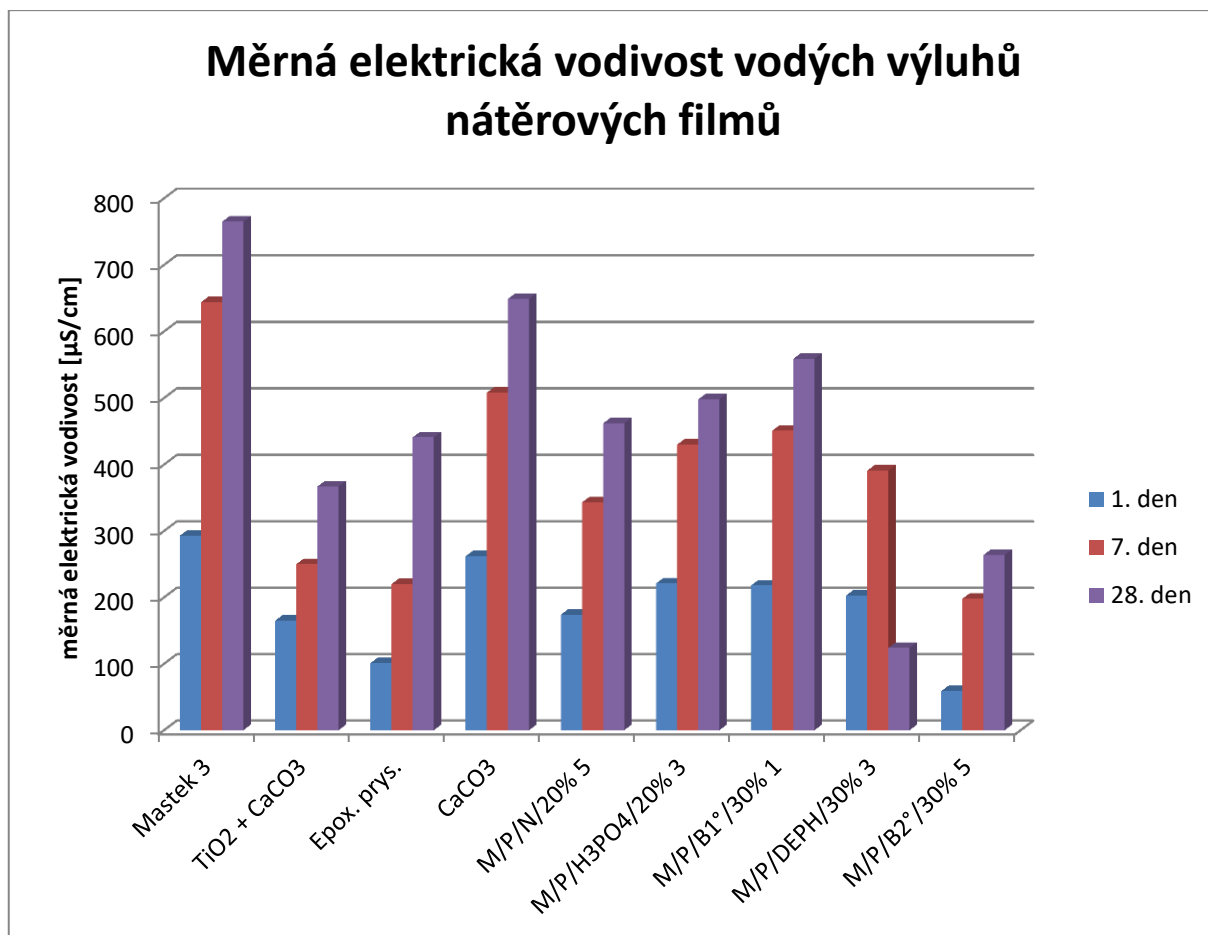


Obrázek 20: Průběh změny pH vodných výluhů pigmentových prášků, ve srovnání s redestilovanou, destilovanou, kohoutkovou vodou a fólií

5.1.2 Diskuze k výsledkům měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků

S měřením pH byla za stejných podmínek měřena hodnota měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků, všechny tyto hodnoty byly zaznamenány v tabulce 22 – 25. V tabulce 25 byly zaznamenány hodnoty měrné elektrické vodivosti referenčních látek. Pokud u nátěrových filmů a pigmentových prášků stoupala hodnota pH, bude s ní zároveň stoupat i hodnota měrné elektrické vodivosti. Nejzajímavější hodnoty měrné elektrické vodivosti byly zaznamenány na obrázcích 21 – 23.

Hodnota měrné elektrické vodivosti u vodného výluhu nátěrového filmu mastku stoupala do 21. dne a od 21. dne došlo k ustálení měrné elektrické vodivosti. U ostatních nedopovaných nátěrových filmů došlo od 21. dne měření k nárůstu měrné elektrické vodivosti. Tento nárůst byl zaznamenán i u neutralizovaného polyanilinu a nejvyšší hodnoty dosahoval M/P/N/10%/OKP3 684 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Neutralizovaný polyanilin by měl však dosahovat řádově nižších hodnot měrné elektrické vodivosti, protože byl nevodivou formou polyanilinu. Příčina takto vysokých hodnot mohla být způsobena nedostatečným vymytím anorganických látek z M/P/H₃PO₄, který byl použit pro převedení na neutralizovaný polyanilin. Po pomletí polyanilinové báze došlo k uvolnění vodivé soli, právě tyto částice mohly ovlivnit měrnou elektrickou vodivost. Měrná elektrická vodivost vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty během měření postupně narůstala. U primárního dopantu H₃PO₄ se zvyšující hodnotou OKP došlo k poklesu měrné elektrické vodivosti, poté zase k nárůstu této hodnoty. Z tabulky 22 bylo patrné, že měrná elektrická vodivost měla nelineární chování. U primárního dopantu kyseliny benzoové s rostoucí hodnotou OKP měrná elektrická vodivost klesala. Nejnižší hodnoty dosáhly nátěrové filmy M/P/B^o1/20%/OKP5 132 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a M/P/B^o1/30%/OKP5 135 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tyto nízké hodnoty mohou být způsobeny postupným uvolňováním vodivé soli do vodného prostředí, protože hodnoty poslední den měření stoupaly. K tomuto postupnému uvolňování dochází z důvodu nízké rozpustnosti samotné kyseliny benzoové, která byla použita pro protonaci na vodivou sůl, protože látky obsažené v pigmentu se pomalu vyextrahovaly do vodného prostředí. Tento fakt potvrzovaly i naměřené hodnoty obsahu vodou rozpustných látek. Z toho vyplývalo, že tyto pigmenty byly stabilní ve vodném prostředí. U těchto pigmentů byla zároveň naměřena nízká hodnota pH M/P/B^o1/20%/OKP5 5,84 a M/P/B^o1/30%/OKP5 5,38. K postupnému nárůstu měrné elektrické vodivosti docházelo i u vodných výluhů nátěrových filmů se sekundárními dopanty. Měrná elektrická vodivost měla s rostoucí hodnotou OKP nelineární chování u obou dopantů. Nejnižší hodnoty dosáhl nátěrový film M/P/DEPH/30%/OKP3 124 $\mu\text{S}/\text{cm}$, také docházelo od 21. dne k poklesu měrné elektrické vodivosti. Tento pokles byl způsoben úplným vyextrahováním rozpustné vodivé složky do vodného prostředí. Nízké hodnoty měrné elektrické vodivosti dosáhl vodný výluh nátěrové filmu kyseliny benzoové M/P/B^o2/30%/OKP5 264 $\mu\text{S}/\text{cm}$. U tohoto vodného výluhu docházelo k postupnému zvyšování měrné elektrické vodivosti. Vodný výluh nátěrového filmu mastku při OKP5 dosáhl v porovnání s primárními a sekundárními dopanty nejvyšší hodnotu měrné elektrické vodivosti.

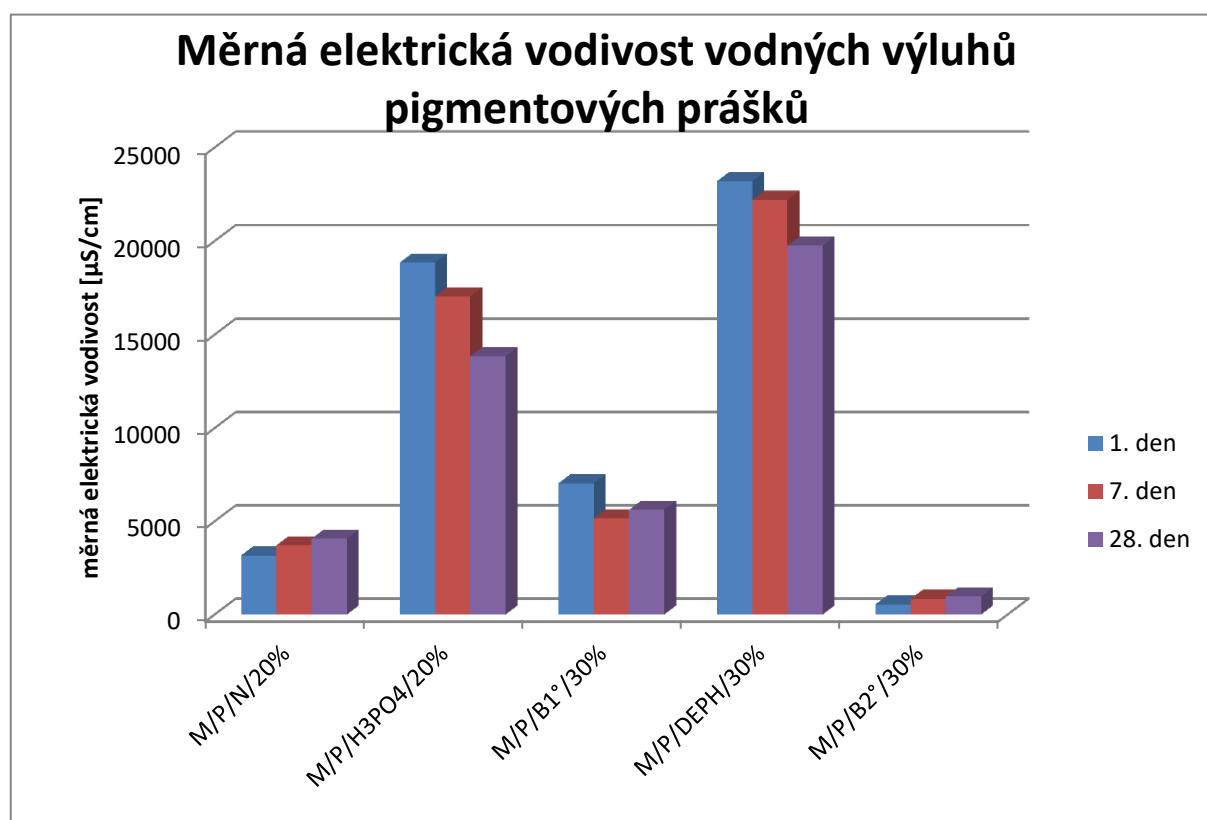


Obrázek 21: Porovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů

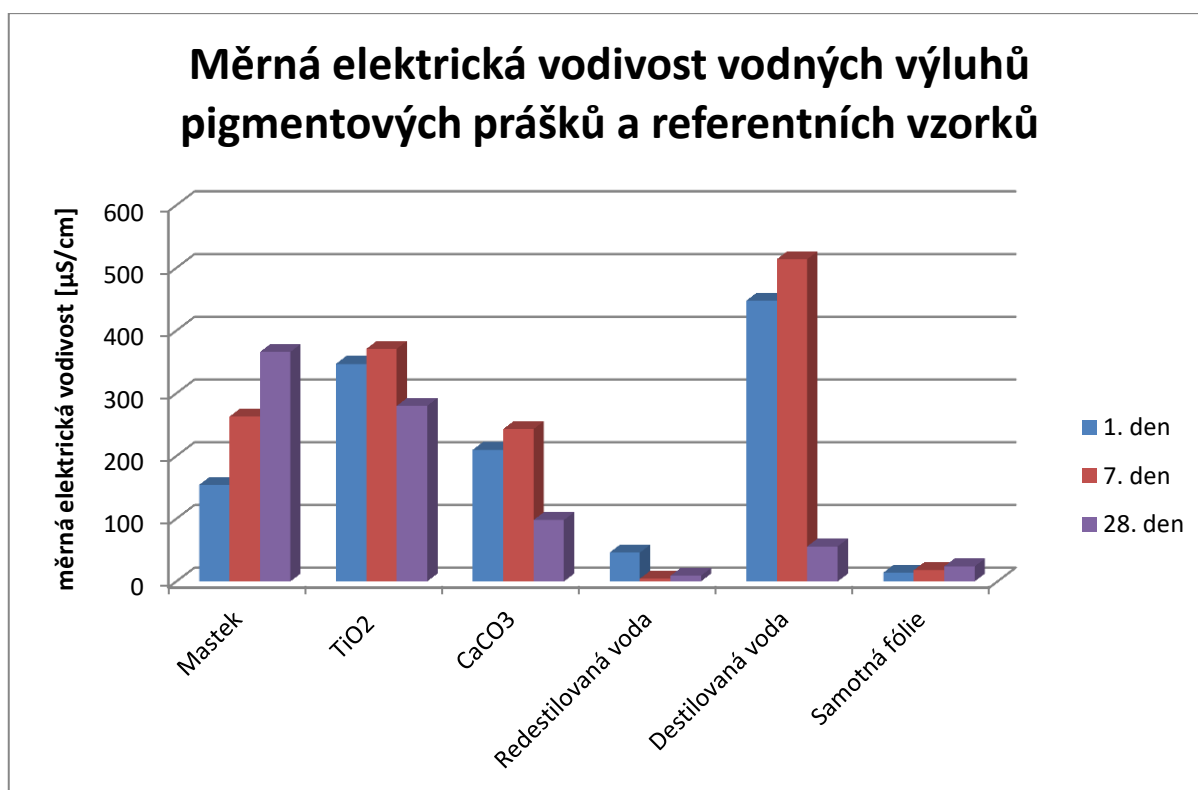
Hodnota měrné elektrické vodivosti u vodných výluhů samostatných pigmentů postupně klesala. Nejvyšší hodnotu měrné elektrické vodivosti z nedopovaných pigmentů měl M/P/N30% 7820 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a se stoupajícími hmotnostními procenty u neutralizovaného polyanilinu stoupala i hodnota měrné elektrické vodivosti. U vodných výluhů pigmentů s primárními dopanty docházelo také k poklesu hodnoty měrné elektrické vodivosti od 21. dne měření, ale se stoupajícími hmotnostními procenty hodnota měrné elektrické vodivosti stoupala, z hodnot M/P/H₃PO₄/10% 7970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na M/P/H₃PO₄/30% 21900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, u M/P/B1°/10% 3540 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na M/P/B1°/30% 5610 $\mu\text{S}/\text{cm}$. V porovnání s nedopovanými pigmenty dosahovaly pigmenty s primárními dopanty vyšších hodnot měrné elektrické vodivosti. Nejvyšších hodnot dosáhly pigmenty M/P/H₃PO₄/30% 21900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a M/P/H₃PO₄/20% 13850 $\mu\text{S}/\text{cm}$, u pigmentů dopovaných H₃PO₄, byla hodnota 3krát vyšší než u primárního dopantu kyseliny benzoové, kde nejvyšší hodnota byla u pigmentu M/P/B1°/30% 5610 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Měrná elektrická vodivost u vodných výluhů pigmentů se sekundárními dopanty dosahovala menších hodnot než u primárního dopantu H₃PO₄. Nejvyšší hodnoty ze sekundárních dopantů dosáhl pigment M/P/DEPH/30% 19760 $\mu\text{S}/\text{cm}$, také

hodnota měrné elektrické vodivosti stoupala s rostoucími hmotnostními procenty. Kyselina benzoová jako sekundární dopant měla proměnlivou hodnotu měrné elektrické vodivosti se stoupajícími hmotnostními procenty. Nejvyšší hodnoty dosáhl pigment M/P/B²/20% 1187 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a pigment M/P/STA/30%/1:1 dosáhl 2720 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Z těchto hodnot bylo možné posoudit, že větší vodivost ze sekundárních dopantů měl DEPH. Kyselina benzoová jako primární a sekundární dopant měla nízkou hodnotu měrné elektrické vodivosti. Primární a sekundární dopanty měly vyšší hodnotu měrné elektrické vodivosti než samotný pigment mastku. Po povrchové úpravě polyanilinem docházelo k nárůstu měrné elektrické vodivosti, především pomocí polyanilinové soli, která byla vodivá.

Cílem práce bylo pomocí dalších metod detekovat, která hodnota měrné elektrické vodivosti byla nejlepší v poskytnutí korozní ochrany. K určení nejlepší měrné elektrické vodivosti byly třeba výsledky vodou rozpustných látek a korozních úbytků. Z těchto hodnot byl určen nátěrový film s nejlepšími vlastnostmi. Výsledky byly uvedeny v tabulkách 26, 35, 36, 37, 38.



Obrázek 22: Porovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášků



Obrázek 23: Porovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentových prášku a referentních vzorků

5.1.3 Diskuze k stanovení obsahu vodou rozpustných látek a obsahu kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení obsahu vodou rozpustných látek patří mezi důležité parametry, poukazuje na vlhkost absorbující se na povrch nátěrového filmu. Tato vlhkost proniká skrz povrch nátěrového filmu a reaguje s vodou rozpustnými látkami za vzniku osmotických puchýřů.

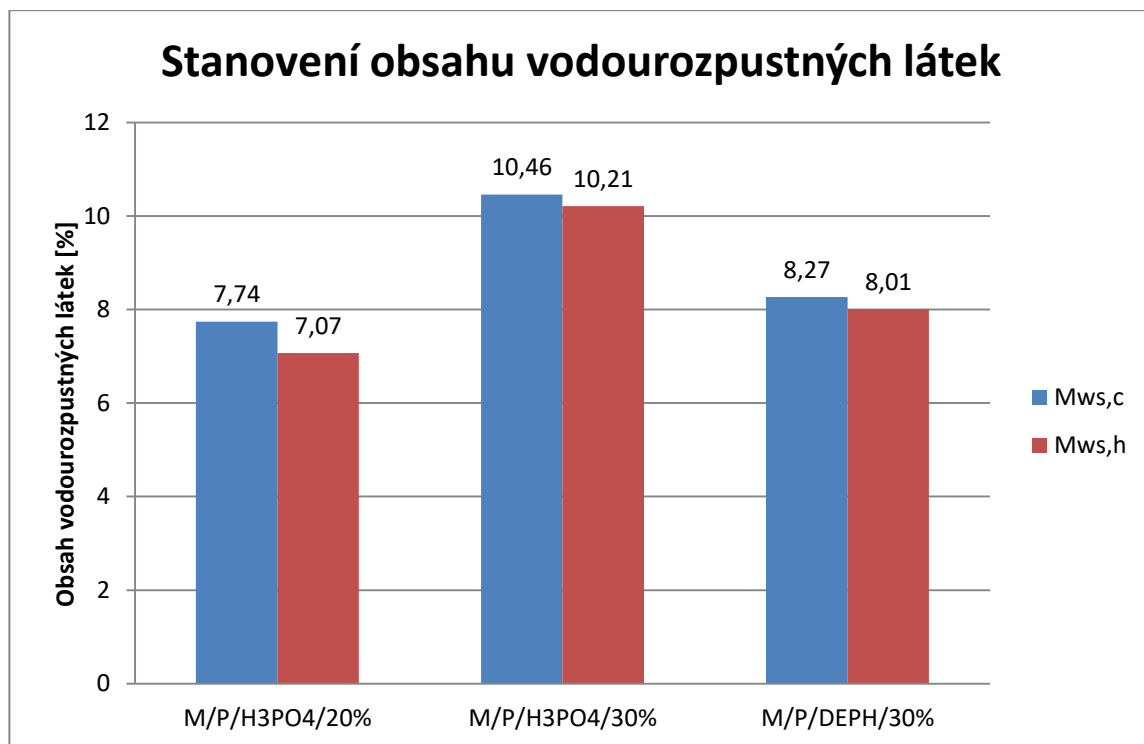
Experimentálně získané hodnoty byly zaznamenány v podkapitole 4.1.2 v tabulce 26. Z obrázku 24 a 25 bylo patrné, že pigmenty měly vyšší hodnotu vodou rozpustných látek za horka, a obrázky ukazují nejdůležitější výsledky měření. Tyto vysoké hodnoty obsahu vodou rozpustných látek mohly, při zrychlených korozních zkouškách, způsobovat prokorodování ocelového panelu a puchýře na nátěrovém filmu. Pro systém byla optimální hodnota obsahu vodou rozpustných látek do 2 %. Pigment mastku dosahoval nízkého procentuálního obsahu vodou rozpustných látek za studena 0,23 % i za horka 0,36 %. To znamenalo, že došlo k minimálnímu „vymytí“ látek rozpustných ve vodném prostředí, jelikož byly tyto hodnoty nižší než 2 %. Mastek měl vyšší odolnost proti prokorodování a vzniku puchýřů, ale faktem bylo, že mastek měl jen bariérovou ochranu, a pro zlepšení jeho vlastností byl povrchově upraven. Obsah vodou rozpustných látek za horka byl ukazatelem

toho, kolik látek se „vymylo“ do vodného prostředí při teplotním namáhání. Pokud byla procentuální hodnota nízká, znamenalo to, že pigment byl odolný při teplotním namáhání.

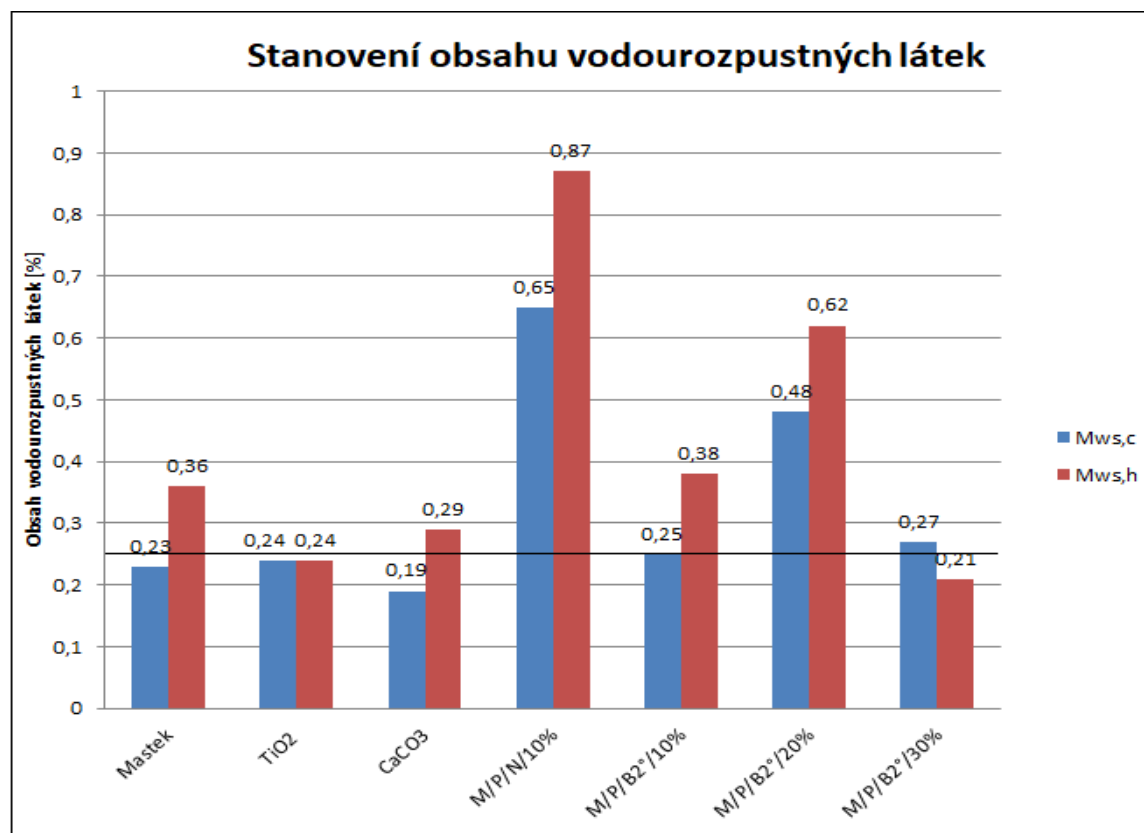
U primárních dopantů docházelo s rostoucími hmotnostními procenty ke zvyšování procentuálního obsahu vodou rozpustných látek za horka i za studena. Nevyšší procentuální hodnoty vodou rozpustných látek dosáhl pigment M/P/H₃PO₄/30%, ve kterém byly vodou rozpustné látky obsaženy z 10,21 % za studena, a za horka to byla podobná hodnota. Tato hodnota byla vůči masku 30krát vyšší a pro tento pigment platilo, že čím více látek se „vymývalo“ do vodného prostředí, tím více vznikaly puchýře na nátěrovém filmu. Tyto hodnoty potvrzovaly výsledky vzorků, které byly vystavené zrychlené cyklické laboratorní zkoušce po dobu 720 hodin ve směsném elektrolytu a 480 hodin v prostředí neutrální solné mlhy. Po této době byly u vzorků vyhodnoceny puchýře v řezu a v ploše nátěru. Puchýře na nátěrovém filmu masku měly velikost 2MD a v ploše se nevyskytoval žádný puchýř. To potvrzovala nízká hodnota vodou rozpustných látek. Hodnota velikosti puchýřů byla přiřazena podle fotografie standartu na obrázku 6. Nátěrový film M/P/H₃PO₄/30% měl velikost puchýřů v řezu 2MD a v ploše se vyskytovaly menší puchýře o velikosti 8F, tyto hodnoty potvrzovaly výsledky vodou rozpustných látek. U pigmentů M/P/B1° byl procentuální obsah vodou rozpustných látek za horka i za studena nižší než u dopantu H₃PO₄. Nejnížší hodnoty dosahoval M/P/B1°/10% 0,93 % za studena a 1,07 % za horka, proto byl tento pigment v nátěrovém filmu odolnější vůči prokorodování a vzniku puchýřů než dopant H₃PO₄. Nátěrové filmy s dopantem kyselinou benzoovou měly nižší stupeň prokorodování oproti dopantu H₃PO₄, z důvodu rozdílného mechanismu ochrany. Kyselina benzoová byla používána jako inhibitor koroze a s iontem kovu přecházela do komplexu, který se vázal na kovový podklad. Dopant H₃PO₄ vytvářel také sloučeninu s iontem kovu (Me²⁺), ale jeho stabilita byla ovlivněna rozpustností. Z výsledků plynulo, že primární dopant H₃PO₄ měl vyšší rozpustnost, a proto neposkytoval takovou antikorozi ochranu jako kyselina benzoová.

Ze sekundárních dopantů dosáhl nejvyšší hodnoty pigment M/P/DEPH/30%, ve kterém byly vodou rozpustné látky obsaženy z 8,01 % za studena a 8,27 % za horka. Nízkého procentuálního obsahu vodou rozpustných látek dosáhl pigment M/P/B2°/30% a to 0,21 % z obsahu vodou rozpustných látek za horka. U toho pigmentu byl vypočten i nízký obsah vodou rozpustných látek za studena 0,27 %. O 0,02 % nižšího obsahu vodou rozpustných látek dosáhl pigment M/P/B2°/10% hodnoty 0,25 % z obsahu vodou rozpustných látek. Tento procentuální obsah vodou rozpustných látek byl nižší než u primárních dopantů a byl také nižší než 2 %. To znamenalo, že pigment byl stabilní ve vodném prostředí. Jelikož byl M/P/B1°/10% stabilní ve vodném prostředí a měl nízký procentuální obsah vodou rozpustných

látek, tak tento pigment vykazoval optimální hodnotu pH 5,44 a optimální hodnotu měrné elektrické vodivosti 620 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vznik puchýřů a prokorodování bylo minimální. V porovnání vzorků v neutrální solné mlze NaCl tento nátěrový film neměl puchýře v ploše a prokorodování v ploše nebylo žádné. Neutralizovaný polyanilin měl také nízký obsah vodou rozpustných látek a držel se v intervalu optima, ale tato báze není vodivou formou polyanilinu, proto nebude mít dobrou odolnost vůči prokorodování a vzniku puchýřů. U nátěrového filmu neutralizovaného polyanilinu, byly vyhodnoceny puchýře v řezu a ploše na nátěrovém filmu. Velikost těchto puchýřů v řezu byla největší 2D. Tato velikost patří mezi největší (obrázek 6) a nejhůře hodnocené. Nízký procentuální obsah vodou rozpustných látek u povrchově neupravených pigmentů měly CaCO_3 a TiO_2 a zároveň dosahovaly nízké hodnoty za horka i za studena. Ale tyto pigmenty měly jen bariérovou ochranu, a i když měly nízké hodnoty obsahu vodou rozpustných látek v systému, podléhaly prokorodování a vznikaly puchýře. U systémů, kde došlo k nejmenšímu procentuálnímu zastoupení vodou rozpustných látek za horka i za studena, byly M/P/B2°/10%, M/P/B2°/30%, mastek, CaCO_3 a TiO_2 . U těchto pigmentů lze říct, že u nich docházelo k minimálnímu uvolnění rozpustných látek do vodného prostředí, proto byly tyto pigmenty ve vodném prostředí stabilní. Výsledky velikosti puchýřů v řezu a v ploše nátěrového filmu těchto pigmentů po expozici zrychlené laboratorní zkoušky v expozici neutrální solné mlhy po dobu 1200 hodin měly puchýře v řezu u M/P/B2°/10% velikost 2M – 2MD a plocha nátěru byla čistá, u M/P/B2°/30% měly puchýře v řezu velikost 2M – 2MD a plocha nátěru byla také bez puchýřů. U nátěrového filmu mastku měly puchýře v řezu velikost 2M – 2D, plocha na nátěrovém filmu byla bez puchýřů. U srovnávacího nátěrového filmu byla velikost puchýřů 2D a u horního nátěru byla velikost puchýřů 4F, oba vzorky neměly žádné puchýře v ploše nátěru.



Obrázek 24: Procentuální zastoupení vodou rozpustných látek



Obrázek 25: Procentuální zastoupení obsahu vodou rozpustných látek s hranicí ukazující optimální procentuální obsah vodou rozpustných látek

U vodou rozpustných látek za horka byly následně provedeny titrace a podle alkalického nebo kyselého chování byly titrovány příslušným roztokem do neutrálního stavu na indikátor methylooranž. Pigmenty s primárním dopantem kyselinou fosforečnou, kyselinou benzoovou byly titrovány 0,01M roztokem NaOH. Stejným roztokem byly titrovány pigmenty se sekundárními dopanty kyselinou benzoovou, STA a PTA. Pigmenty se sekundárními dopanty DEPH, neutralizovaný polyanilin, mastek, CaCO_3 a TiO_2 byly titrovány odměrným roztokem 0,01M HCl. Nejvyšší množství obsahu kyselých látek vykazovaly pigmenty M/P/ H_3PO_4 /30% (390,47 g/l), M/P/ H_3PO_4 /20% (241,25 g/l), M/P/ H_3PO_4 /10% (88,75 g/l) a M/P/B1°/30% (68,75 g/l). Vysoký obsah kyselých látek se projevil na hodnotě pH. Pigmenty, které měly nejvyšší hodnotu obsahu kyselých látek, měly hodnotu pH v kyselé oblasti. Nejvyšší množství obsahu zásaditých látek vykazovaly pigmenty M/P/N/10% (65 g/l), CaCO_3 (64,87 g/l) a M/P/N/20% (58,75 g/l) a tento vysoký obsah zásaditých látek se projevil na hodnotě pH. Hodnota pH těchto pigmentů se pohybovala v lehce kyselé až neutrální oblasti. Hodnota pH byla u M/P/N/10% 6,85, CaCO_3 7,29 a M/P/N/20% 6,38. Pigment M/P/PTA/30%/1:0,5 byl neutrální. Nejnižší obsah vodou rozpustných látek měly pigmenty M/P/B2°/10% 0,25%, M/P/B2°/30% 0,27%, M/P/B1°/10% 0,93%, mastek 0,23%, CaCO_3 0,19% a TiO_2 0,24%.

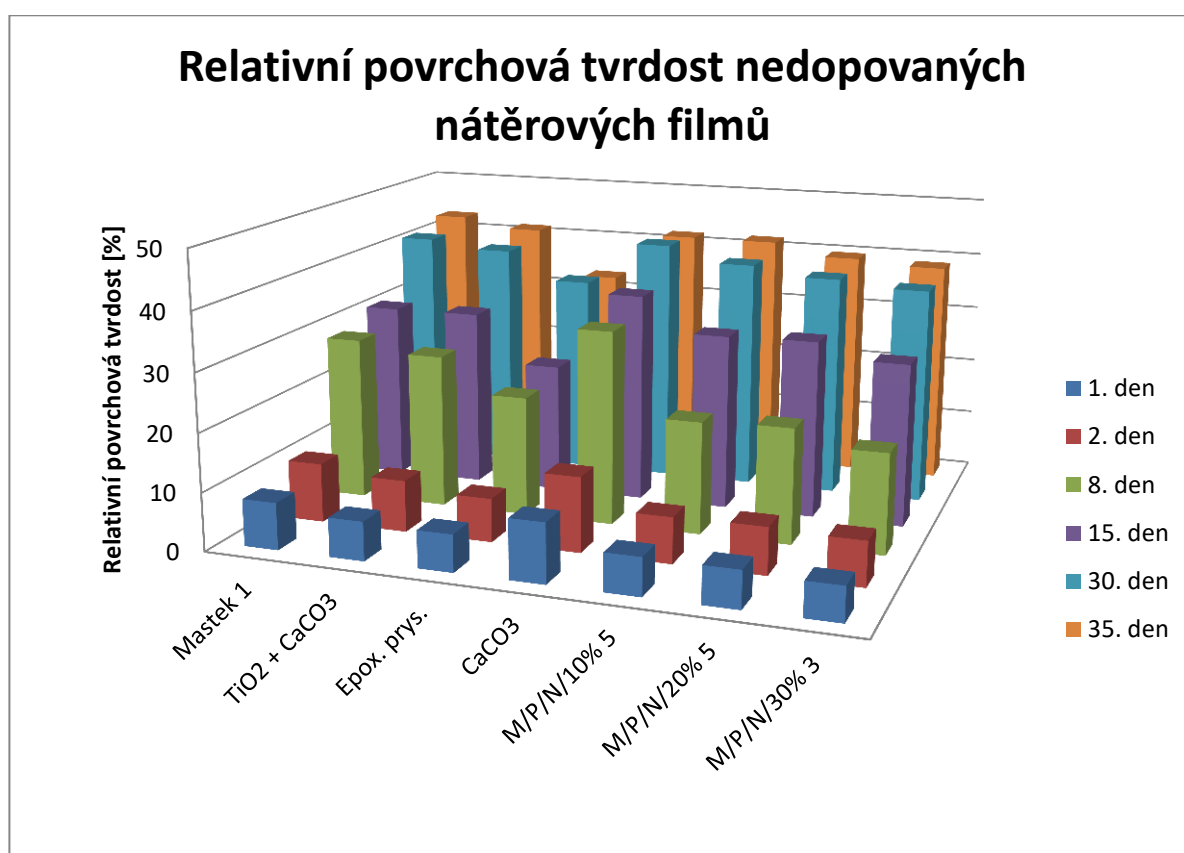
5.2 Diskuze hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně – mechanických zkoušek

5.2.1 Diskuze k měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skleněných panelech

Relativní povrchová tvrdost byla měřena po dobu 45. dní pro všechny vzorky nátěrových filmů. Ve 45. dni měření došlo k chemickému i fyzikálnímu vytvrzení nátěrového filmu. Toto vytvrzení nátěrového filmu bylo způsobeno doreagováním sušidla sikativu na bázi Co^{2+} soli, který byl do nátěrové hmoty přidáván. Samotný sikativ reaguje oxopolymerační reakcí s dvojnými vazbami nenasycených mastných kyselin obsažených v epoxyesterové pryskyřici. Při této reakci docházelo k tvorbě radikálů a následně k vytvoření polymerní sítě. Tvrdost nátěrového filmu byla ukazatelem, jak dlouho trvalo doreagování všech dvojných vazeb s Co^{2+} . Po jejich doreagování byl nátěrový film tvrdý, a to lze poznat tak, že pokud hodnota následného dne měření měla nižší hodnotu než ta předešlá, byl nátěrový film plně vytvrzen.

Obrázek 26 zobrazuje výsledky měření relativní povrchové tvrdosti u nedopovaných nátěrových filmů. Relativní povrchová tvrdost u nedopovaných nátěrových filmů během měření postupně rostla. K ustálení relativní povrchové tvrdosti u nedopovaných nátěrových

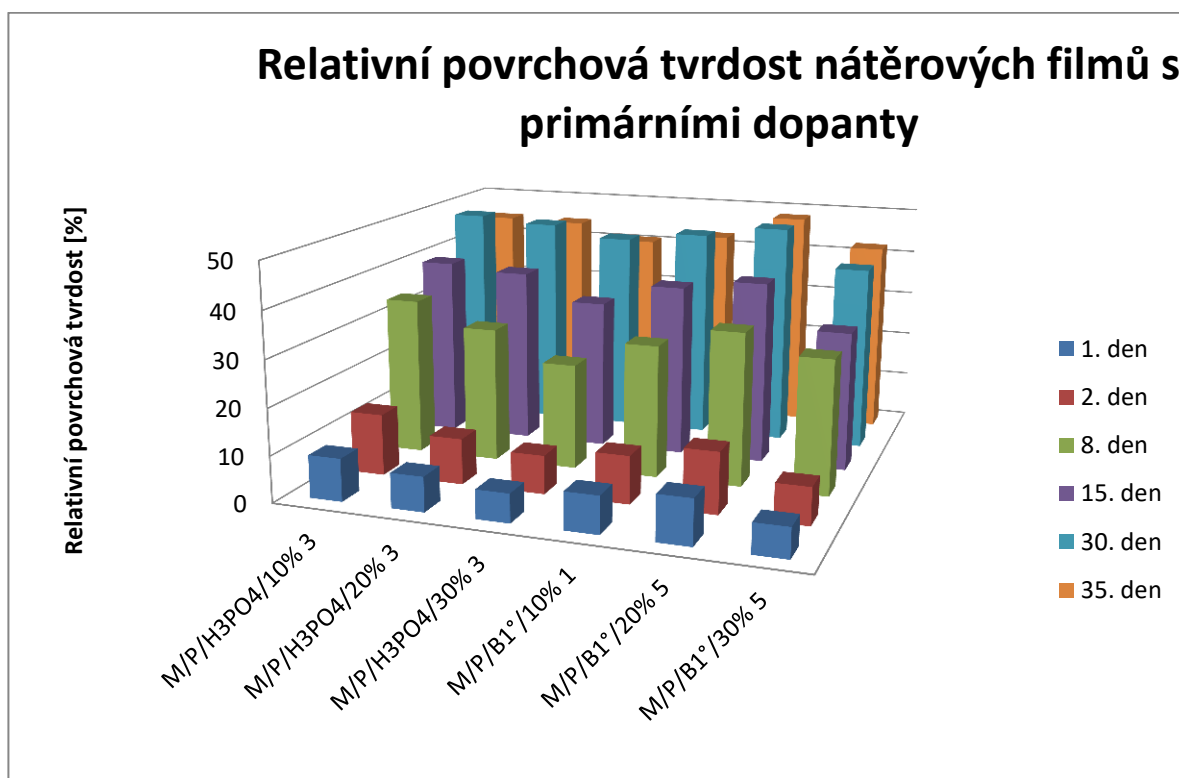
filmů docházelo během 35. a 45. dne měření. Z obrázku 26 je patrné, že nátěrový film mastek při OKP5 vykazoval ze všech nedopovaných nátěrových filmů nejvyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti 43,2 % a tato vysoká hodnota vyplývala ze struktury mastku. Mastek se vyznačoval destičkovou strukturou, i když byl brán jako nejměkčí křemičitan, tak v kombinaci s epoxyesterovou pryskyřicí vytvářel nátěrový film, který byl tvrdší než srovnávací vzorek CaCO_3 41,7 %. Relativní povrchová tvrdost u neutralizovaného polyanilinu s rostoucími hmotnostními procenty klesala z 39,9 % na 36,7 %. Nejvyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti z nedopovaných pigmentů vykazoval nátěrový film M/P/N/10%/OKP3 42,0%. Hodnota byla oproti mastku o 1,2 % nižší, z toho vyplývalo, že neutralizovaný polyanilin snižoval nepatrně relativní povrchovou tvrdost mastku.



Obrázek 26: Průběh relativní povrchové tvrdosti nedopovaných nátěrových filmů

Na obrázku 27 byly zobrazeny hodnoty relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu s primárními dopanty. Hodnoty relativní povrchové tvrdosti během měření postupně stoupaly a k ustálení došlo ve 30. dni měření, kromě nátěrových filmů M/P/B1°/30%/OKP1 a M/P/B1°/30%/OKP5, u nich došlo k ustálení relativní povrchové tvrdosti ve 35. dni měření. Hodnota relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s primárním dopantem H_3PO_4 s rostoucími hmotnostními procenty klesala. Nejvyšší hodnoty dosáhl nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 47,8%. Tato hodnota byla vůči relativní povrchové tvrdosti mastku o

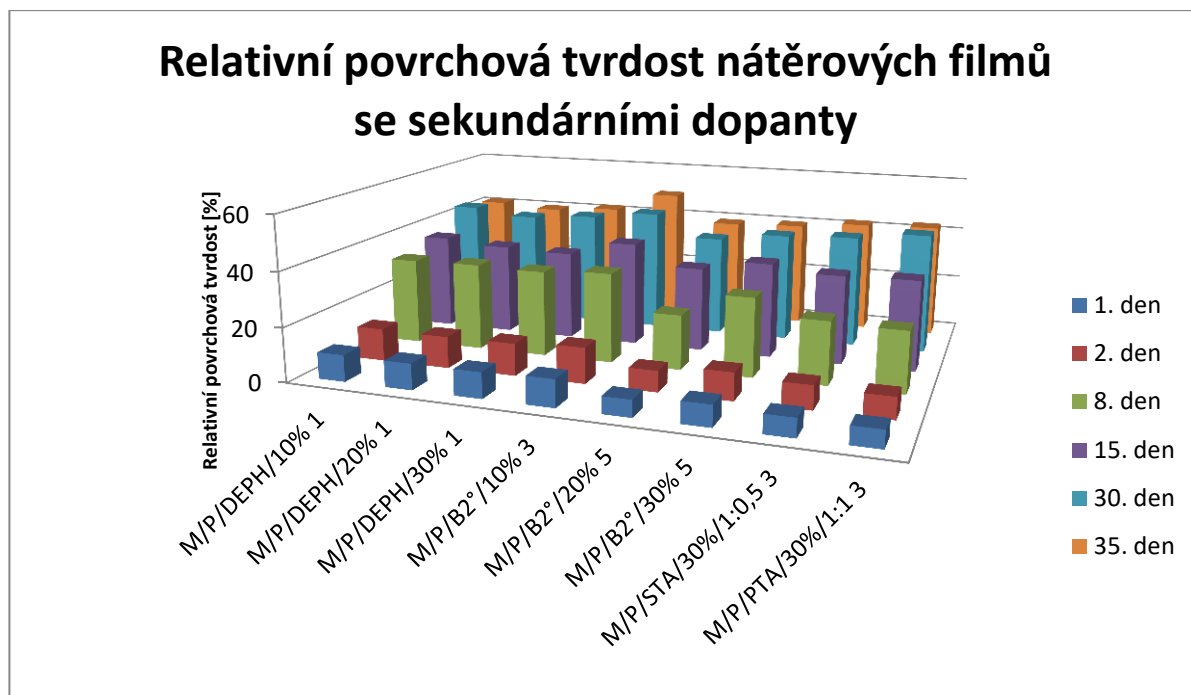
4,6 % vyšší. Relativní povrchová tvrdost u nátěrových filmů s primárním dopantem kyselinou benzoovou s rostoucími hmotnostními procenty vykazovala nelineární chování. U nátěrových filmů M/P/B1°/20% a M/P/B1°/30% docházelo s rostoucí hodnotou OKP k nárůstu relativní povrchové tvrdosti a z hodnot u M/P/B1°/20% při OKP1 42,2 % a při OKP5 na 48,6 %. U nátěrového filmu M/P/B1°/30% z hodnoty při OKP1 40,4 % na hodnotu při OKP5 42,2 %. Nejvyšší hodnoty dosáhl nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 48,6 %. Tato vysoká hodnota relativní povrchové tvrdosti vykazovala u fyzikálně – mechanických zkoušek elastické chování nátěrového filmu, protože nátěrový film odolal u všech zkoušek. Tato hodnota byla oproti nátěrovému filmu mastku o 5,4 % vyšší. Z těchto hodnot vyplývalo, že povrchově upravený pigment mastek s primárními dopanty dosahoval vyšších hodnot relativní povrchové tvrdosti než nedopovaný mastek. Z primárních dopantů nejvíce zvyšoval relativní povrchovou tvrdost kyselina benzoová.



Obrázek 27: Průběh relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s primárními dopanty

Obrázek 28 zaznamenává hodnoty relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů se sekundárními dopanty. Tvrdost u nátěrových filmů během měření postupně stoupala a k ustálení této hodnoty došlo v 30. – 45. dni měření. U nátěrových filmů dopovaných sekundárním dopantem DEPH docházelo s rostoucím OKP k snížení relativní povrchové tvrdosti u nátěrových filmů M/P/DEPH10%/OKP1 43,8 % na hodnotu 40,3 % při OKP5 a M/P/DEPH20%/OKP1 41,4 % na hodnotu 37,1 % při OKP5. U nátěrového filmu

M/P/DEPH30% hodnota relativní povrchové tvrdosti vykazovala nelineární chování s rostoucí hodnotou OKP. Nejvyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu se sekundárními dopanty dosáhl M/P/DEPH10%/OKP1 43,8 % tato hodnota byla ve srovnání s nejvyšší relativní povrchovou tvrdostí masku o 0,6 % vyšší. U nátěrových filmů se sekundárními dopanty kyselinou benzoovou docházelo s rostoucími hmotnostními procenty ke snižování relativní povrchové tvrdosti. U nátěrových filmů M/P/B2°/20% a M/P/B2°/30% se s rostoucí hodnotou OKP zvyšovala relativní povrchová tvrdost, z hodnot M/P/B2°/20%/OKP1 40,3 % na 40,9 % při OKP5 a u M/P/B2°/30%/OKP1 40,3 % na 40,8 % při OKP5. Nejvyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti dosáhl nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 49,3 %. Z naměřených hodnot vyplývalo, že nátěrové filmy se sekundárním dopantem kyselinou benzoovou měly větší relativní povrchovou tvrdost než nátěrové filmy s dopantem DEPH. Kyselina benzoová zvyšovala relativní povrchovou tvrdost masku o 6,1 %. Primární a sekundární dopant kyselina benzoová ze všech použitých dopantů nejvíce zvyšuje relativní povrchovou tvrdost masku. Kyselina benzoová jako sekundární dopant zvyšovala relativní povrchovou tvrdost více než kyselina benzoová jako primární dopant. STA jako sekundární dopant v nátěrových filmech M/P/STA/30%/1:0,1/OKP3 měla hodnotu 42,0 % a snižovala relativní povrchovou tvrdost masku o 0,3 %. Oproti PTA M/P/PTA/30%/1:1/OKP3 byla nejvyšší relativní povrchová tvrdost 44,7 %, to znamenalo, že tato kyselina zvyšovala relativní povrchovou tvrdost masku o 1,5 %. Obě tyto kyseliny nedosahovaly tak velké relativní povrchové tvrdosti jako sekundární dopant kyselina benzoová.



Obrázek 28: Průběh relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů se sekundárními dopanty

5.2.2 Diskuze k stanovení změny lesku nátěrových filmů

Stanovení lesku nátěrových filmů na skleněných panelech bylo proměřováno po dobu 45. dní. První měření hodnoty lesku proběhlo 1. den po natření nátěrových hmot na skleněné panely a poslední den měření lesku proběhlo 45. den. Hodnota lesku byla měřena pod úhly 20°, 60° a 85°. Výsledné hodnoty byly zaznamenány v kapitole 3. 9. 3. v tabulkách 29 a 30. Hodnota lesku během měření postupně klesala u všech nátěrových hmot. Pokles hodnoty lesku byl způsoben postupnou degradací benzenových jader ve struktuře epoxyesterové pryskyřice. Nejvyšší hodnoty lesku pod úhlem 85° dosahovaly TiO₂ a CaCO₃ 97,7. A o 4,8 jednotek méně dosahovala samotná epoxyesterová pryskyřice. Pod úhlem 85° byla naměřena hodnota 92,9 a první den měření měla epoxyesterová pryskyřice hodnotu lesku pod úhlem 85° 105. Rozdíl mezi těmito hodnotami byl 12,1 a tento rozdíl byl největší z nedopovaných nátěrových filmů, tedy u epoxyesterové pryskyřice docházelo k největší degradaci benzenových jader. Tato degradace byla způsobena nízkou stabilitou epoxyesterové pryskyřice ve viditelné oblasti a neobsahovala částice, které by světlo pohltily. U nátěrového filmu matku byla pod úhlem 85° naměřena hodnota lesku 85,3 a první den měření měl nátěrový film matku hodnotu lesku pod úhlem 85° 94,8, rozdíl těchto hodnot je 9,5. Tato hodnota byla v porovnání s epoxyesterovou pryskyřicí menší a u tohoto nátěrového filmu docházelo k menší degradaci. Z nedopovaných nátěrových filmů dosáhl nejvyšší hodnoty lesku pod úhlem 85° M/P/N/30%/OKP1 93,3 a první den měření dosáhl tento nátěrový film

hodnoty lesku 96,8 pod úhlem 85°, rozdíl těchto hodnot byl 3,5. Nátěrové filmy s primárními dopanty dosahovaly pod úhlem 85° vyšší hodnoty lesku, než nátěrový film mastek.

Nejvyšší hodnoty lesku nátěrových filmů s primárními dopanty měřených pod úhlem 85° dosáhly M/P/H₃PO₄/30%/OKP3 92,8 a M/P/B1°/20%/OKP5 96,1. Největší rozdíl hodnoty lesku dosahoval nátěrový film M/P/H₃PO₄/10%/OKP3 85,7 a hodnota lesku byla první den měření 94,4, rozdíl těchto hodnot byl 8,7. Tento rozdíl byl vyšší než u neutralizovaného polyanilinu, ale tato hodnota byla nižší oproti epoxyesterové pryskyřici. U nátěrového filmu M/P/B1°/10%/OKP3 byla naměřena hodnota lesku 88,3 a hodnota lesku první den měření měla hodnotu 96,4, rozdíl těchto hodnot byl 8,1. Hodnoty lesku a jejich rozdíly byly v porovnání s epoxyesterovou pryskyřicí menší a nátěrové filmy s primárními dopanty dosahovaly podobných rozdílů hodnot. Tyto získané hodnoty lesku byly v porovnání hodnoty lesku nátěrového filmu mastku vyšší. To mohlo být způsobeno nepravidelným povrchem částic u povrchově upravených pigmentů polyanilinem.

Nátěrové filmy dopované sekundárními dopanty dosahovaly vyšších hodnot lesku měřených pod úhlem 85° než samotný mastek. Nejvyšší hodnoty vykazovaly nátěrové filmy M/P/DEPH20%/OKP3 93,3 a M/P/B2°/10%/OKP3 92,5. Nejvyšších rozdílů lesku dosáhl nátěrový film M/P/DEPH10%/OKP5 73,3 a hodnota lesku první den měření byla 81,6, rozdíl těchto byl 8,3. Nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP3 měl hodnotu lesku 90,5 a první den měření byla hodnota lesku 82,1, rozdíl těchto hodnot byl 8,4. Ze sekundárních dopantů heteropolykyselin dosáhl nejvyšší hodnoty lesku nátěrových film měřený pod úhlem 85° M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 90,6 a první den měření měl hodnotu lesku 94,5. Rozdíl těchto hodnot byl 3,9. Nátěrový film dopovaný kyselinou benzoovou jako primární dopant dosahoval vyšších hodnot než M/P/B2°/10%/OKP3 o 3,6 jednotek. Z hodnot lesku bylo patrné, že pigment mastek měl nejnižší hodnotu lesku v porovnání s primárními a sekundárními dopanty. Kyselina benzoová jako primární dopant měla nejvyšší hodnotu lesku z primárních a sekundárních dopantů. Nejvyšší hodnotu degradace měla epoxyesterová pryskyřice a hodnota rozdílu lesku u primárních a sekundárních dopantů byla téměř stejná. S povrchovou úpravou mastku se degradace benzenových jader snižovala. Nejstabilnější ve viditelné oblasti byl nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 s rozdílem hodnoty lesku při 85° 0,5. Nestabilnější z nátěrových filmů dopovaných sekundárním dopantem byl M/P/B2°/10%/OKP5 s rozdílem hodnoty lesku při 85° 0,6. Z výsledků bylo patrné, že nátěrové filmy dopované kyselinou benzoovou měly větší stabilitu. Nejstabilnější byl nátěrový film dopovaný kyselinou benzoovou jako primárním dopantem

M/P/B1°/10%/OKP1, hodnota lesku byla první den měření 93,4 při 85°, poslední den měření byla 92,9 při 85° a tato hodnota lesku měla nejmenší rozdíl 0,5.

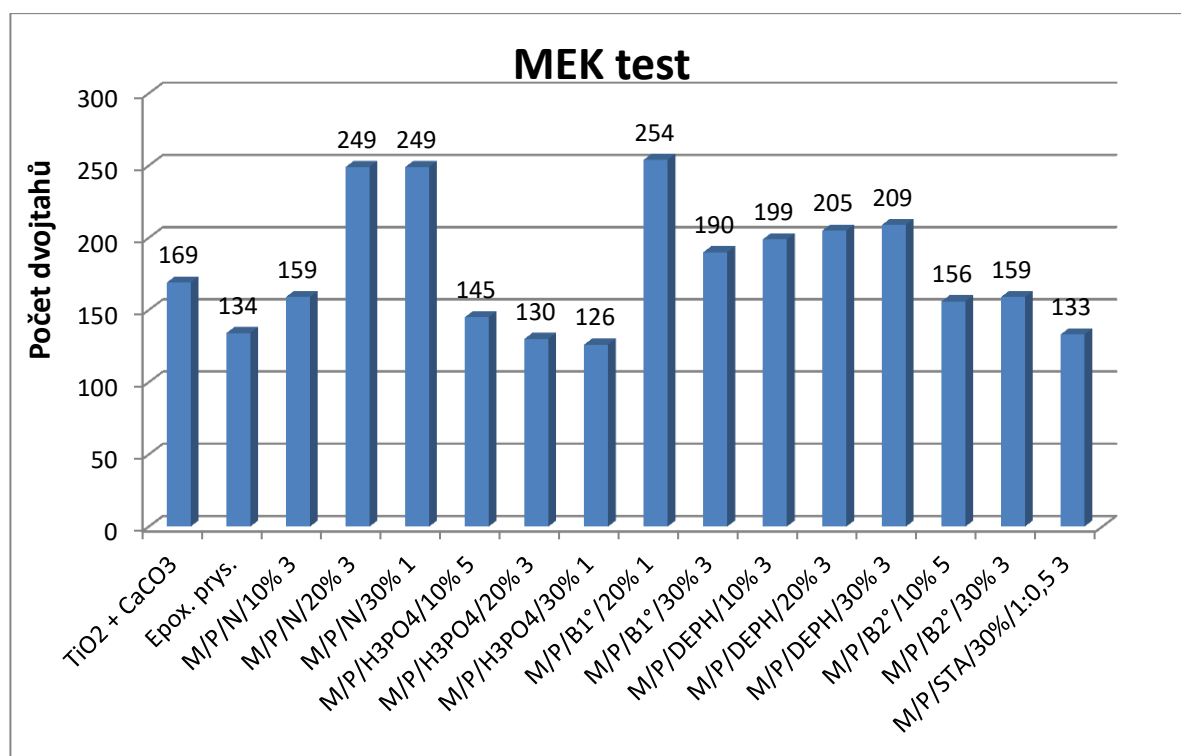
5.2.3 Diskuze ke stanovení chemické odolnosti pomocí MEK testu

Zkouška MEK test kombinuje chemickou odolnost spojenou s mechanickým namáháním filmu ve formě tření. Byla ukazatelem vytvrzení a adheze nátěrových filmů na skle. Nátěrové filmy nanesené na skleněných panelech byly otírány gázou napuštěnou methylethylketonem (MEK). U zkoušky bylo velice důležité působit na nátěrový film stále stejnou silou a také třením působit na stejné místo po celou dobu testu. Doba trvání jednoho dvojtahu byla prováděna jednu sekundu. MEK test byl hodnocen v 50. sekundě, poté se hodnotilo, při kolika dvojtazích docházelo k poškození nátěrového filmu do stupně nula. Výsledky tohoto testu byly zaznamenány v tabulkách 31 a 32. U všech nátěrových filmů byl stupeň hodnocení v 50. sekundě hodnocen vždy stupněm 5, nebo 4. Pokud byl nátěrový film hodnocen stupněm 5, znamenalo to, že nic nebylo patrné na nátěrovém filmu a nic neulpělo na gáze. Stupeň číslo 4 značil, že nátěrový film byl vyleštěn a gáza byla znečištěna od nátěrového filmu. Nátěrový film mastku odolal 89 dvojtahům při OKP3, tato odolnost odpovídala tvrdosti nátěrového filmu mastku, která byla 42,9 %. Chemická odolnost u neutralizovaného polyanilinu s rostoucími hmotnostními procenty rostla a nejvyšší hodnotu měl M/P/N/30%/OKP3 256 dvojtahů. Tvrdost u tohoto nátěrového filmu byla 38,8 %. Chemická odolnost neutralizovaného polyanilinu byla vyšší než u samotného mastku, z toho vyplývalo, že větší chemickou odolnost měl povrchově upravený mastek polyanilinem, ale relativní povrchová tvrdost byla vyšší u samostatného mastku. Jeho nízká chemická odolnost byla způsobena texturou tvaru částic. U neutralizovaného polyanilinu byla vysoká chemická odolnost, ale nízká relativní povrchová tvrdost. Samotná epoxyesterová pryskyřice odolala 134 dvojtahům, při porovnání samotného mastku s epoxyesterovou pryskyřicí bylo patrné, že mastek vykazoval nižší odolnost. Hodnota relativní povrchové tvrdosti u epoxyesterové pryskyřice byla 34,9 % a tato hodnota byla v porovnání s tvrdostí mastku nižší. Z těchto hodnot vyplývalo, že mastek s nižší chemickou odolností měl vyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti a epoxyesterová pryskyřice měla vyšší chemickou odolnost a nižší hodnotu relativní povrchové tvrdosti. Mastek vykazoval nižší chemickou odolnost, protože byl nezakotven na skleněném panelu.

U nátěrových filmů dopovaných primárním dopantem H_3PO_4 vykazovala chemická odolnost s rostoucími hmotnostními procenty nelineární chování, protože nejvyšší hodnota byla dosažena u nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP5 145 dvojtahů. Relativní povrchová

tvrdost u tohoto nátěrového filmu byla 38,6 %. Nejnižší hodnota chemické odolnosti u M/P/H₃PO₄/30%/OKP5 měla 43 dvojtahů a relativní povrchová tvrdost měla hodnotu 37,0 %. Z těchto hodnot vyplývalo, že M/P/H₃PO₄/10%/OKP5 měl vysokou chemickou odolnost, ale nižší relativní povrchovou tvrdost a u nátěrového filmu M/P/H₃PO₄/30%/OKP5 byla nízká hodnota chemické odolnosti i relativní povrchové tvrdosti. U nátěrových filmů s primárním dopantem kyselinou benzoovou byla dosažena nejvyšší chemická odolnost u nátěrového filmu M/P/B1°/20%/OKP1 254 dvojtahů a hodnota relativní povrchové tvrdosti byla 46,2 %. Z výsledků bylo patrné, že nejvyšší chemickou odolnost měla kyselina benzoová jako primární dopant, tato hodnota byla téměř 3krát vyšší než chemická odolnost mastku a 2krát vyšší než chemická odolnost epoxyesterové pryskyřice. Také bylo patrné, že kyselina benzoová jako primární dopant měla vysokou chemickou odolnost i relativní povrchovou tvrdost.

Chemická odolnost nátěrových filmů dopovaných DEPH s rostoucími hmotnostními procenty rostla a nejvyšší hodnotu měl M/P/DEPH30%/OKP3 209 dvojtahů a hodnota relativní povrchové tvrdosti byla 40,9 %, z těchto výsledků vyplývalo, že tento nátěrový film měl vyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti, vyšší chemickou odolnost než samotný mastek a epoxyesterová pryskyřice. Kyselina benzoová jako sekundární dopant v nátěrových filmech dosáhla nejvyšší hodnoty chemické odolnosti M/P/B2°/30%/OKP3 159 dvojtahů a hodnota relativní povrchové tvrdosti byla vyšší o 40,9 % oproti samotnému mastku. U heteropolykyselin bylo dosaženo nejvyšších hodnot u nátěrových filmů M/P/STA/30%/1:0,5 133 dvojtahů a M/P/PTA/30%/1:1 131 dvojtahů. Nátěrový film M/P/STA/30%/1:0,5 dosáhl relativní povrchové tvrdosti 42,0 % a nátěrový film M/P/PTA/30%/1:1 44,7 %. Tyto heteropolykyseliny dosáhly vysoké chemické odolnosti i vysoké relativní povrchové tvrdosti. Ze sekundárních dopantů měl nejvyšší hodnotu chemické odolnosti M/P/DEPH30%/OKP3. Kyselina benzoová jako primární dopant měla vyšší odolnost než kyselina benzoová jako sekundární dopant. Vysoká odolnost kyseliny benzoové vyplývala z její struktury. Struktura kyseliny benzoové byla tvořena benzenovým jádrem a karboxylovou skupinou, proto měla vysokou hodnotu chemické odolnosti. Tyto hodnoty byly v porovnání s epoxyesterovou pryskyřicí vyšší, to znamenalo, že povrchově upravený mastek zvyšoval chemickou odolnost epoxyesterové pryskyřice. Porovnání nejvyšších hodnot je na obrázku 29.



Obrázek 29: Vyhodnocení výsledků MEK testu

5.2.4 Diskuze ke stanovení vrypové zkoušky dle Buchholze a fyzikálně – mechanických zkoušek

Buchholzova vrypová zkouška patří mezi testy stanovující tvrdost pomocí vtlačování ostří do nátěrového filmu na skleněném podkladu. Toto ostří je součástí zařízení obsahující také mikroskop se stupnicí a na této stupnici je odečtena délka vtisku „vrypu“. Platí, že čím je vryp delší, tím je nátěrový film měkčí a naopak. Také je na skle zhotovená mřížka přilnavosti, která je ukazatelem adheze nátěrového filmu na skle. Výsledky byly zaznamenány v tabulce 33 a 34.

Nátěrový film mastku dosáhl nejnižší hodnoty vrypu 11 mm při OKP3 a tento nátěrový film také dosáhl 89 dvojtahů, tedy nízkou chemickou odolnost, ale měl dobrou adhezi, stupeň 1. O 3 mm delšího vrypu dosáhl mastek při OKP1, tedy 14 mm, a také dosáhl 62 dvojtahů, tedy nejnižší hodnoty chemické odolnosti, ale stupeň adheze měl hodnotu 1. Z těchto hodnot vyplývalo, že mastek při OKP3 měl vyšší tvrdost, než mastek při OKP1 a 5 (12 mm). Neutralizovaný polyanilin z nedopovaných nátěrových filmů vykazoval oproti nátěrovému filmu mastku vyšší hodnotu vrypu, to znamenalo, že neutralizovaný polyanilin byl oproti nátěrovému filmu mastku měkčí. Neutralizovaný polyanilin měl vyšší hodnotu vrypu s rostoucími hmotnostními procenty. Rostoucí hmotnostní procenta u neutralizovaného polyanilinu způsobovaly měknutí nátěrového filmu. Nejnižší hodnoty vrypu dosáhly nátěrové filmy M/P/N/10%/OKP1 10 mm, M/P/N/20%/OKP1 14 mm a M/P/N/30%/OKP5 14 mm. A

nejvyšší hodnoty vrypu dosáhly nedopované nátěrové filmy M/P/N/10%/OKP5 17 mm, M/P/N/20%/OKP5 16 mm a M/P/N/30%/OKP3 20 mm. Tyto nátěrové filmy dosáhly dobrých hodnot chemické odolnosti M/P/N/10%/OKP5 120 dvojtahů a stupeň adheze 1, M/P/N/20%/OKP5 219 dvojtahů a stupeň adheze 2 a M/P/N/30%/OKP3 256 dvojtahů a stupeň adheze 1. Z těchto výsledků bylo patrné, že neutralizovaný polyanilin byl oproti nátěrovému filmu mastku měkčí a s povrchovou úpravou pigmentu mastku docházelo ke snižování tvrdosti nátěrového filmu. Neutralizovaný polyanilin byl nejměkčí při OKP5 z toho plynulo, že vyšší podíl pigmentu v nátěrovém filmu způsobuje měknutí nátěrového filmu a zvyšování hodnoty délky vrypu.

U nátěrových filmů s primárními dopanty H_3PO_4 a kyselinou benzoovou docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k měknutí nátěrových filmů a délka vrypu byla zvětšována. Nátěrové filmy s primárním dopantem H_3PO_4 dosáhly nejnižších hodnot délky vrypu M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP1 10 mm, M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP1 10 mm a M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP5 10 mm. Nejvyšších hodnot dosáhly nátěrové filmy s primárním dopantem H_3PO_4 M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 14 mm, hodnota chemické odolnosti byla 62 dvojtahů, tedy nízká, stupeň adheze byl 1. M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP3 dosáhl délky vrypu 14 mm a dosáhl 130 dvojtahů chemické odolnosti, stupeň adheze byl 1. Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP3 dosáhl délky vrypu 18 mm a hodnoty chemické odolnosti 136 dvojtahů, stupeň adheze byl 2. Z těchto naměřených hodnot vyplývalo, že nejmenší hodnotu délky vrypu nátěrových filmů s primárním dopantem H_3PO_4 bylo dosaženo při OKP1 a 5. Z těchto hodnot vyplývalo, že se zvyšujícími se hmotnostními procenty rostla hodnota chemické odolnosti, ale zhoršoval se stupeň adheze. Nátěrové filmy s primárním dopantem kyselinou benzoovou dosáhly nejnižších hodnot délky vrypu M/P/B1°/10%/OKP1 12 mm, M/P/B1°/20%/OKP1 16 mm a M/P/B1°/30%/OKP1 16 mm. Nejvyšší hodnoty délky vrypu dosáhly nátěrové filmy M/P/B1°/10%/OKP3 17 mm, M/P/B1°/20%/OKP3 18 mm a M/P/B1°/30%/OKP1 22 mm. Nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP3 dosáhl vysoké chemické odolnosti, 173 dvojtahů, stupeň adheze byl 1. U nátěrového filmu M/P/B1°/20%/OKP3 bylo dosaženo střední hodnoty chemické odolnosti, 151 dvojtahů, stupeň adheze byl 1. Nátěrový film M/P/B1°/30%/OKP1 dosáhl vyšší hodnoty chemické odolnosti, 180 dvojtahů, stupeň adheze byl 1. Nejvyšší hodnoty délky vrypu bylo dosaženo u nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP3 18 mm a M/P/B1°/30%/OKP1 22 mm, to potvrdzovalo předchozí tvrzení, že vyšší povrchová úprava polyanilinem způsobovala měknutí nátěrového filmu. Kyselina benzoová jako primární dopant zvyšovala měkkost nátěrového filmu a H_3PO_4 jako

primární dopant zvyšoval tvrdost nátěrového filmu mastku. Hodnoty délky vrypu u primárních dopantů byly téměř stejné jako u neutralizovaného polyanilinu.

Délka vrypu nátěrových filmů se sekundárním dopantem DEPH s rostoucími hmotnostními procenty klesala, nejnižších hodnot délky vrypu dosáhly nátěrové filmy M/P/DEPH10%/OKP1 11 mm, M/P/DEPH20%/OKP1 10 mm a M/P/DEPH30%/OKP1 7 mm. Nejvyšších hodnot délky vrypu dosáhly nátěrové filmy M/P/DEPH10%/OKP3 16 mm, M/P/DEPH20%/OKP3 17 mm a M/P/DEPH30%/OKP3 15 mm. Nátěrový film M/P/DEPH10%/OKP3 dosáhl vysoké hodnoty chemické odolnosti, 199 dvojtahů, stupeň adheze byl 0. Nátěrový film M/P/DEPH20%/OKP3 dosáhl vysoké hodnoty chemické odolnosti 205, stupeň adheze byl 1. Vysoké hodnoty chemické odolnosti dosáhl nátěrový film M/P/DEPH30%/OKP3 209 dvojtahů, stupeň adheze byl 1. Z těchto výsledků plynulo, že nejtvrdší a nejmenší hodnotu délky vrypu měl nátěrový film M/P/DEPH30%/OKP1 7 mm, to by mohlo znamenat, že dopant DEPH způsoboval zvýšení tvrdosti a zvýšení chemické odolnosti. Jeho hodnota délky vrypu byla oproti nátěrovému filmu mastku o 4 mm menší. Toto zvýšení tvrdosti bylo způsobeno přítomností fosforu ve struktuře DEPH. Nátěrové filmy se sekundárním dopantem kyselinu benzoovou dosáhly nejmenší hodnoty délky vrypu M/P/B2°/10%/OKP5 8 mm, M/P/B2°/20%/OKP1 16 mm, M/P/B2°/30%/OKP1 12 mm a nejvyšších hodnot délky vrypu dosáhly nátěrové filmy M/P/B2°/10%/OKP1 13 mm, M/P/B2°/20%/OKP3 18 mm a M/P/B2°/30%/OKP3 15 mm. Nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP1 dosáhl střední hodnoty chemické odolnosti 136 dvojtahů a stupně adheze 1. Nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP3 dosáhl nízké hodnoty chemické odolnosti a to 90 dvojtahů, stupeň adheze byl 1. Vysoké hodnoty chemické odolnosti dosáhl nátěrový film M/P/B2°/30%/OKP3 159 dvojtahů, stupeň adheze byl 0. Nejnižší hodnoty délky vrypu dosáhl nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP5 8 mm z toho plynulo, že vyšší podíl pigmentu při 10 hm. % se zvyšovala tvrdost nátěrového filmu. Tato hodnota délky vrypu byla oproti nátěrovému filmu mastku o 3 mm menší. Z heteropolykyselin dosáhl nejmenší hodnoty délky vrypu nátěrový film M/P/PTA/30%/1:1/OKP3 11 mm a nejvyšší hodnoty délky vrypu M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 20 mm, tento nátěrový film také dosáhl vysoké hodnoty chemické odolnosti a to 133 dvojtahů, stupeň adheze byl 1. Hodnoty délky vrypu a chemické odolnosti vyplývaly ze struktury heteropolykyselin. PTA měla ve své struktuře molekuly fosforu a wolframu, které podporovaly chemickou odolnost a tvrdost nátěrových filmů. STA měla ve své struktuře molekuly křemíku a wolframu, které podporují adhezi a chemickou odolnost nátěrových filmů, proto měly heteropolykyseliny dobrou adhezi a vysokou chemickou odolnost. Nejnižší hodnotu délky vrypu dosáhl M/P/DEPH30%/OKP1 7 mm a tento dopant

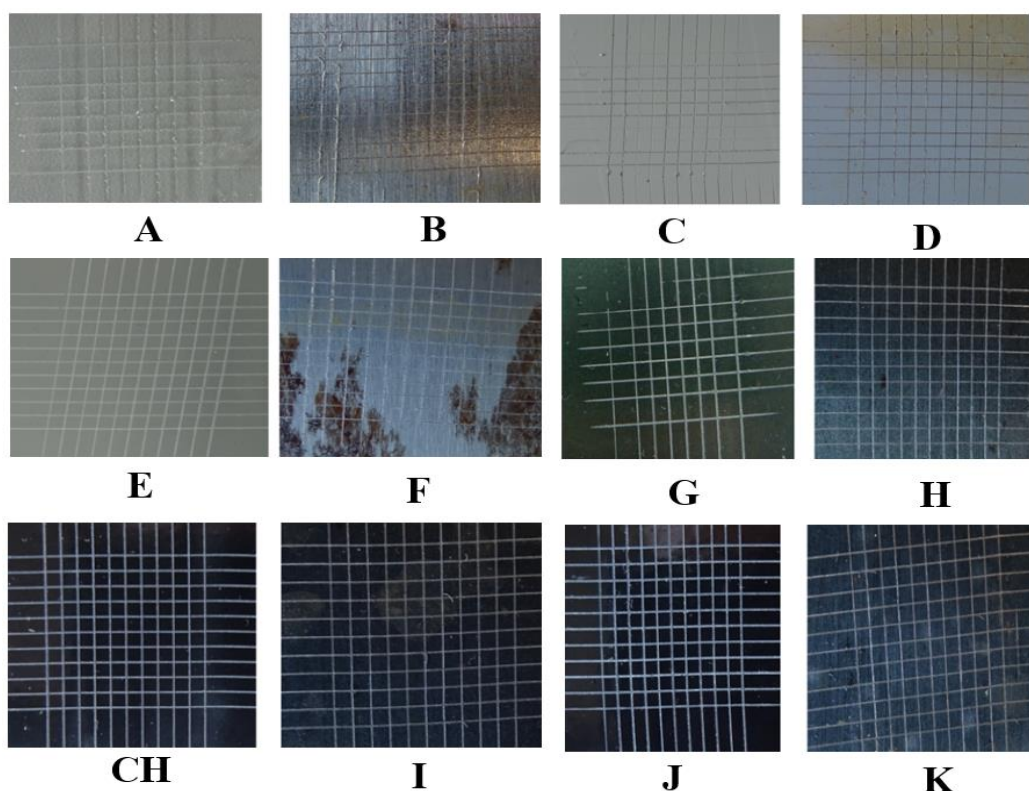
zvýšoval nejvíce ze všech sekundárních a primárních dopantů tvrdost nátěrového filmu mastku. Neutralizovaný polyanilin v porovnání s primárními a sekundárními dopanty hodnotu tvrdosti zmenšoval, jeho hodnoty vrypu byly velké.

Ocelové panely se vzorky nátěrových filmů byly před fyzikálně – mechanickými zkouškami vystaveny zrychlené korozní zkoušce s teplotními šoky a průběh této zkoušky byl popsán v kapitole 3. 10. 3. Důvodem tohoto doplňujícího testu bylo, že byly provedeny fyzikálně – mechanické zkoušky na nátěrových filmech, při OKP10. Tyto více pigmentované nátěrové filmy vykazovaly při fyzikálně – mechanických zkouškách celkovou mechanickou odolnost 100 %. Důvod, proč byly tyto nátěrové filmy vystaveny zrychlené cyklické korozní zkoušce s teplotními šoky, byl ten, že tyto nátěry byly nízkopigmentované, tedy při OKP 1, 3 a 5 %, než předchozí nátěrové filmy. Důvodem také bylo, aby došlo ke zkrěhnutí nátěrových filmů na ocelových panelech. A proto byly tyto nátěrové filmy před fyzikálně – mechanickými zkouškami namáhány. Výsledek celkové mechanické odolnosti u nátěrových filmů byla odolnost 100 %. Rozdílné hodnoty vykazovaly nátěrové filmy při mřížkové metodě, tedy při hodnocení stupně adheze. V tabulce 33 a 34 jsou vedle sebe výsledky stupně adheze na ocelovém panelu a na skleněném panelu.

Stupeň adheze nátěrových filmů na ocelových a na skleněných panelech s primárními a sekundárními dopanty se pohyboval v rozmezí od 0 – 2 stupňů. Nejhorší adhezi na skleněném podkladu vykazovala epoxyesterová pryskyřice, jejíž stupeň adheze byl 3, ale na ocelovém panelu byl stupeň adheze 1. Z toho vyplývalo, že epoxyesterová pryskyřice měla lepší adhezi na ocelovém panelu, než na skleněném panelu. Plnivo CaCO_3 vykazovalo stejnou adhezi stupně 2 na ocelovém i skleněném panelu. Nátěrový film mastku vykazoval při OKP1 lepší adhezi, stupeň 0, na ocelovém panelu, než na skleněném panelu, kde stupeň adheze byl 1. Lepší adhezi vykazoval nátěrový film mastku při OKP5 0 stupňů na skleněném panelu, než na ocelovém panelu, kde stupeň adheze byl 1. Neutralizovaný polyanilin vykazoval lepší adhezi na ocelovém panelu, než na skleněném panelu. Nátěrový film M/P/N/10%/OKP3 měl stupeň adheze 2 na skleněném panelu a na ocelovém panelu měl stupeň adheze 1. M/P/N/20%/OKP5 měl stupeň adheze na skleněném panelu stupeň 2 a na ocelovém panelu měl stupeň 0. Tyto výsledky ukazovaly, že neutralizovaný polyanilin měl lepší stupeň adheze na ocelovém panelu, než na skleněném panelu. I když pigmenty zlepšovaly adhezi epoxyesterové pryskyřice na skleněném panelu, tak neutralizovaný polyanilin při nižších hmotnostních procentech snižoval přilnavost nátěrového filmu. Tato hodnota přilnavosti byla nižší než přilnavost samotného mastku. Nátěrové filmy s primárními dopanty měly horší stupně adheze na skle než na ocelovém panelu.

U nátěrových filmů s primárním dopantem H_3PO_4 měly nátěrové filmy M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP5 a M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP1 stupeň adheze 2 na skleněném panelu, u obou nátěrových filmů byl stupeň adheze 0 na ocelovém panelu. Nátěrové filmy dopované primárním dopantem kyselinou benzoovou měly podobné hodnoty adheze na skleněném a ocelovém panelu, stupeň adheze byl 0 nebo 1. Z výsledků vyplývalo, že primární dopanty kyselina benzoová a H_3PO_4 měly lepší adhezi na ocelovém panelu než na skleněném.

Horší adheze u nátěrových filmů se sekundárními dopanty dosáhly nátěrové filmy na skleněných panelech M/P/DEPH20%/OKP1 stupeň 2, M/P/DEPH30%/OKP5 stupeň adheze 2 u těchto nátěrových filmů byl stupeň adheze 0 na ocelovém panelu. Podobného stupně adheze dosáhly nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem kyselinou benzoovou a heteropolykyselinami na ocelovém a skleněném panelu, stupeň adheze byl 0 nebo 1. Z těchto výsledků vyplývalo, že lepší stupeň adheze měly nátěrové filmy s dopanty kyselinou benzoovou jako primární a sekundární dopant a heteropolykyseliny. Primárně byly nátěrové hmoty určeny pro ocelové panely, z výsledků bylo patrné, že lepší stupeň adheze byl na ocelových panelech než na skle. Nátěrové filmy byly nanášeny na skleněné panely z důvodu chování nátěrového filmu na leštěném povrchu. Vyšší adheze na ocelovém panelu byla způsobena tím, že povrch ocelového panelu byl vybroušen, takže v něm byly přítomny drážky, k nimž lépe přilnul nátěrový film. V nátěrovém filmu byl přítomen povrchově upravený pigment mastek a tyto částice mastku lépe přilnuly do drážek na povrchu ocelového panelu. Povrch skleněných panelů byl leštěný. Pigment mastku v nátěrovém filmu zvyšoval přilnavost, ale na leštěném povrchu byla jeho přilnavost nižší, a také epoxyesterová pryskyřice měla horší přilnavost na leštěném povrchu než na ocelovém panelu, to potvrzovaly hodnoty v tabulkách 33 a 34. Na obrázcích 30 byly nejdůležitější fotografie mřížky na skle a na ocelovém panelu.



Obrázek 30: Fotografie mřížky nátěrových filmů na ocelovém panelu a skleněném panelu. A: Epoxyesterová pryskyřice na skle (st. 3), B: Epoxyesterová pryskyřice na ocelovém panelu (st. 1), C: CaCO_3 na skle (st. 2), D: CaCO_3 na ocelovém panelu (st. 2), E: Mastek OKP1 na skle (st. 1), F: Mastek OKP1 na ocelovém panelu (st. 0), G: M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP5 na skle (st. 2), H: M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP5 na ocelovém panelu (st. 0), CH: M/P/N/30%/OKP3 na skle (st. 1), I: M/P/N30%/OKP3 na ocelovém panelu (st. 0), J: M/P/B 2° /20%/OKP3 na skle (st. 1), K: M/P/B 2° /20%/OKP3 na ocelovém panelu (st. 1)

5.3 Diskuze k vyhodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek

5.3.1 Diskuze hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích nátěrových filmů a pigmentových prášků

Ocelové panely byly vloženy do vodných výluhů nátěrových filmů a do vodných výluhů pigmentových prášků po dobu 14 dní. Hodnota korozních úbytků ocelových panelů byla porovnána s korozním úbytkem ocelového panelu v redestilované vodě, která sloužila jako referentní vzorek. Tato zkouška byla ukazatelem toho, jak byl nátěrový film schopen inhibovat korozní děj. Vyhodnocení korozních úbytků probíhalo na základě hmotnostní a rozměrové změny ocelového panelu, která byla způsobena korozí. Jednalo se o zkoušku, která ukazovala odolnost vůči degradaci korozí ocelového panelu. Tato odolnost ocelového panelu ve vodných výluzích byla zprostředkována pomocí elektronové výměny ve vodných výluzích, tvořící vodivé prostředí, poté docházelo k vzniku oxidů železa, které na povrchu ocelového

panelu vytvořily pasivační vrstvu. Tato pasivační vrstva na povrchu kovu chránila ocelový panel před korozi. Výsledky byly zaznamenány v tabulkách 35 – 38.

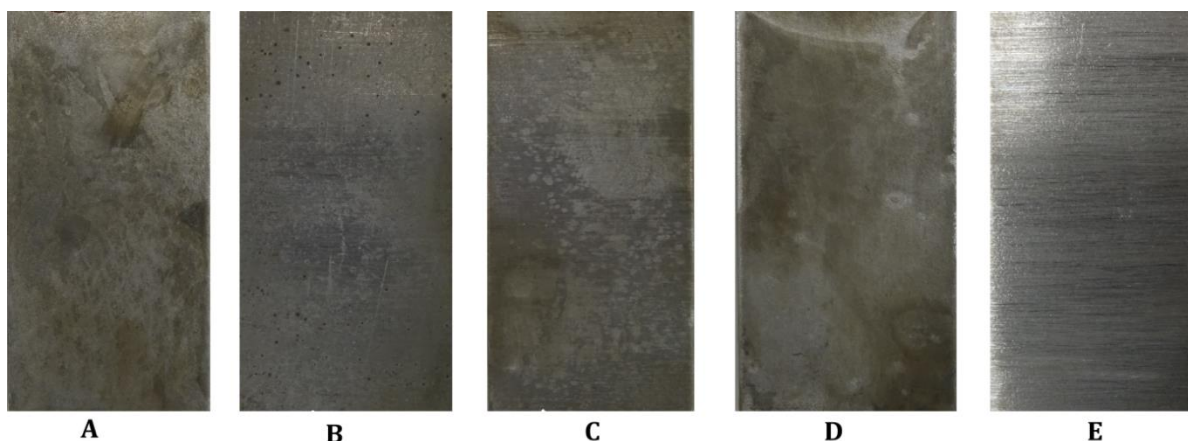
Grafický záznam na obrázcích 32 – 34 zobrazuje nejzajímavější výsledky korozních úbytků ve vodných výluzích nátěrových filmů a pigmentových prášků, tyto hodnoty byly vztaženy k referentnímu vzorku, to byl ocelový panel v redestilované vodě, který měl hodnotu korozního úbytku 100 %.

Vodný výluh pigmentového prášku mastku dosáhl hodnoty korozních úbytků 99,3 % a hodnota pH byla 28. den 6,16. Po expozici ocelového panelu došlo k nárůstu této hodnoty 42. den na 6,72. Hodnota měrné elektrické vodivosti po expozici ocelového panelu klesla z hodnoty 366 $\mu\text{S/cm}$ na 243 $\mu\text{S/cm}$. U vodného výluhu pigmentového prášku neutralizovaného polyanilinu došlo s rostoucími hmotnostními procenty k nárůstu hodnoty korozních úbytků z M/P/N/10% 28,68 % na hodnotu M/PN/30% 70,79 %. Nejnižší hodnoty dosahoval pigment M/P/N/10% 28,68 % a pH 28. den měla hodnotu 6,85. Po expozici ocelového panelu 42. den se hodnota pohybovala v neutrální oblasti pH 7,02. Sice se tato hodnota pH pohybovala v neutrální oblasti, která byla ideální pro ocelový panel, ale tento nátěrový film vykazoval vysoké hodnoty korozních úbytků. Hodnota měrné elektrické vodivosti dosahovala hodnot 28. den 2500 $\mu\text{S/cm}$ a po expozici ocelového panelu 42. den dosáhla hodnoty 2340 $\mu\text{S/cm}$. Neutralizovaný polyanilin dosahoval z vodných výluhů nedopovaných pigmentových prášků nejnižší hodnotu korozních úbytků. Z toho plyne, že už samotná neutralizace polyanilinu snižovala hodnotu korozních úbytků vůči neupraveným pigmentům.

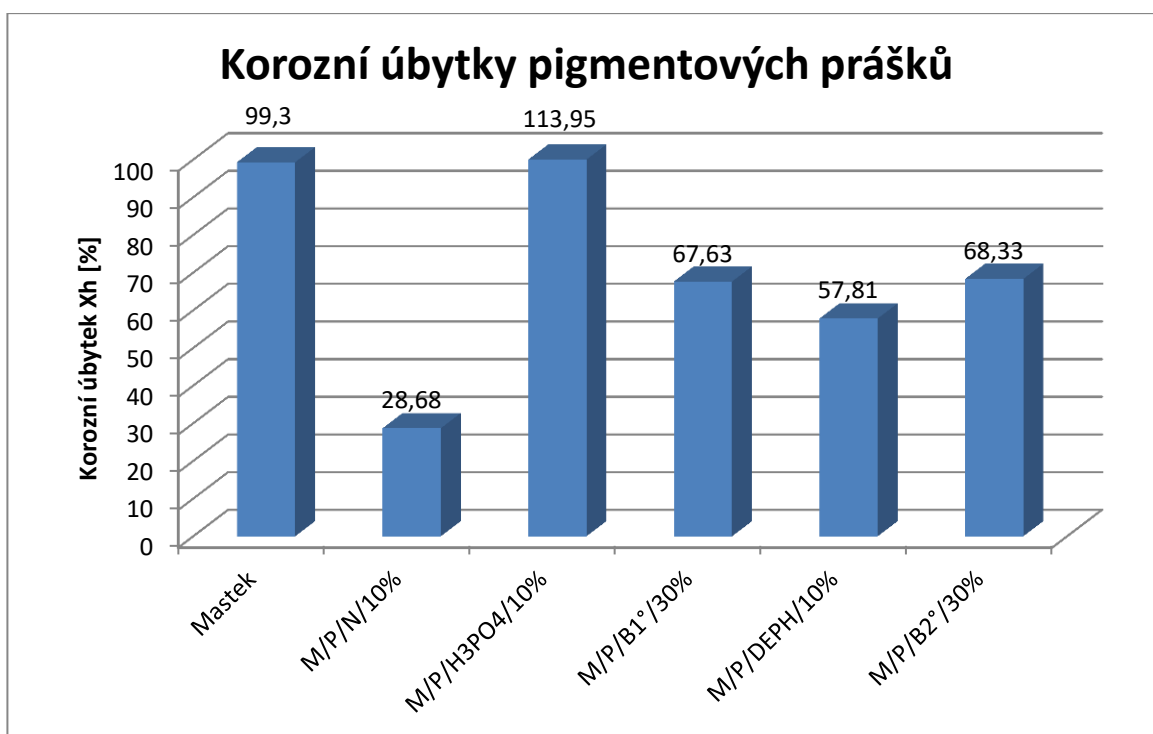
Nejnižších hodnot korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentových prášků s primárními dopanty bylo dosaženo u pigmentu M/P/B1°/30% 67,63 % a pH hodnota byla 28. den 2,76 a po expozici ocelového panelu 42. den vzrostla na pH 4,94. Hodnota měrné elektrické vodivosti po expozici ocelového panelu klesla z hodnoty 5610 $\mu\text{S/cm}$ na 4150 $\mu\text{S/cm}$.

Hodnota korozních úbytků u vodných výluhů pigmentových prášků se sekundárními dopanty dosahovala nejnižších hodnot u M/P/DEPH/10% 57,81 % a M/P/B2°/30% 68,33 %. Hodnota pH u vodného výluhu pigmentových prášků dosahovala 28. den měření 2,90 a po expozici ocelového panelu 42. den došlo k nárůstu hodnoty pH na 5,35. Zároveň byla naměřena hodnota měrné elektrické vodivosti, která byla 28. den měření 5250 $\mu\text{S/cm}$ a po expozici ocelového panelu byla hodnota 42. den měření 4050 $\mu\text{S/cm}$. U vodného výluhu pigmentového prášku M/P/B2°/30% byla hodnota pH 28. den měření 2,76 a po expozici ocelového panelu 42. den 4,94. Zároveň byla naměřena hodnota měrné elektrické vodivosti,

kteřá měla 28. den měření hodnotu 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a po expozici ocelového panelu 42. den měla hodnotu 817 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vodné výluhy pigmentových prášků s primárními a sekundárními dopanty, kromě M/P/H₃PO₄/10% 113,95 %, dosáhly nižších hodnot korozních úbytků než vodný výluh pigmentového prášku mastku. Z těchto hodnot vyplývalo, že povrchová úprava pigmentu mastku snižovala hodnotu korozních úbytků. Porovnání vodných výluhů pigmentových prášků s primárními a sekundárními dopanty bylo zřejmé, že pigmenty dopované sekundárními dopanty dosahovaly nižších hodnot korozních úbytků. Kyselina benzoová jako sekundární dopant dosahovala nižších hodnot korozních úbytků než kyselina benzoová jako primární dopant. Nejmenší hodnotu korozních úbytků dosáhl vodný výluh neutralizovaného polyanilinu, ale tento polyanilin není vodivý a jako antikorozi pigment by zcela selhal. Druhou nejnižší hodnotu korozních úbytků dosáhly pigmentové prášky M/P/DEPH/10% 57,81 % a M/P/B1°/30% 67,72 % a tyto pigmenty měly předpoklady pro použití jako antikorozi pigmenty v nátěrových hmotách. Obrázek 31 ukazuje nejzajímavější fotky korozních úbytků v expozici vodných výluhů nátěrových filmů a pigmentových prášků.



Obrázek 31: Fotografie ocelových panelů korozních úbytků v expozici vodných výluhů pigmentových prášků a nátěrových filmů. A: samotná fólie, B: M/P/DEPH/10%, C: M/P/B1°/30%, D: M/P/STA/1:0,5/30%/OKP3, E: M/P/B2°/30%/OKP5



Obrázek 32: Korozní úbytky vodných výluhů pigmentových prášků

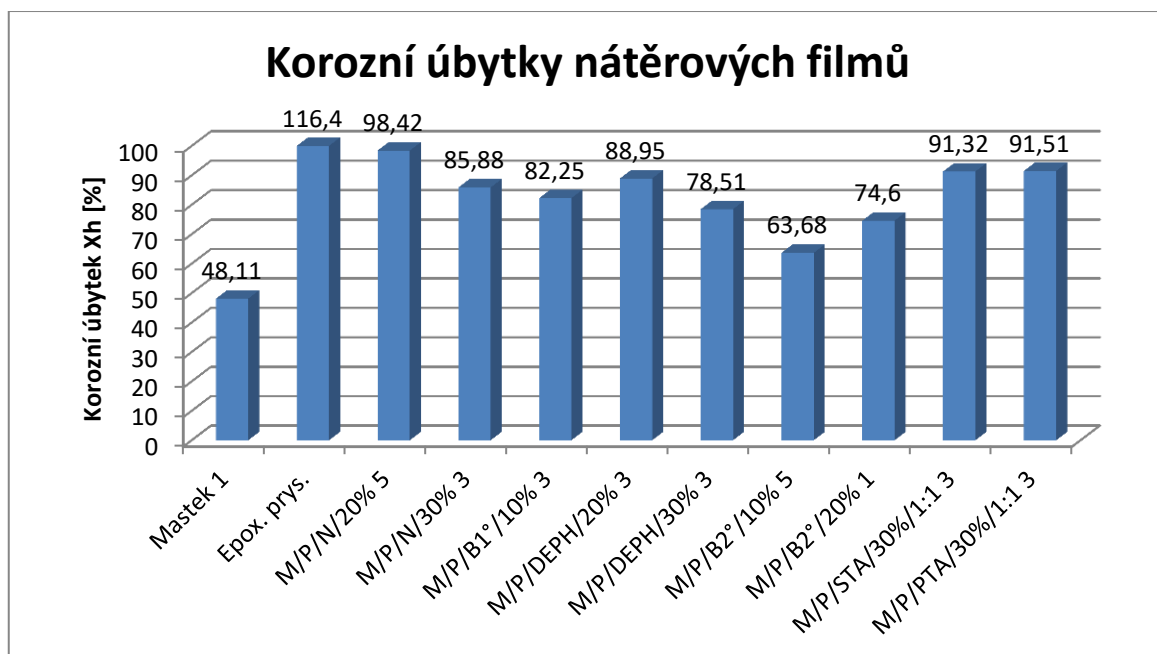
Z vodných výluhů nedopovaných nátěrových filmů dosáhla nejvyšší hodnoty korozních úbytků epoxyesterová pryskyřice 116,40 %. Hodnota pH byla poslední den měření 3,77 a po expozici panelu došlo k nárůstu této hodnoty na 5,69. Nárůst hodnoty pH byl způsoben korozními spodinami, které se tvořily na ocelovém panelu. Hodnota měrné elektrické vodivosti byla v 28. den měření 441 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nejnižší hodnoty dosáhl vodný výluh nátěrového filmu $\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3$ 1,49 % a jeho hodnota pH 28. den měření měla hodnotu 7,20. Po vyndání ocelového panelu došlo k poklesu této hodnoty na 6,73. Ocelový panel způsobil u tohoto nátěrového filmu vznik korozních zplodin, které měly kyselou povahu. Měrná elektrická vodivost vykazovala stejnou hodnotu v 28. a 42. den 367 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Hodnota korozních úbytků ve vodném výluhu nátěrového filmu mastku při OKP1 dosahovala nejnižší hodnoty 48,11 % a zároveň byla naměřena hodnota pH 6,53. Hodnota pH poslední den měření 48. den měla hodnotu 6,53. Hodnota pH u nátěrového filmu mastku s rostoucí hodnotou OKP postupně narůstala z hodnoty 6,53 na 6,62. Hodnota měrné elektrické vodivosti vykazovala opačné chování u nátěrového filmu mastku, při OKP1 byla naměřena hodnota měrné elektrické vodivosti 732 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a s rostoucí hodnotou OKP měrná elektrická vodivost klesala z hodnoty 732 na 542 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vodný výluh neutralizovaného polyanilinu dosáhl nejnižší hodnoty korozních úbytku u nátěrového filmu M/P/N/10%/OKP5 1,49 %, hodnota pH byla 28. den 7,20, po vyndání ocelového panelu 42. den došlo k poklesu této hodnoty na pH 6,65. Hodnota měrné elektrické vodivosti byla 28. den měření 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Vyšší hodnoty korozních úbytků dosáhly vodné výluhy nátěrových filmů M/P/N/20%/OKP5 98,42 % a M/P/N/30%/OKP3 85,88 %. Nejnižší hodnoty korozních úbytků vodných výluhů nedopovaných nátěrových filmů dosáhl M/P/N/10%/OKP5 a stejnou hodnotu korozních úbytků 1,49 % měla i epoxyesterová pryskyřice.

U vodných výluhů nátěrových filmů s primárním dopantem H_3PO_4 docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k nárůstu hodnoty korozních úbytků. Nejnižší hodnoty dosáhl nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP5 0,09 % hodnota pH tohoto nátěrového filmu byla 28. den měření 7,15 a po vyndání ocelového panelu byla hodnota pH 42. den 6,83. Hodnota měrné elektrické vodivosti byla 28. den 704 $\mu S/cm$ a po vyndání ocelového panelu 42. den měla nižší hodnotu 681 $\mu S/cm$. Vodný výluh nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP5 vykazoval lineární chování, to znamená, že s klesající hodnotou pH klesala i měrná elektrická vodivost. Vodný výluh nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP3 dosahoval hodnoty korozních úbytků 0,97 % a hodnota pH 28. den měření měla hodnotu 7,09 a po expozici ocelového panelu došlo 42. den k poklesu hodnoty pH na 6,92. Pokles této hodnoty byl způsoben vznikem leukoemeraldinu z emeraldinové soli při pasivaci ocelového panelu. Zároveň klesala i hodnota měrné elektrické vodivosti z hodnoty 498 $\mu S/cm$ na hodnotu 487 $\mu S/cm$. Vodný výluh nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP1 dosáhl hodnoty korozních úbytků 1,75 %, hodnota pH 28. den měření dosáhla hodnoty 6,94 a po expozici ocelového panelu 42. den měření došlo k poklesu této hodnoty na 6,80. Hodnota měrné elektrické vodivosti vzrostla po expozici ocelového panelu z hodnoty 454 na 578 $\mu S/cm$. Tento nárůst hodnoty byl způsoben uvolněním látek do vodného výluhu.

U vodných výluhů nátěrových filmů s primárním dopantem kyselinou benzoovou docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k poklesu hodnoty korozních úbytků. Nejnižší hodnoty korozních úbytků dosáhl vodný výluh nátěrového filmu M/P/B1°/30%/OKP5 u tohoto vodného výluhu nátěrového filmu nedošlo k žádné degradaci a hmotnostní změně. Hodnota pH 28. den měření měla hodnotu 5,38 a po vyndání ocelového panelu vzrostla hodnota pH 42. den na 6,27. Tato hodnota pH byla nejvyšší z nátěrových filmů s primárními dopanty. Jelikož tento vodný výluh nátěrového filmu měl nízkou hodnotu pH, byla nízká i hodnota měrné elektrické vodivosti. Měrná elektrická vodivost měla hodnotu 28. den měření 135 $\mu S/cm$ a 42. den po vyndání ocelového panelu z vodného výluhu došlo k nárůstu této hodnoty na 142 $\mu S/cm$. Protože byla tato hodnota korozních úbytků nejmenší z vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty, lze říci, že hodnota pH a měrná elektrická vodivost byla ideální a tento nátěrový film měl v korozním prostředí nejvyšší odolnost. Tento fakt potvrzovala i hodnota vodou rozpustných látek, která byla 1,15 % za studena. U

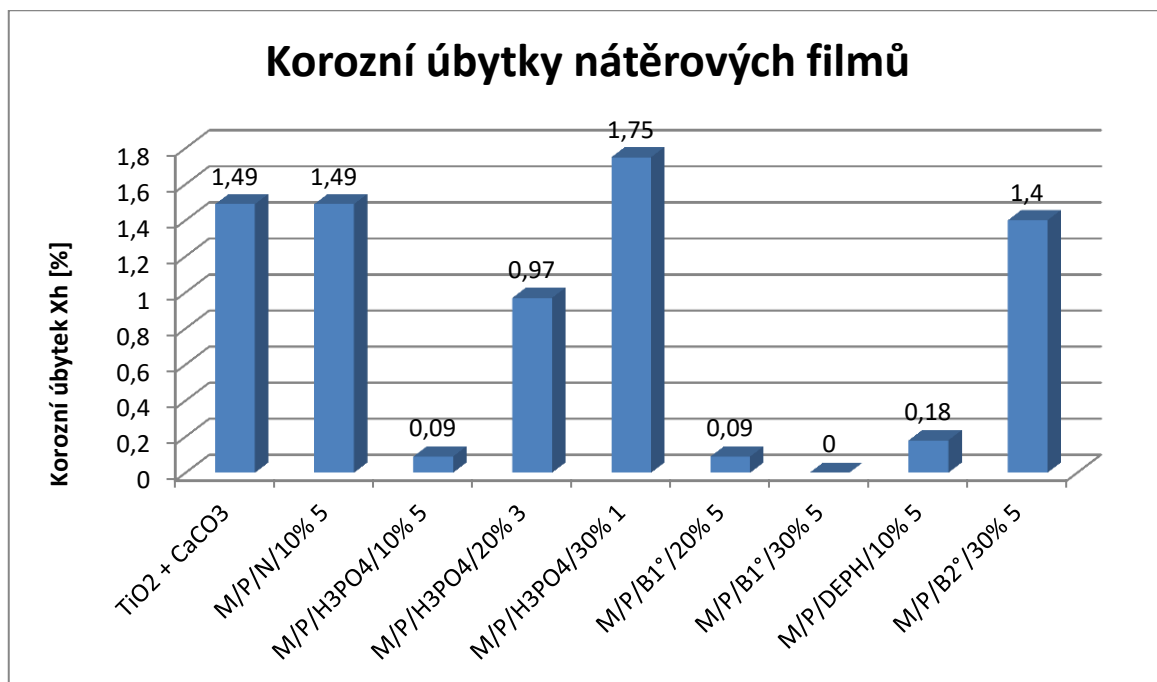
nátěrového filmu M/P/B1°/30%/OKP5 v atmosféře neutrální solné mlhy plocha ocelového panelu měla hodnotu koroze v ploše 0,01%. Z toho vyplývalo, že nátěrový film M/P/B1°/30%/OKP5 byl stabilní v atmosféře neutrální solné mlhy. Vodný výluh nátěrového filmu M/P/B1°/20%/OKP5 měl hodnotu korozních úbytků 0,09 %, hodnota pH měla 28. den měření hodnotu 5,84. Hodnota tohoto vodného výluhu 28. a 42. den měla stejnou hodnotu 132 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vodný výluh nátěrového filmu M/P/B1°/10%/OKP3 měl hodnotu korozních úbytků 82,25 %. Tato hodnota byla v porovnání M/P/B1°/30%/OKP5 a M/P/B1°/20%/OKP5 mnohem vyšší a tato vysoká degradace byla způsobena pórovitostí pasivní vrstvy na povrchu ocelového panelu. Vodné výluhy nátěrových filmů s primárními dopanty dosáhly nižších hodnot než vodný výluh nátěrového filmu mastku, tyto výsledky potvrzovaly, že povrchově upravený mastek měl vyšší odolnost vůči degradaci, než samotný nátěrový film mastku. Hodnota korozních úbytků byla u vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty nižší než hodnota korozních úbytků vodných výluhů neutralizovaného polyanilinu. Protože hodnota korozních úbytků u vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty byla nízká, bylo otázkou, jestli reprotonace polyanilinové báze sníží více hodnotu korozních úbytků, než primární dopanty. Proto byla provedena reprotonace polyanilinové báze. Nejnižší hodnoty korozních úbytků z vodných výluhů nátěrových filmů s primárními dopanty dosáhl vodný výluh nátěrového filmu M/P/B1°/30%/OKP5.



Obrázek 33: Korozní úbytky vodných výluhů nátěrových filmů

Vodné výluhy nátěrových filmů se sekundárním dopantem DEPH vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty nárůst hodnoty korozních úbytků. Nejnižší hodnoty

korozních úbytků dosáhl vodný výluh nátěrového filmu M/P/DEPH/10%/OKP5 0,18 %, naměřená hodnota pH byla 28. den měření 6,95 a po expozici panelu 42. den došlo k poklesu této hodnoty na 6,83 a hodnota měrné elektrické vodivosti byla 42. den 525 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vodné výluhy nátěrových filmů M/P/DEPH/20%/OKP3 88,95% a M/P/DEPH/30%/OKP3 78,51 % dosahovaly vyšší hodnot než M/P/DEPH/10%/OKP5. Nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP5 měl dobrou odolnost vůči degradaci ocelového panelu, ale dosahoval vyšších hodnot než nátěrový film M/P/B1°/30%/OKP5. Nejnižší hodnotu vodného výluhu nátěrových filmů se sekundárním dopantem kyselinu benzoovou dosáhl nátěrový film M/P/B2°/30%/OKP5 1,40 %. Hodnota pH u tohoto nátěrového filmu dosahovala 28. den měření hodnotu 7,33 a po expozici ocelového panelu 42. den ve vodném výluhu došlo k poklesu hodnoty pH na 6,65 a hodnota měrné elektrické vodivosti 28. den měření byla 262 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vodné výluhy nátěrových filmů se sekundárními dopanty heteropolykyselin, dosahovaly hodnot korozních úbytků M/P/STA/30%/1:1/OKP3 91,32 % a M/P/PTA/30%/1:1/OKP3 91,51 %. Nejnižší hodnoty korozních úbytků z nátěrových filmů se sekundárními dopanty měl nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP5 0,18%. Porovnání vodných výluhů nátěrových filmů s primárním a sekundárním dopantem kyselinou benzoovou bylo patrné, že kyselina benzoová jako primární dopant dosahovala nižších hodnot korozních úbytků, než kyselina benzoová jako sekundární dopant. Z vodných výluhů nátěrových filmů dosáhl nejnižší hodnoty vodný výluh nátěrového filmu M/P/B1°/30%/OKP5, který na ocelovém panelu neměl žádnou hmotnostní změnu.



Obrázek 34: Korozní úbytky vodných výluhů nátěrových filmů

Hodnoty korozních úbytků u vodných výluhů pigmentů měly vysokou hodnotu. Po aplikaci pigmentů do epoxyesterové pryskyřice, byla hodnota korozních úbytků nižší. Toto snížení bylo důsledkem toho, že epoxyesterová pryskyřice obalila částičky pigmentu, proto nátěrové filmy měly v porovnání s pigmenty nižší hodnoty korozních úbytků. Nejnižších hodnot korozních úbytků dosáhly vodné výluhy nátěrových filmů M/P/B1°/30%/OKP5, který neměl žádný korozní úbytek, M/P/B1°/20%/OKP5 0,01%, M/P/DEPH/10%/OKP5 0,18%, M/P/STA/30%/1:1/OKP3 91,32% a M/P/PTA/30%/1:1/OKP3 91,51%.

5.3.2 Diskuze k zrychlené cyklické laboratorní zkoušce

Nátěrové filmy byly vystaveny směsnému elektrolytu po dobu 720 hodin, poté následovala expozice v neutrální solné mlze po dobu 480 hodin a celková doba v expozici byla 1200 hodin. Doba expozice byla určena z tabulky 15 a 16. Tato zkouška byla popsána v kapitole 3. 10. 1 a výsledky byly uvedeny v tabulkách 39 a 40. Na nátěrových filmech byl před expozicí vytvořen příčný řez a po skončení expozice byly vyhodnoceny korozní projevy, puchýře v řezu a v celé ploše nátěrového filmu a stupeň adheze nátěrového filmu. Po tomto vyhodnocení byl nátěr odstraněn v roztoku NaOH, poté byla hodnocena koroze podkladu ocelového panelu v celé ploše a ve zkušebním řezu. Hodnocení bylo prováděno dle příslušných norem ASTM D 714 – 87, 1654 – 92, 610 – 85. Hodnocení koroze v řezu nemohlo být u jednotlivých nátěrových filmů určeno z důvodu puchýřů, které se vytvořily v řezu. Tyto puchýře na podkladu vytvořily prokorodované řetízky, proto z nich nebylo možno odečíst korozi v řezu. Koroze v řezu byla určena tak, že bylo změřeno prokorodování v nejužším místě a nejširším místě v mm. Tyto hodnoty byly zaneseny v tabulkách 39 a 40 jako koroze v řezu v mm.

U nátěrového filmu mastku docházelo se zvyšující se hodnotou OKP ke snížení velikosti puchýřů v řezu z 2D na 2M, hodnota koroze podkladu nátěrového filmu mastku byla stejná při všech hodnotách OKP, a to 0,01%. V ploše se žádné puchýře nevyskytovaly a stupeň adheze se stoupající hodnotou OKP rostl z hodnoty 1 na 2. Koroze v řezu se zvyšující se hodnotou OKP rostla z hodnoty v nejširším místě 10 mm na hodnotu 12 mm v nejširším místě. Tyto vysoké hodnoty byly důsledek puchýřů, protože puchýř o velikosti 2D měl velký průměr. Nejlepší hodnoty dosáhl nátěrový film mastku při OKP3, velikost puchýřů v řezu byla 2M a v ploše se žádné puchýře nenacházely. Koroze v řezu u tohoto nátěrového filmu měla hodnotu v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 8 mm, stupeň adheze byl 2. Z těchto hodnot vyplývá, že nátěrový film mastku při OKP3 dosáhl menší velikosti puchýřů, proto bylo plnění OKP3 dobré k obraně před korozním prostředím v případě bariérové ochrany. Při

porovnání předešlých výsledků nátěrového filmu mastku při OKP10 bylo patrné, že při tomto plnění měl nátěrový film mastku nejmenší puchýře v řezu, čím více bylo pigmentu mastku v nátěrovém filmu, tím byla lepší bariérová ochrana. Nátěrový film při OKP3 má dostatečnou bariérovou ochranu, ale při vyšších OKP byla bariérová ochrana vyšší. Nátěrový film epoxyesterové pryskyřice měl velikost puchýřů v řezu 2D a v ploše se nacházely puchýře o velikosti 8F, stupeň adheze byl 2. Koroze v podkladu byla 0,1% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 11 mm. U nátěrového filmu CaCO_3 měly puchýře v ploše velikost 2D a v ploše se nevykytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu byla 0,01%, koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 9 mm. Epoxyesterová pryskyřice i srovnávací nátěr měly v porovnání s nátěrovým filmem mastku větší puchýře i korozi v řezu. Tyto vlastnosti mastku vychází z jeho bariérových vlastností. Epoxyesterová pryskyřice měla velké puchýře v řezu 2D a puchýře v ploše 8F, důvodem, proč měla tak velké puchýře byl ten, že to bylo čisté pojivo bez přidaných pigmentů.

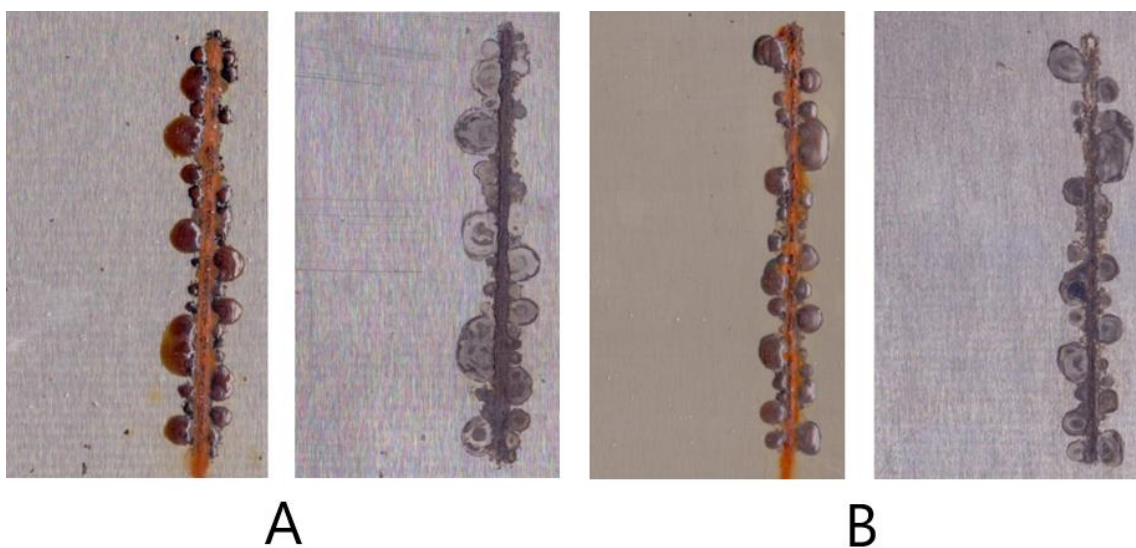
Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10% vykazoval s rostoucí hodnotou OKP snížení četnosti puchýřů v řezu z 2D na 2MD, zároveň docházelo k nepatrnému zvýšení koroze v podkladu z 0,01% na 0,03%. Nejmenší četnost puchýřů v řezu dosáhl nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3, velikost puchýřů v řezu byla 2MD a v ploše se nevyskytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Hodnota koroze podkladu byla 0,01%, to znamenalo, že koroze v řezu měla hodnotu v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 7 mm. U nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /20% docházelo s rostoucí hodnotou OKP ke snižování hustoty puchýřů v řezu z 2D na 2F a zároveň docházelo ke snížení koroze v podkladu z 0,03% na 0,01%. Stupeň adheze se s rostoucí hodnotou OKP zvyšoval. Nejmenší četnost puchýřů v řezu měl nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP5, velikost puchýřů byla 2F a velikost puchýřů v ploše byla 8F, stupeň adheze byl 2. Koroze v podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 15 mm. Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 2M a v ploše měly puchýře velikost 8F, stupeň adheze byl 2. Koroze v podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 9 mm. Z těchto nátěrových filmů měl nejmenší puchýře v řezu nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP5 2F a z toho vyplývalo, že s rostoucími hmotnostními procenty rostla korozní odolnost. Porovnáním nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP5 s nátěrovým filmem mastku bylo patrné, že povrchově upravený mastek vodivou solí s primárním dopantem H_3PO_4 měl vyšší korozní odolnost než samotný mastek. Z těchto hodnot vyplývalo, že nátěrový film dopovaný primárním dopantem M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP5 měl vysokou korozní odolnost. Nejlepší plnění bylo při 20 hm. % a při OKP5.

Nátěrový film M/P/B1°/10% vykazoval se zvyšující se hodnotou OKP větší velikost puchýřů v řezu z 4MD na 2F. Nejmenší velikost puchýřů v řezu měl nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 s velikostí 4MD, v ploše nátěrového filmu se nenacházel žádný puchýř a stupeň adheze měl nejlepší hodnocení 0. Koroze v podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 9 mm. Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 měl velikost puchýřů v řezu 4F, v ploše se nenacházel žádný puchýř, stupeň adheze byl 1. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 0,5 mm a v nejširším místě 7 mm. U nátěrového filmu M/P/B1°/30%/OKP3 byla velikost puchýřů v řezu 2MD a v ploše byla velikost puchýřů 8M, stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 10 mm, u nátěrové filmy dopované primárním dopantem kyselinou benzoovou vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty zvyšování korozní odolnosti. U nátěrových filmů s primárním dopantem měl nejmenší velikost puchýřů v řezu a v ploše nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 s velikostí puchýřů v řezu 4F, tento nátěrový film měl dobrý stupeň adheze 1 a koroze v podkladu byla 0,01%.

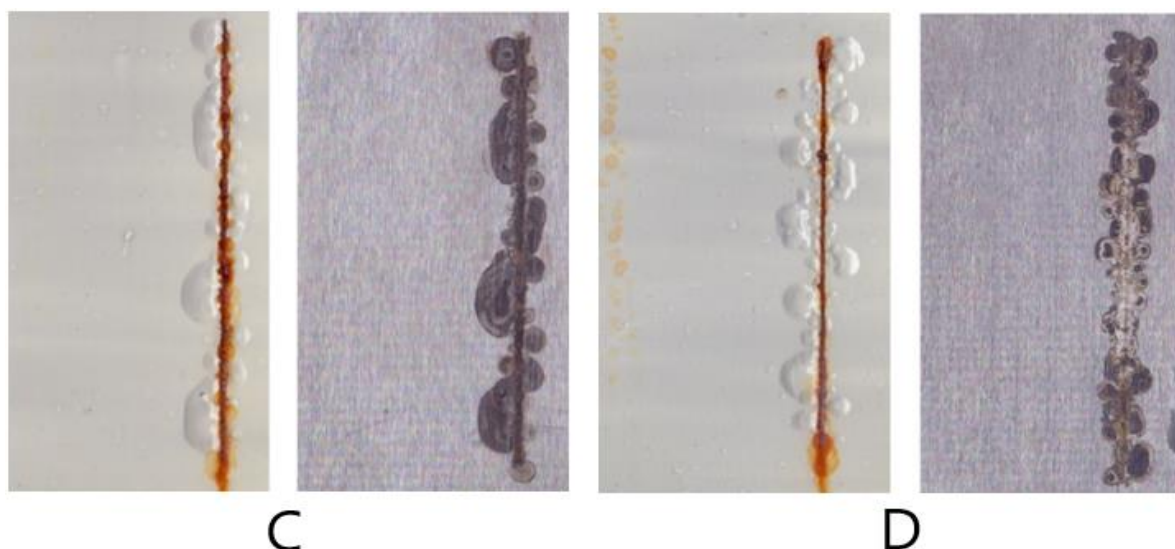
M/P/B1°/20%/OKP5 4F nátěrový film měl menší puchýře v řezu než nátěrový film mastku 2M a neutralizovaný polyanilin 4MD. Tato menší velikost puchýřů byla způsobena nízkým obsahem vodou rozpustných látek 1,06 % přítomných v pigmentu. Jeho dobré antikorozi vlastnosti potvrzovala i nízká hodnota korozních úbytků, která byla 0,09 % a měrná elektrická vodivost u tohoto nátěrového filmu byla 132 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a hodnota pH byla 6,40. Z těchto hodnot vyplývá, že nátěrový film měl ideální měrnou elektrickou vodivost a hodnotu pH. Hodnota pH se pohybovala v neutrální oblasti a tato oblast byla důležitá pro vznik pasivační vrstvy, která tvoří bariéru mezi prostředím a podkladem. Kyselina benzoová vytvořila s kovem komplex, který byl navázán na povrchu kovu, kyselina benzoová byla inhibitorem koroze. Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 měl z primárních dopantů vysokou antikorozi účinnost.

Nátěrové filmy neutralizovaného polyanilinu vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty zvýšení velikosti puchýřů v řezu. Nátěrový film M/P/N/10%/OKP1 měl nejmenší velikost puchýřů v řezu 4MD a v ploše se nenacházel žádný puchýř, stupeň adheze měl nejlepší hodnocení 0. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 3 mm a v nejširším místě 9 mm. Nátěrový film M/P/N/20%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 2MD a v ploše nátěrového filmu se nenacházel žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 10 mm. Nátěrový film M/P/N/30%OKP5 měl velikost puchýřů v řezu 2MD a v ploše nátěrového filmu se nenacházel žádný puchýř, stupeň adheze měl hodnotu 2. Koroze

podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 8 mm. Z následujících hodnot vyplývá, že nátěrový film mastku nevykazoval žádnou korozi v podkladu oproti neutralizovanému polyanilinu, který vykazoval korozi v podkladu 0,1%. Nátěrový film M/P/N/10%/OKP1 měl menší velikost puchýřů v řezu, než nátěrový film mastku. Epoxyesterová pryskyřice a CaCO_3 dosáhly nejvyšší velikosti puchýřů v řezu 2D. Z toho plyne, že povrchově upravený mastek měl menší puchýře v řezu než samotný mastek a epoxyesterová pryskyřice, ale korozi v podkladu měl lepší samotný mastek, z důvodu bariérové ochrany, proto se mastek povrchově upravoval. U povrchové úpravy bylo využito bariérové ochrany mastku a vodivosti polyanilinu, kterou zajišťovaly dopanty. V korozním prostředí došlo u povrchově upraveného mastku polyanilinem s primárními a sekundárními dopanty k vytvoření pasivační vrstvy na ocelovém podkladu. Neutralizovaný polyanilin nebyl vodivý a nemohl poskytnout vznik pasivní vrstvy, proto se neutralizovaný polyanilin reprotonoval, aby bylo dosaženo lepších vlastností. Na obrázcích 35 a 36 byly fotografie nátěrových film pro porovnání rozdílů.



Obrázek 35: Nátěrové filmy po expozici ve směsném elektrolytu a neutrální solné mlhy po 1200 hodinách. A: Epoxyesterová pryskyřice, s nátěrem, bez nátěru. B: CaCO_3 , s nátěrem, bez nátěru



Obrázek 36: Nátěrové filmy po expozici směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy po 1200 hodinách. C: Mastek OKP3, s nátěrem, bez nátěru. D: M/P/N/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru

Nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem DEPH vykazovaly se zvyšujícími se hmotnostními procenty zvětšování velikosti puchýřů v řezu z 4M na 2M. Nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP3 měl nejmenší velikost puchýřů v řezu 4M a v ploše se nevyskytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze v podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 11 mm. Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 2F, v ploše se nenacházel žádný puchýř a stupeň adheze byl nejlepší 0. Koroze v podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 15 mm. U nátěrového filmu M/P/DEPH/30%/OKP5 byla velikost puchýřů 2M, v ploše se nevyskytoval žádný puchýř a adheze měla stupeň 2. Koroze v podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 0,5 mm a v nejširším místě 9 mm. Z nátěrových filmů se sekundárním dopantem DEPH měl nejmenší velikost puchýřů v řezu nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP3 4M. Nátěrový film dopovaný sekundárním dopantem DEPH měl nejlepší korozní odolnost M/P/DEPH/20%/OKP3, jeho stupeň adheze byl nejlepší, tedy 0. Tento dobrý stupeň adheze byl způsobený fosforem přítomným ve struktuře DEPH. S rostoucími hmotnostními procenty dochází k zvýšení korozní odolnosti.

Nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem kyselinou benzoovou měly stejnou velikost puchýřů v řezu 2M, 2MD. Nátěrové filmy M/P/B2°/10% měly s rostoucí hodnotou OKP vyšší stupeň adheze z 1 na 2. Nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 2M a v ploše se nevyskytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Nátěrový film M/P/B2°/20% měl s rostoucí hodnotou OKP snižující se četnost puchýřů v řezu z 2MD na 2M

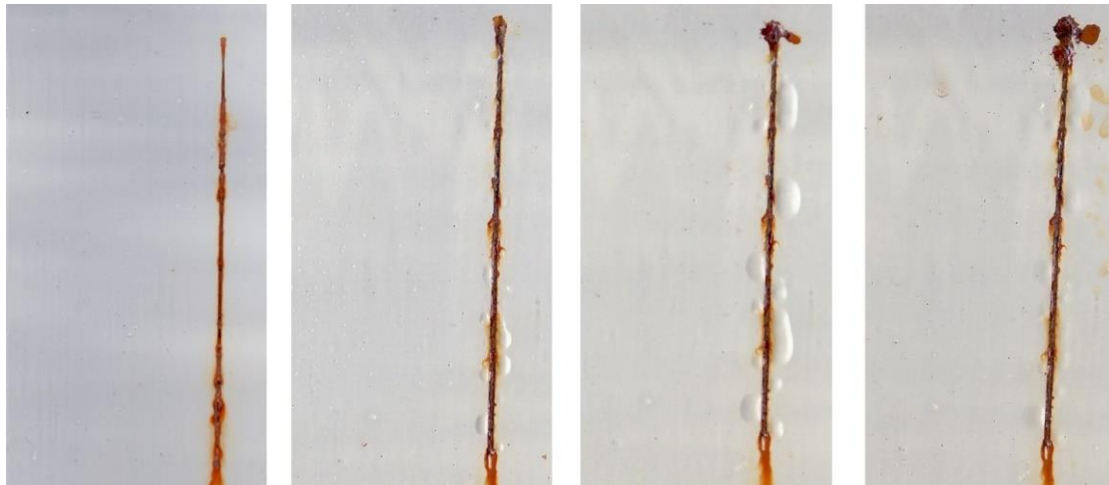
a zároveň docházelo k poklesu koroze podkladu z 0,03% na 0,01%, stupeň adheze rostl z 1 na 2. Nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP5 měl velikost puchýřů v řezu 2M a v ploše se nenacházel žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 8 mm. Nátěrový film M/P/B2°/30% měl se zvyšující se hodnotou OKP snižující se četnost puchýřů v řezu z 2MD na 2M. Nátěrový film M/P/B2°/30%/OKP5 měl velikost puchýřů v řezu 2M a v ploše se nevyskytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu měla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 12 mm. Nejlepší korozní odolnost z nátěrových filmů dopovaných sekundárním dopantem kyselinou benzoovou měl nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP5. S rostoucími hmotnostními procenty se zvyšovala korozní odolnost a zároveň rostl i stupeň adheze z 1 na 2. Kyselina byla zkoumána v literatuře jako inhibitor koroze. V nátěrovém filmu kyselina benzoová jako sekundární dopant vytvořila na povrchu podkladu komplex, který se navázal na ocelový podklad. Tento komplex zabraňoval průchodu koroznímu prostředí a vznikala pasivační vrstva [113].

Z nátěrových filmů M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 a M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3 dosáhl menší četnosti puchýřů nátěrový film M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 2M, v ploše se nevyskytoval žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 1 mm a v nejširším místě 9 mm. Nátěrový film M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 2MD a ploše se nevyskytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu měla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 0,5 mm a v nejširším místě 9 mm. Z následujících hodnot vyplývalo, že nejlepší poměr pro korozní odolnost byl 1:0,5. V tomto poměru bylo patrné, že tyto nátěrové filmy dosahují nižší koroze v řezu a měly menší četnost puchýřů v řezu. HPA zvyšovaly mechanickou odolnost nátěrových filmů a z výsledků vyplývá, že STA měla lepší stupeň adheze 1 než PTA, která měla stupeň adheze 2. Důvod, proč měla STA lepší stupeň adheze, byl v její struktuře. Struktura STA obsahovala molekuly křemíku a wolframu, které byly vázány do komplexu, tento komplex podpořil lepší adhezi. PTA měla ve struktuře také molekulu wolframu a místo křemíku byl fosfor. Nižší stupeň adheze byl způsobený pohlcením vlhkosti do nátěrového filmu. Heteropolykyseliny vytvořily na rozhraní nátěr/kov komplex s kationtem kovu a došlo ke vzniku pasivační vrstvy, která zabraňovala dalšímu pronikání korozního prostředí na podklad.

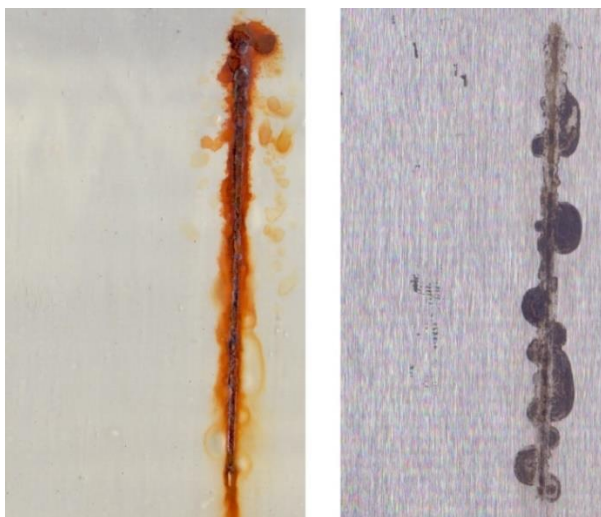
Z nátěrových filmů dopovaných sekundárními dopanty měl nejmenší puchýře v řezu nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP3 4M a tato velikost puchýřů byla v porovnání s nátěrovým filmem mastku menší. Nátěrové filmy dopované kyselinou benzoovou jako

primárním dopantem měly nižší velikost puchýřů než nátěrový film dopovaný kyselinou benzoovou jako sekundární dopant, také měly lepší stupeň adheze k ocelovému podkladu.

Z nátěrových filmů dosáhl nejvyšší korozní odolnosti v prostředí neutrální solné mlhy a směsného elektrolytu nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5, obrázek 38. Tento nátěrový film dosahoval dobrých vlastností při 20 hmotnostních procentech a při OKP5, lze říci, že tento nátěrový film měl optimální množství pigmentu, dosahoval dobré korozní odolnosti a velkou výhodou bylo šetření pigmentu mastku, který byl přírodního původu. Šetření pigmentu mastku bylo důležité, protože patří mezi vyčerpatelné zdroje. První korozní projevy byly ve 20. dni (obrázek 37), tedy po 480 hodinách expozice směsného elektrolytu, a tento nátěrový film byl vhodný do prostředí C3 s vysokou odolností a C4 se střední odolností, dle tabulky 15 a 16. Prostředí C3 s vysokou odolností znamená, že nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 byl vhodný pro venkovní použití. Pro venkovní aplikace jako nátěrový film v městské a průmyslové atmosféře, přímořské prostředí s nízkou salinitou. Prostředí C4 se střední odolností znamenalo, že nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 byl vhodný pro venkovní i vnitřní aplikace. Pro venkovní aplikace se dal použít pro průmyslové prostředí s mírnou salinitou, pro vnitřní aplikace se využíval v plaveckých bazénech, chemických závodech, loděnicích a docích na mořském pobřeží.



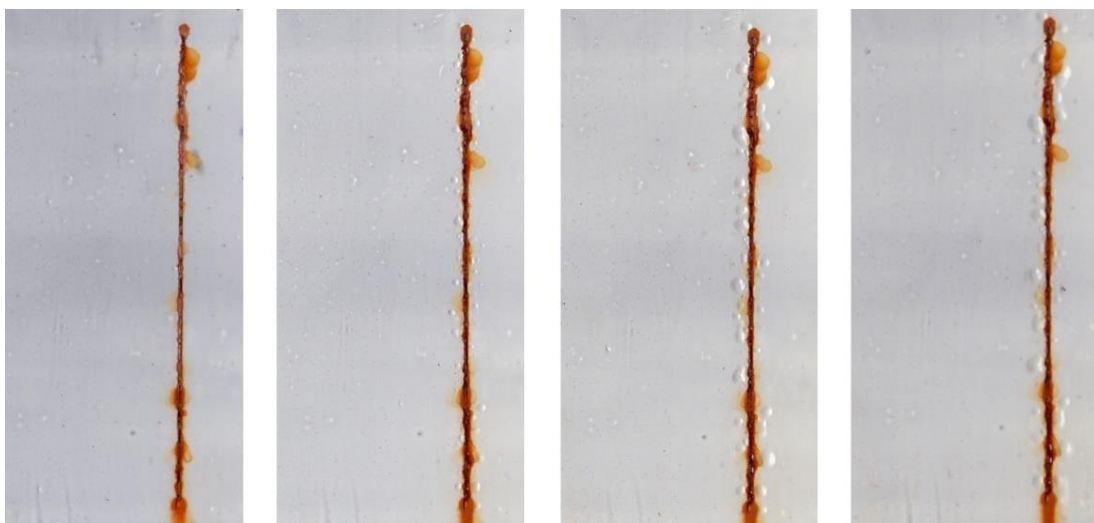
Obrázek 37: Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5, průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze



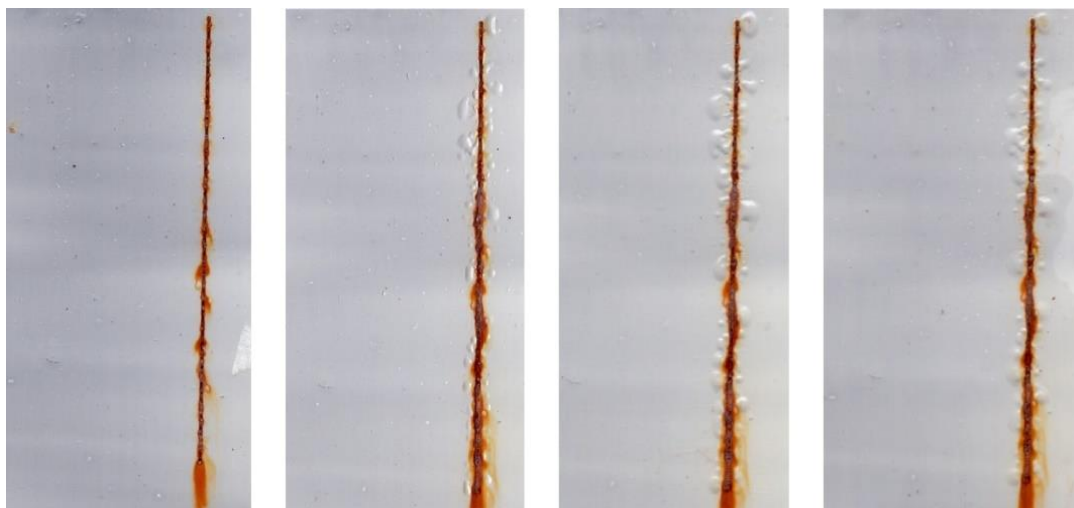
Obrázek 38: M/P/B1°/20%/OKP5 po expozici zrychlené cyklické laboratorní zkoušce 1200 hodin, s nátěrem, bez nátěru

M/P/H₃PO₄/20%/OKP5 (obrázek 39), M/P/B1°/20%/OKP5 (obrázek 37), M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 (obrázek 40) a M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3 (obrázek 41) měly první korozní projevy ve 20. dni, tedy po 480 hodinách expozice směsného elektrolytu, a tyto nátěrové filmy byly vhodné do prostředí C3 s vysokou odolností a C4 se střední odolností. Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 (obrázek 42) měl první korozní projev v 10. dni, tedy po 240 hodinách expozice směsného elektrolytu. Tento brzký korozní projev byl způsoben nečistotou v nátěrovém filmu, protože v 10. dni byl vytvořen jeden malý puchýř. Nátěrový film byl vhodný do prostředí C3 se střední odolností a C4 s nízkou odolností.

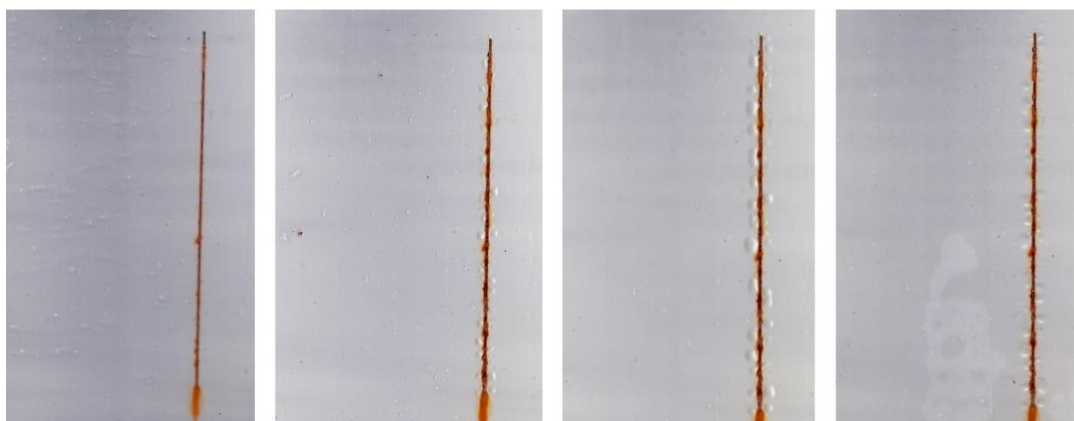
Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 dosáhl nejlepších antikoročních vlastností. Do prostředí neutrální solné mlhy byla doporučena povrchová úprava primárním dopantem kyselinou benzoovou při 20 hmotnostních procentech a při OKP5.



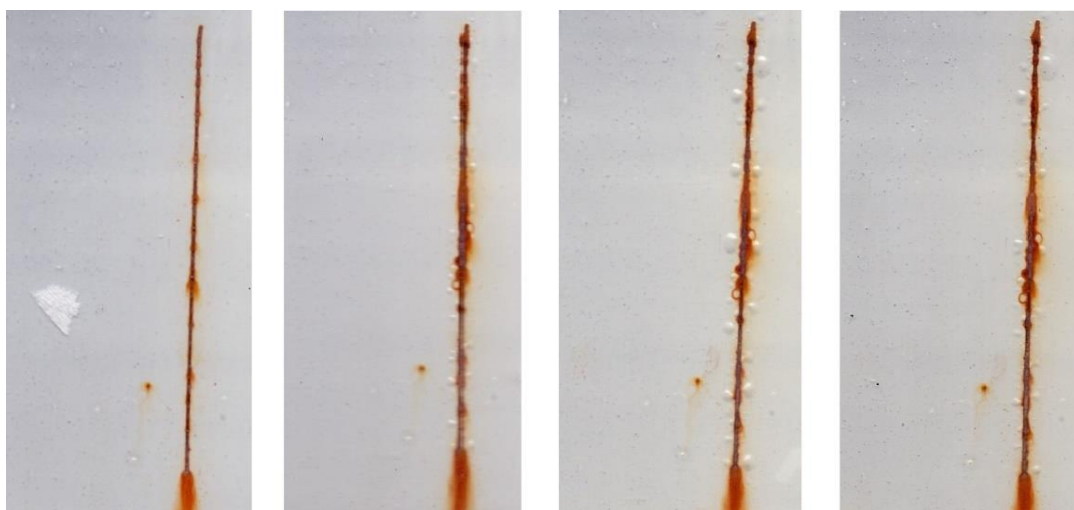
Obrázek 39: Nátěrový film M/P/H₃PO₄/20%/OKP5 průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze



Obrázek 40: Nátěrový film M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze



Obrázek 41: Nátěrový film M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3, průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze

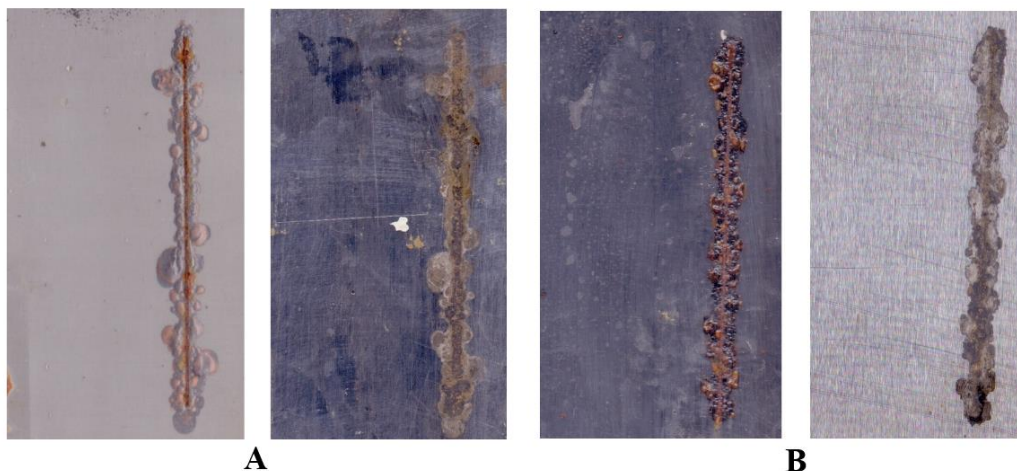


Obrázek 42: Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3, průběh tvorby puchýřů v řezu v expozici 720 hodin směsného elektrolytu a 120 hodin v neutrální solné mlze

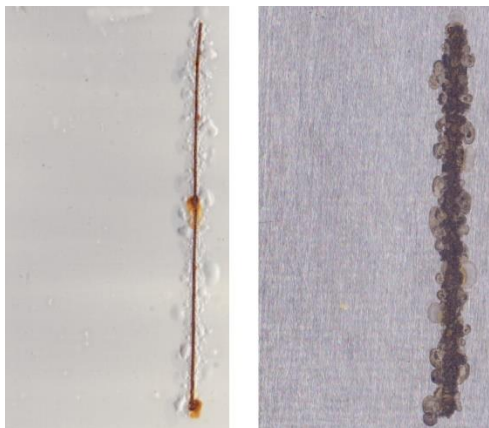
5.3.3 Diskuze k zrychlené korozní zkoušce v atmosféře SO₂

Výsledky této zkoušky byly zaznamenány v kapitole 4. 3. 3 v tabulkách 41 a 42. Na nátěrových filmech na ocelových panelech byly vytvořeny příčné řezy a vystaveny prostředí SO₂ po dobu 1440 hodin.

Nátěrové filmy mastku vykazovaly se zvyšující se hodnotou OKP zmenšování velikosti puchýřů v řezu z hodnoty 4D na 6D, také v ploše nátěrového filmu se snižovala velikost puchýřů z 4F do úplného vymizení, zároveň se snižoval stupeň adheze z 0 na 1. Nejnižší četnost puchýřů v řezu vykazoval nátěrový film mastku při OKP3, v ploše se nevyskytoval žádný puchýř a stupeň adheze byl 0. Koroze v ploše byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 8 mm. U nátěrového filmu mastku bylo zřejmé, že čím více bylo pigmentu v nátěrovém filmu, tím více se projevovaly bariérové vlastnosti mastku, ale přitom docházelo ke ztrátě adheze nátěrového filmu k ocelovému podkladu. Tyto vlastnosti vyplývaly z tvaru částic mastku. Částice mastku se vyznačovaly destičkovitým tvarem a v nátěrovém filmu byly v těsné blízkosti vedle sebe, popřípadě přímo na sobě. Toto těsné uspořádání způsobovalo to, že částice mastku po sobě klouzaly, proto došlo ke ztrátě adheze nátěrového filmu mastku, při vyšších hodnotách OKP. Nátěrový film epoxysterové pryskyřice měl velikost puchýřů v řezu 2MD a puchýře v ploše měly velikost 6F, stupeň adheze byl 2. Koroze v podkladu byla 1% a koroze v řezu byla v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 7 mm. Nátěrový film CaCO₃ měl velikost puchýřů v řezu 2MD a v ploše se nevyskytoval žádný puchýř, stupeň adheze byl 2. Koroze v ploše byla 0,3% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 7 mm. Z výsledků vyplývalo (obrázek 43 a 44), že nátěrový film mastku dosáhl lepších antikorozních vlastností než samotná epoxysterová pryskyřice, a pigment mastku zlepšoval antikorozní vlastnosti.



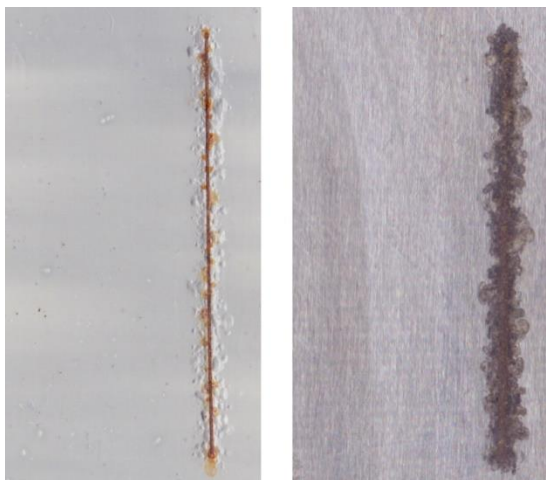
Obrázek 43: Nátěrové filmy po expozici v atmosféře SO₂ po 1440 hodinách. A: Epoxysterová pryskyřice, s nátěrem, bez nátěru. B: CaCO₃, s nátěrem, bez nátěru.



Obrázek 44: Nátěrový film mastku při OKP1 po expozici v atmosféře SO_2 , po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru

Nátěrové filmy s primárním dopantem H_3PO_4 vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty snižování četnosti puchýřů v řezu z hodnoty 6D na 6MD a zároveň docházelo k nárůstu velikosti puchýřů v ploše na 8F. Nátěrové filmy M/P/ H_3PO_4 /10% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP snižování četnosti puchýřů v řezu z 6D na 6MD, zároveň rostl stupeň adheze z 0 na 1. Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 měl nejmenší četnost puchýřů v řezu 6MD, v ploše se nevyskytoval žádný puchýř a stupeň adheze byl 0. Koroze v podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 7 mm. U nátěrových filmů M/P/ H_3PO_4 /20% docházelo s rostoucí hodnotou OKP ke snižování četnosti puchýřů v řezu z 6D na 6MD a zároveň docházelo k zvyšování koroze v řezu z hodnoty 3 mm v nejužším místě a 5 mm v nejširším místě na hodnotu 4 mm v nejužším místě a 10 mm v nejširším místě. Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /20%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze v podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 9 mm. Nátěrové filmy M/P/ H_3PO_4 /30% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP zvýšení četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D a zároveň docházelo ke vzniku puchýřů v ploše nátěrového filmu na 8F. Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /30%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze v podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 8 mm. Z těchto hodnot vyplývalo, že nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 měl vysokou korozní odolnost a nejlepší stupeň adheze 0. Tento dobrý stupeň adheze byl především díky fosforu, který byl přítomný ve struktuře H_3PO_4 . Porovnání nátěrového filmu mastku s nátěrovým filmem M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 bylo patrné, že nižší korozi v řezu měl nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 (obrázek 45) v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 7 mm, koroze podkladu nebyla žádná. Tato nízká koroze v podkladu byla způsobena bariérovými vlastnostmi povrchově upraveného mastku a vodivou

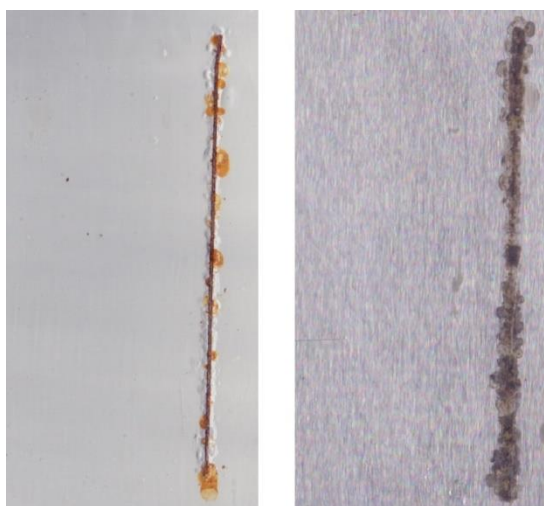
složkou polyanilinem. Spojení bariérových vlastností a elektronové ochrany vodivou složkou polyanilinem zajišťovalo nátěrovému filmu M/P/H₃PO₄/10%/OKP3 dobré antikorozi vlastnosti. Tento nátěrový film dosáhl těchto vlastností při 10 hm. % a při OKP3.



Obrázek 45: Nátěrový film M/P/H₃PO₄/10%/OKP3 po expozici v atmosféře SO₂, po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru

U nátěrových filmů dopovaných primárním dopantem kyselinou benzoovou docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k zvyšování velikosti puchýřů z 6M na 4M, puchýře v ploše nátěrového filmu se zvětšovaly na 8F, také se zvyšovala koroze v řezu z hodnoty 2 mm v nejužším místě a 5 mm v nejširším místě na hodnotu 4 mm v nejužším místě a 8 mm v nejširším místě. Nátěrové filmy M/P/B1°/10% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP zvýšení četnosti puchýřů v řezu z 6M na 6D. Nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6M, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze v podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 5 mm. Nátěrové filmy M/P/B1°/20% měly s rostoucí hodnotou OKP vyšší stupeň přilnavosti z 0 na 2 a zároveň se zvyšovala koroze v řezu z hodnoty 7 mm v nejširším místě na hodnotu 10 mm v nejširším místě. Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl nejlepší 0. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 3 mm a v nejširším místě 7 mm. Nátěrové filmy M/P/B1°/30% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP snižování puchýřů v řezu z 4M na 6D, puchýře v ploše se zvětšovaly na 8F a zároveň docházelo ke zvyšování stupně adheze z 1 na 2. Nátěrový film M/P/B1°/30%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 4M, v ploše se nenacházel žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze v podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 8 mm. Nejmenší četnost puchýřů v řezu vykazoval nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 (obrázek 46), velikost puchýřů byla 6M, tento nátěrový film měl menší četnost puchýřů a menší korozi v řezu než nátěrový film

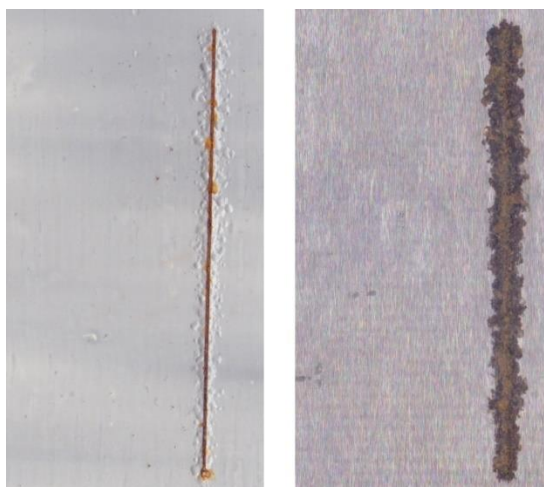
M/P/H₃PO₄/10%/OKP3 a nátěrový film mastku 6MD. Z toho vyplývalo, že nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 měl lepší antikorozi účinnost než nátěrový film M/P/H₃PO₄/10%/OKP3 a nátěrový film mastku, protože primární dopant kyselina benzoová byla inhibitorem koroze. Kyselina benzoová se při korozní ochraně vázala do komplexu s iontem kovu, který byl zachycován na ocelový podklad a tím ho chránil. K jeho ochraně také přispívala vodivá složka polyanilinu, která při korozi přecházela z emeraldinové soli na leukoemeraldin. Spojení těchto všech komponent dělalo kyselinu benzoovou jako primární dopant ideálním nátěrovým filmem v korozní ochraně při 10 hm. % a při OKP1. Nátěrový film mastku měl pouze bariérovou ochranu, proto měl lepší korozní odolnost nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1, především díky své povrchové úpravě. Nátěrový film s vysokou antikorozi účinností z primárních dopantů byl M/P/B1°/10%/OKP1, tento nátěrový film měl hodnotu pH 28. den měření 7,09 a hodnota měrné elektrické vodivosti byla 620 μS/cm. Hodnota pH se pohybovala v neutrální oblasti a tato oblast byla ideální pro ocelový panel.



Obrázek 46: Nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 po expozici v atmosféře SO₂, po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru

Nátěrové filmy tvořené neutralizovaným polyanilinem vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty zvyšování četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D, také docházelo k snižování četnosti puchýřů v ploše nátěrového filmu z 8M do úplného vymizení. S rostoucími hmotnostními procenty docházelo k snižování koroze podkladu z hodnoty 0,3% na 0,01% a zároveň se snižovala koroze v řezu z hodnoty 5 mm v nejužším místě na hodnotu 3 mm v nejužším místě. Nátěrové filmy M/P/N/10% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP zvyšování četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D, zároveň docházelo k nárůstu adheze z 0 na 2. S rostoucí hodnotou OKP docházelo k snižování puchýřů v ploše nátěrového filmu z 8M do úplného vymizení a zároveň se snižovala koroze podkladu z hodnoty 0,3% na 0,1%. Nátěrový

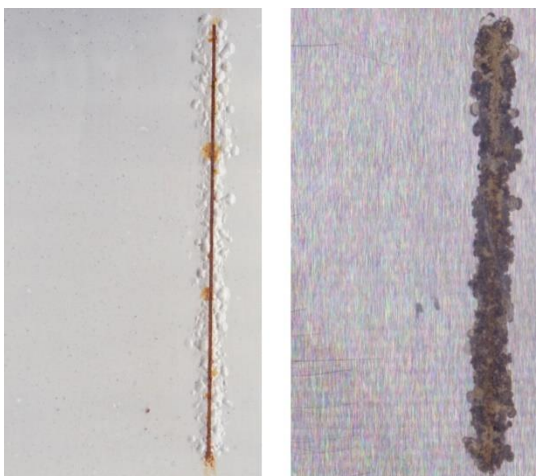
film M/P/N/10%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše měly puchýře velikost 8M, stupeň adheze byl 0. Koroze podkladu měla hodnotu 0,3% a koroze v řezu byla v nejužším místě 5 mm a v nejširším místě 7 mm. U nátěrových filmů M/P/N/20% docházelo s rostoucí hodnotou OKP zvyšování četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D a zároveň docházelo k nárůstu puchýřů v ploše nátěrového filmu na 8F. Nátěrový film M/P/N/20%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše se nenacházel žádný puchýř a stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla nejužším v místě 4 mm a v nejširším místě 8 mm. Nátěrový film M/P/N/30%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6D, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 3 mm a v nejširším místě 9 mm. Nejnižší četnost puchýřů v řezu vykazoval nátěrový film M/P/N/20%/OKP1 (obrázek 47), velikost puchýřů byla 6MD, tento nátěrový film měl v porovnání s nátěrovým filmem mastku s adhezí 0 horší stupeň přilnavosti, 2. Z těchto hodnot vyplývalo, že nátěrový film M/P/N/20%/OKP1 měl horší stupeň adheze, to z důvodu zkrěhnutí nátěrového filmu v expozici SO₂. Proto byl neutralizovaný polyanilin dále reprotonován, aby bylo dosaženo lepších vlastností a lepší korozní odolnosti.



Obrázek 47: Nátěrový film M/P/N/20%/OKP1 po expozici v atmosféře SO₂, po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru

Nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem DEPH vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty pokles velikosti, ale také zvýšení četnosti puchýřů v řezu, z 4MD na 6D, puchýře v ploše nátěrové filmu rostly na 8F a stupeň adheze se zvyšoval z 1 na 2. Nátěrové filmy M/P/DEPH/10% měly s rostoucí hodnotou OKP pokles stupně adheze z 2 na 1. Nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP3 měl velikosti puchýřů v řezu 4MD, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 5 mm a v nejširším místě 8 mm. Nátěrové filmy M/P/DEPH/20%

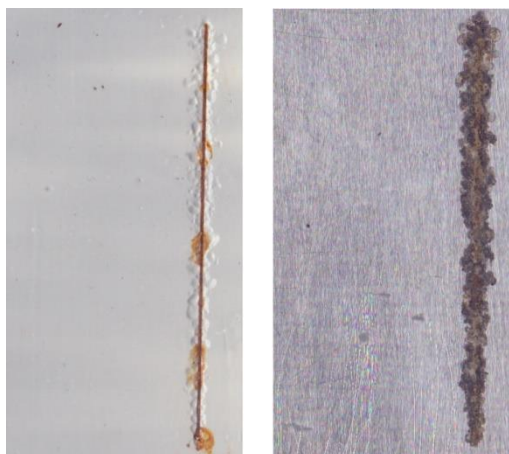
vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP snižování četnosti puchýřů v řezu z 6D na 6MD a stupeň adheze rostl z 1 na 2. Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše se nenacházel žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu měla nejužším v místě 5 mm a v nejširším místě 9 mm. Nátěrové filmy M/P/DEPH/30% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP nárůst puchýřů v ploše nátěrového filmu z 0 na 8F. Nátěrový film M/P/DEPH/30%/OKP3 měl velikost puchýřů 6D, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 4 mm a v nejširším místě 8 mm. Nejnižší četnost puchýřů v řezu dosáhl nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 (obrázek 48) s velikostí 6MD a stupeň adheze byl 1. Tento dobrý stupeň adheze byl způsoben vazbami, kterými byly molekuly DEPH navázány do řetězce polyanilinu. Koroze podkladu u nátěrové filmu M/P/DEPH/20%/OKP3 měla hodnotu 0,01% a tato nízká hodnota byla díky pasivační vrstvě, která chrání podklad před korozním prostředím, proto měl nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 dobrou antikorozi odolnost.



Obrázek 48: Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 po expozici v atmosféře SO₂, po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru

Nátěrové filmy dopované kyselinou benzoovou jako sekundárním dopantem vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty snižování stupně adheze z 2 na 1, zároveň rostla i koroze v řezu z hodnoty 2 mm v nejužším místě a 6 mm v nejširším místě na hodnotu 4 mm v nejužším místě a 8 mm v nejširším místě. U nátěrových filmů M/P/B2^o/10% s rostoucí hodnotou OKP docházelo k růstu četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D. Nátěrový film M/P/B2^o/10%/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše nátěrového filmu nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 2. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 2 mm a v nejširším místě 6 mm. Nátěrové filmy M/P/B2^o/20% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP zvyšování četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D a

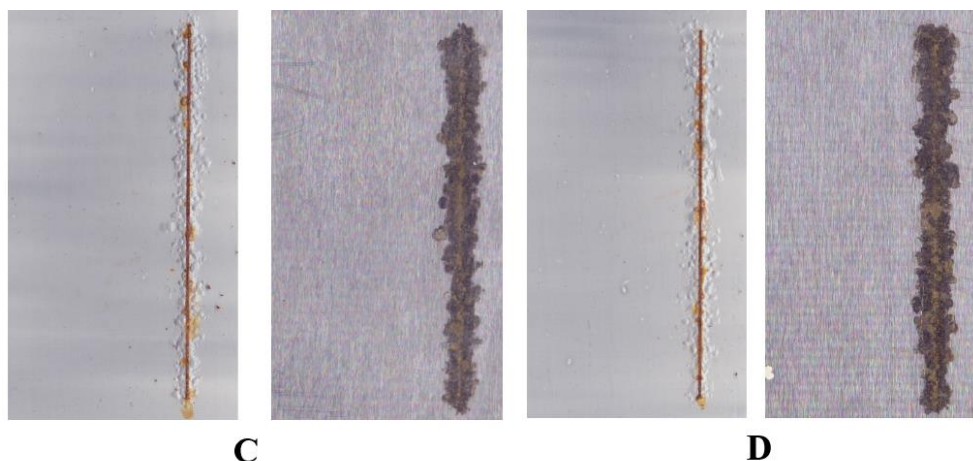
stupeň adheze rostl z 1 na 2. Nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše nátěrového filmu se nenacházel žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 3 mm a v nejširším místě 6 mm. Nátěrové filmy M/P/B2°/30% vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP zvyšování četnosti puchýřů v řezu z 6MD na 6D a stupeň adheze rostl z 1 na 2. Koroze v řezu s rostoucí hodnotou OKP se zvyšovala z hodnoty 3 mm v nejužším místě a 6 mm v nejširším místě na hodnotu 4 mm v nejužším místě a 8 mm v nejširším místě. Nátěrový film M/P/B2°/30%/OKP1 měl velikost puchýřů v řezu 6MD, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze měl hodnotu 1. Koroze podkladu byla 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 3 mm a v nejširším místě 6 mm. Nejnižší četnost puchýřů v řezu měl nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 6MD. Porovnání nátěrových filmů se sekundárními dopanty kyselinou benzoovou a DEPH bylo patrné, že nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 (obrázek 49) měl nižší korozi v řezu (2/6 mm) než nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 (5/9 mm), proto nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 měl ze sekundárních dopantů nejvyšší korozní odolnost.



Obrázek 49: Nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP3 po expozici v atmosféře SO₂, po dobu 1440 hodin, s nátěrem, bez nátěru

Nátěrové filmy dopované heteropolykyselinami PTA a STA (obrázek 50) vykazovaly při vyšším poměru 1:1 horší stupeň adheze 2. Nátěrový film M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 6D, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl 1. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 5 mm a v nejširším místě 9 mm. Nátěrový film M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3 měl velikost puchýřů v řezu 6D, v ploše nebyl žádný puchýř a stupeň adheze byl nejlepší 0. Koroze podkladu měla hodnotu 0,01% a koroze v řezu byla v nejužším místě 5 mm a v nejširším místě 10 mm. Z následujících výsledků vyplývalo, že nátěrový film M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3 měl nejlepší stupeň adheze 0, to bylo způsobeno fosforem, který byl přítomný ve struktuře

heteropolykyseliny PTA. Nejvyšší korozní odolnost a nejlepší stupeň adheze měly heteropolykyseliny v poměru 1:0,5 a tento poměr byl optimální. Nejvyšší korozní odolnost dosáhl nátěrový film M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3. Tato odolnost byla způsobená vznikem komplexu heteropolykyseliny s iontem kovu (Me^{2+}). Tento komplex byl navázán na podklad a zároveň vznikala pasivační vrstva, která vytvořila bariéru mezi podkladem a korozním prostředím. Při korozní ochraně byla velice důležitá i vodivá složka polyanilinu, která přecházela z elemeraldinové soli na leukoemeraldin.

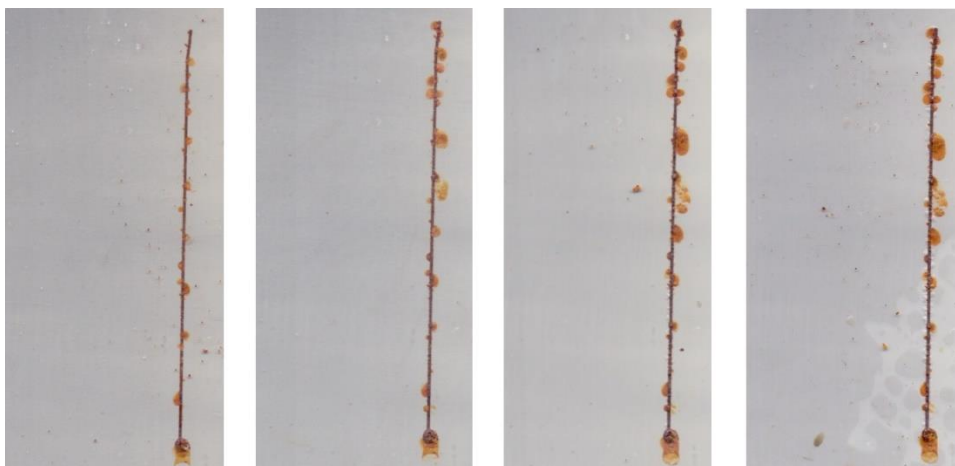


Obrázek 50: Nátěrové filmy po expozici v atmosféře SO_2 , po dobu 1440 hodin.
 C: M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru. D: M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru

Z nátěrových filmů dopovaných kyselinou benzoovou jako primární a sekundární dopant vyplývalo, že menší puchýře v řezu měl nátěrový film M/P/B1^o/10%/OKP1 6M než nátěrový film M/P/B2^o/10%/OKP3 6MD. Z těchto výsledků vyplývalo, že kyselina benzoová jako primární dopant měla vyšší antikoroziční účinnost a vyšší adhezi k podkladu než kyselina benzoová jako sekundární dopant. Kyselina benzoová jako sekundární dopant byla připravena z pigmentu M/P/ H_3PO_4 , tento pigment byl zneutralizován na nevodivou bázi a poté byla tato neutralizovaná báze, za přítomnosti dopantu kyseliny benzoové reprotonována na vodivou sůl. U sekundárních dopantů byl tento technologický krok navíc. U nátěrového filmu M/P/B2^o/10%/OKP3 byla větší četnost puchýřů než u primárního dopantu. Vyšší četnost puchýřů může být způsobena nepatrným množstvím přítomnosti neutralizované báze v nátěrovém filmu M/P/B2^o/10%/OKP3. Dobrý stupeň adheze byl způsoben dobrou přilnavostí nátěrového filmu k podkladu. Koroze v řezu nátěrového filmu M/P/B2^o/10%/OKP3 byla (2/6 mm) a tato koroze v řezu byla vyšší než u nátěrového filmu M/P/B1^o/10%/OKP1 (2/5 mm). Tato nízká hodnota koroze podkladu byla způsobena dobrými bariérovými vlastnostmi povrchově upraveného pigmentu mastku. Nátěrový film mastku při

OKP3 měl větší četnost puchýřů 6MD než nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 6M, z těchto hodnot plyne, že povrchová úprava samotného mastku polyanilinem zlepšuje jeho bariérové a antikorozi vlastnosti. Nejlepší korozní odolnost v prostřední SO₂ má nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1. Tento nátěrový film dosahoval dobrých vlastností při 10 hm. % a při OKP1, lze říci, že tento nátěrový film obsahoval optimální množství pigmentu a velkou výhodou bylo šetření pigmentu mastku, který byl použit v nátěrovém filmu. Šetření bylo hlavně v použitém množství pigmentu při OKP1 v nátěrové hmotě.

U nátěrového filmu M/P/B1°/10%/OKP1 byly první korozní projevy ve 30. dni, tedy po 720 hodinách v expozici v atmosféře SO₂, a tento nátěrový film byl vhodný do prostředí C4 s vysokou odolností a C5 – I se střední odolností dle tabulky 15 a 16, což znamenalo, že nátěrový film byl vhodný jako venkovní i vnitřní nátěr. Pro prostředí C4 s vysokou odolností byl vhodný pro aplikace v průmyslovém prostředí a pro vnitřní aplikace byl vhodný pro chemické závody. Aplikace nátěrového filmu M/P/B1°/10%/OKP1 pro prostředí C5 – I se střední odolností byla vhodná pro průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou, pro vnitřní aplikace byl tento nátěrový film vhodný pro budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší. Nátěrové filmy M/P/H₃PO₄/10%/OKP3, M/P/B2°/10%/OKP3, M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3 a M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP měly první korozní projevy ve 30 dni, tedy po 720 hodinách, kromě nátěrového filmu M/P/DEPH/20%/OKP3, který začal vykazovat první korozní projevy ve 20. dni, tedy po 480 hodinách v expozici v atmosféře SO₂. Dřívější korozní projevy u nátěrového filmu M/P/DEPH/20%/OKP3 mohou být způsobeny vyšší porézností částic. Tento nátěrový film byl vhodný do prostředí C3 s vysokou odolností a C4 se střední odolností pro venkovní a vnitřní aplikace, dle tabulky 15 a 16. Do prostřední C3 s vysokou odolností byl nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 vhodný do průmyslové a městské atmosféry s mírným znečištěním SO₂. Do prostředí C4 se střední odolností byl nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 vhodný do průmyslového prostředí a pro vnitřní aplikace byl tento nátěrový film vhodný do chemických závodů.



Obrázek 51: Nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1, průběh změny velikosti puchýřů v řezu, po expozici v atmosféře SO₂, po dobu 720 hodin

Nejlepší antikorozi odolnost v prostřední SO₂ má nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 a dosahoval dobrých vlastností při 10 hm. % a při OKP1. Nejvhodnější úprava pro prostředí SO₂ byla povrchová úprava pigmentu mastku primárním dopantem kyselinu benzoovou při 10 hm. % a OKP1.

5.3.4 Diskuze výsledků lineární polarizace

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace byly uvedeny v tabulce 43 a 44. U této zkoušky byly stanoveny následující hodnoty. Hodnota korozního potenciálu, polarizační odpor a rychlost koroze připravených nátěrových filmů. Hodnoty získané při této zkoušce sloužily k poskytnutí informací o odolnosti připravených nátěrových filmů vůči korozi v atmosféře neutrální solné mlhy. Zkouška probíhala ve zředěném solném roztoku. Hraniční hodnota samovolného korozního potenciálu byla -700 mV a tato hranice nesměla být překročena.

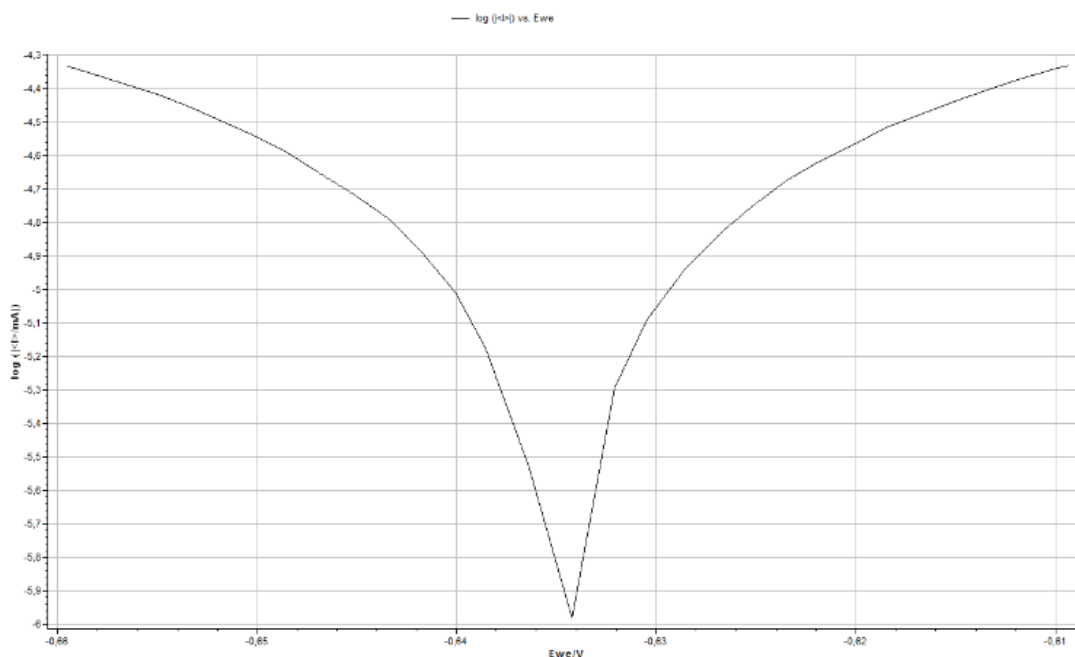
U nátěrového filmu mastku při OKP5 bylo dosaženo nízké záporné hodnoty samovolného korozního potenciálu -193 mV a rychlost koroze byla $29,5 \cdot 10^{-9}$ mm/rok. Epoxyesterová pryskyřice dosáhla hodnoty samovolného korozního potenciálu -501 mV a rychlost koroze měla hodnotu $0,8 \cdot 10^{-3}$ mm/rok. Nátěrový film CaCO₃ měl negativní hodnotu samovolného korozního potenciálu -653 mV a rychlost koroze měla hodnotu $0,1 \cdot 10^{-3}$ mm/rok. Z výsledků plyne, že epoxyesterová pryskyřice měla vyšší hodnotu rychlosti koroze než nátěrový film CaCO₃ a nátěrový film mastku. U epoxyesterové pryskyřice rychleji korodoval podklad než u nátěrového filmu CaCO₃ a nátěrového filmu mastku. Nátěrový film mastku měl z epoxyesterové pryskyřice a CaCO₃ nejnižší hodnotu rychlosti koroze. Tento fakt potvrzovaly výsledky zrychlené cyklické laboratorní zkoušky, koroze podkladu

epoxyesterové pryskyřice měla hodnotu 0,1% a koroze podkladu u nátěrového filmu CaCO_3 a nátěrového filmu mastku měla hodnotu 0,01%.

Nátěrové filmy neutralizovaného polyanilinu měly vyšší negativní hodnoty samovolného korozního potenciálu s rostoucími hmotnostními procenty a dosahovaly vyšších hodnot rychlosti koroze. To potvrzovaly i vlastnosti neutralizovaného polyanilinu, jednalo se o nevodivou formu polyanilinu, a proto při korozní ochraně selhávaly. Nejvyšší negativní hodnoty samovolného korozního potenciálu dosáhl nátěrový film M/P/N/30%/OKP5 -612 mV a rychlost koroze měla hodnotu $0,5 \cdot 10^{-3}$ mm/rok. Tato rychlost koroze byla v porovnání s nátěrovým filmem mastku vyšší a z toho vyplývalo, že nátěrový film mastku měl lepší bariérovou funkci.

Nátěrové filmy s primárním dopantem H_3PO_4 dosahovaly vyšších negativních hodnot korozního potenciálu s rostoucími hmotnostními procenty. Tyto nátěrové filmy v porovnání s neutralizovaným polyanilinem vykazovaly nižších negativních hodnot samovolného korozního potenciálu a rychlost koroze dosahovala nižších hodnot. Nátěrový film M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP1 měl negativní hodnotu samovolného korozního potenciálu -332 mV, a rychlost koroze měla hodnotu $0,8 \cdot 10^{-9}$ mm/rok. Tato rychlost koroze byla v porovnání s rychlostí koroze u nátěrového filmu mastku nižší, ale nátěrový film mastku plní pouze bariérovou ochranou funkci a povrchově upravený mastek polyanilinem vytváří pasivační vrstvu na povrchu kovu a tím snižuje rychlost koroze. Proto byla povrchová úprava lepší z hlediska mechanismu koroze než samotný mastek. U nátěrových filmů dopovaných sekundárním dopantem kyselinou benzoovou docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k poklesu negativní hodnoty samovolného korozního potenciálu. Porovnání s primárním dopantem H_3PO_4 dosahovaly vyšších negativních hodnot samovolného korozního potenciálu a rychlost koroze dosahovala vyšších hodnot. Nátěrový film M/P/B1°/30%/OKP3 měl negativní hodnotu samovolného korozního potenciálu -514 mV a rychlost koroze byla $29,6 \cdot 10^{-6}$ mm/rok. Tato hodnota byla v porovnání s nátěrovým filmem M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP1 vyšší a z těchto hodnot vyplývá, že z nátěrové filmy dopované primárním dopantem H_3PO_4 dosahovaly lepší bariérové funkce než nátěrové filmy s primárním dopantem kyselinou benzoovou. Porovnání výsledků zrychlené cyklické laboratorní zkoušky potvrzují, že oba nátěrové filmy dosahují dobrých hodnot koroze podkladu. Koroze podkladu u nátěrového filmu M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP1 měla hodnotu 0,01% a hodnota koroze podkladu u nátěrového filmu M/P/B1°/30%/OKP3 byla 0,01%.

Nátěrové filmy se sekundárním dopantem DEPH vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty nárůst negativní hodnoty samovolného korozního potenciálu. Nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 měl negativní hodnotu samovolného korozního potenciálu -410 mV a rychlost koroze měla hodnotu $8,6 \cdot 10^{-6}$ mm/rok. U nátěrových filmů dopovaných sekundárním dopantem kyselinou benzoovou docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k poklesu negativní hodnoty samovolného korozního potenciálu. Nátěrový film M/P/B^{2°}/10%/OKP1 měl negativní hodnotu samovolného korozního potenciálu -608 mV a rychlost koroze měla hodnotu $3,1 \cdot 10^{-6}$ mm/rok. Nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem kyselinou benzoovou dosáhly nižších hodnot rychlosti koroze než nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem DEPH. Porovnání výsledků zrychlené cyklické laboratorní zkoušky bylo patrné, že nátěrový film M/P/DEPH/20%/OKP3 měl hodnotu koroze podkladu 0,01% a nátěrový film M/P/B^{2°}/10%/OKP1 měl hodnotu koroze podkladu 0,01%. Z těchto výsledků z obou zkoušek vyplývá, že oba nátěrové filmy dosáhly optimálních hodnot korozní rychlosti. Lepší hodnoty korozní rychlosti ze sekundárních dopantů měl nátěrový film M/P/B^{2°}/10%/OKP1. Jeho korozní rychlost v porovnání s primárním dopantem M/P/H₃PO₄/10%/OKP1 ($0,8 \cdot 10^{-9}$ mm/rok) byla vyšší, konkrétně $3,1 \cdot 10^{-6}$ mm/rok. Z toho plyne, že lepší ochranou funkci měl nátěrový film M/P/H₃PO₄/10%/OKP1, a také, že tento nátěrový film byl vhodný do prostředí neutrální solné mlhy.



Obrázek 52: Průběh lineární polarizace u nátěrového filmu M/P/B^{1°}/10%/OKP

6. Poznatky a přínosy diplomové práce

Cílem této diplomové práce byla povrchová úprava pigmentu křemičitanového typu mastku vodivým polymerem polyanilinem ve formě jeho soli. Pro tuto úpravu byly použity primární a sekundární dopanty jako hlavní nositelé náboje. Primárními dopanty byly zvoleny H_3PO_4 , kyselina benzoová a jako sekundární dopanty diethylfosfit, kyselina benzoová a zástupci heteropolykyselin fosfo – wolframová a křemičito – wolframová kyselina. Tyto nově připravené pigmenty by mohly do budoucna představovat náhradu za některé používané toxické pigmenty na bázi olova, chromu a dalších.

Pro testování byly připraveny se syntetizovaných pigmentů modelové nátěrové hmoty, které obsahovaly povrchově upravený mastek s polyanilinem při 10, 20 a 30 hm. % to při OKP = 1, 3, 5 %. Tyto syntetizované homogenizované pigmenty byly dispergovány v epoxyesterové pryskyřici rozpouštědlového typu a jako plnivo byl zvolen Omyacarb $CaCO_3$ mikromletý vápenec. Plnivové materiály $CaCO_3$ a rutilový typ oxidu titaničitého poskytovaly referentní vzorek vůči celkovému systému.

Bylo zjištěno, že pigmenty M/P/B1°/10% a M/P/B1°/20% dosahovaly nejlepších antikoročních vlastností při nízkých koncentracích v prostředí směsného elektrolytu, neutrální solné mlhy a prostředí SO_2 . Těchto nejlepších vlastností dosáhly nátěrové filmy s primárním dopantem kyselinou benzoovou. Kyselina benzoová byla používána jako inhibitor koroze, to znamenalo, že se jednalo o látku, která způsobovala zpomalení průběhu koroze. V korozním prostředí vytvářela komplex s kovem. Tento komplex byl poté navázán na ocelový podklad v pasivační vrstvě, tím způsobovala zpomalení koroze a chránila ocelový podklad před korozním prostředím. Dalším důležitým aspektem v korozní ochraně byla vodivá složka polyanilin. Polyanilin v korozním prostředí přecházel z emeraldinové soli na lekuoemeraldin. Spojení všech těchto faktorů dodávalo nátěrovým filmům M/P/B1°/20%/OKP5 v prostředí směsného elektrolytu, neutrální solné mlhy a M/P/B1°/10%/OKP1 v prostředí SO_2 dobré antikoroční vlastnosti.

6.1 Vliv pigmentových prášků s různými dopanty na nátěrové filmy

6.1.1 Nátěrové filmy s primárními dopanty

Nátěrové filmy s primárními dopanty měly v porovnání s nátěrovým filmem mastku při OKP5 43,2 % nejvyšší relativní povrchovou tvrdost. Nejvyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti dosáhly nátěrové filmy M/P/ H_3PO_4 /10%/OKP3 47,8 % a M/P/B1°/20%/OKP5 48,6 %. Povrchová úprava pigmentu mastku zvyšovala relativní povrchovou tvrdost, také se

zvyšovala chemická odolnost. MEK test prokázal, že nátěrové filmy s primárními dopanty měly vyšší chemickou odolnost při vyšších hmotnostních procentech. Nejvyšší odolnost z primárních dopantů měl nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP1 v porovnání s nátěrovým filmem mastku a epoxyesterovou pryskyřicí. Při zkouškách fyzikálně – mechanické odolnosti byly všechny nátěrové filmy vystaveny zkoušce s teplotními šoky, důvodem této doplňující zkoušky bylo to, že byly provedeny fyzikálně – mechanické zkoušky na nátěrových filmech s OKP10, které vykazovaly 100 % mechanickou odolnost. Důvodem provedení zkoušky bylo, že tyto nátěrové filmy byly nízkopigmentované, aby došlo ke zkrěhnutí nátěrových filmů na ocelovém panelu. Výsledek celkové mechanické odolnosti byl 100 % a jediný rozdíl vykazovaly nátěrové filmy při mřížkové zkoušce, tedy při hodnocení stupně adheze. Primárně byly nátěrové filmy určeny pro ocelové podklady a důvodem aplikace nátěrových hmot na skleněné panely bylo, určení jejich vlastností na leštěném povrchu. Stupeň adheze na ocelových panelech byl lepší než na skleněných panelech. Nejhorší stupeň adheze 3 měla epoxyesterová pryskyřice na skleněném panelu. Tento nízký stupeň adheze byl způsoben nízkou přilnavostí epoxyesterové pryskyřice. Na ocelovém panelu měl nejhorší stupeň 2 CaCO_3 a ostatní nátěrové filmy měly stupeň 0 nebo 1. Z výsledků plynulo, že s povrchovou úpravou mastku vodivým polymerem rostl stupeň přilnavosti, protože pigment mastku zlepšoval přilnavost nátěrového filmu.

Po vyhodnocení nátěrových filmů s primárními dopanty vystavených zrychlené cyklické laboratorní zkoušce byly pozorovány rozdíly mezi nátěrovými filmy s primárním dopantem, nátěrovým filmem mastku, CaCO_3 a epoxyesterové pryskyřice. Nátěrové filmy s primárními dopanty měly menší četnost puchýřů v řezu a ploše s rostoucí hodnotou OKP, zároveň bylo u některých filmů pozorováno snižování četnosti puchýřů v řezu z 2D na 2MD. Koroze podkladu u nátěrových filmů s primárními dopanty se s rostoucími hmotnostními procenty zvyšovala. Nejlepší stupeň přilnavosti 0 byl u nátěrových filmů dopovaných kyselinou benzoovou. U nátěrových filmů s primárními dopanty měl nejlepší antikoroziční účinnost M/P/B1°/20%/OKP5. Tato dobrá korozní odolnost byla způsobena dobrými vlastnostmi povrchově upraveného mastku polyanilinem a kyseliny benzoové jako nosiče náboje. Kyselina benzoová byla dříve používána jako inhibitor koroze. Kombinace vodivého polymeru s dopantem kyselinou benzoovou znásobila antikoroziční účinnost. Vodivé polymery fungovaly na principu katodického potenciálu, to znamenalo, že korodoval vodivý polymer, vznikaly korozní zplodiny, které zacelovaly řez a vytvářely pasivační vrstvu. Pasivační vrstva chránila ocelový podklad před korozním prostředím. Mastek měl bariérovou ochranu, díky

své destičkové struktúře prodlužoval dráhu koroznímu prostředí, proto v ploše nátěrových filmů byl minimální výskyt puchýřů.

Po vyhodnocení výsledků nátěrových filmů ve vlhké atmosféře SO_2 vykazovaly nátěrové filmy s primárními dopanty nižší korozi v pokladu než CaCO_3 s 0,3 % a epoxyesterová pryskyřice s 1 %. Velikost puchýřů řezu u primárního dopantu s rostoucími hmotnostními procenty rostla z 6MD na 6D u dopantu H_3PO_4 a zároveň rostly i puchýře v ploše na 8F. U dopantu kyseliny benzoové s rostoucími hmotnostními procenty rostly puchýře v řezu z 6M na 4MD a zároveň rostly i puchýře v ploše na 8F. Nejlepší korozní odolnost v atmosféře SO_2 měl nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1, u toho nátěrového filmu bylo dosaženo dobrých antikoročních vlastností při nízkém OKP. Tento nátěrový film dosahoval dobrých vlastností při 10 hm. %, při OKP1. Velkou výhodou bylo dosažení dobrých vlastností při nízkém plnění (OKP1) a šetření pigmentu mastku, který byl použit v nátěrovém filmu. Nátěrové filmy obsahující vodivý polymer vykazovaly lepší antikoroční vlastnosti než samotný nátěrový film mastku.

Nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 vykazoval nejlepší korozní odolnost v prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy. V tomto prostředí bylo dosaženo nejlepších antikoročních vlastností při 20 hm. %, při OKP5. Ionty chloridu sodného, které se vytvářely v prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy, působily na nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5. Tyto ionty jsou malé, proto by mohly snadno pronikat nátěrovým filmem na podklad, způsobovat puchýře na nátěrovém filmu vlivem difúze a korozi podkladu. Bariérové vlastnosti mastku brání pronikání korozního prostředí a povrchová úprava polyanilinem s dopancí kyselinou benzoovou napomáhala zlepšení antikoročních vlastností. Polyanilin v korozním prostředí přecházel z emeraldinové soli na leukoemeraldin. Kyselina benzoová byla inhibítozem koroze a při korozi vytvářela s iontem kovu komplex, který se vázal na kovový podklad. Vznikala pasivační vrstva, která vytvořila ochrannou vrstvu mezi korozním prostředím a podkladem. Ze všech povrchových úprav byla vybrána povrchová úprava pigmentu mastku s primárním dopantem kyselinou benzoovou při 20 hm. % a při OKP5. Tato povrchová úprava byla vybrána na základě hodnocení výsledků relativní povrchové tvrdosti, MEK testu, obsahu vodou rozpustných látek, korozních úbytků, hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti. Hodnota relativní povrchové tvrdosti byla 48,6 % a chemická odolnost, při zkoušce MEK test byla 120 dvojtahů, obsah vodou rozpustných látek byl 1,06 %. Nátěrový film M/P/B1°/20%/OK5 měl nízkou hodnotu korozních úbytků 0,09 %, z toho vyplývalo, že měl optimální hodnotu pH 5,84 a měrné elektrické vodivosti 132 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Na základě těchto výsledků byl nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5 doporučen do prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy.

Nejlepší korozní odolnosti v atmosféře SO₂ dosáhl nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1. Oproti prostředí neutrální solné mlhy, kde působily na nátěrový film ionty chloridu sodného, v tomto prostředí působily ionty oxidu siřičitého. Tyto ionty jsou v porovnání s ionty chloridu sodného větší a způsobují větší prokorodování podkladu. Toto prokorodování bylo patrné na obrázku 46. Mechanismu ochrany byl podobný jako v prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy. Nejlepší povrchová úprava do prostředí SO₂ byla zvolena povrchová úprava mastku, při 10 hm. % a při OKP1. Tato povrchová úprava byla vybrána na základě hodnocení výsledků relativní povrchové tvrdosti, MEK testu, obsahu vodou rozpustných látek, korozních úbytků, hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti. Hodnota relativní povrchové tvrdosti byla 46,2 % a hodnota chemické odolnosti při MEK testu byla 86 dvojtahů. Obsah vodou rozpustných látek byl 0,93 % a nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 měl nejvhodnější hodnotu pH 7,09 a měrné elektrické vodivosti 620 μS/cm, pro střední vlhké atmosféry s obsahem SO₂. Na základě těchto výsledků byl nátěrový film M/P/B1°/10%/OKP1 doporučen do střední vlhké atmosféry s obsahem SO₂.

6.1.2 Nátěrové filmy se sekundárními dopanty

Nátěrové filmy s primárními dopanty vykazovaly při všech zkouškách dobré vlastnosti, proto byly tyto nátěrové filmy reprotonovány, z důvodu zlepšení jejich vlastností. Při reprotonoaci byly použity sekundární dopanty DEPH, kyselina benzoová, heteropolykyseliny fosfo – wolframová a křemičito – wolframová kyselina.

Nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem DEPH vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP snižování relativní povrchové tvrdosti a nejvyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti měl nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP1 43,8 %, tato relativní povrchová tvrdost byla vyšší v porovnání s nátěrovým filmem mastku 43,2 %. U nátěrových filmů dopovaných kyselinou benzoovou jako sekundárním dopantem docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k poklesu relativní povrchové tvrdosti. Nejvyšší relativní povrchovou tvrdost měl nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 49,3% a tento nátěrový film měl nejvyšší relativní povrchovou tvrdost ze všech nátěrových filmů. Z výsledků plynulo, že s povrchovou úpravou se zvyšovala hodnota relativní povrchové tvrdosti, a kyselina benzoová jako sekundární dopant nejvíce zvyšovala relativní povrchovou tvrdost ze všech dopantů. Nátěrové filmy dopované heteropolykyselinami také zvyšovaly relativní povrchovou tvrdost mastku o 1,5 %, ale nedosahovaly tak velké relativní povrchové tvrdosti jako sekundární dopant kyselina

benzoová. MEK test u nátěrových filmů se sekundárními dopanty prokázal, že tyto nátěrové filmy měly v porovnání s nátěrovým filmem mastku a epoxyesterové pryskyřice větší chemickou a mechanickou odolnost. Téměř u všech filmů byla překonána hranice 100 dvojtahů. Přínosem bylo zjištění, že při použití epoxyesterové pryskyřice jako pojiva dosahují nátěrové filmy vysoké hodnoty mechanické odolnosti. Stejně jako u primárních dopantů byly nátěrové filmy se sekundárními dopanty vystaveny doplňující šokové zkoušce se střídáním teplot. Tato zkouška byla provedena kvůli zkrěhnutí nátěrového filmu. Po vyhodnocení této zkoušky měly všechny nátěrové filmy 100% mechanickou účinnost a jediný rozdíl byl v adhezi. Adheze nátěrových filmů se sekundárními dopanty na ocelových panelech měla hodnotu stupně přilnavosti 0, nebo 1.

Po provedení zrychlené cyklické laboratorní zkoušky byly pozorovány změny mezi nátěrovými filmy. Nátěrové filmy se sekundárním dopantem DEPH vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty zvětšování puchýřů v řezu z 4M na 2M, také bylo pozorováno zvětšování koroze v řezu z 1/10 mm na 2/12 mm. Největší antikorozi účinnost ze sekundárních dopantů měl nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP3, ale stupeň adheze u tohoto nátěrového filmu byl 2. Tento vysoký stupeň adheze byl způsoben pohlcením vlhkosti do nátěrového filmu. Vazba, kterou byl navázán DEPH do polyanilinového řetězce, podporuje přilnavost nátěrového filmu k podkladu. Nátěrové filmy dopované sekundárním dopantem kyselinou benzoovou měly větší puchýře v řezu než nátěrové filmy dopované DEPH. U nátěrových filmů dopovaných kyselinou benzoovou vykazovaly puchýře v řezu s rostoucí hodnotou OKP snižování četnosti z 2MD na 2M. S rostoucími hmotnostními procenty docházelo ke zvyšování stupně adheze z 1 na 2. U nátěrových filmů heteropolykyselin měl nejlepší poměr pro korozi odolnost 1:0,5 ve prospěch pigmentu mastku, při tomto poměru měly nátěrové filmy nižší korozi v řezu 1/9 mm a 0,5/9 mm a měly menší četnost puchýřů v řezu.

Nátěrové filmy vystavené vlhké atmosféře SO₂ měly po vyhodnocení odolnosti nátěrových filmů lepší hodnotu koroze podkladu 0,01 % než nátěrový film epoxyesterové pryskyřice 1 %. Nátěrové filmy se sekundárním dopantem DEPH vykazovaly s rostoucími hmotnostními procenty snižování velikosti puchýřů v řezu z 4MD na 6MD, a zároveň docházelo ke vzniku puchýřů v ploše na 8F. Stupeň adheze s rostoucími hmotnostními procenty rostl z 1 na 2. Dobrou antikorozi odolnost měl nátěrový film M/P/B2°/20%/OKP3 s velikostí puchýřů v řezu 6MD. Nátěrové filmy dopované kyselinou benzoovou jako sekundární dopant vykazovaly s rostoucí hodnotou OKP nárůst četností puchýřů v řezu z 6MD na 6D a s rostoucími hmotnostními procenty klesal stupeň adheze z 2 na 1. Dobrou

korozní odolnost měl nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3, stupeň adheze byl 2. Tento vysoký stupeň adheze byl způsoben pohlcením vlhkosti do nátěrového filmu. Nejlepší korozní odolnost ze sekundárních dopantů měl nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3. U nátěrových filmů heteropolykyselin byl nejlepší poměr pro korozní odolnost 1:0,5, při tomto poměru měly nátěrové filmy nižší korozi v řezu 5/9 mm a 5/10 mm a nejlepší stupeň adheze 1 a 0. Z výsledků bylo patrné, že nátěrové filmy se sekundárními dopanty vykazují dobrou korozní odolnost a jsou vhodné do prostředí neutrální solné mlhy a do vlhkého prostředí SO₂.

Nátěrový film M/P/DEPH/10%/OKP3 měl nejlepší korozní odolnost v prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy ze sekundárních dopantů. Jeho dobré vlastnosti vyplývají z kombinace bariérové ochrany povrchově upraveného mastku a vodivé složky, kterou zajišťoval polyanilin. Nátěrový film M/P/B2°/10%/OKP3 měl nejlepší korozní odolnost ve vlhké atmosféře s obsahem SO₂.

Porovnání primárních a sekundárních dopantů bylo patrné, že lepší korozní odolnost měly nátěrové filmy s primárními dopanty M/P/B1°/20%/OKP5 v prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy, M/P/B1°/10%/OKP1 ve vlhké atmosféře s obsahem SO₂. Podmětem pro další práci by mohlo být zkoumání primárního dopantu kyseliny benzoové při malých koncentracích, a také v kombinaci s jinými druhy plniv. Podle získaných hodnot bylo zřejmé, že kyselina benzoová dosahuje při nízkých koncentracích dobrých vlastností, a vyvstává otázka, zda by byly tyto dobré vlastnosti zachovány při ještě nižších OKP a hmotnostních procentech. Důvodem bylo snížení pigmentu mastku, úspora jednoho kroku v protonování, tedy ekonomické hledisko.

7. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala povrchovou úpravou pigmentu křemičitanového typu mastku vodivým polymerem polyanilinem při hmotnostních procentech 10, 20 a 30 %. Pro povrchovou úpravu mastku polyanilinem bylo použito primárních a sekundárních dopantů. Primární dopanty byly zvoleny H_3PO_4 a kyselina benzoová, následná reprotonace polyanilinové báze byla provedena sekundárními dopanty DEPH, kyselinou benzoovou, heteropolykyselinami fosfo – wolframovou a křemičito – wolframovou kyselinou. Cílem diplomové práce bylo získat optimální hmotnostní pokrytí a zvolit vhodnou dopaci u povrchově upraveného pigmentu mastku, která by mohla být novým antikoročním pigmentem nahrazujícím některé, v současnosti používané pigmenty. Dalším cílem bylo stanovit, při jaké hodnotě OKP a hmotnostním plnění povrchově upraveného křemičitanu dosáhne nejvyšší antikoroční a mechanické účinnosti.

Pro testování byla zvolena epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu WorleédUR D46 a jako plnivo byl zvolen Omyacarb $CaCO_3$ mikromletý vápenec. Do této pryskyřice byly dispergovány připravené pigmenty homogenizované s $CaCO_3$, které byly charakterizovány pomocí olejového čísla a hustoty a z nich vypočítané hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu. Na tomto základě byla zvolena škála objemových koncentrací pigmentu 1, 3 a 5 %. Pro lepší porovnání antikoroční účinnosti byly vytvořeny nátěrové filmy $CaCO_3$ a rutilový typ oxidu titaničitého poskytovaly referentní vzorek vůči celkovému systému.

Nátěrové filmy dopované primárními a sekundárními dopanty vykazovaly vyšší hodnotu relativní povrchové tvrdosti než nátěrový film s obsahem mastku. U těchto nátěrových filmů docházelo s rostoucími hmotnostními procenty k poklesu relativní povrchové tvrdosti. Nátěrové filmy s primárními a sekundárními dopanty měly při fyzikálně – mechanických zkouškách, doplněných o zkoušku teplotními šoky, výbornou mechanickou odolnost. Tyto dobré výsledky vyplývají z dobrých vlastností epoxyesterové pryskyřice. Jediný rozdíl byl ve stupni přilnavosti na nátěrových filmech. Porovnání stupně adheze na ocelových a skleněných panelech poukazoval na to, že lepší stupeň přilnavosti měly nátěrové filmy dopované sekundárními dopanty na nízkouhlíkových ocelových panelech. Nejhorší stupeň přilnavosti měla epoxyesterová pryskyřice, z těchto výsledků plynulo, že povrchová úprava mastku zlepšovala stupeň adheze. Důležitou částí této práce bylo provedení přímých korozních testů. Již v předchozích pracích byl testován primární dopant H_3PO_4 a předmětem zkoumání bylo, zda sekundární dopanty přispívají ke zlepšení antikoročních vlastností. Jako

hlavní zkoušky byly zvoleny zrychlená cyklická laboratorní zkouška v expozici směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy, zrychlená korozní zkouška ve vlhké atmosféře oxidu siřičitého. Korozní projevy u zrychlené cyklické laboratorní zkoušky se s rostoucí dobou expozice vyvíjely. Z primárních dopantů měly nejnižší korozní projevy nátěrové filmy s dopací kyselinou benzoovou, tyto nátěrové filmy měly nejnižší četnost puchýřů v ploše. U nátěrových filmů s primárním dopantem H_3PO_4 měly nejvyšší velikost puchýřů v ploše a horší stupeň adheze. Nátěrové filmy se sekundárním dopantem DEPH měly nižší četnost puchýřů v ploše než nátěrové filmy se sekundárním dopantem kyselinou benzoovou. Nátěrové filmy heteropolykyselin měly větší četnost puchýřů v ploše než nátěrové filmy tvořené sekundárním dopantem DEPH, ale měly nižší korozí v řezu. Nejlepší hodnocení v tomto prostředí dosáhl nátěrový film s primárním dopantem kyselinou benzoovou M/P/B1°/20%/OKP5 a tento fakt plyne z vlastností kyseliny benzoové, která se používala jako inhibitor koroze.

Nátěrové filmy s primárními a sekundárními dopanty vystavenými vlhké atmosféře oxidu siřičitého, stimulující znečištěné průmyslové prostředí, měly zhoršující se korozní projevy s rostoucí dobou expozice. Nejnižší korozní odolnost měly nátěrové filmy tvořené primárním dopantem H_3PO_4 při 20 hm. % a při OKP5, u těchto nátěrových filmů byla pozorována vyšší četnost puchýřů v řezu než u nátěrových filmů s primárním dopantem kyselinou benzoovou. Nátěrové filmy tvořené sekundárním dopantem DEPH při 10 hm. % a při OKP3 měly nižší četnost puchýřů v řezu než nátěrové filmy tvořené sekundárním dopantem kyselinou benzoovou. Nátěrové filmy tvořené heteropolykyselinami dosáhly ze všech nátěrových filmů nejvyšší velikosti puchýřů v řezu. Nejlepší korozní odolnost měl nátěrový film tvořený primárním dopantem kyselinou benzoovou M/P/B1°/10%/OKP1 v prostředí vlhké atmosféry SO_2 . Nejlepší korozní odolnost v prostředí směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy měl nátěrový film M/P/B1°/20%/OKP5.

Po shrnutí a vyhodnocení všech korozních zkoušek bylo prokázáno, že nejlepší korozní odolnost měl nátěrový film s primárním dopantem kyselinou benzoovou při 10 a 20 hm. %. Tento nátěrový film byl dle normy ČSN ISO 12944-2 hodnocení stupně korozní agresivity zařazen do kategorie C4 a C5 – I a použit pro aplikace, které byly v této kategorii doporučené. Dalším předmětem výzkumu by mohlo být testování primárního dopantu kyseliny benzoové při nižších hmotnostních procentech, za účelem dosažení lepších vlastností a snížení ekonomických nákladů z hlediska protonace, protože dobrých antikorozních vlastností bylo dosaženo u nátěrových filmů s primárními dopanty.

8. Seznam literatury

- [1] C. Qiu, D. Liu, K. Jin, L. Fang, G. Xie, and J. Robertson, "Electrochemical functionalization of 316 stainless steel with polyaniline-graphene oxide: Corrosion resistance study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, pp. 90–98, 2017.
- [2] I. Y. Sapurina and M. A. Shishov, "Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures," *New Polym. Spec. Appl.*, 2012.
- [3] L. Verger, O. Dargaud, M. Chasse', N. Trcera, G. Rousse, and L. Cormier, "Synthesis, properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres," *J. Cult. Herit.*, 2017.
- [4] Y. Li, "Organic Optoelectronic Materials," vol. 91, 2015.
- [5] M. Cabuk and B. Gündüz, "Controlling the optical properties of polyaniline doped by boric acid particles by changing their doping agent and initiator concentration," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 424, pp. 345–351, 2017.
- [6] "Talc in paint and coatings," *Lithos, Industrial Minerals*, Ennsdorf, p. 4482.
- [7] S. A. Narod, "Talc and ovarian cancer," *Gynecol. Oncol.*, vol. 141, no. 3, pp. 410–412, 2016.
- [8] V. Mannari, "1 Introduction to paints and coatings 1.1," pp. 19–27, 2015.
- [9] Kalendová, "Plniva pro nátěry." Univerzita Pardubice, Pardubice, p. 429, 2003.
- [10] J. R. Barnett, S. Miller, and E. Pearce, "Colour and art: A brief history of pigments," *Opt. Laser Technol.*, vol. 38, no. 4–6, pp. 445–453, 2006.
- [11] M. Bodo and P. Ulrich, "Coatings formulaiton -3 Paint formulation," pp. 60–65, 2011.
- [12] "Fillers for paints," *Focus Powder Coatings*, vol. 2011, no. 9, p. 7, 2011.
- [13] R. M. Bandeira, J. van Drunen, G. Tremiliosi-Filho, J. R. dos Santos, and J. M. E. de Matos, "Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of carbon steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 106, pp. 50–59, 2017.
- [14] S. Papavinasam, A. Introduction, and B. C. O. F. Inhibitors, "Corrosion Inhibitors," in *Classification of inhibitor*, vol. 89, Canada, 2000, pp. 7–10.
- [15] W. I. S. Corrosion, "Cold Rolled Steel Corrosion CIMCOOL," *Tech. Rep.*, no. 2, pp. 2–4.
- [16] P. Benda and A. Kalendová, "Anticorrosion properties of pigments based on ferrite coated zinc particles," *Phys. Procedia*, vol. 44, pp. 185–194, 2013.
- [17] "Způsoby ochrany proti korozi," pp. 1–5.
- [18] L. Rašković, D. Djordjević, and S. Cakić, "Untoxic anti-corrosion pigments for ground coat in organic coatings.," vol. 1, no. 2, pp. 1–8, 1997.
- [19] P. Kalenda, A. Kalendová, P. Mošner, and M. Poledno, "Efficiency of anticorrosive pigments based on modified phosphates," *Macromol. Symp.*, vol. 187, pp. 397–406, 2002.
- [20] "Magnesium silicate or talc _ Pigment & Resin Technology _ Vol 27, No 2." .
- [21] Z. Yao *et al.*, "Study on the surface properties of colored talc filler (CTF) and mechanical performance of CTF/acrylonitrile-butadiene-styrene composite," *J. Alloys Compd.*, vol. 676, pp. 513–520, 2016.
- [22] "Talc," *Britannica Academic*, 2018. [Online]. Available: <http://academic.eb.com/levels/collegiate/article/talc/71035>.
- [23] E. F. Mccarthy, N. A. Genco, and E. H. R. Jr, "Talc," in *Industrial Minerals and Rocks - Commodities, Markets, and Uses*, 7th ed., Colorado, USA, 2006.
- [24] A. Dumas, F. Martin, E. Ferrage, P. Micoud, C. Le Roux, and S. Petit, "Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements," *Appl. Clay Sci.*, vol. 85, no. 1, pp. 8–18, 2013.

- [25] A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, and D. Veselý, "Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3549–3560, 2008.
- [26] V. Wallqvist, P. M. Claesson, A. Swerin, J. Schoelkopf, and P. A. C. Gane, "Interaction forces between talc and hydrophobic particles probed by AFM," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 277, no. 1–3, pp. 183–190, 2006.
- [27] V. Kilpeläinen, M. M. Bv, and C. Peterson, "Low Oil Absorption Talc for High Solids Coatings," vol. c, 1993.
- [28] S. C. Code and M. The, "TALC AND PYROPHYLITE GROUP – 2 : 1 Phyllosilicate," *Group*, vol. 10, pp. 1–21.
- [29] J. Castro, "Talc Processing." [Online]. Available: <https://www.scribd.com/document/144567695/Talc-Processing>.
- [30] S. L. Review and A. Andersen, "Scientific Literature Review Dimethicone Crosspolymers Ingredients as Used in Cosmetics," 2012.
- [31] H. Hazwani Dzulkaflī, F. Ahmad, S. Ullah, P. Hussain, O. Mamat, and P. S. M. Megat-Yusoff, "Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating," *Appl. Clay Sci.*, vol. 146, no. October 2016, pp. 350–361, 2017.
- [32] P. Rudenko and A. Bandyopadhyay, "Talc as friction reducing additive to lubricating oil," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 383–389, 2013.
- [33] I. Minerals, "End User Focus : Talc in coated paper," vol. 3, no. Aug, pp. 133–141, 2012.
- [34] E. W. Brooman, "Modifying organic coatings to provide corrosion resistance: Part II- inorganic additives and inhibitors," *Met. Finish.*, vol. 100, no. 5, pp. 42–53, 2002.
- [35] K. Nemeth, B. Reti, M. Posa, K. Belina, and K. Hernadi, "SiO₂/MgO coated multiwalled carbon nanotubes in polymer composites," *Phys. Status Solidi*, vol. 249, no. 12, pp. 2333–2336, 2012.
- [36] K. Fyzik, "Univerzita Pardubice fakulta chemicko-technologická," 2009.
- [37] P. Bacchin *et al.*, "Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 272, no. 3, pp. 211–219, 2006.
- [38] C. J. Ngally Sabouang, J. A. Mbey, Liboum, F. Thomas, and D. Njopwouo, "Talc as raw material for cementitious products formulation," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 2, no. 3, pp. 263–267, 2014.
- [39] B. Feng, Y. Lu, Q. Feng, M. Zhang, and Y. Gu, "Talc-serpentine interactions and implications for talc depression," *Miner. Eng.*, vol. 32, pp. 68–73, 2012.
- [40] American Cancer Society, "Talcum Powder and Cancer." pp. 1–3, 2014.
- [41] A. Manuscript and P. T. Use, "NIH Public Access," vol. 17, no. 2, pp. 139–146, 2013.
- [42] J. Prokeš, J. Stejskal, and M. Omastová, "Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů," *Chem. List.*, vol. 95, no. 8, pp. 484–492, 2001.
- [43] L. Dai, "Conducting Polymers," *Intell. Macromol. Smart Devices*, vol. 1980, pp. 41–80, 2004.
- [44] L. Dai, "Chapter 2 Conducting Polymers," *Intell. Macromol. Smart Devices*, vol. 1980, pp. 1–41, 1975.
- [45] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 4, p. 150, 2017.
- [46] P. M. Cluster, "Po I y m," *Wide Angle A Q. J. Film Hist. Theory Crit. Pract.*, vol. 258, pp. 251–258, 2004.
- [47] T. Alemayehu and B. Himariam, "Synthesis and Characterization of Conducting Polymers : a Review Paper," *Int. J. Recent Res. Phys. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 24–28, 2014.

- [48] R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, "Conducting Polymers : Synthesis , Properties and Applications," *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 11, pp. 595–604, 2015.
- [49] I. György, "Chemical and Electrochemical Syntheses of Conducting Polymer," in *Conducting polymers*, Berlin, 2008, pp. 123–135.
- [50] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 6, pp. 2341–2353, 2014.
- [51] K. Guerchouche, E. Herth, L. E. Calvet, N. Roland, and C. Loyez, "Conductive polymer based antenna for wireless green sensors applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 182, pp. 46–52, 2017.
- [52] M. H. Al-Saleh and W. H. Saadeh, "Hybrids of conductive polymer nanocomposites," *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 1071–1076, 2013.
- [53] A. F. Baldissera, K. L. de Miranda, C. Bressy, C. Martin, A. Margailan, and C. A. Ferreira, "Using Conducting Polymers as Active Agents for Marine Antifouling Paints," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 1129–1139, 2015.
- [54] Abdolahi, a Hamzah, Ibrahim, and Hashim, "Corrosion Protection of Steels: a Brief Review on Conductive Polymers," *Malaysian Polym. J.*, vol. 7, no. 1, pp. 16–21, 2012.
- [55] "Conductive polymer coatings towards inhibition of microbial-induced corrosion of low carbon steel ahmad abdolahi universiti teknologi malaysia."
- [56] C. I. Awuzie, "Conducting Polymers," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 4, pp. 5721–5726, 2017.
- [57] F. Hacivelioglu, N. Kiliç, E. B. Çelebi, and S. Yeşilot, "In situ preparation and properties of sulfonic and phosphonic acid substituted polyphosphazene/polyaniline composites," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 96, pp. 112–120, 2016.
- [58] F. X. Perrin and C. Oueiny, "Polyaniline thermoset blends and composites," *React. Funct. Polym.*, vol. 114, pp. 86–103, 2017.
- [59] J. Vivekanandan, V. Ponnusamy, A. Mahudewaran, and P. S. Vijayanand, "Synthesis , characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods," *Appl. Sci. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 147–153, 2011.
- [60] G. Ciric-Marjanovic, "Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications," *Synth. Met.*, vol. 177, no. 3, pp. 1–47, 2013.
- [61] M. Bláha *et al.*, "Structure and properties of polyaniline interacting with H-phosphonates," *Synth. Met.*, vol. 232, no. August, pp. 79–86, 2017.
- [62] Z. A. Boeva and V. G. Sergeev, "Polyaniline: Synthesis, properties, and application," *Polym. Sci. Ser. C*, vol. 56, no. 1, pp. 144–153, 2014.
- [63] J. Stejskal and R. G. Gilbert, "POLYANILINE. PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem. Russia J. Janca (France); N. Gospod. (France); M. Helmstedt (Germany); I. Krivka (Czech Republic); P. Mokreva (Bulgaria J. Prokes (Czech Republic); A. Riede (Germany); E. Rozova (Russia); I. Sapurina (Russia); T. Shishkanova (France);*, vol. 74, no. 5, p. 857867, 2002.
- [64] K. M. Molapo *et al.*, "Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 11859–11875, 2012.
- [65] J. Prokeš and J. Stejskal, "Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 1, pp. 187–195, 2004.
- [66] N. Gospodinova and L. Terlemezyan, "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 1443–1484, 1998.

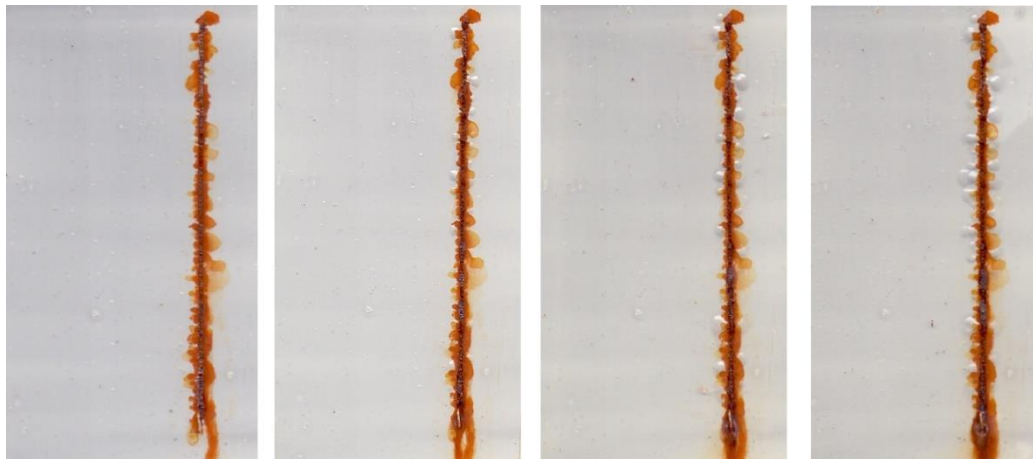
- [67] T. Films, C. Polymers, and G. S. Applications, "Chapter 3 Synthesis of Polyaniline (PANI)," *Synth. Charact. Thin Film. Conduct. Polym. Gas Sens. Appl.*, no. 2014, pp. 1–22.
- [68] H. G. Taleghani, M. Aleahmad, and H. Eisazadeh, "Preparation and Characterization of Polyaniline Nanoparticles Using Various Solutions," *World Appl. Sci. J.*, vol. 6, no. 12, pp. 1607–1611, 2009.
- [69] M. Bláha, M. Trchová, P. Bober, Z. Morávková, J. Prokeš, and J. Stejskal, "Polyaniline: Aniline oxidation with strong and weak oxidants under various acidity," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 194, pp. 206–218, 2017.
- [70] A. A. Ahmed Al-Dulaimi, S. Hashim, and M. I. Khan, "Corrosion protection of carbon steel using polyaniline composite with aluminium oxide," *Pertanika J. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, pp. 329–337, 2011.
- [71] J. Fang, K. Xu, L. Zhu, Z. Zhou, and H. Tang, "A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 11, pp. 4232–4242, 2007.
- [72] K. A. Sap and J. A. A. Demmers, "World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher c," *Intech*, vol. 6, pp. 111–133, 2016.
- [73] D. Jambrec and B. Grgur, "Application of polyaniline in corrosion protection of metals," vol. 53, pp. 354–360, 2012.
- [74] A. Cook, A. Gabriel, and N. Laycock, "On the Mechanism of Corrosion Protection of Mild Steel with Polyaniline," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 9, p. B529, 2004.
- [75] R. M. Bandeira, J. van Drunen, A. C. Garcia, and G. Tremiliosi-Filho, "Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 240, pp. 215–224, 2017.
- [76] O. Melad and M. Jarur, "Studies on the Effect of Doping Agent on the Structure of Polyaniline Chemistry STUDIES ON THE EFFECT OF DOPING AGENT ON THE STRUCTURE OF POLYANILINE," *Chem. Chem. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 41–44, 2016.
- [77] A. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, "The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers," *Stock. Sweden R. Swedish Acad. Sci.*, pp. 1–16, 2000.
- [78] I. Šeděnková, M. Trchová, J. Dybal, and J. Stejskal, "Interaction of polyaniline film with dibutyl phosphonate versus phosphite: Enhanced thermal stability," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 134, pp. 357–365, 2016.
- [79] P. Bober *et al.*, "Phosphorus and nitrogen-containing carbons obtained by the carbonization of conducting polyaniline complex with phosphites," *Electrochim. Acta*, vol. 246, pp. 443–450, 2017.
- [80] A. Wibbertmann, J. Kielhorn, G. Koennecker, I. Mangelsdorf, and D. C. Melber, "Benzoic acid and sodium benzoate," *World Heal. Organ. Geneva*, vol. 26, pp. 1–52, 2005.
- [81] K. Zu, D. M. Pizzurro, T. A. Lewandowski, and J. E. Goodman, "Pharmacokinetic data reduce uncertainty in the acceptable daily intake for benzoic acid and its salts," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 89, pp. 83–94, 2017.
- [82] C. A. Amarnath and S. Palaniappan, "Polyaniline doped by a new class of dopants, benzoic acid and substituted benzoic acid: synthesis and characterization," no. February, pp. 420–424, 2005.
- [83] V. V. Molchanov, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, V. V. Goidin, and R. A. Buyanov, "Synthesis of heteropoly acids and their salts using mechanochemical activation," *Inorg. Mater.*, vol. 39, no. 7, pp. 687–693, 2003.
- [84] P. Llewelyn, "Supported Heteropoly Acids for Acid Catalysed Reactions PhD 2011," 2011.

- [85] K. Nechvílová and A. Kalendová, "HETEROPOLYKYSELINY JAKO NOVÝ ANTIKOROZNÍ PIGMENT V ORGANICKÝCH NÁTĚRECH HETEROPOLY ACIDS LIKE NEW ANTICORROSION PIGMENT IN ORGANIC PAINTS," *Koroze a Ochr. Mater.*, pp. 122–127, 2016.
- [86] X. Wu, W. Wu, X. Qian, Q. Wu, and W. Yan, "Proton-conducting materials based on heteropoly acid and matrixes," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 426, pp. 88–91, 2015.
- [87] Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, and Y. Hu, "Heterogenization of heteropolyacids: A general discussion on the preparation of supported acid catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 8, pp. 2546–2560, 1996.
- [88] N. Mizuno and M. Misono, "Heteropolyacid catalysts," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 84–89, 1997.
- [89] S. N. Makhno, N. V. Konoshchuk, T. V. Chernyavska, and A. G. Dyachenko, "Electrophysical properties of polyaniline doped with heteropoly acids," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 86, no. 12, pp. 1880–1884, 2013.
- [90] M. Barth, M. Lapkowski, and S. Lefrant, "Electrochemical behaviour of polyaniline films doped with heteropolyanions of Keggin structure," *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 12, pp. 2117–2123, 1999.
- [91] M. Dabiri and S. Bashiribod, "Phosphotungstic acid: An efficient, cost-effective and recyclable catalyst for the synthesis of polysubstituted quinolines," *Molecules*, vol. 14, no. 3, pp. 1126–1133, 2009.
- [92] C. Identification, S. S. Francisco, and E. Overview, "Phosphotungstic Acid," no. January, pp. 1–5, 2006.
- [93] J. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, Y. Tang, and H. Cang, "Electrosynthesis of PANi/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances," *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, pp. 84–91, 2015.
- [94] P. R. A. Selvan, E. Subramanian, and R. Murugesan, "Polyaniline and Phosphotungstic acid Doped Composite Catalyst for Visible-Light Photocatalytic Degradation of Phenol," vol. 13, no. 3, pp. 593–610, 2017.
- [95] K. Nikoofar, "Silicotungstic acid (H₄SiW₁₂O₄₀): An efficient Keggin heteropoly acid catalyst for the synthesis of oxindole derivatives," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 283–287, 2017.
- [96] M. Hegedus and J. Kmotorka, "Příprava kyselina křemičito-wolframová," 2014. [Online]. Available: http://chem.pieceofscience.com/?page_id=1016.
- [97] D. Varisli, T. Dogu, and G. Dogu, "Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 12, pp. 4071–4076, 2008.
- [98] "ČSN EN ISO 787-9 (1997) Všeobecné metody zkoušení pigmentů a plniv - Část 9: Stanovení hodnoty pH vodné suspenze. 1997."
- [99] "ČSN 67 3061. Stanovení tloušťky nátěru." Československá státní norma, 1986.
- [100] "ASTM D4752-10. Standardní praxe pro měření rezistence MEK. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015."
- [101] "ČSN EN ISO 1519 (673079). Nátěrové hmoty - Zkouška ohybem (na válcovém trnu). Brusel: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 1997."
- [102] "ČSN EN ISO 6272-1 (673088). Nátěrové hmoty - Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) - Část 1: Zkouška padajícím závažím. Česko: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 2004."
- [103] "ČSN EN ISO 1520 (673081). Nátěrové hmoty - Zkouška hloubením. Česko: Normalizační institut, 2007."
- [104] "ČSN ISO 2409 (673085). Nátěrové hmoty. Mřížková zkouška. Česko: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 1993."

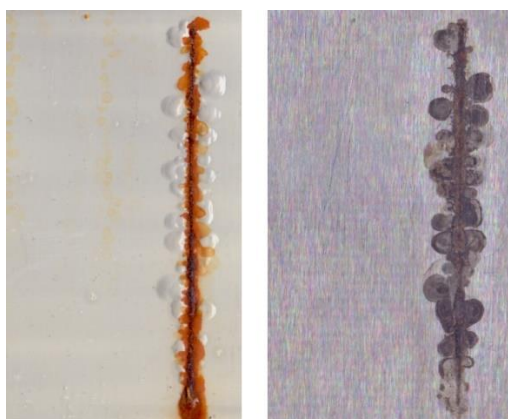
- [105] “ČSN EN 24624. Nátěrové hmoty. Odtrhová zkouška přilnavosti. Česko: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 1995.”
- [106] “ČSN EN ISO 9227. Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou. Česko: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 2013.”
- [107] “ČSN EN ISO 3231 (673096). Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého. Česko: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 1999.”
- [108] “ČSN ISO 8407 (038102). Korozní zkoušky kovů a slitin. Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám. Česká Republika: Česká technická norma, 1986.”
- [109] M. Kohl, A. Kalendová, E. Černošková, M. Bláha, J. Stejskal, and M. Erben, “Corrosion protection by organic coatings containing polyaniline salts prepared by oxidative polymerization,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 14, no. 6, pp. 1397–1410, 2017.
- [110] “ČSN EN ISO 4628-2. Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu - Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování. Česko: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 1996.”
- [111] “ASTM D1654-92. Standardní zkušební metoda pro vyhodnocení koroze v řezu vystavených vzorků koroznímu prostředí. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.”
- [112] “ASTM D610-85. Standardní zkušební metoda pro vyhodnocování stupně prokorodování nátěrového filmu. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1989.”
- [113] S. Zor, “The Effects of Benzoic Acid in Chloride Solutions on the Corrosion of Iron and Aluminum,” vol. 26, pp. 403–408, 2002.

Přílohy

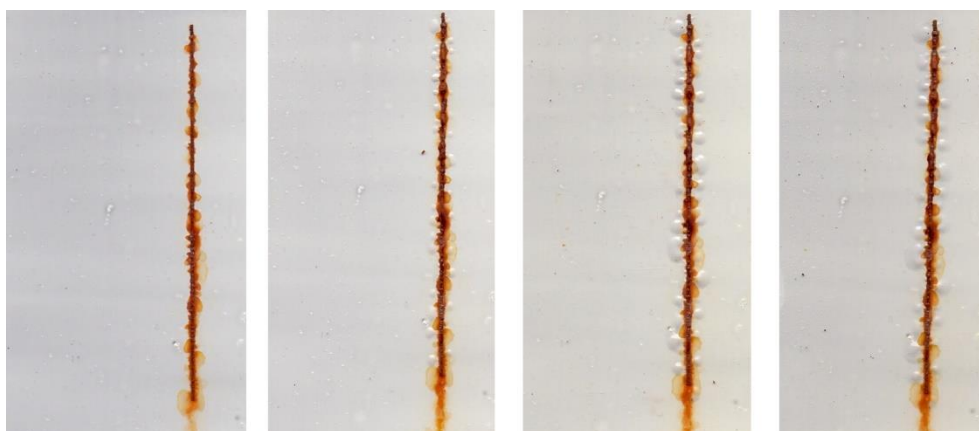
Fotografie nátěrových filmů v expozici směsného elektrolytu a neutrální solné mlhy po dobu 1200 hodin



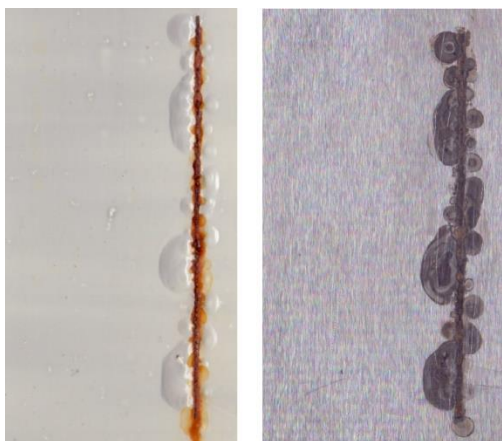
Mastek OKP1



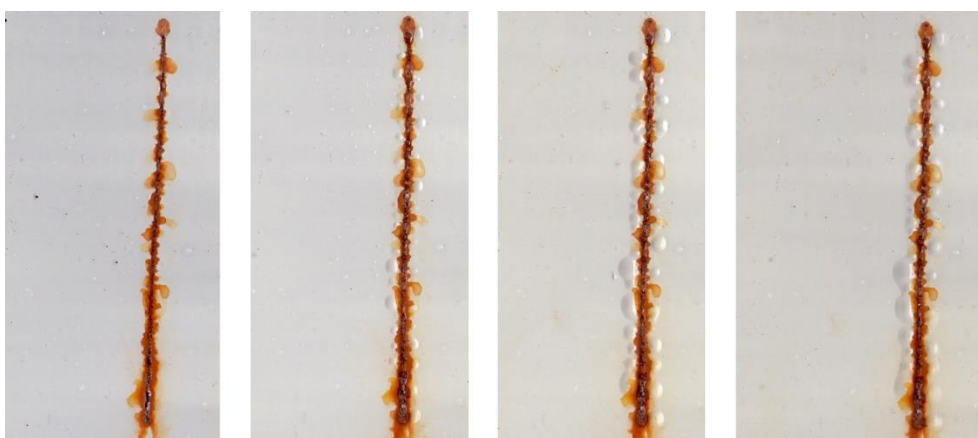
Mastek OKP1, s nátěrem, bez nátěru



Mastek OKP3



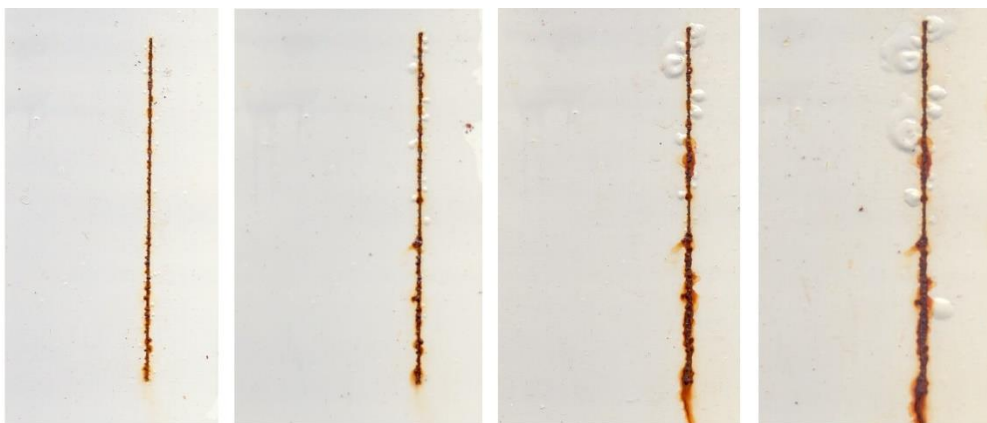
OKP3, s nátěrem, bez nátěru



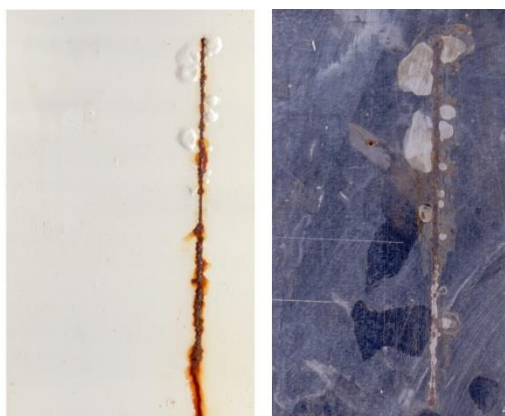
Mastek OKP5



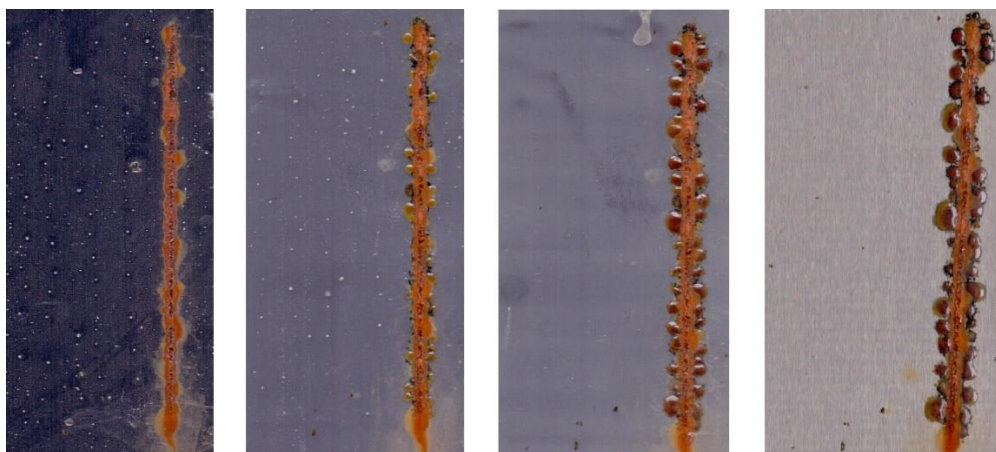
Mastek OKP5, s nátěrem, bez nátěru



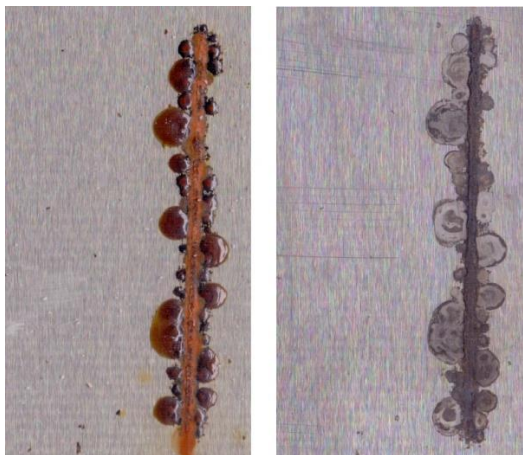
TiO₂ + CaCO₃ OKP3



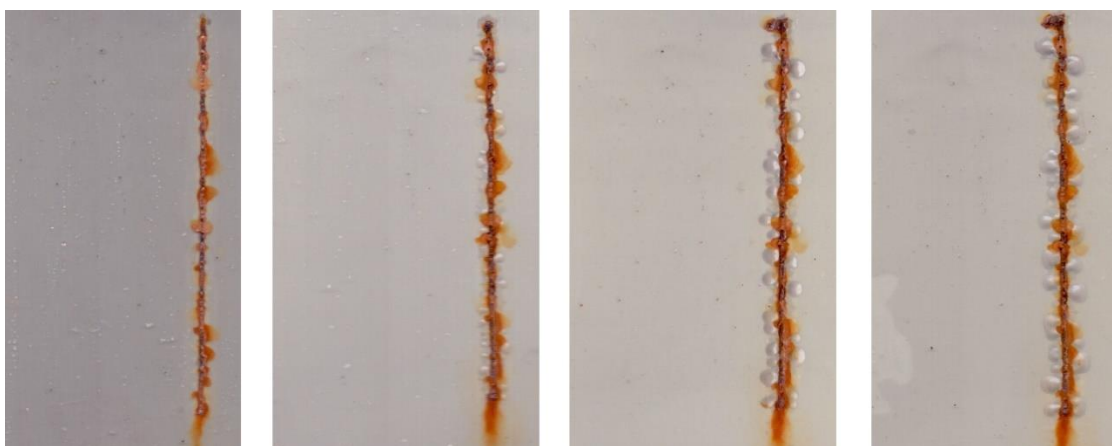
TiO₂ + CaCO₃, s nátěrem, bez nátěru



Epoxyesterová pryskyřice



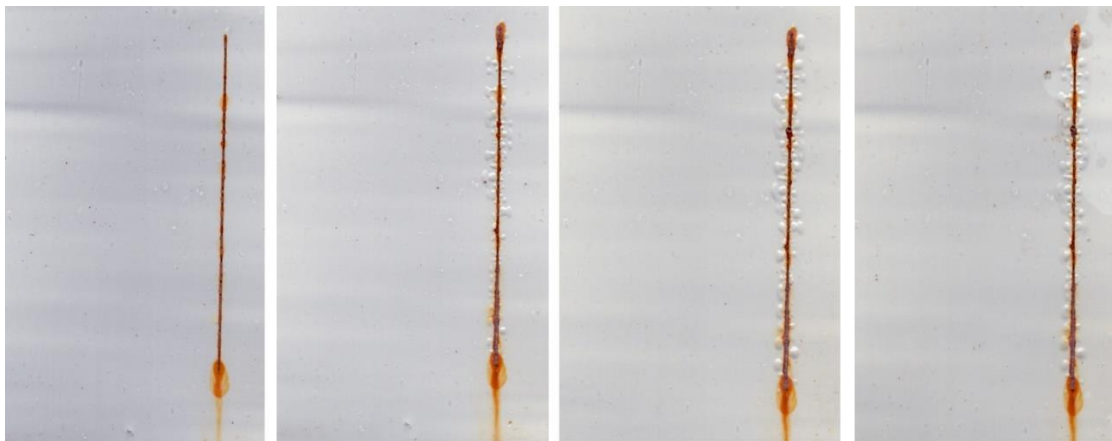
Epoxyesterová pryskyřice, s nátěrem, bez nátěru



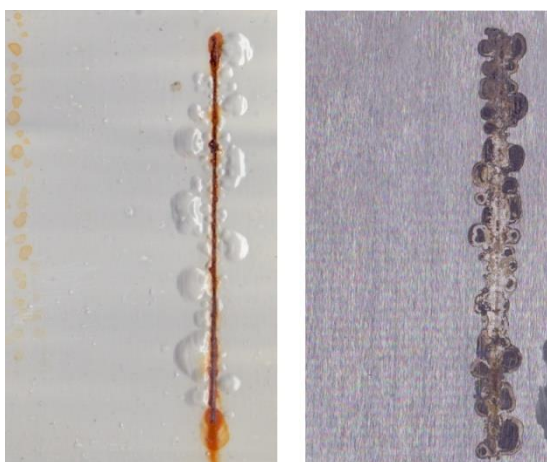
CaCO₃



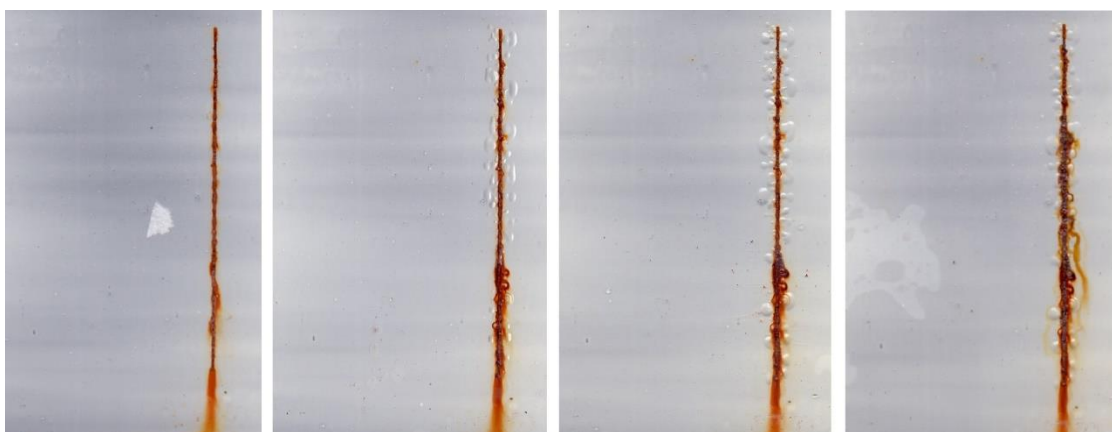
CaCO₃, s nátěrem, bez nátěru



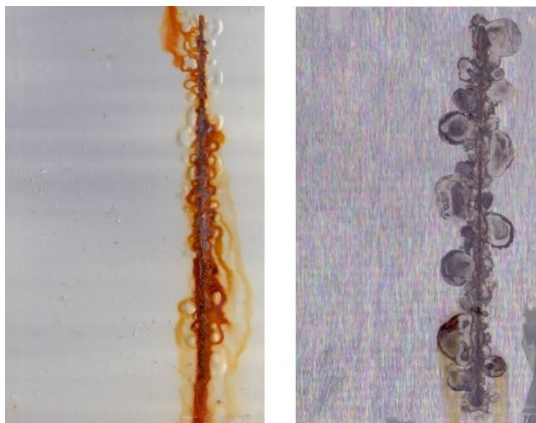
M/P/N/10%/OKP1



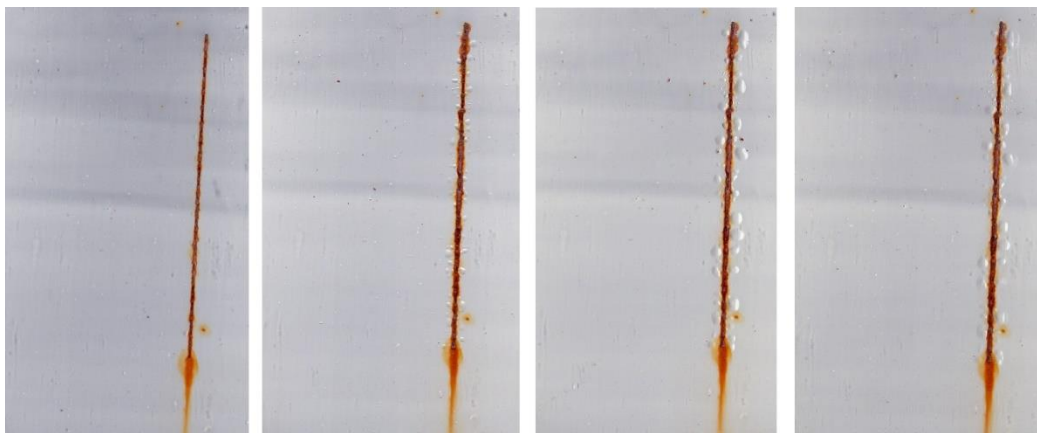
M/P/N/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



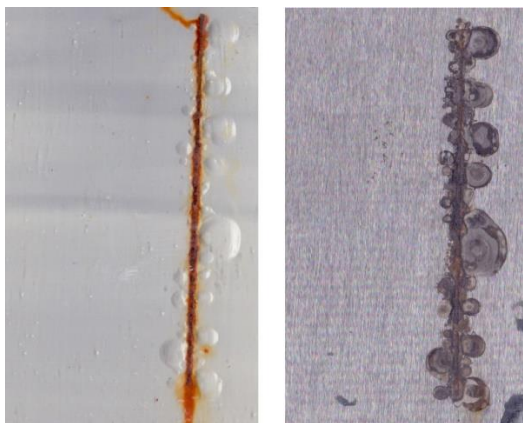
M/P/N/10%/OKP3



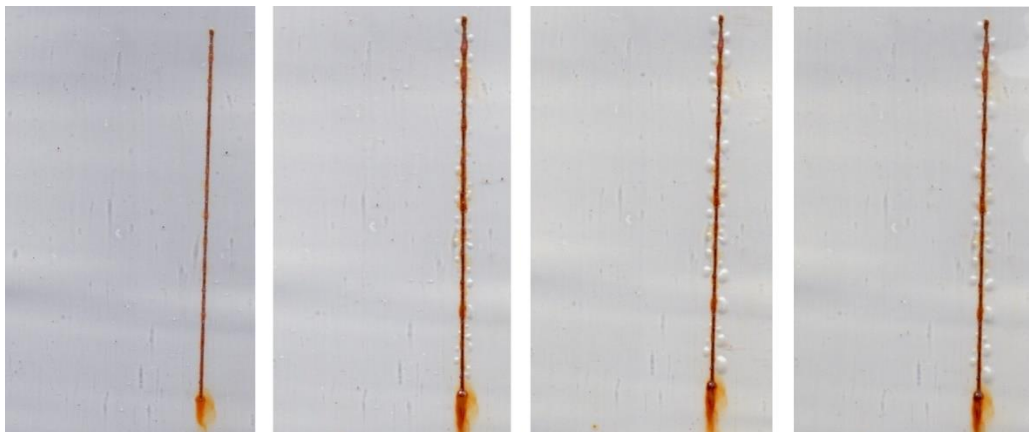
M/P/N/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



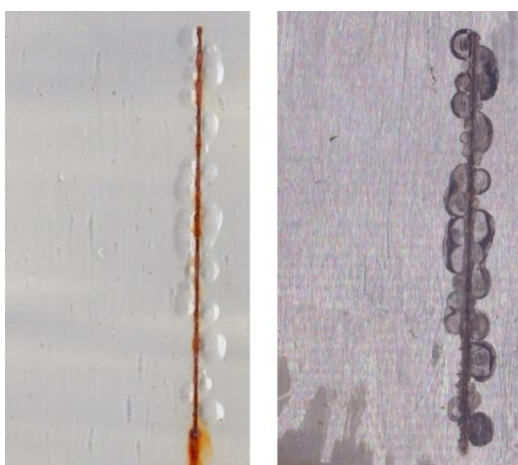
M/P/N/10%/OKP5



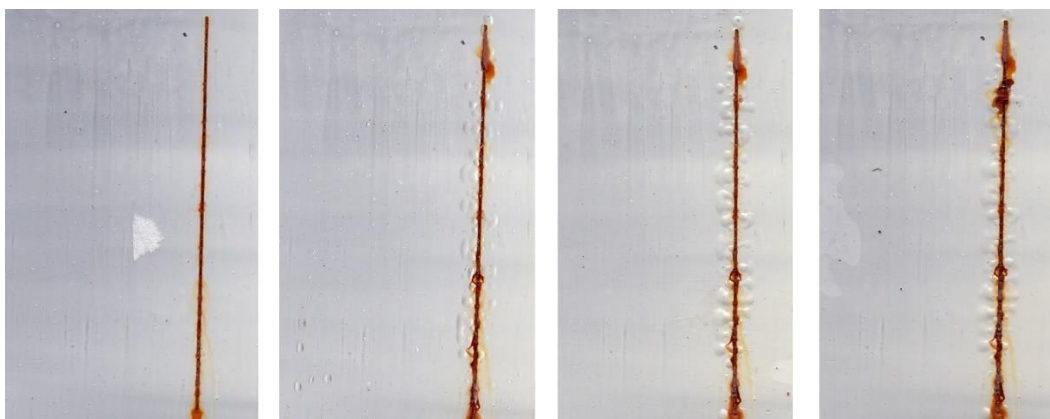
M/P/N/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



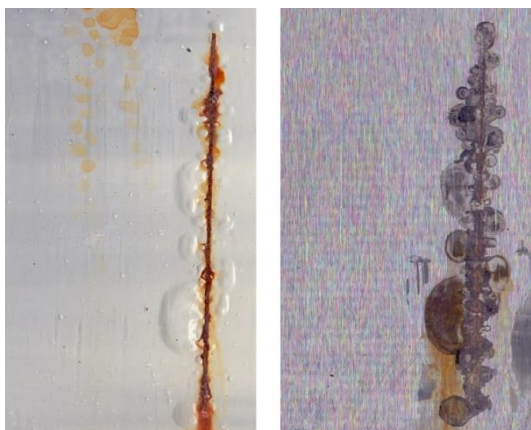
M/P/N/20%/OKP1



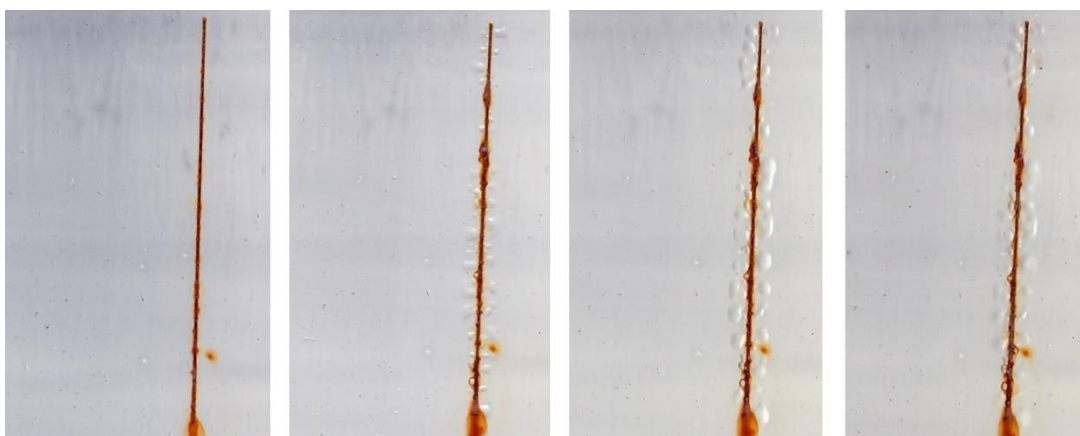
M/P/N/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



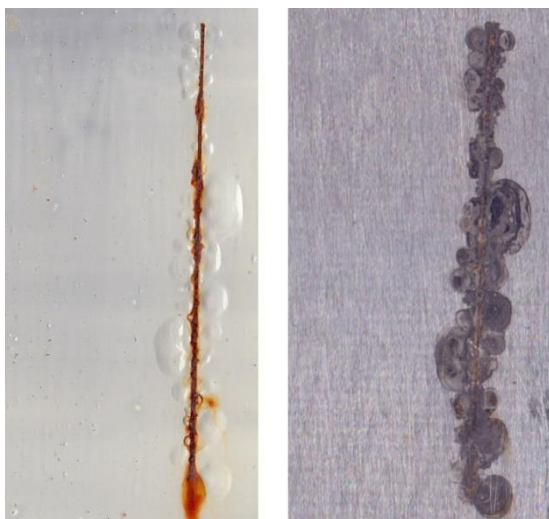
M/P/N/20%/OKP3



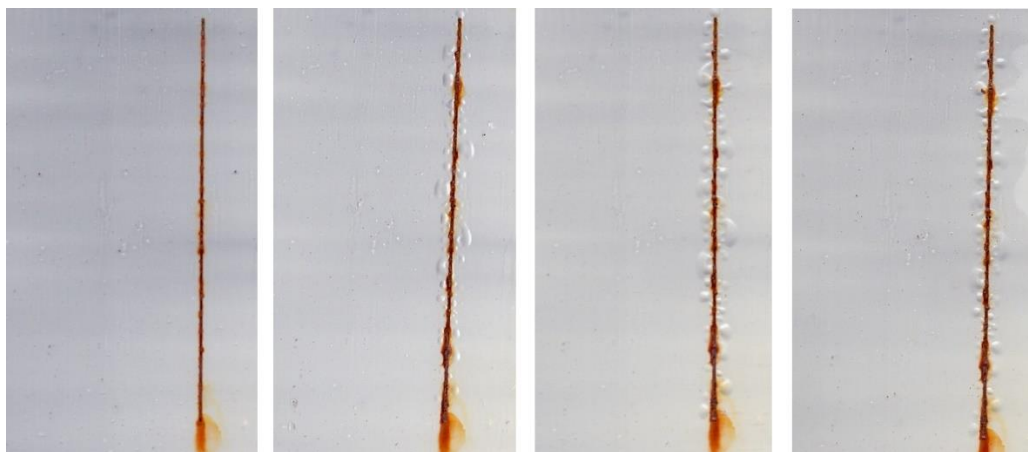
M/P/N/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



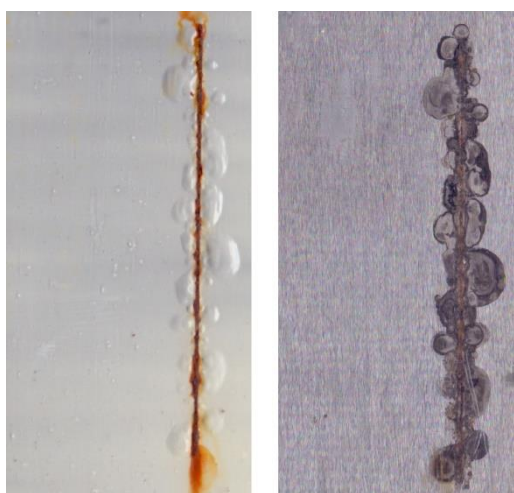
M/P/N/20%/OKP5



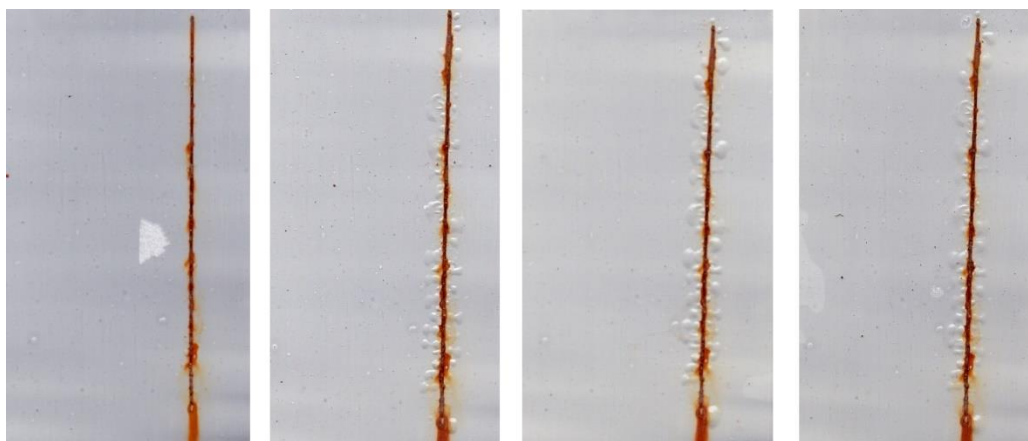
M/P/N/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



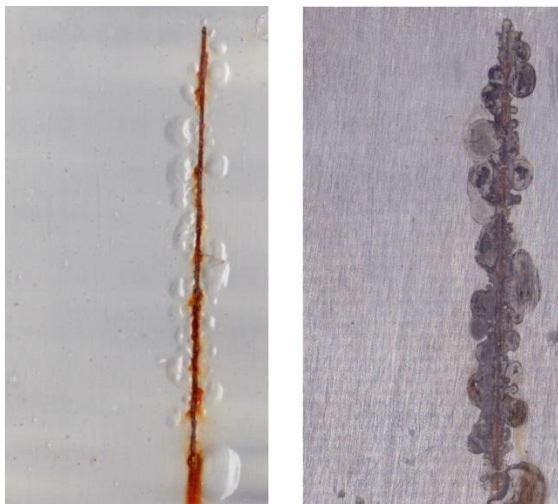
M/P/N/30%/OKP1



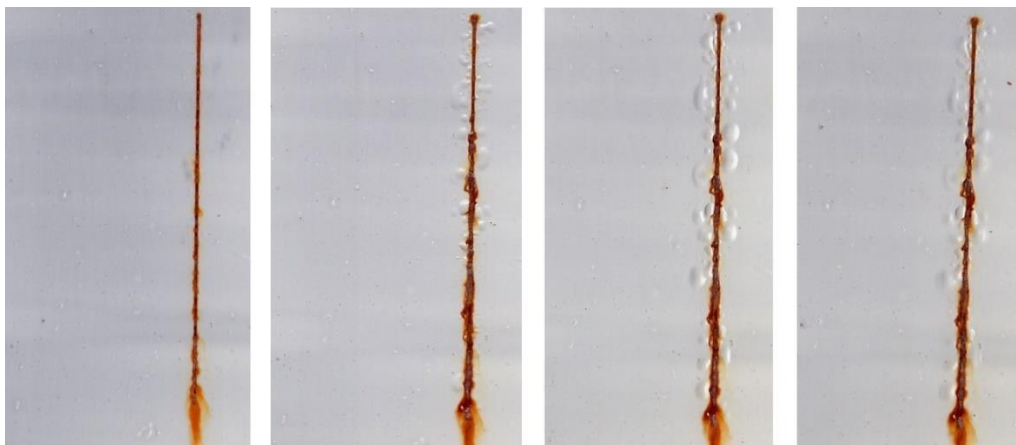
M/P/N/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



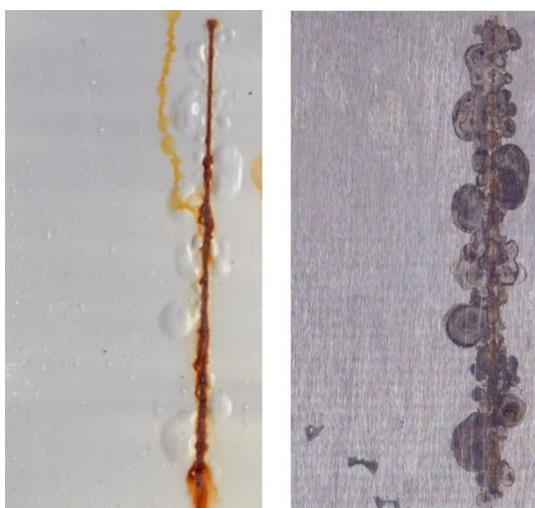
M/P/N/30%/OKP3



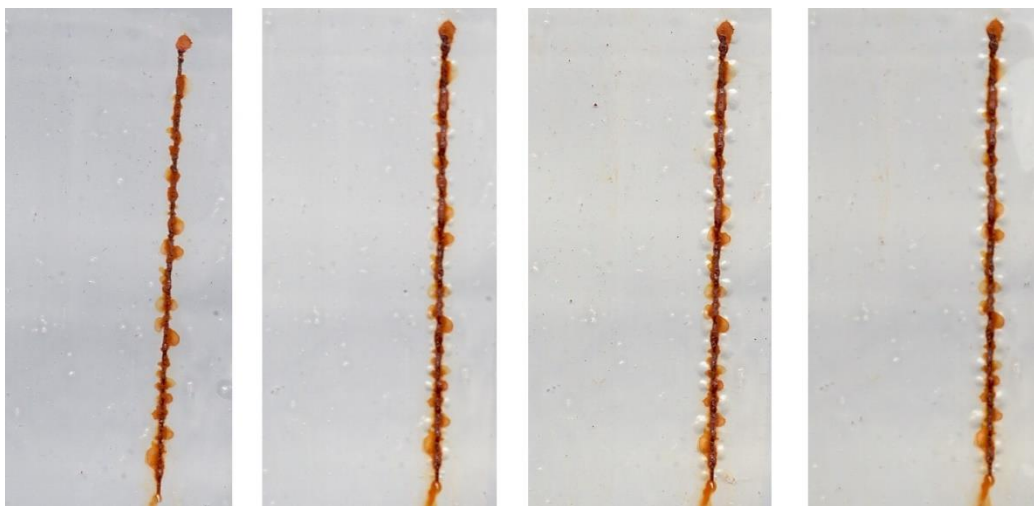
M/P/N/30%/OKP3, s nátěrem bez nátěru



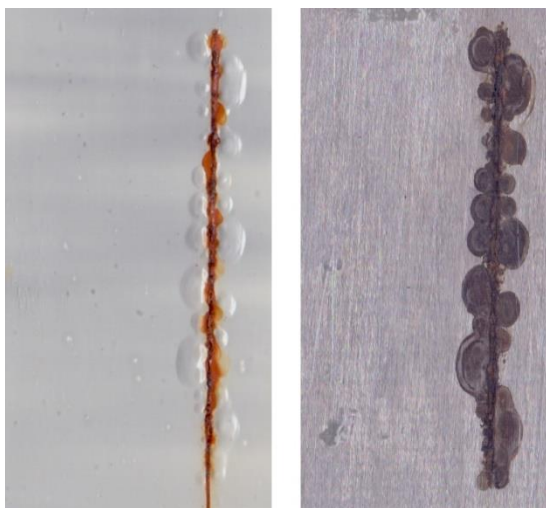
M/P/N/30%/OKP5



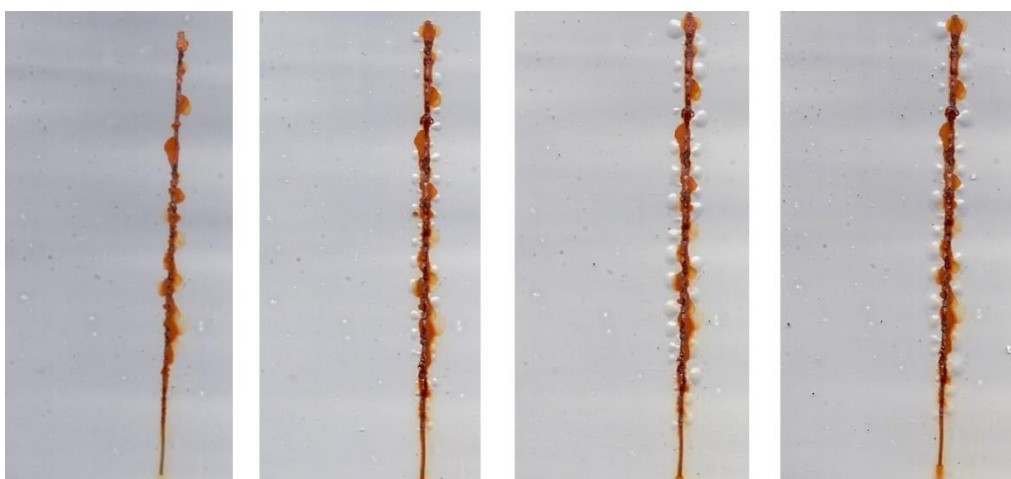
M/P/N/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



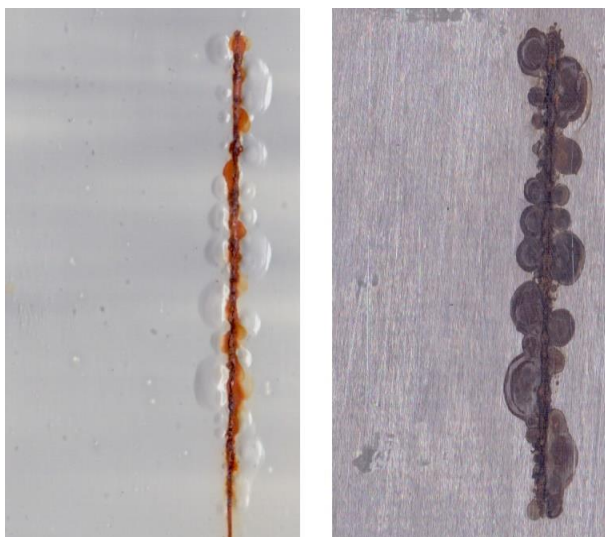
M/P/H₃PO₄/10%/OKP1



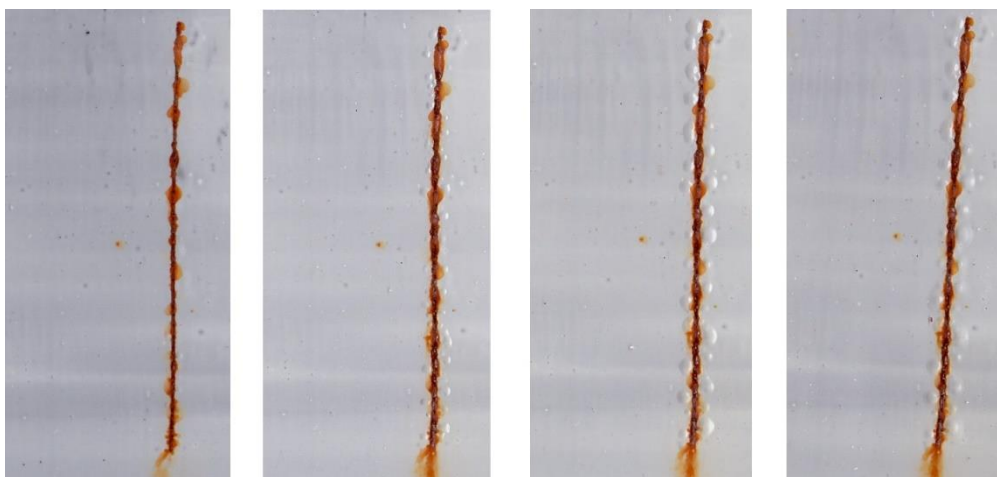
M/P/H₃PO₄/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



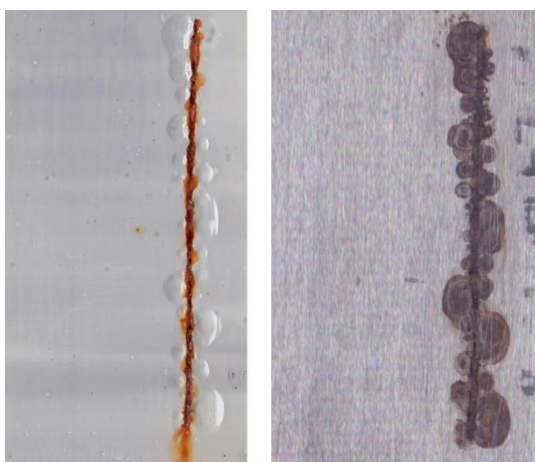
M/P/H₃PO₄/10%/OKP3



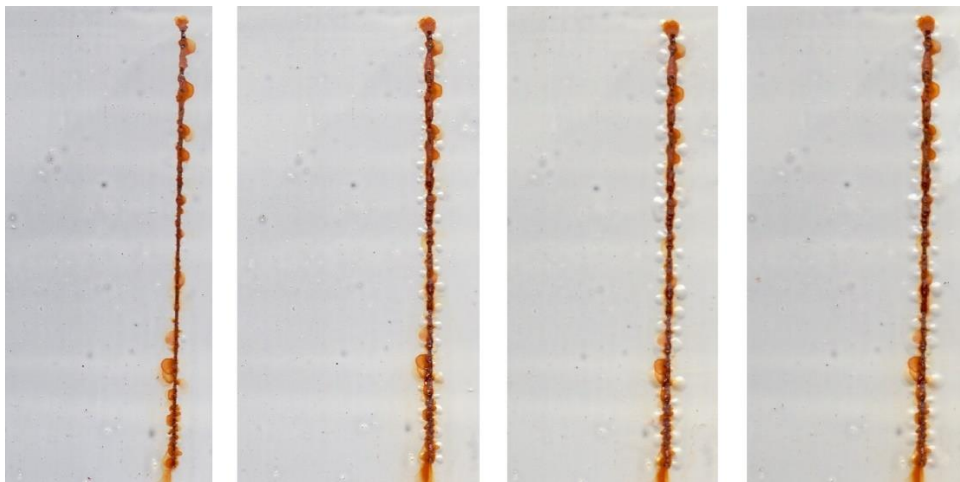
M/P/H₃PO₄/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



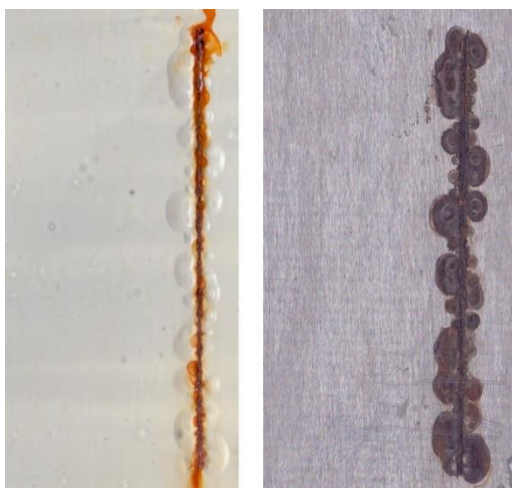
M/P/H₃PO₄/10%/OKP5



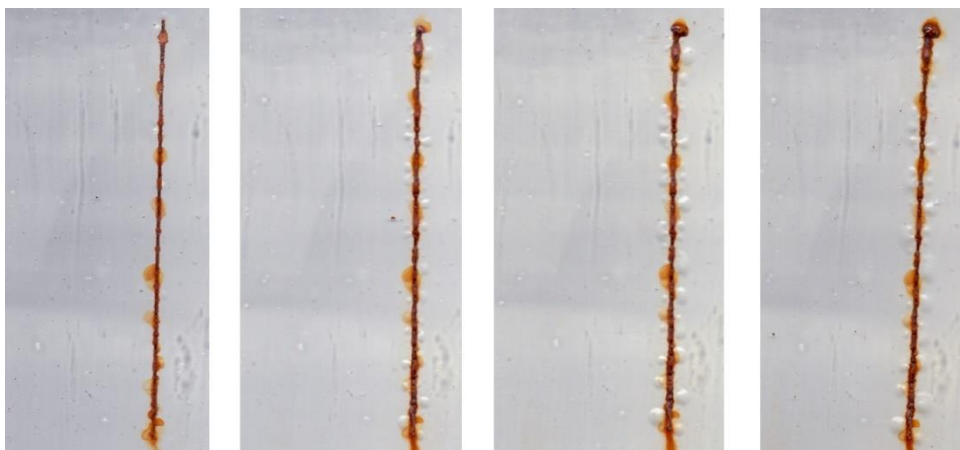
M/P/H₃PO₄/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



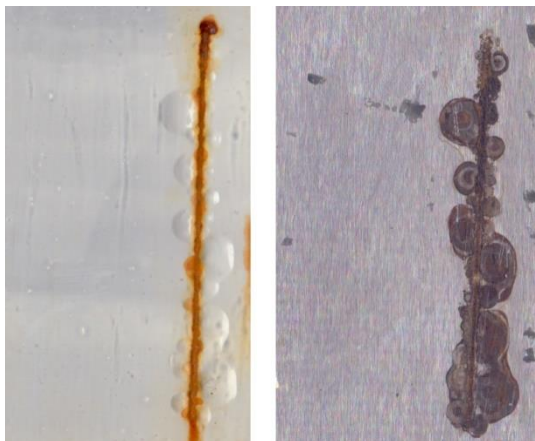
M/P/H₃PO₄/20%/OKP1



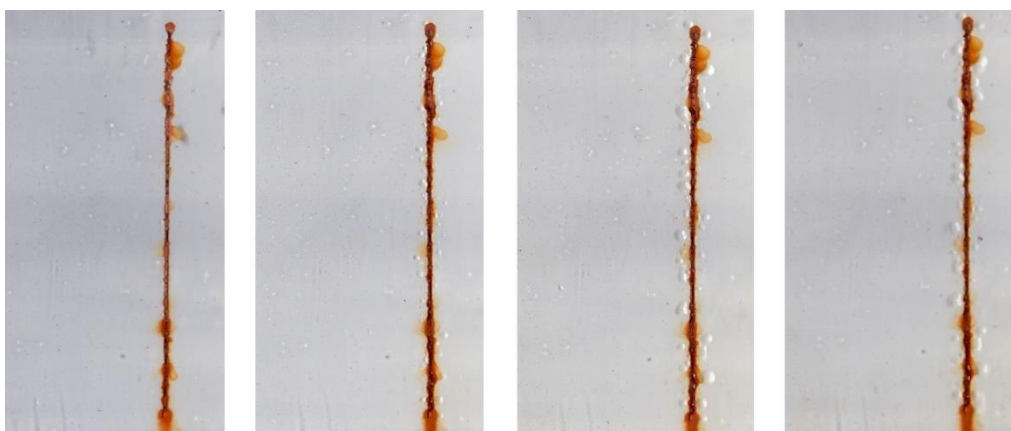
M/P/H₃PO₄/20%/OKP1, s nátěrem bez nátěru



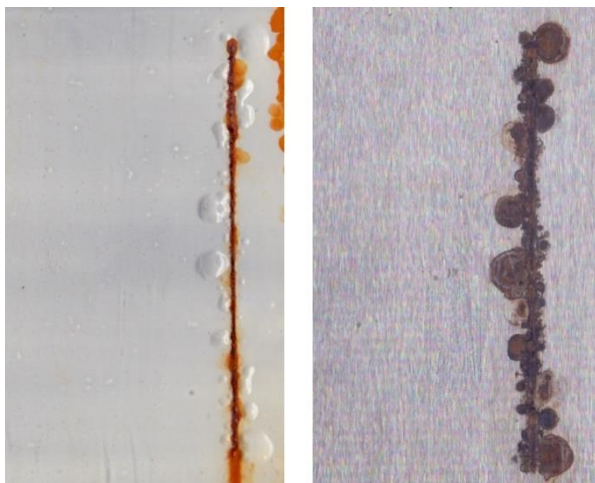
M/P/H₃PO₄/20%/OKP3



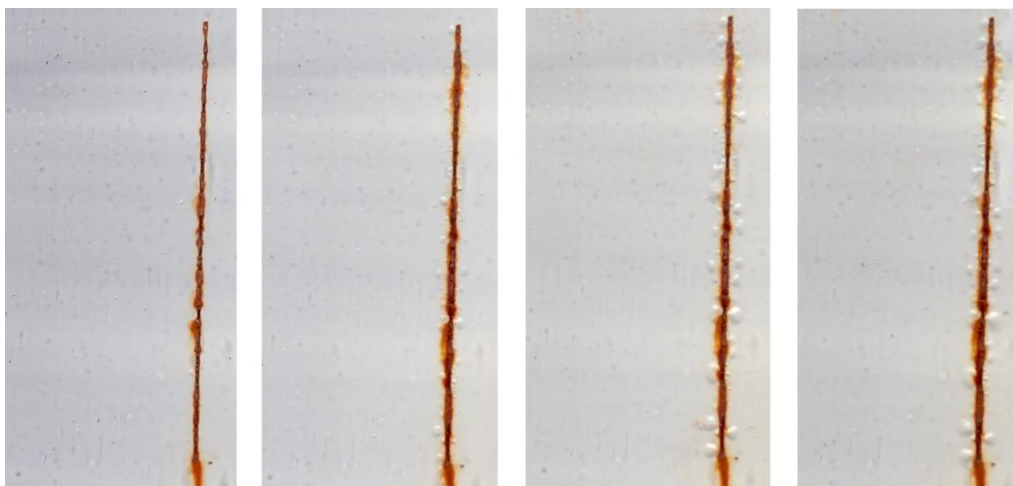
M/P/H₃PO₄/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



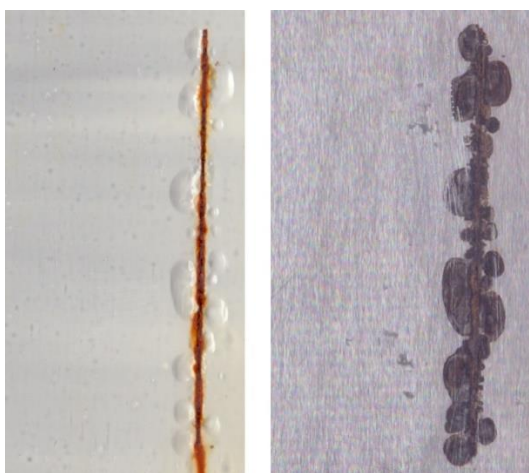
M/P/H₃PO₄/20%/OKP5



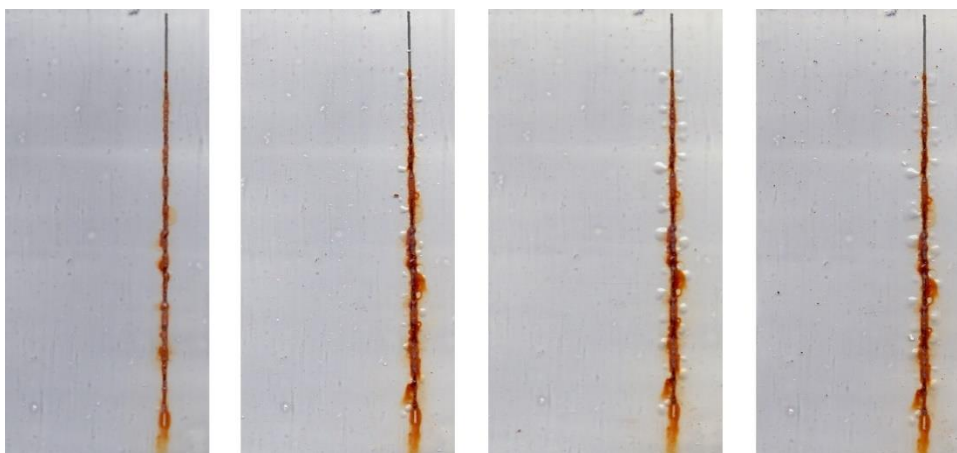
M/P/H₃PO₄/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



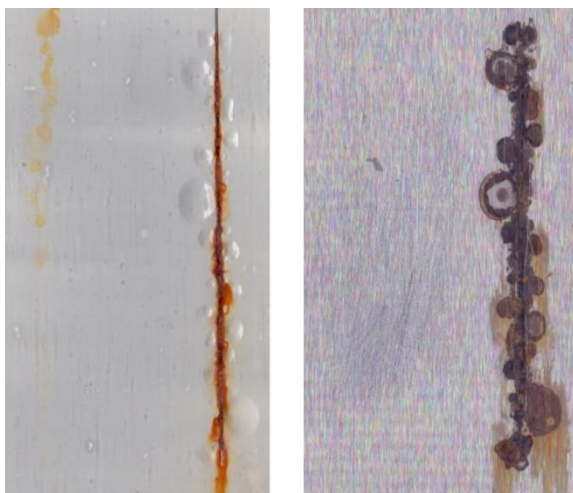
M/P/H₃PO₄/30%/OKP1



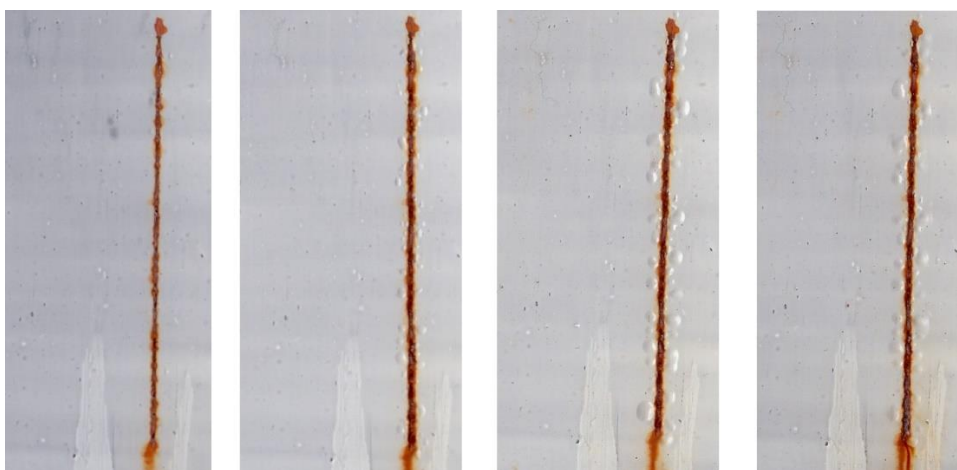
M/P/H₃PO₄/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



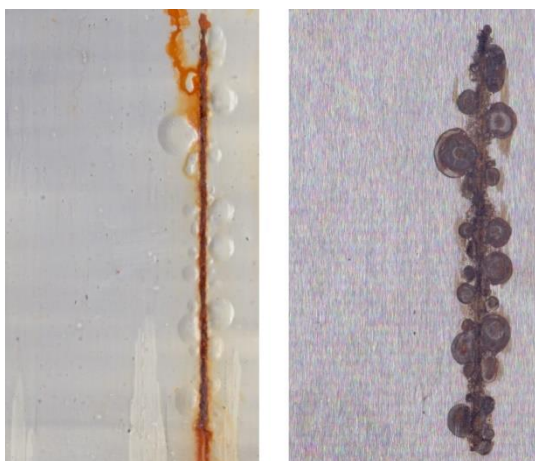
M/P/H₃PO₄/30%/OKP3



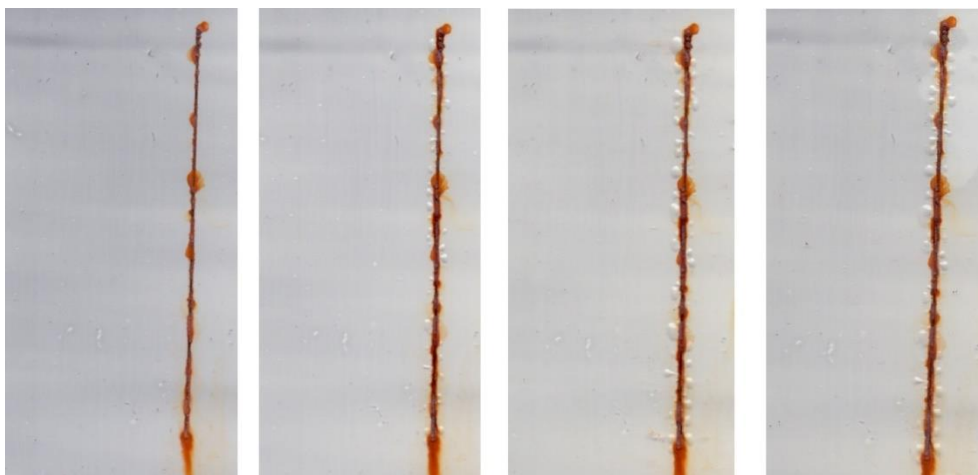
M/P/H₃PO₄/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



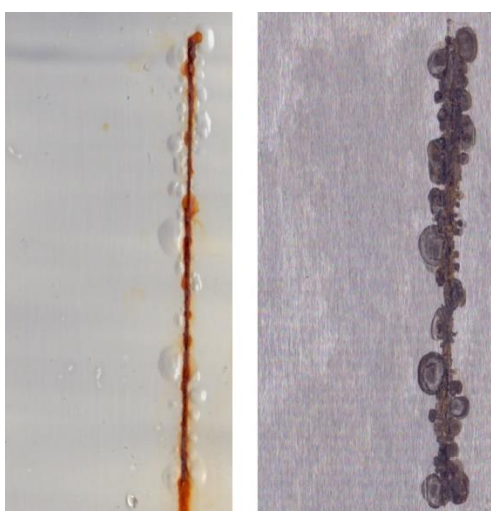
M/P/H₃PO₄/30%/OKP5



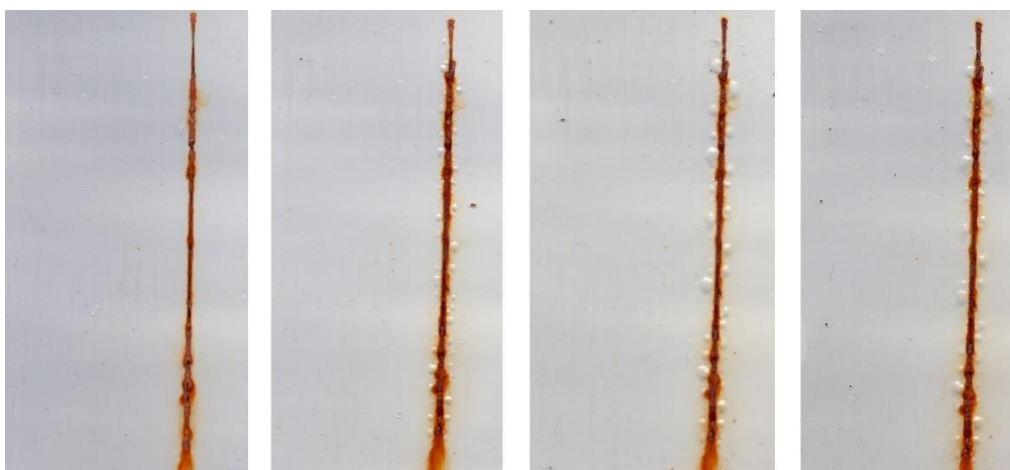
M/P/H₃PO₄/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



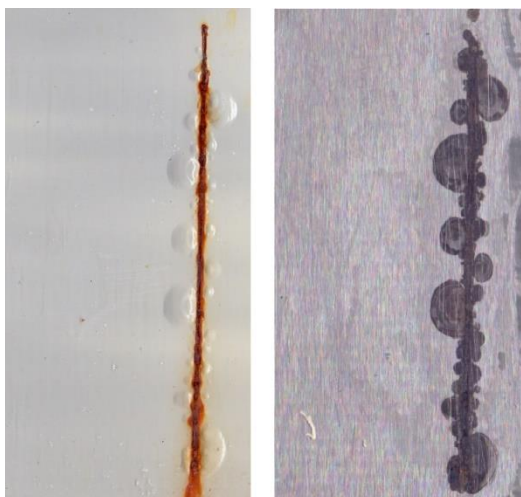
M/P/B1°/10%/OKP1



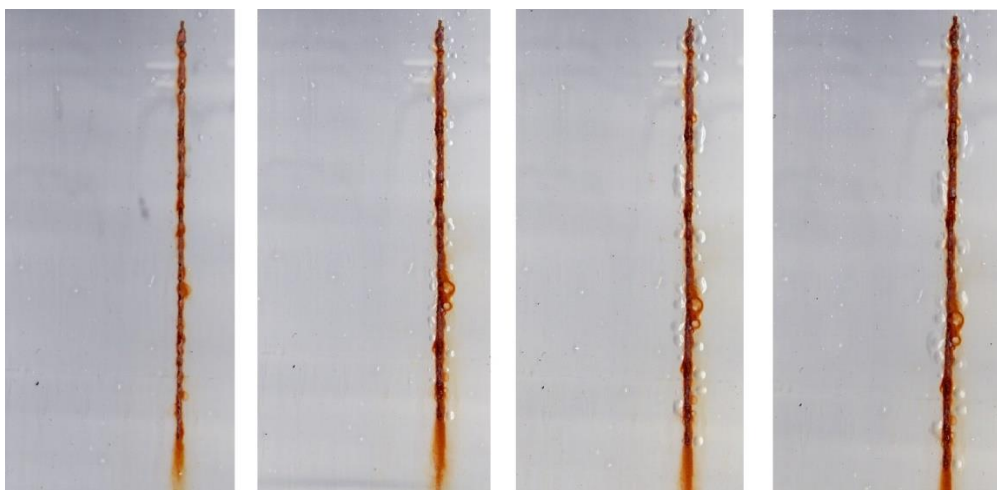
M/P/B1°/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



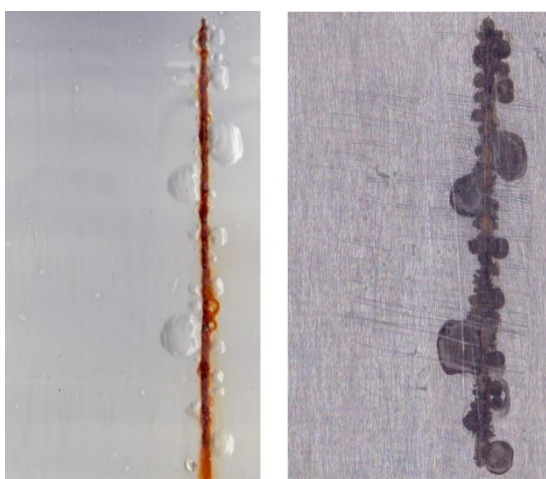
M/P/B1°/10%/OKP3



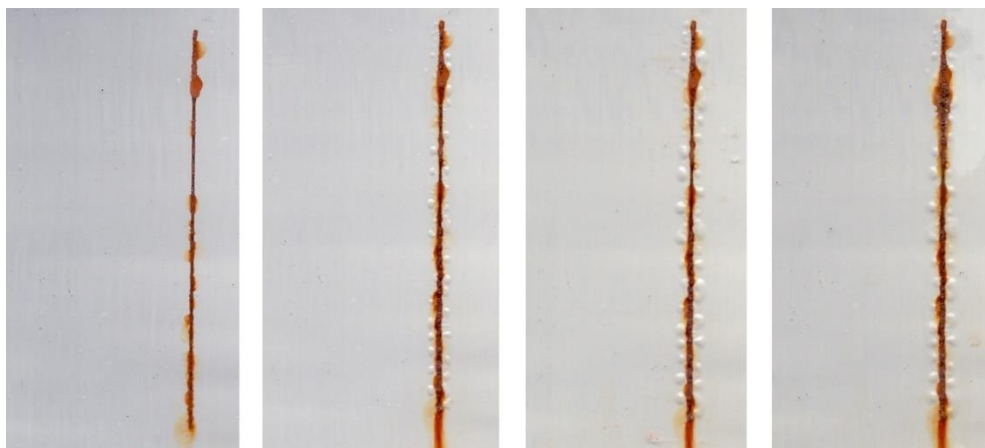
M/P/B1°/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



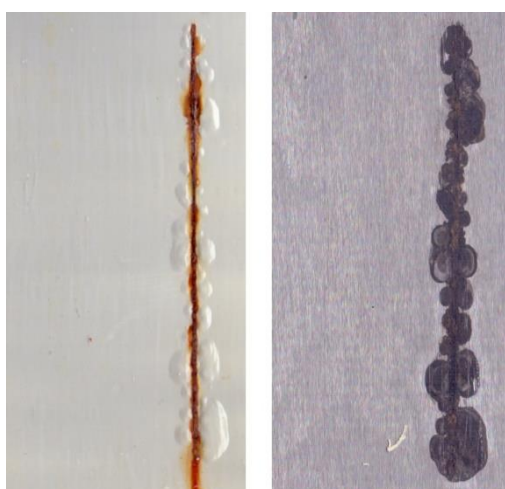
M/P/B1°/10%/OKP5



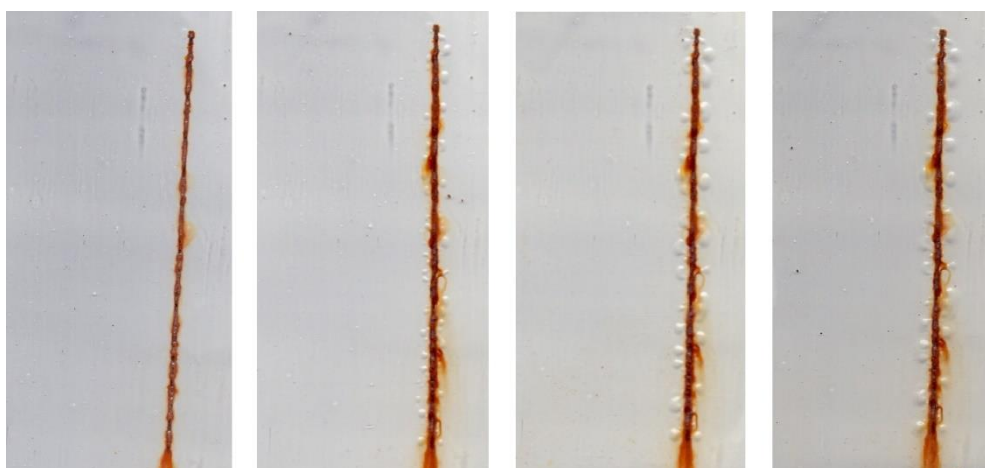
M/P/B1°/10%/OKP5, snátěrem, bez nátěru



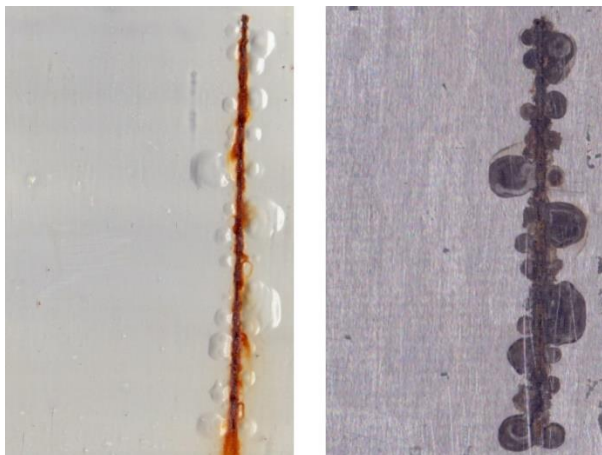
M/P/B1°/20%/OKP1



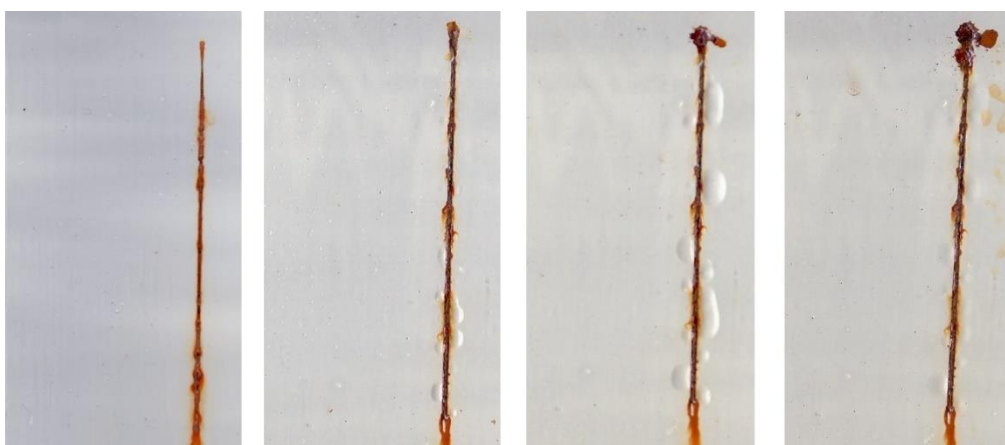
M/P/B1°/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



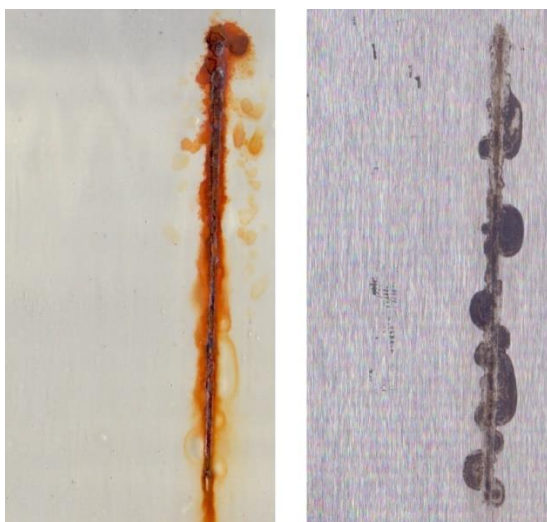
M/P/B1°/20%/OKP3



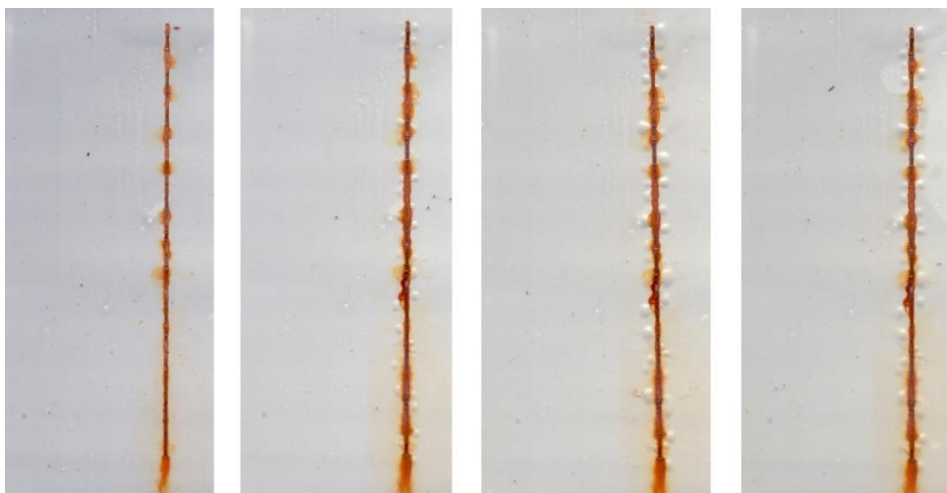
M/P/B1°/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



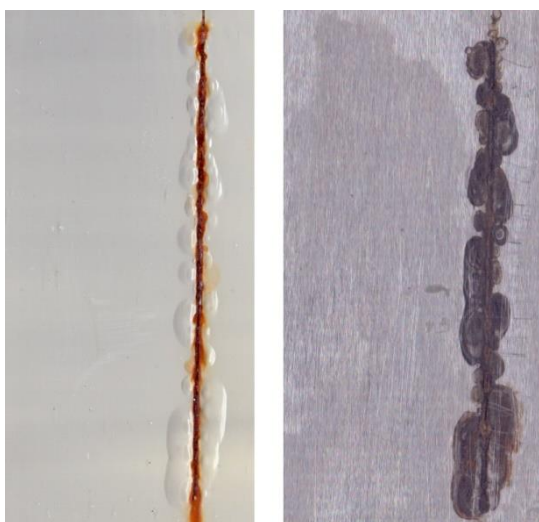
M/P/B1°/20%/OKP5



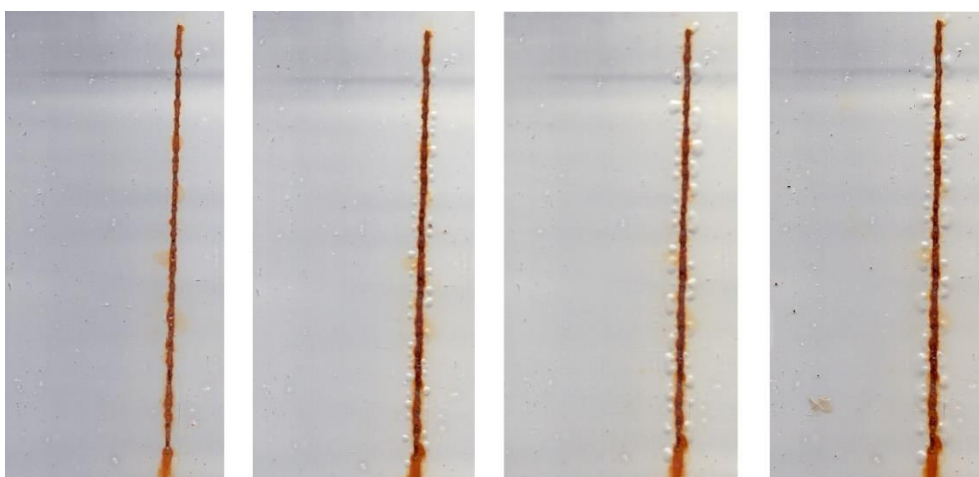
M/P/B1°/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



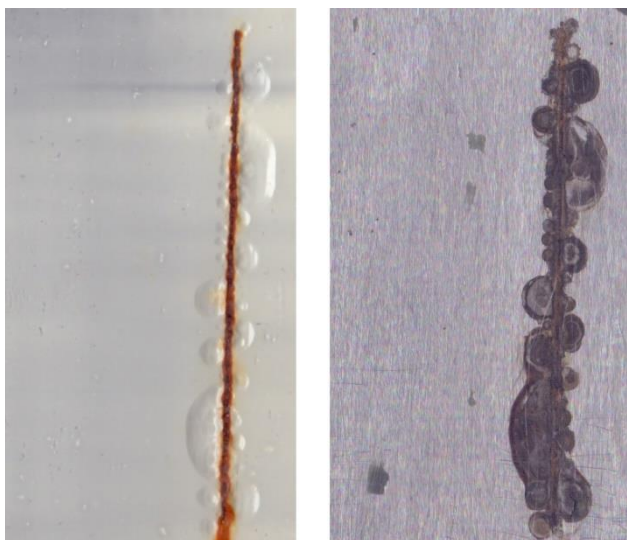
M/P/B1°/30%/OKP1



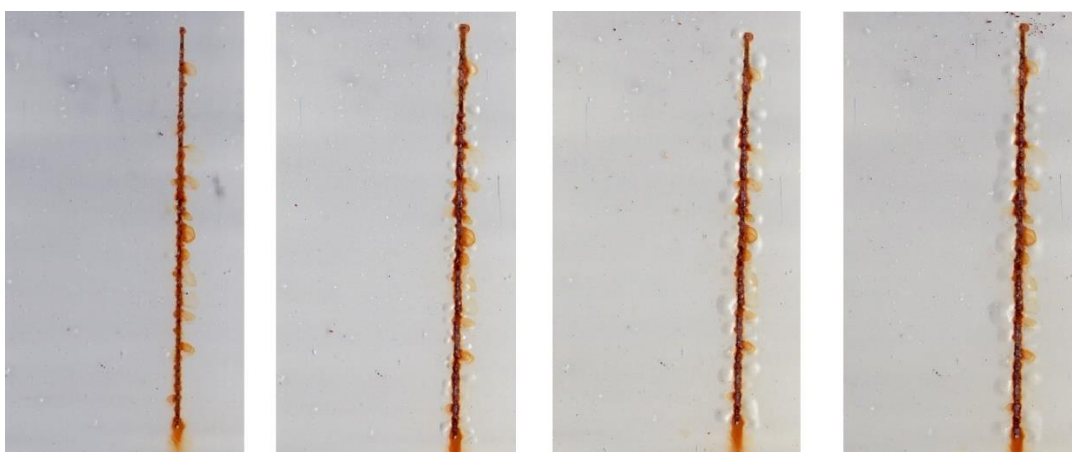
M/P/B1°/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



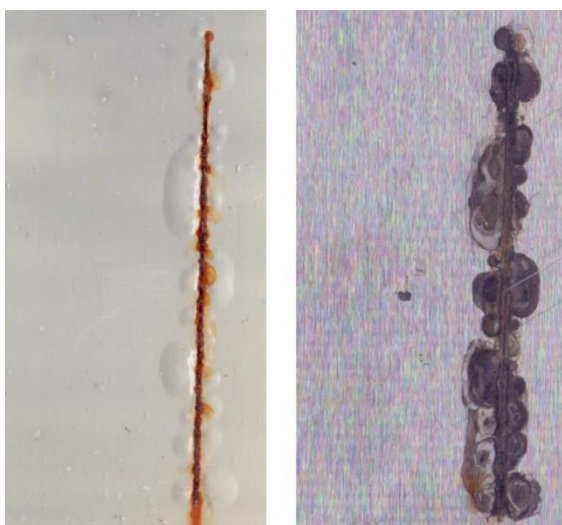
M/P/B1°/30%/OKP3



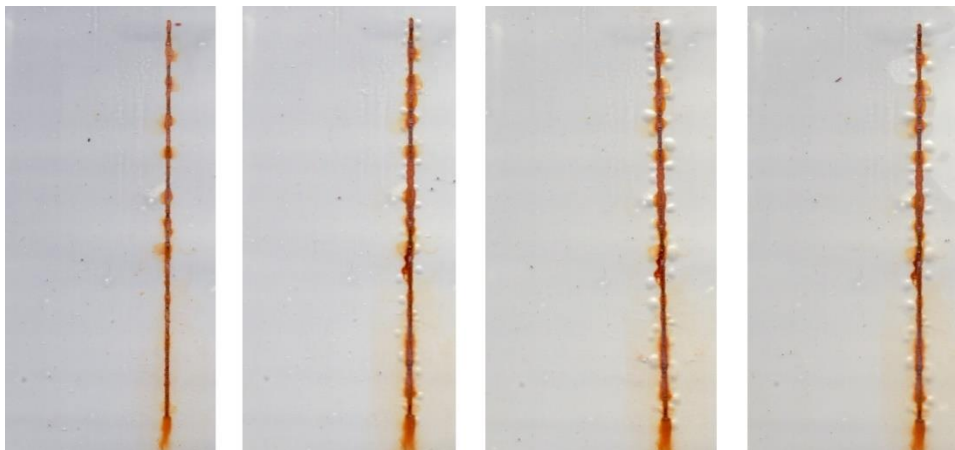
M/P/B1°/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



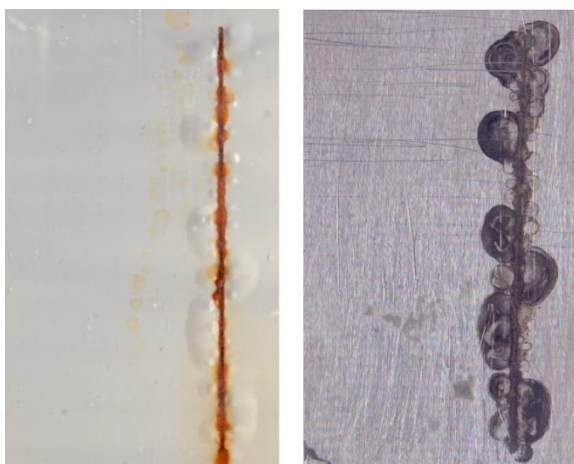
M/P/B1°/30%/OKP5



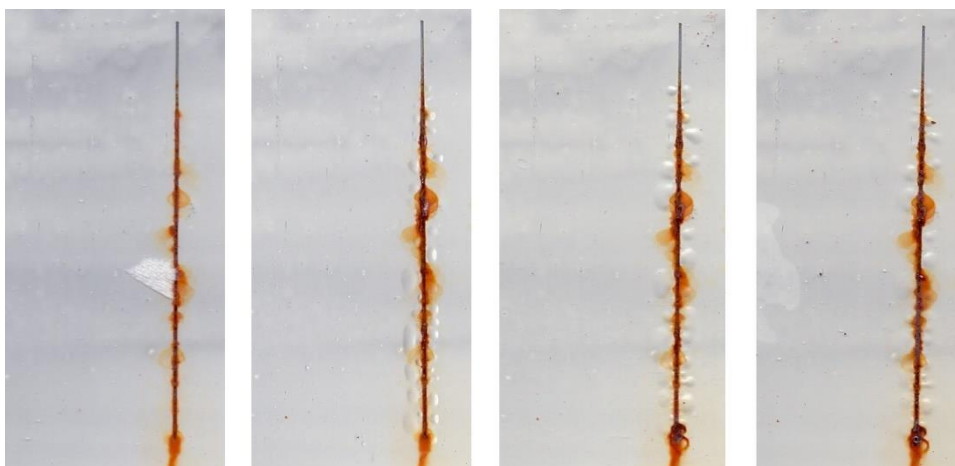
M/P/B1°/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



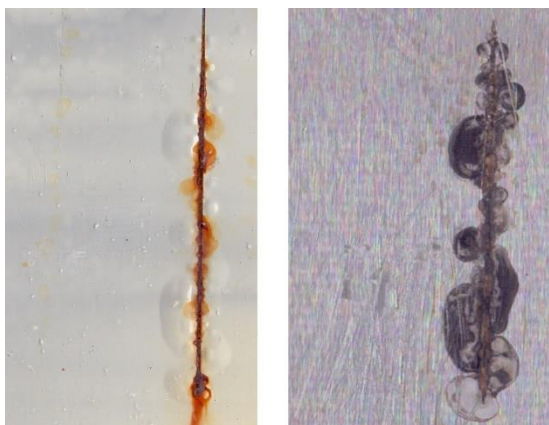
M/P/B2°/10%/OKP1



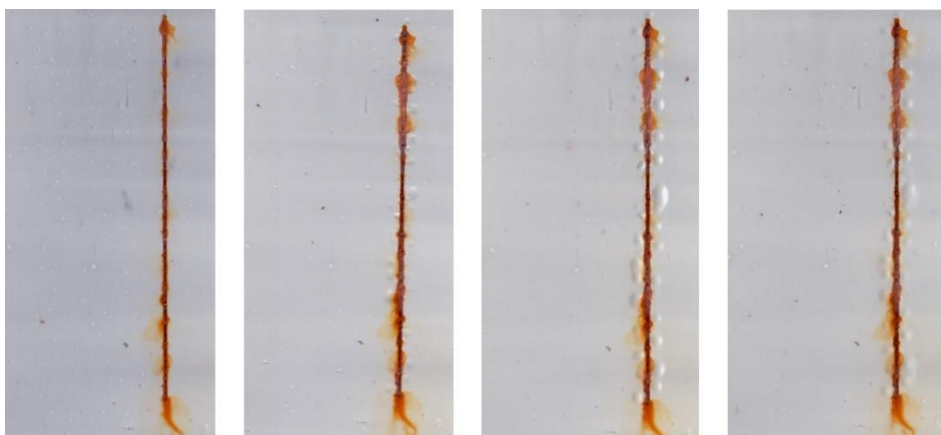
M/P/B2°/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



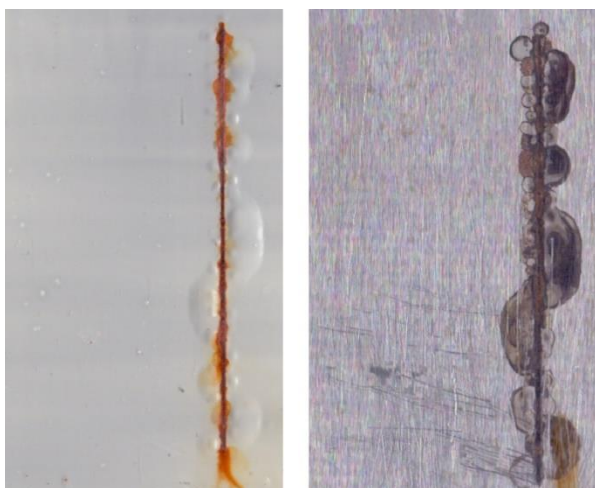
M/P/B2°/10%/OKP3



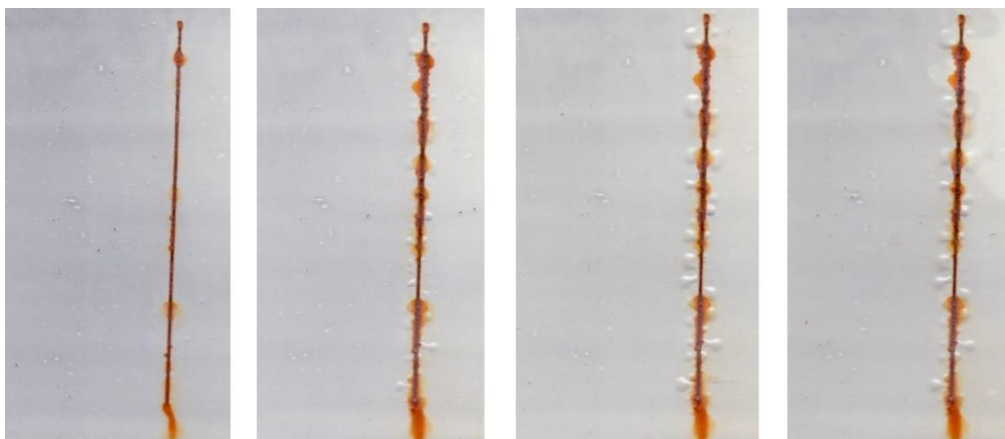
M/P/B2°/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



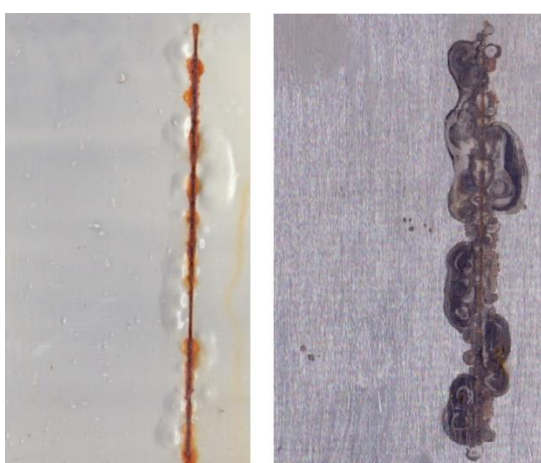
M/P/B2°/10%/OKP5



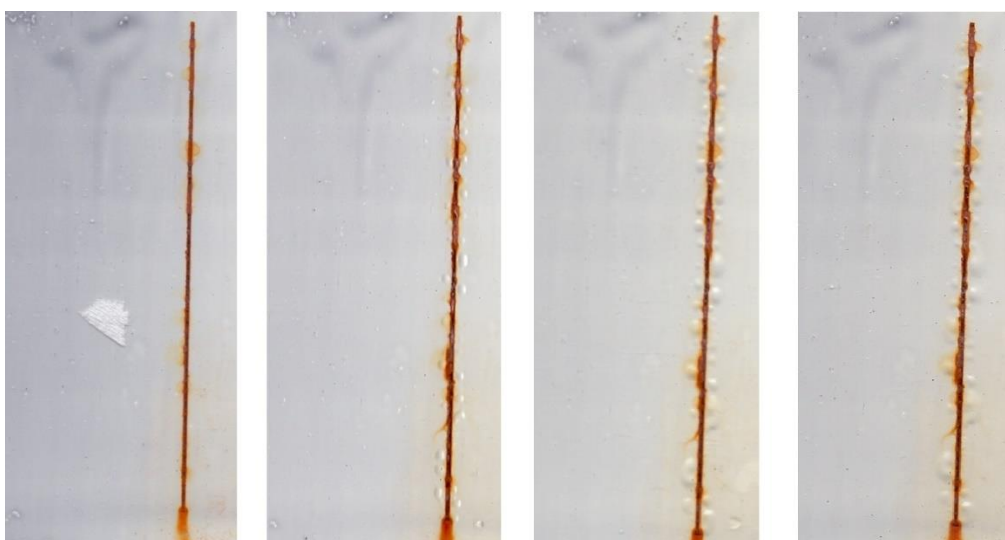
M/P/B2°/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



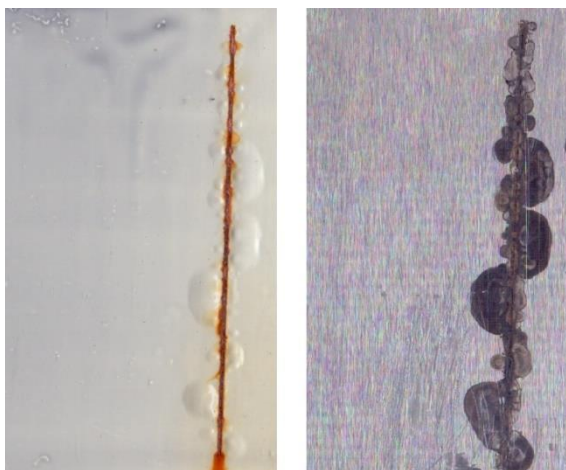
M/P/B2°/20%/OKP1



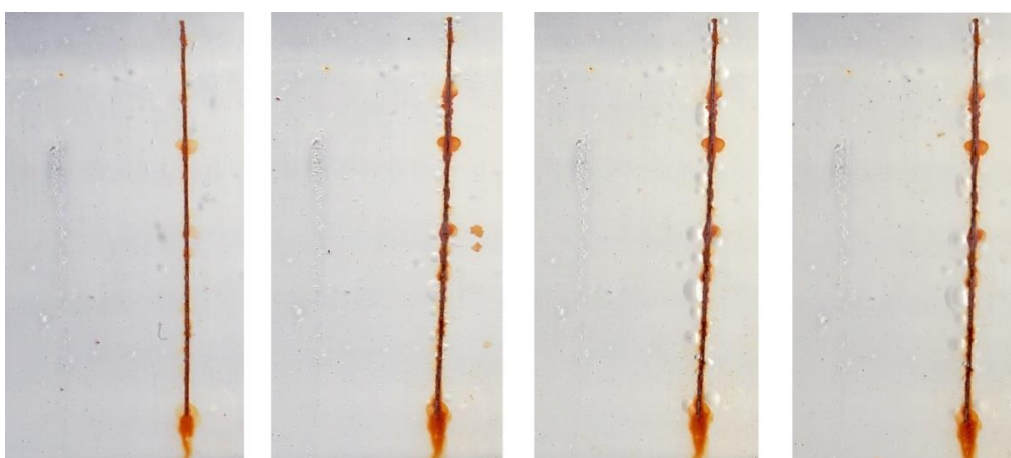
M/P/B2°/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



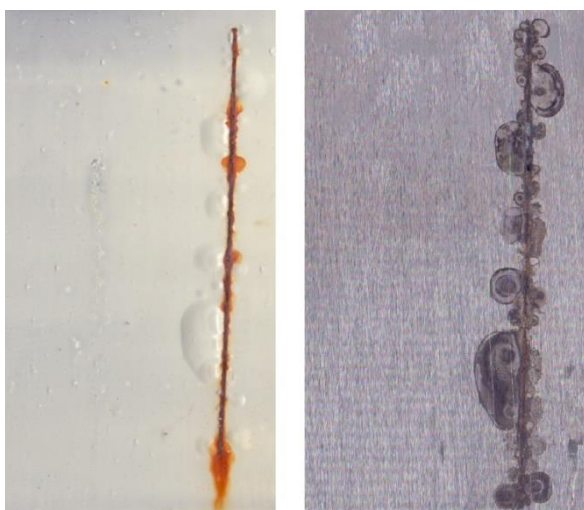
M/P/B2°/20%/OKP3



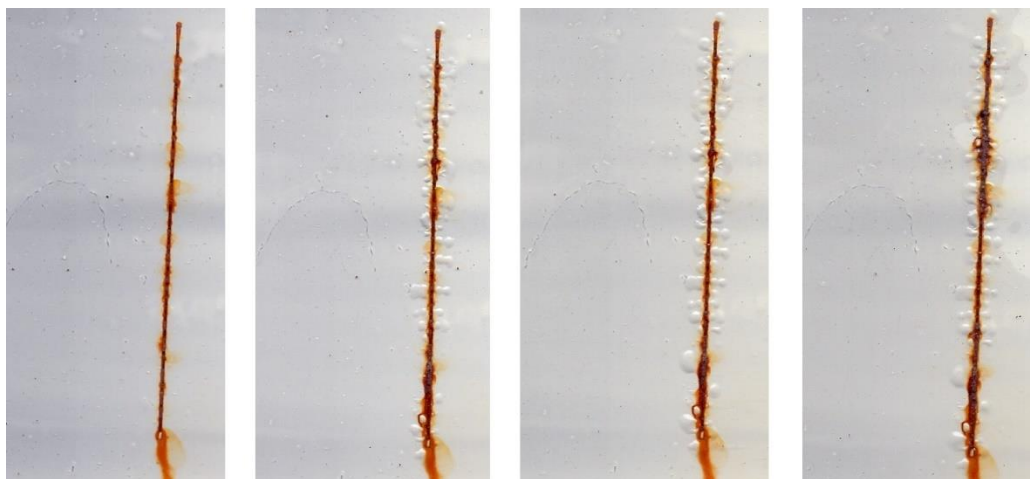
M/P/B2°/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



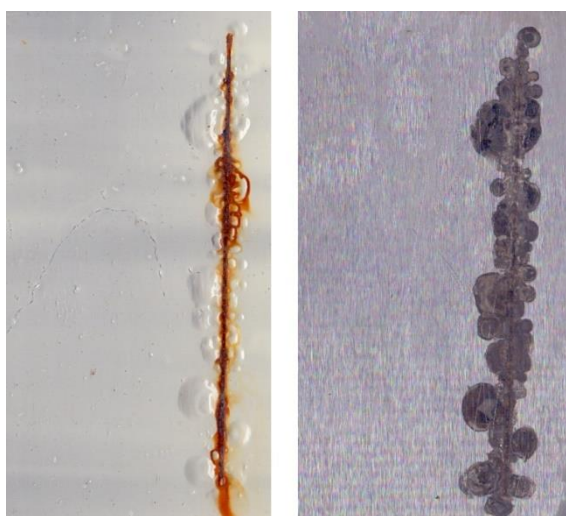
M/P/B2°/20%/OKP5



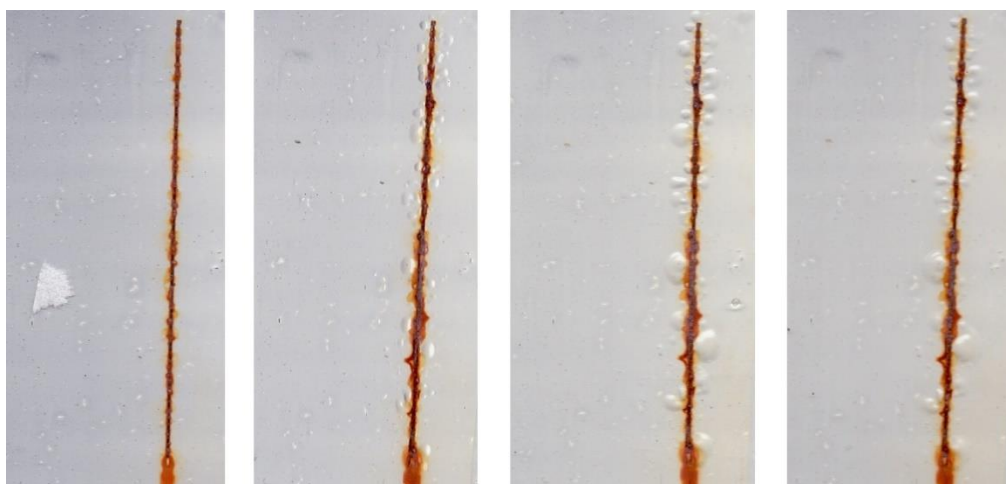
M/P/B2°/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



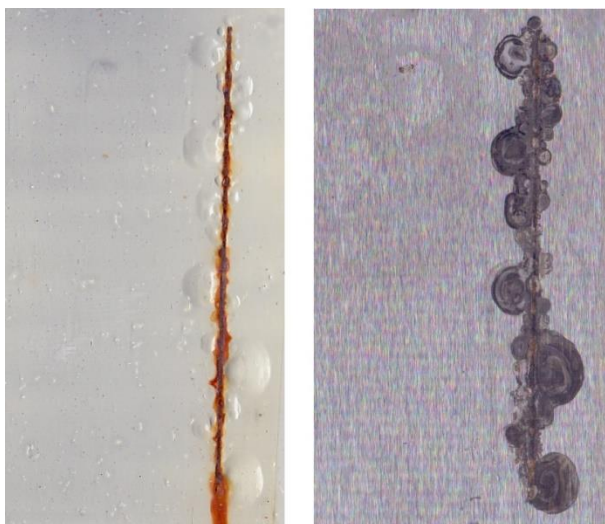
M/P/B2°/30%/OKP1



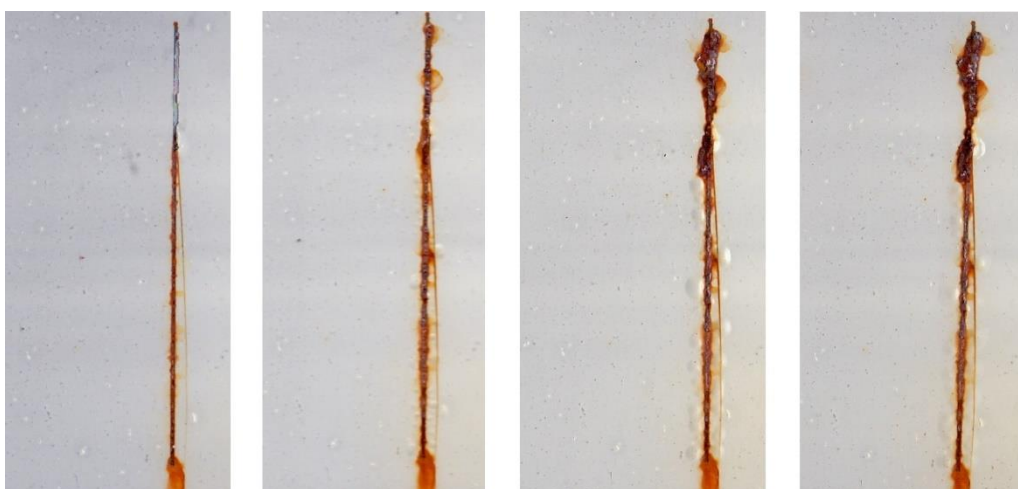
M/P/B2°/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



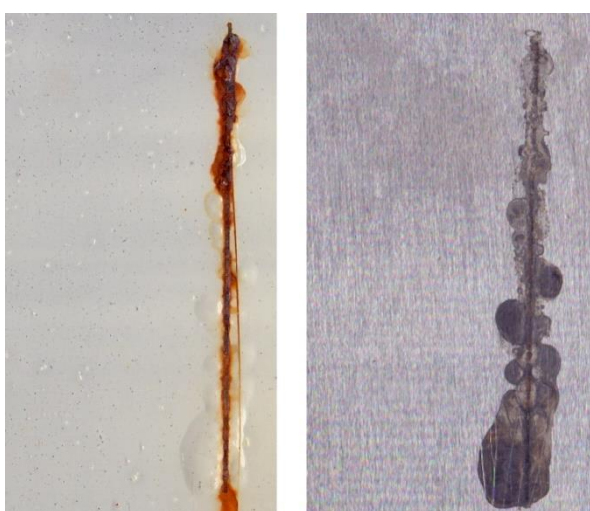
M/P/B2°/30%/OKP3



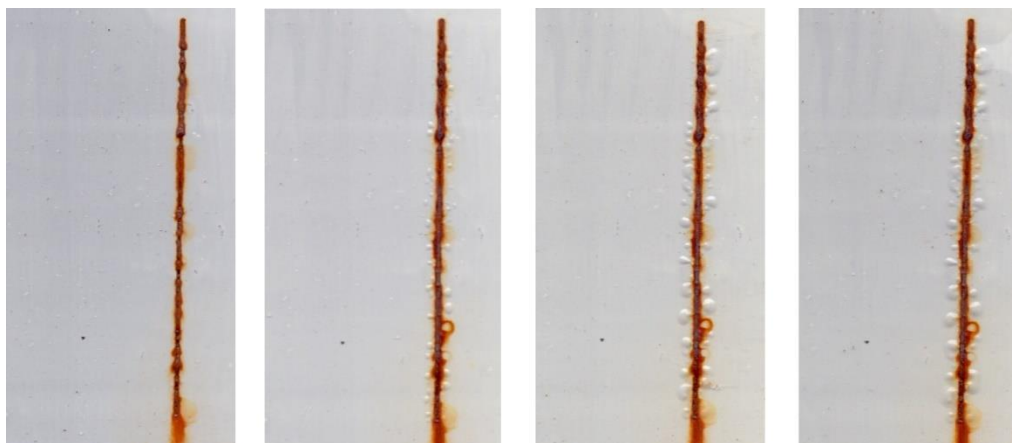
M/P/B2°/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



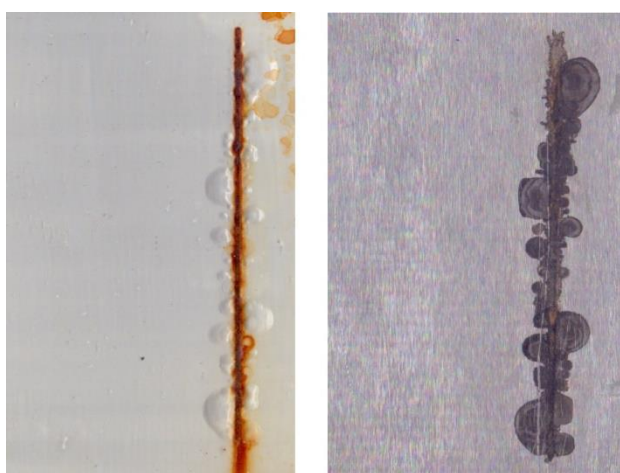
M/P/B2°/30%/OKP5



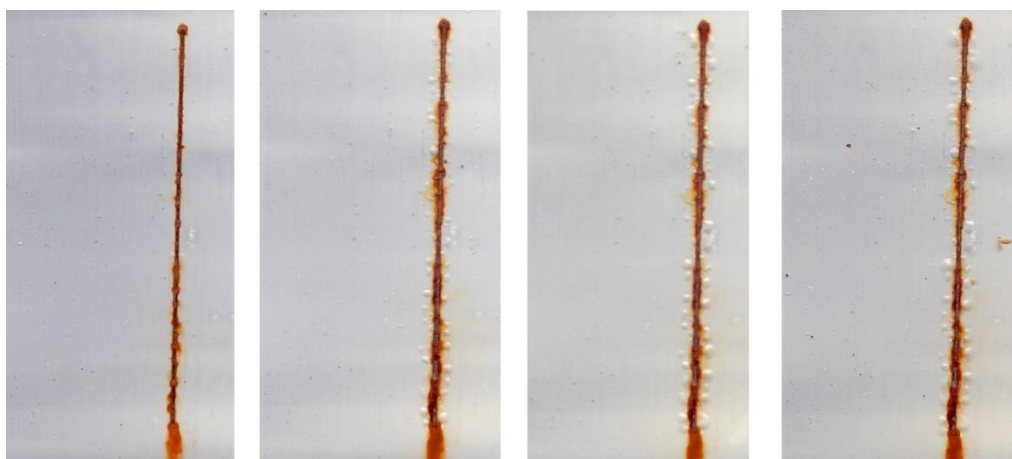
M/P/B2°/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



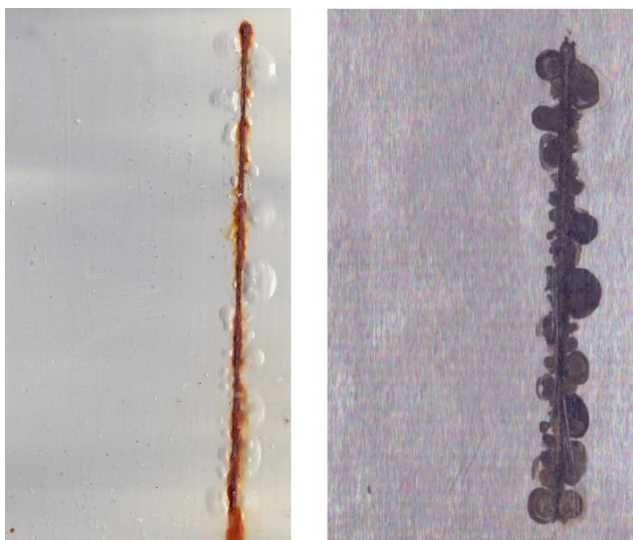
M/P/DEPH/10%/OKP1



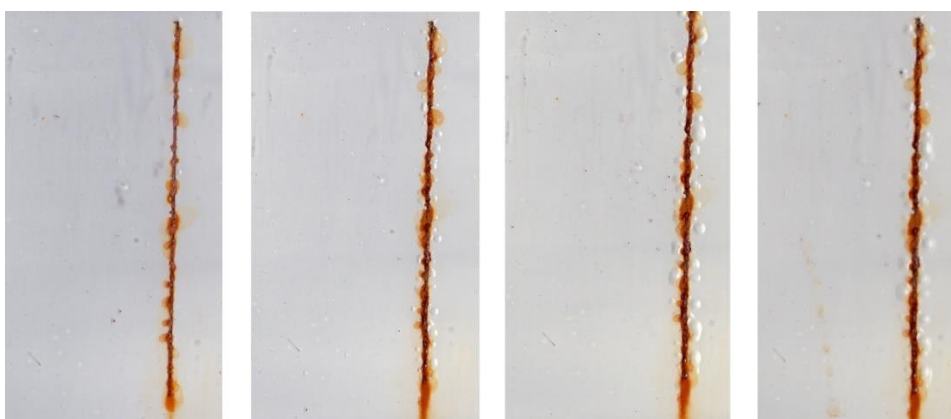
M/P/DEPH/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



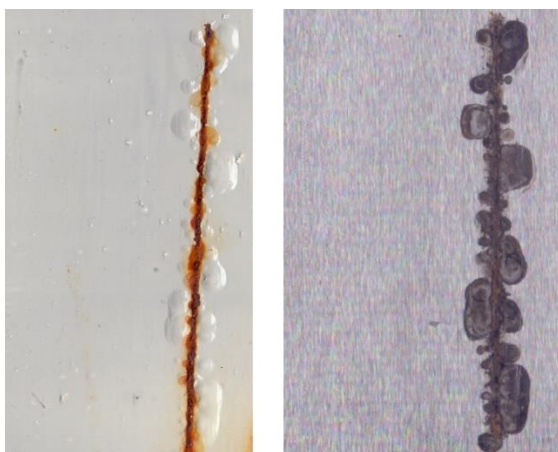
M/P/DEPH/10%/OKP3



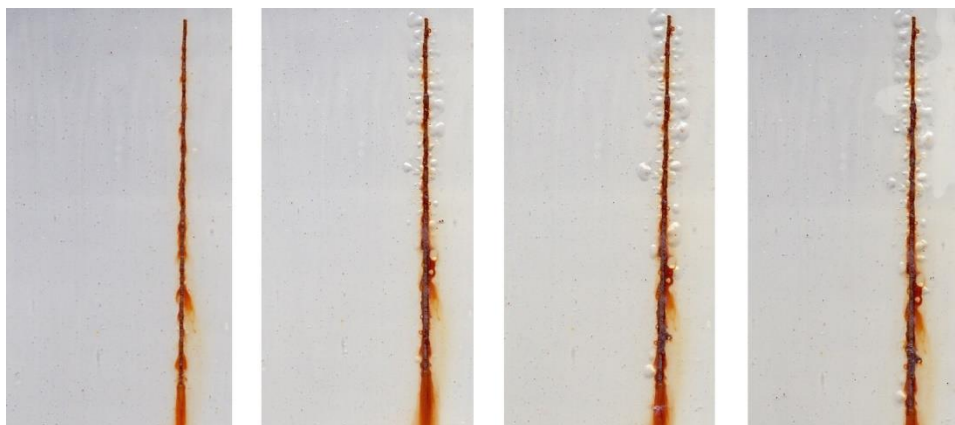
M/P/DEPH/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



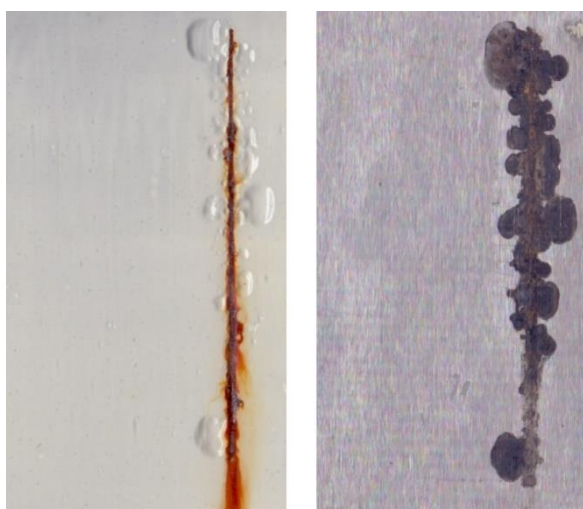
M/P/DEPH/10%/OKP5



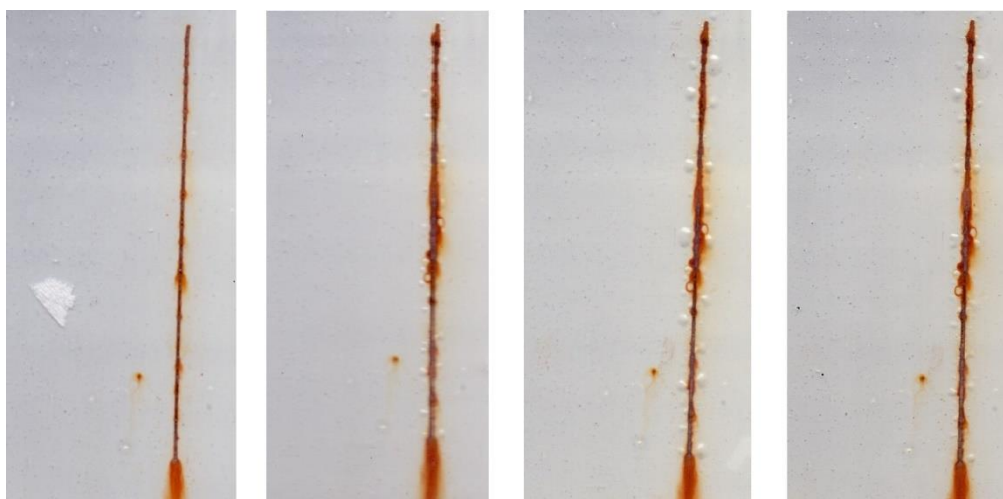
M/P/DEPH/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



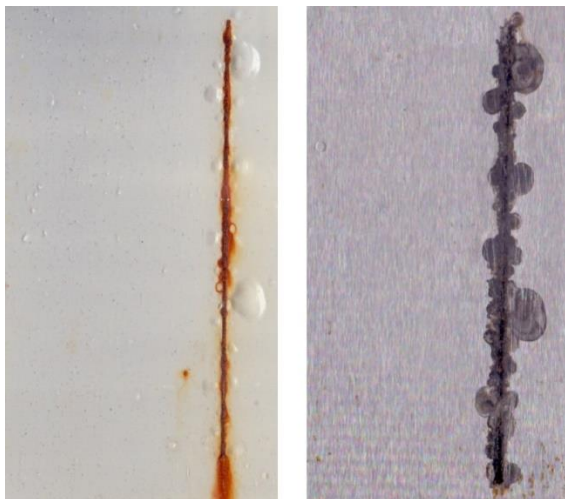
M/P/DEPH/20%/OKP1



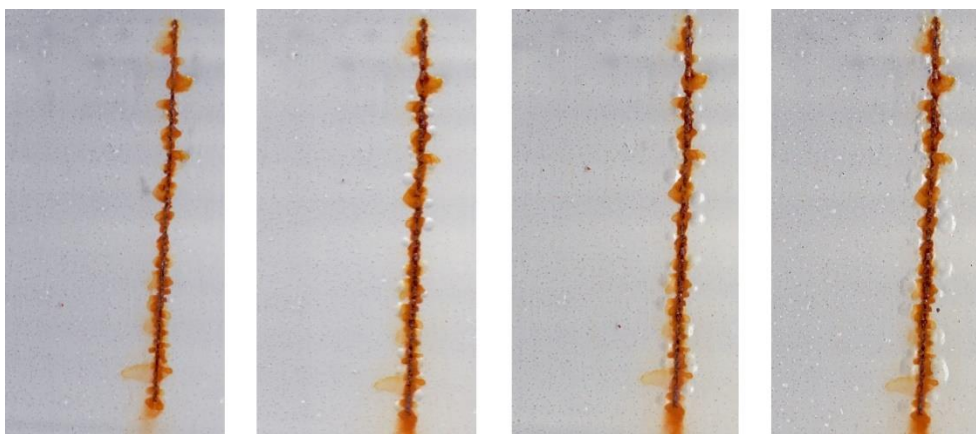
M/P/DEPH/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



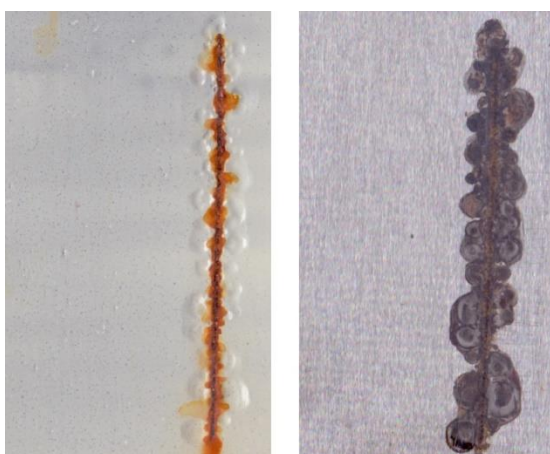
M/P/DEPH/20%/OKP3



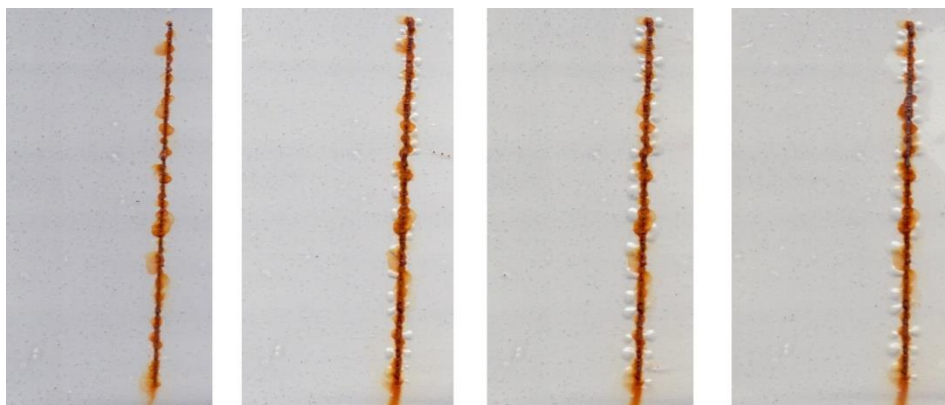
M/P/DEPH/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



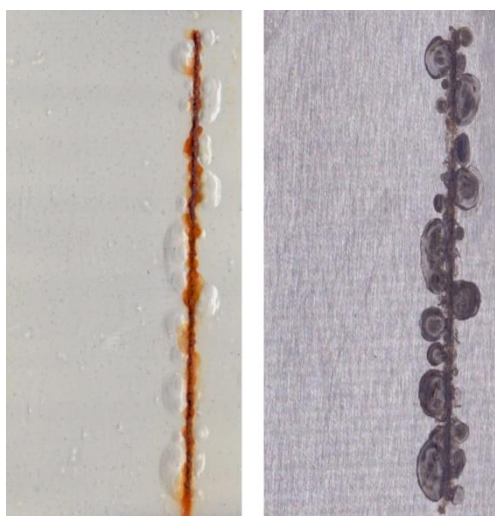
M/P/DEPH/20%/OKP5



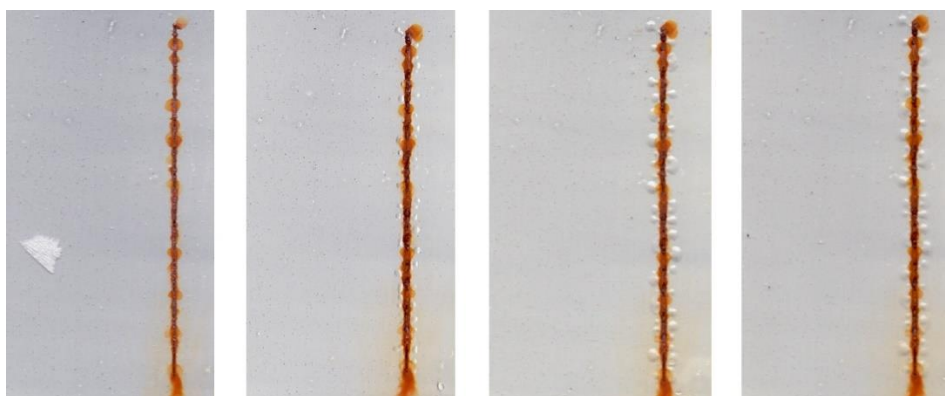
M/P/DEPH/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



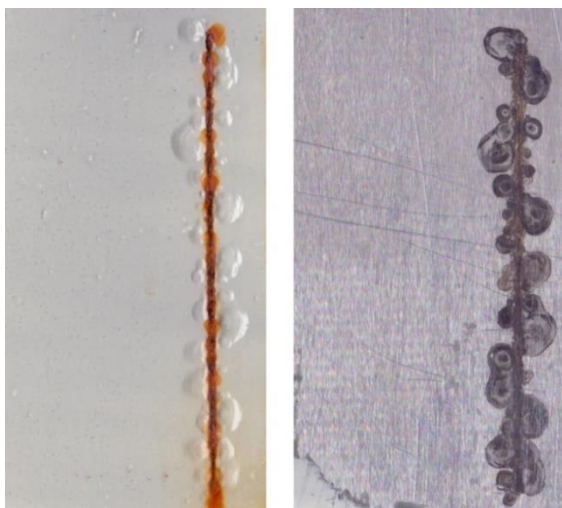
M/P/DEPH/30%/OKP1



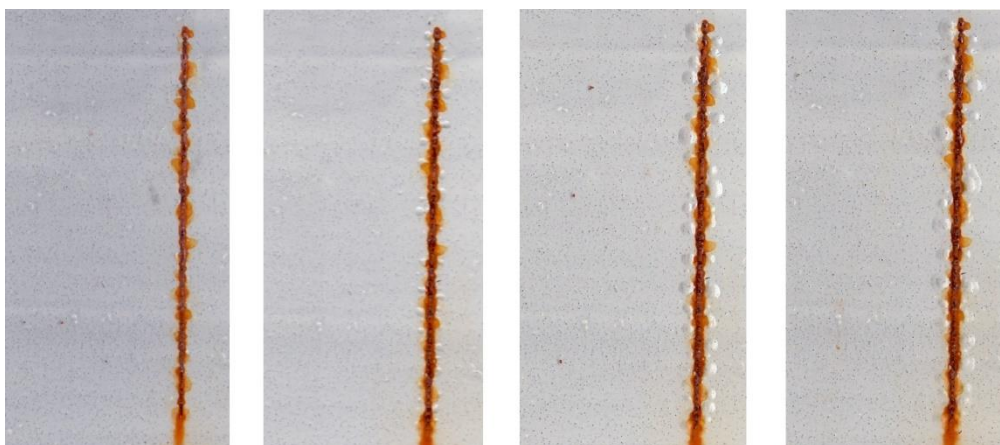
M/P/DEPH/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



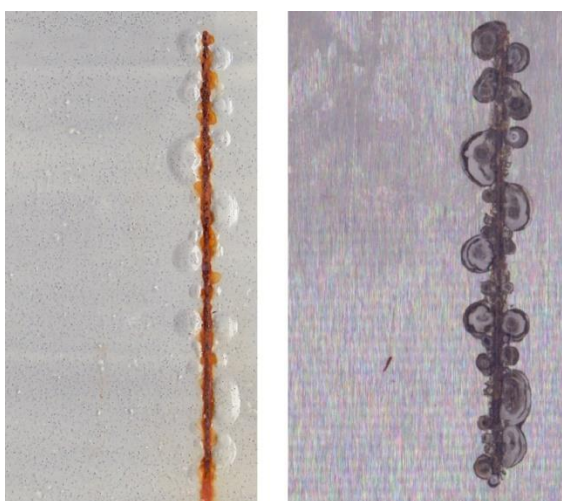
M/P/DEPH/30%/OKP3



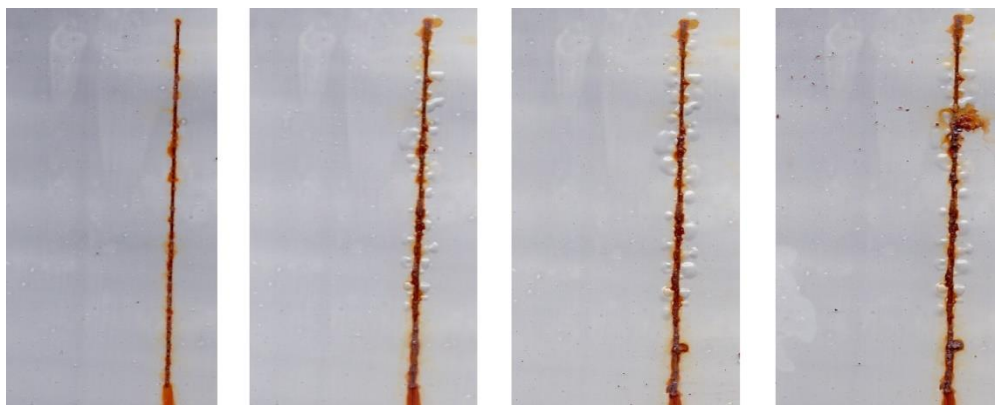
M/P/DEPH/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



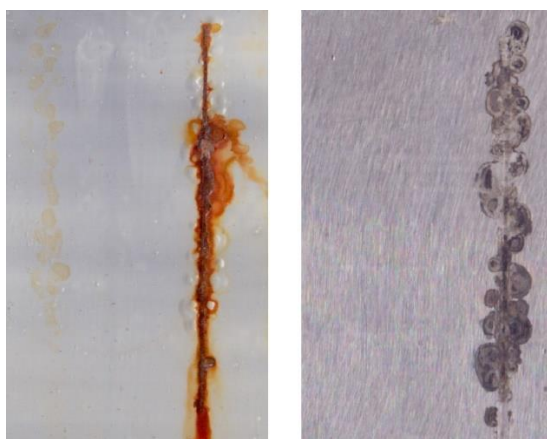
M/P/DEPH/30%/OKP5



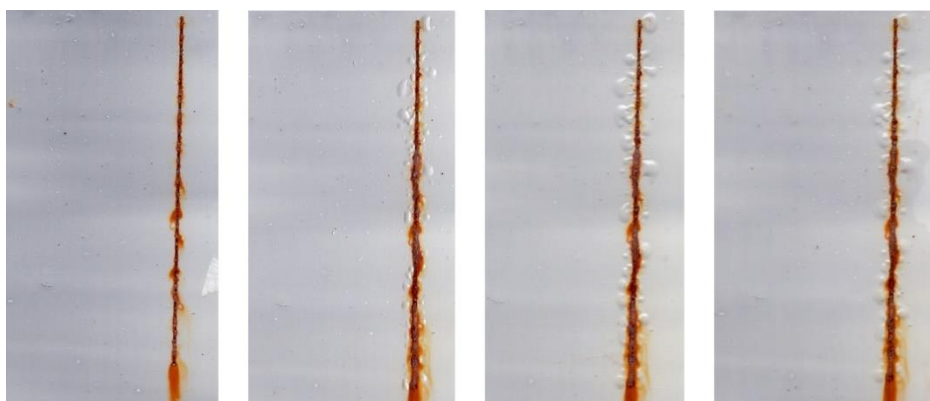
M/P/DEPH/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



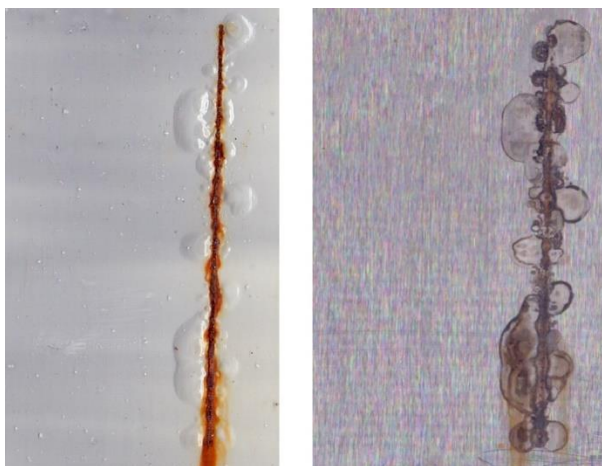
M/P/STA/30%/1:1/OKP3



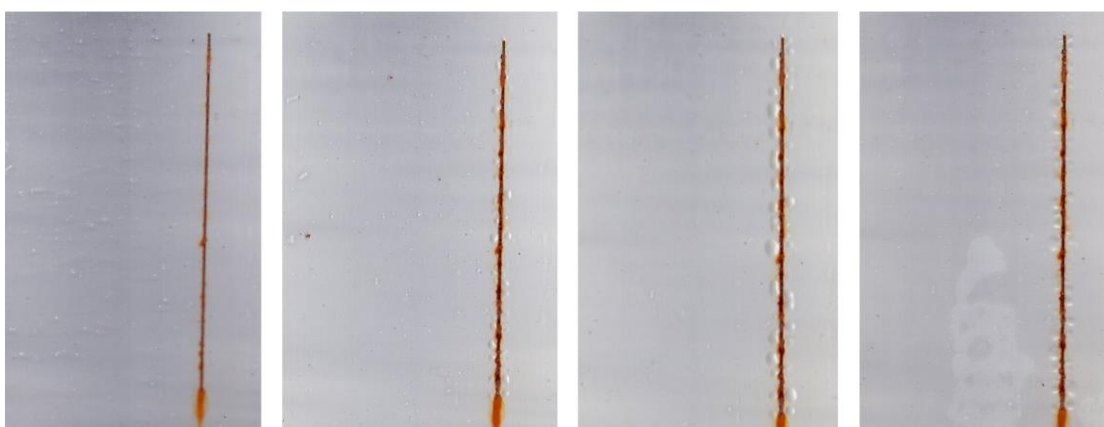
M/P/STA/30%/1:1/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



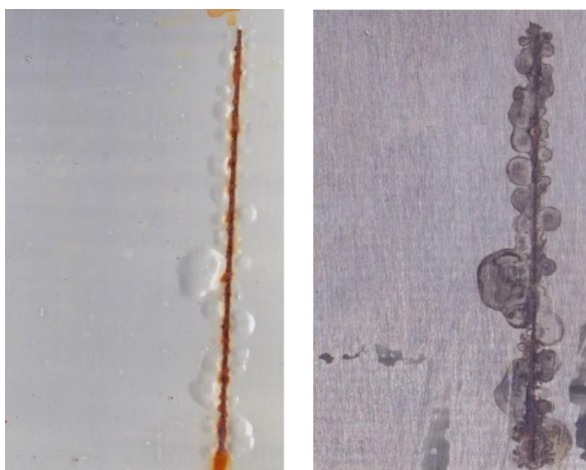
M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3



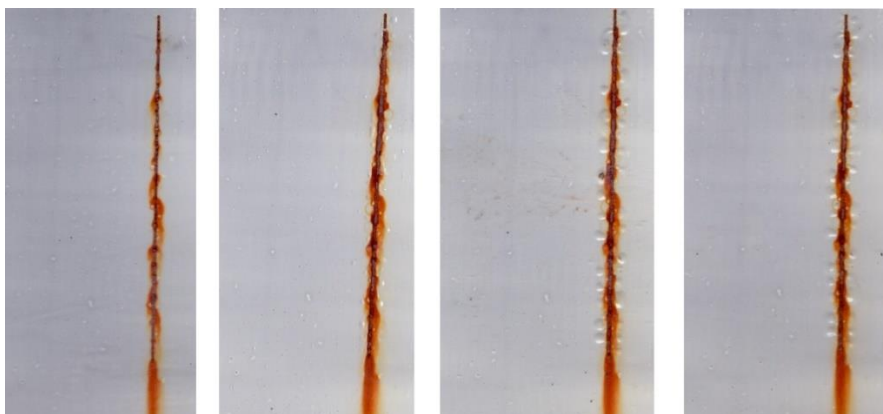
M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



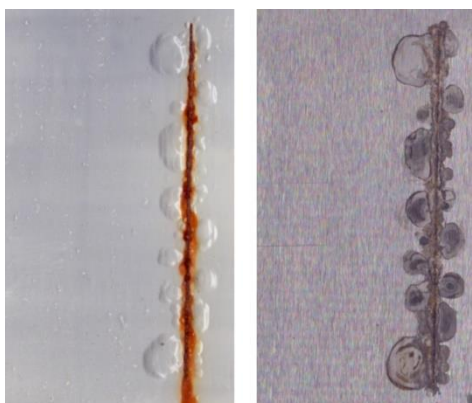
M/P/PTA/30%/1:1/OKP3



M/P/PTA/30%/1:1/OKP3, s nátěrem bez nátěru

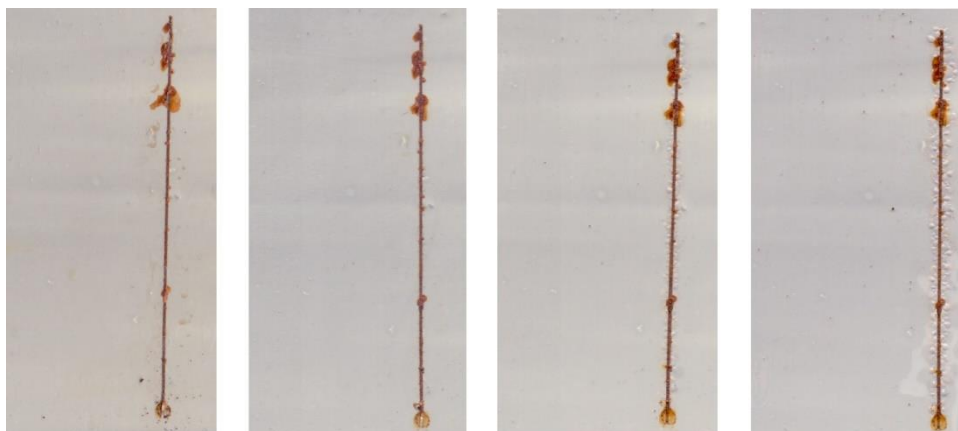


M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3

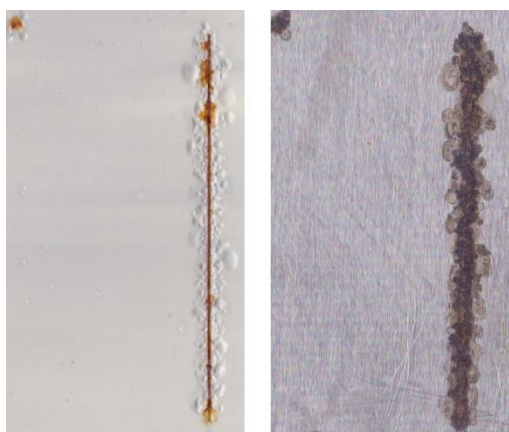


M/PTA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru

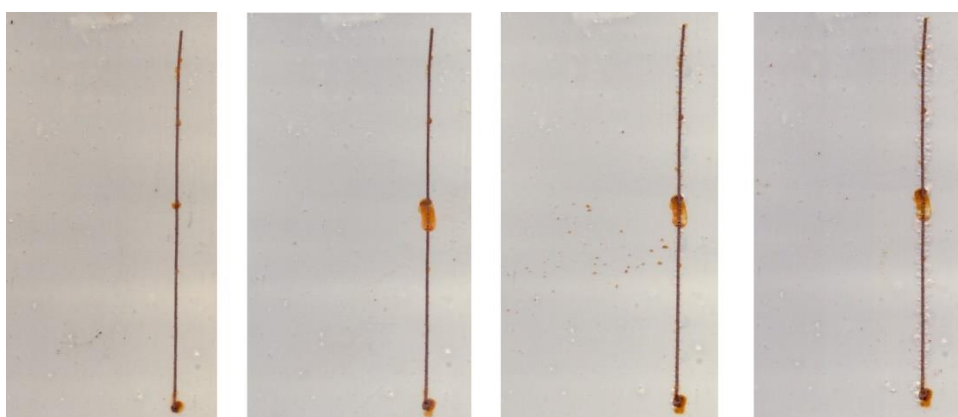
Fotografie nátěrových filmů v expozici ve vlhké atmosféře SO₂ po dobu 1440 hodin



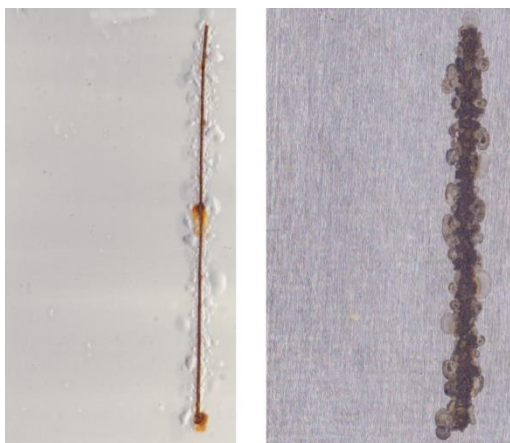
Mastek OKP1



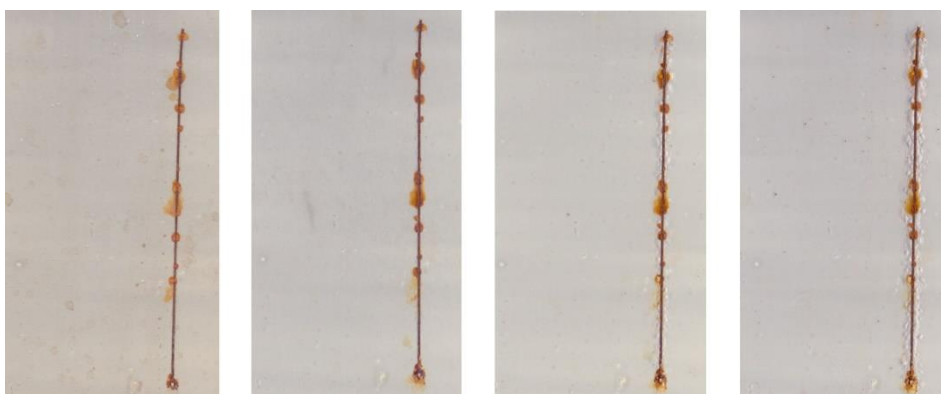
Mastek OKP1, s nátěrem, bez nátěru



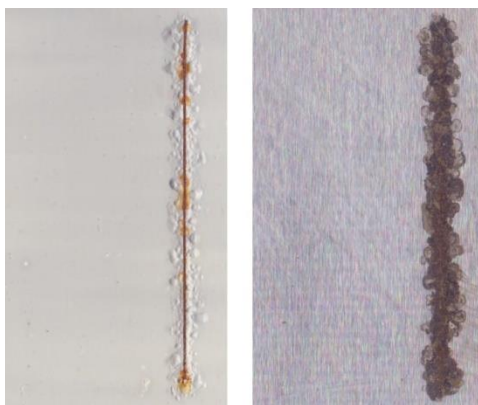
Mastek OKP3



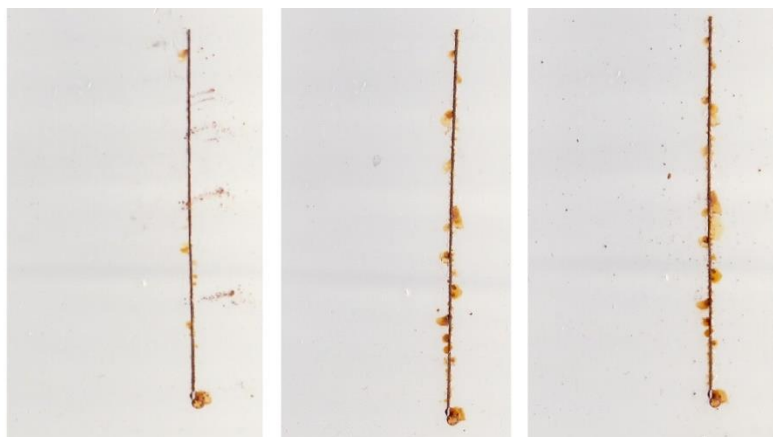
Mastek OKP3, s nátěrem bez nátěru



Mastek OKP5



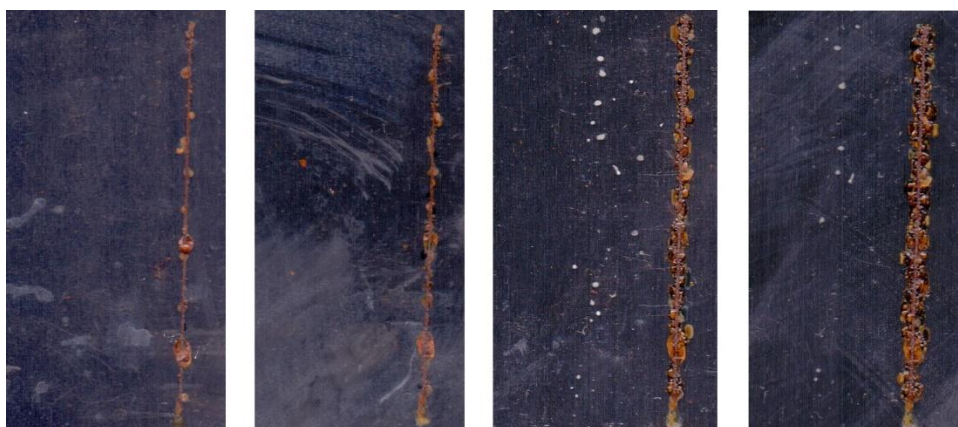
Mastek OKP5, s nátěrem, bez nátěru



$\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3$



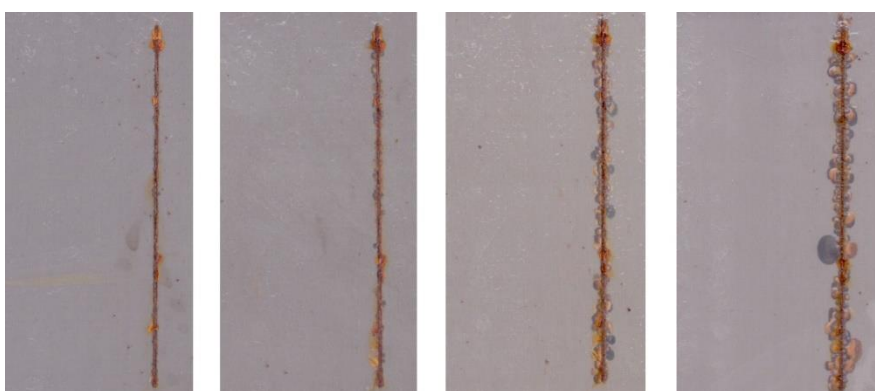
$\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3$, s nátěrem, bez nátěru



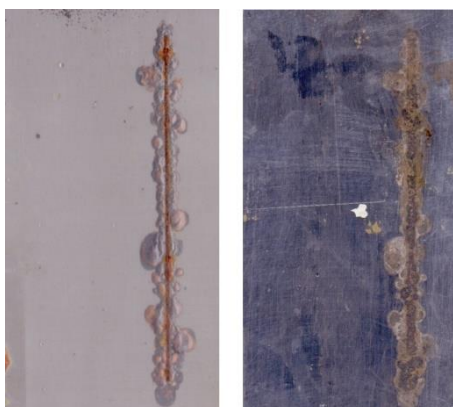
Epoxyesterová pryskyřice



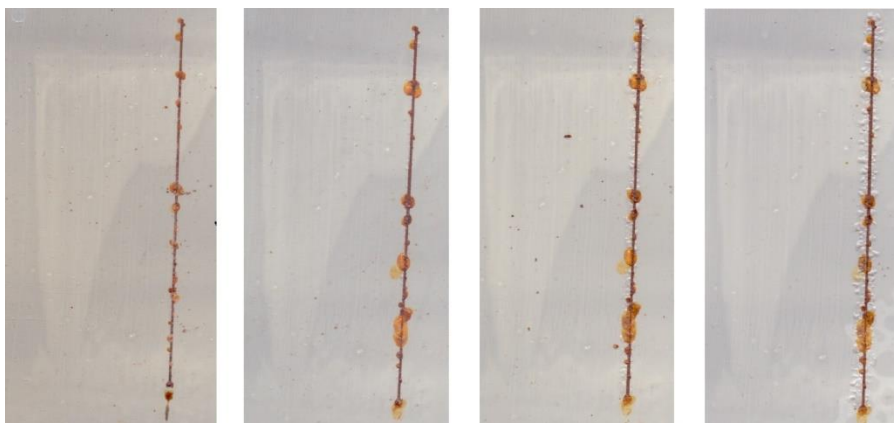
Epoxyesterová pryskyřice, s nátěrem, bez nátěru



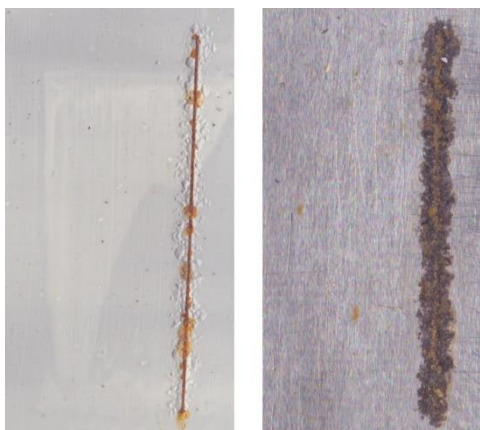
CaCO₃



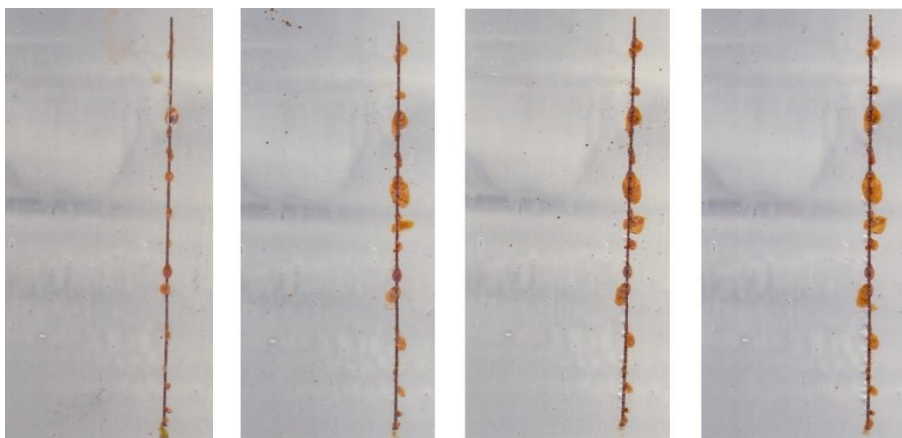
CaCO₃, s nátěrem, bez nátěru



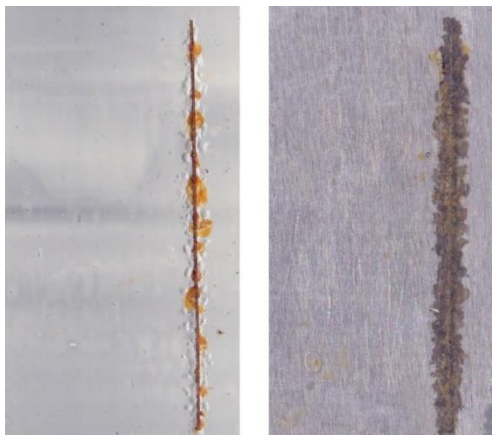
M/P/N/10%/OKP1



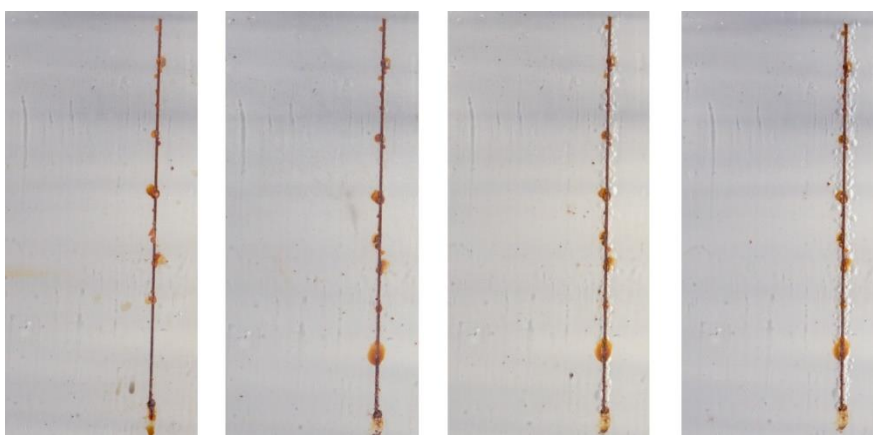
M/P/N/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



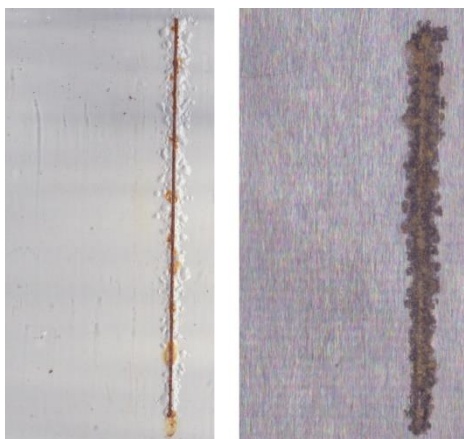
M/P/N/10%/OKP3



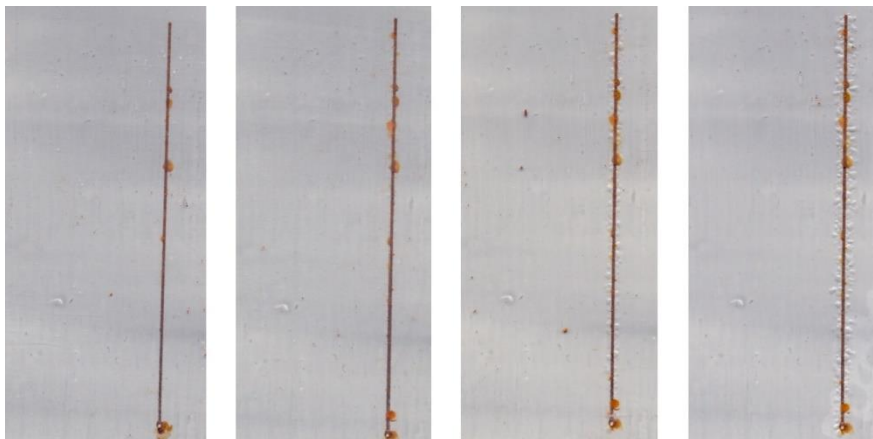
M/P/N/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



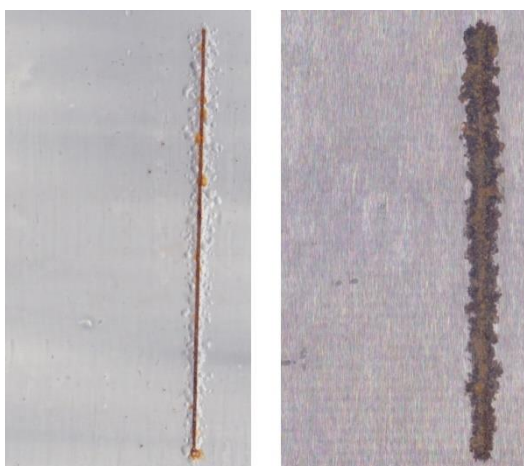
M/P/N/10%/OKP5



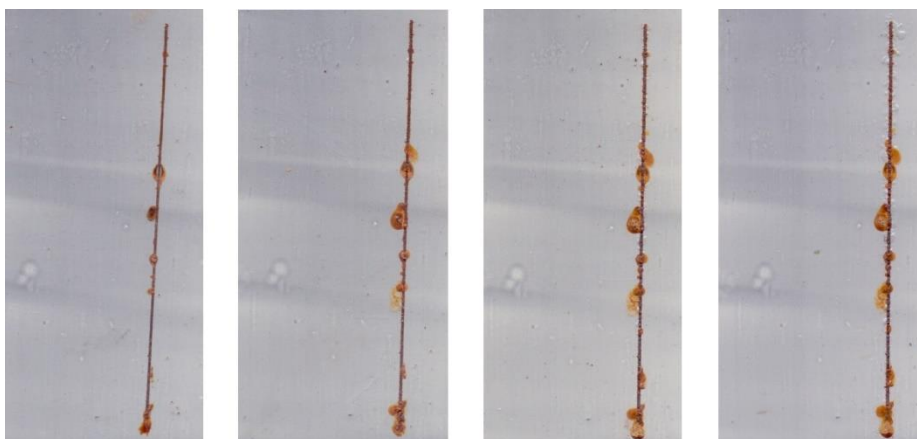
M/P/N/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



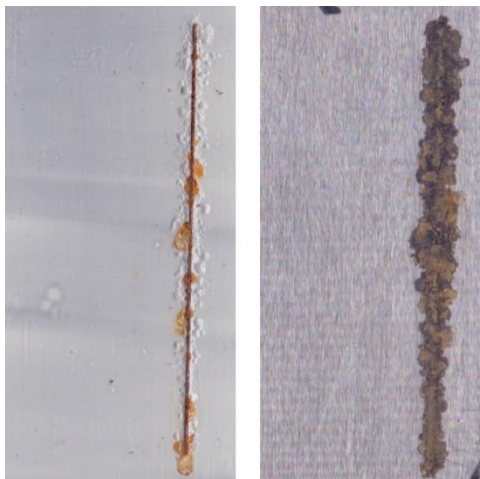
M/P/N/20%/OKP1



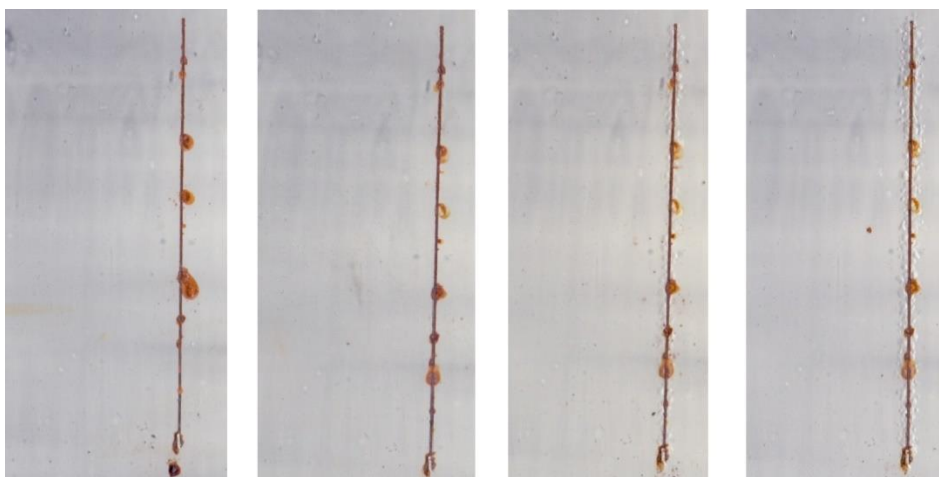
M/P/N/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



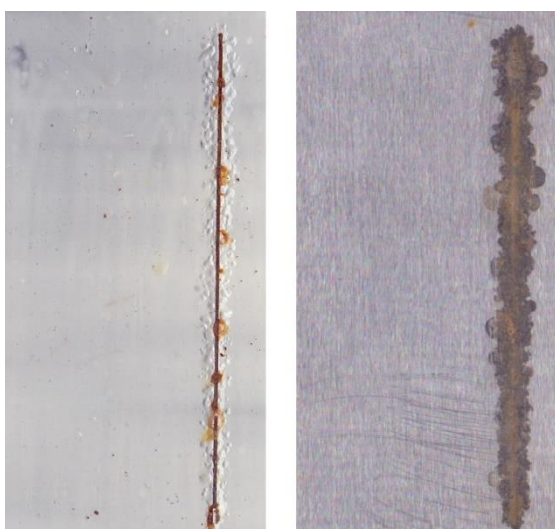
M/P/N/20%/OKP3



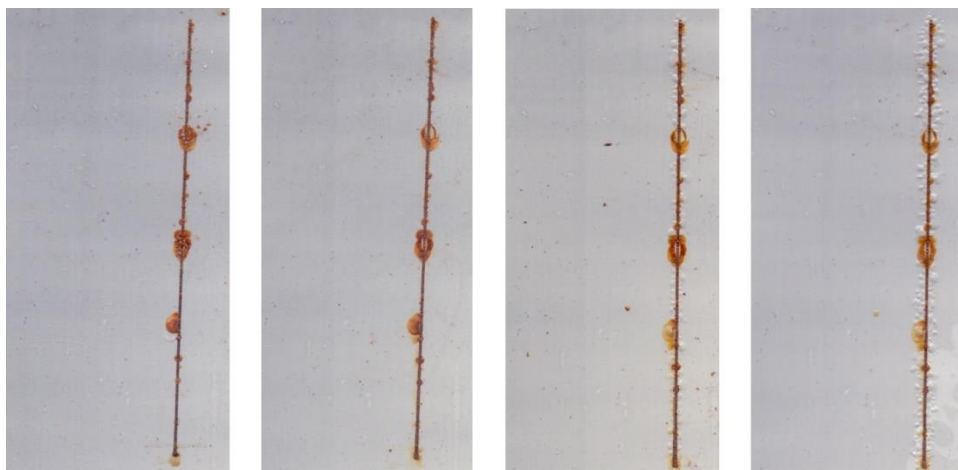
M/P/N/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



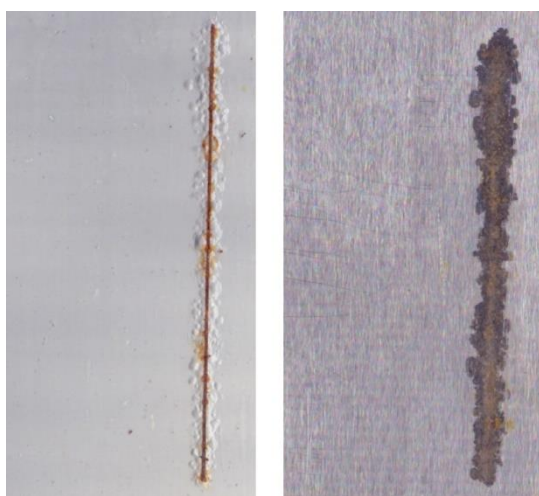
M/P/N/20%/OKP5



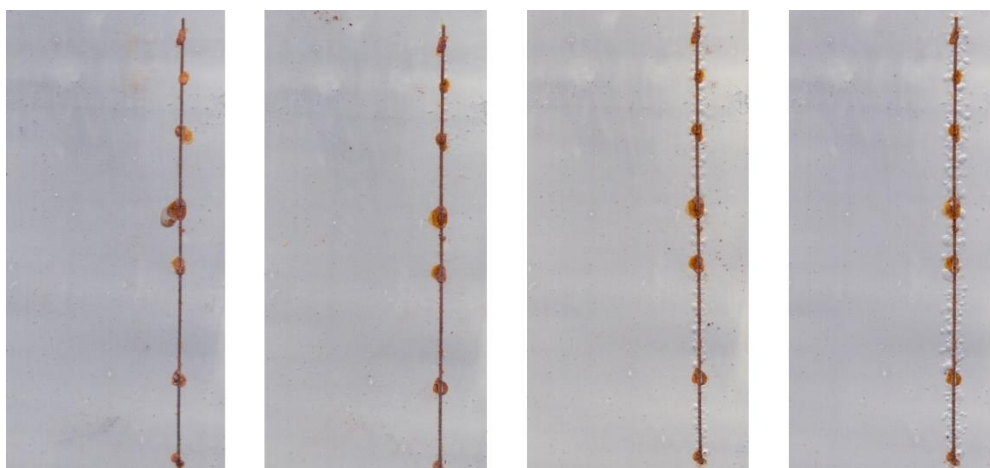
M/P/N/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



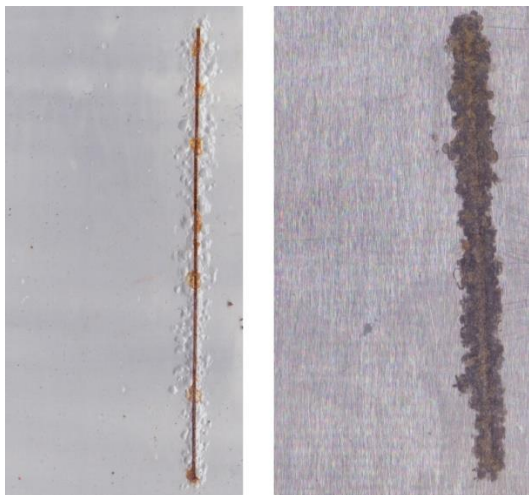
M/P/N/30%/OKP1



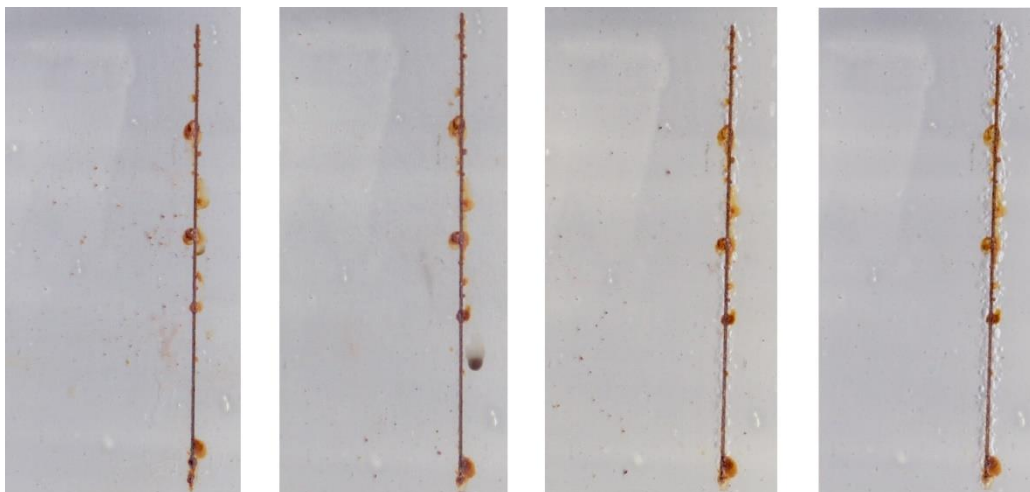
M/P/N/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



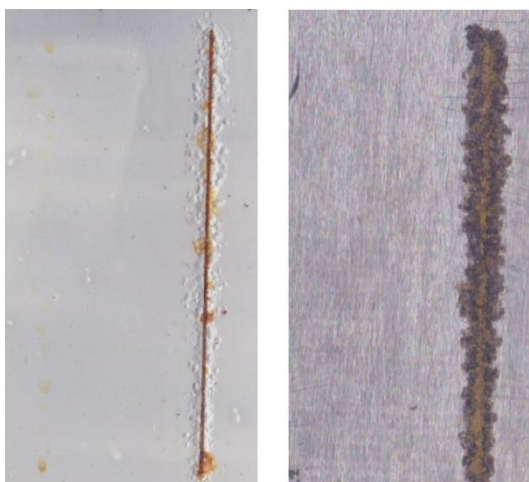
M/P/N/30%/OKP3



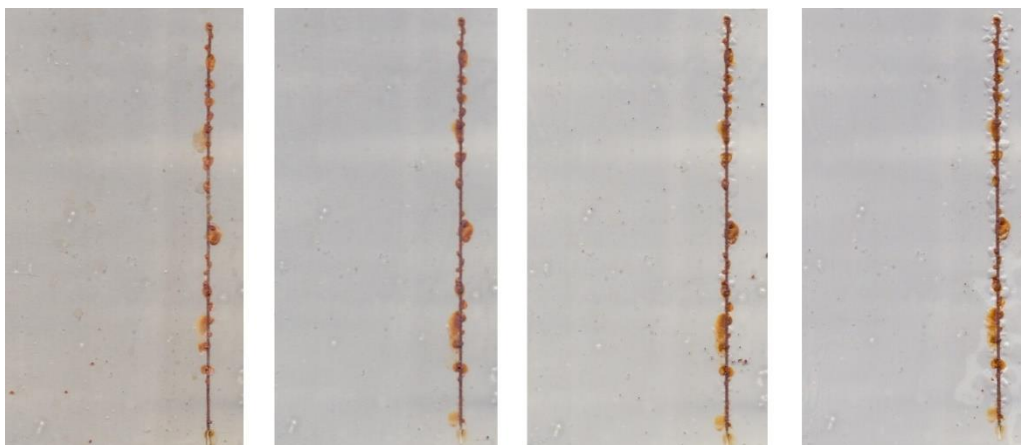
M/P/N/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



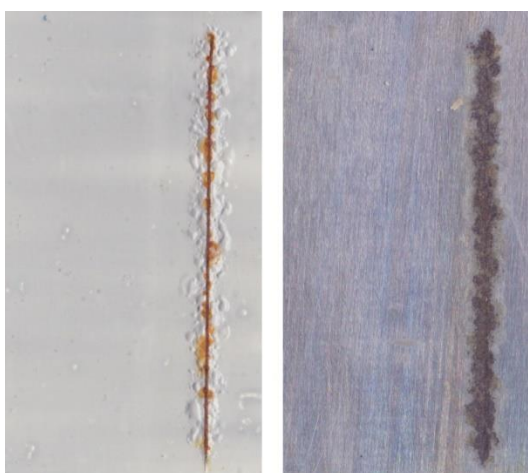
M/P/N/30%/OKP5



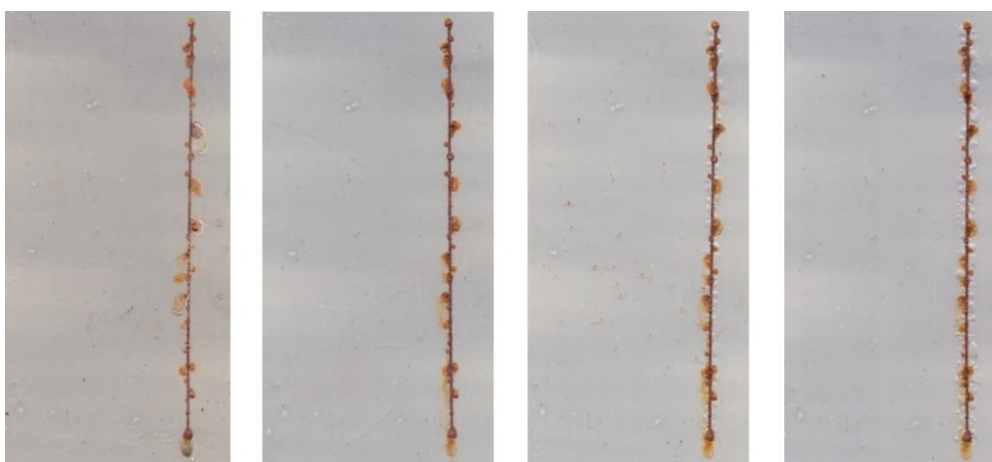
M/P/N/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



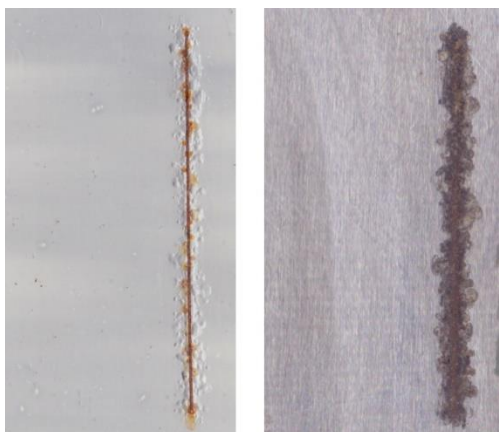
M/P/H₃PO₄/10%/OKP1



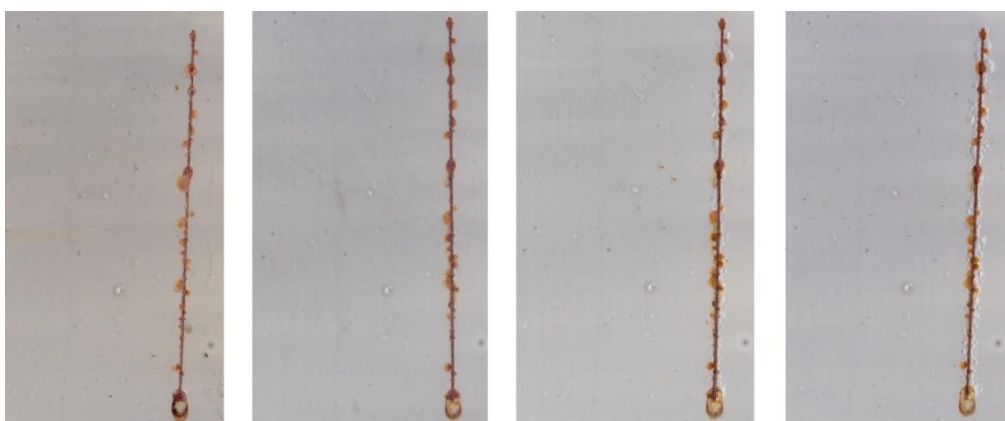
M/P/H₃PO₄/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



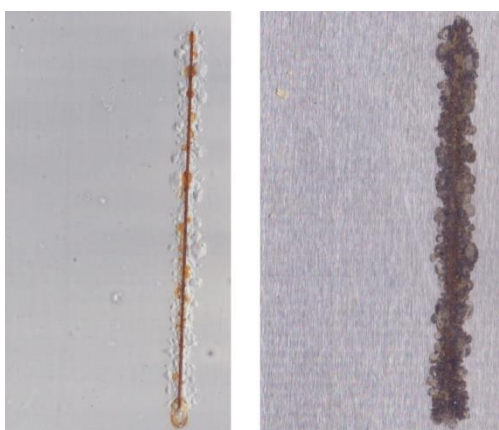
M/P/H₃PO₄/10%/OKP3



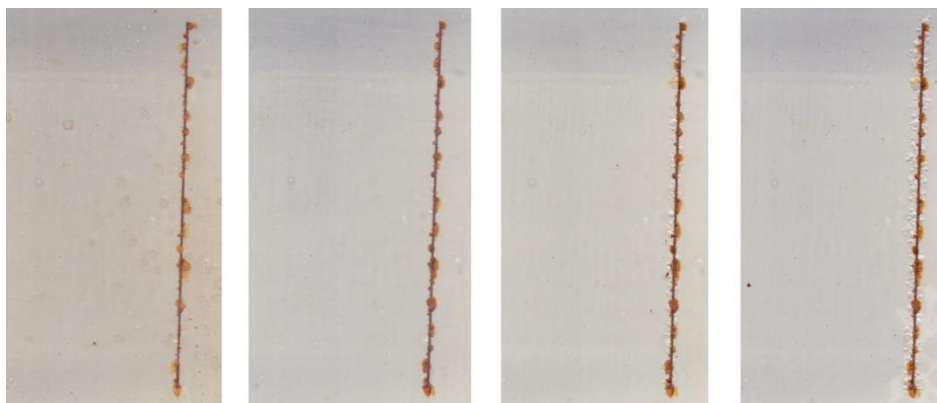
M/P/H₃PO₄/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



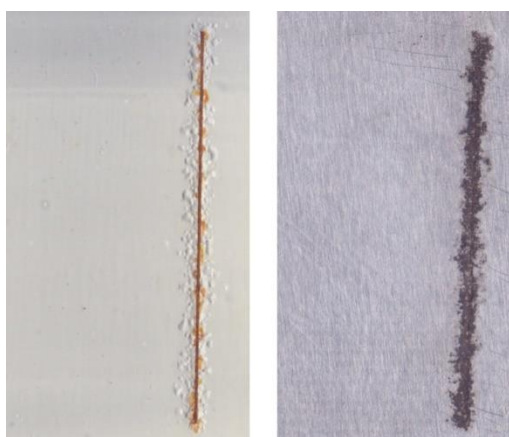
M/P/H₃PO₄/10%/OKP5



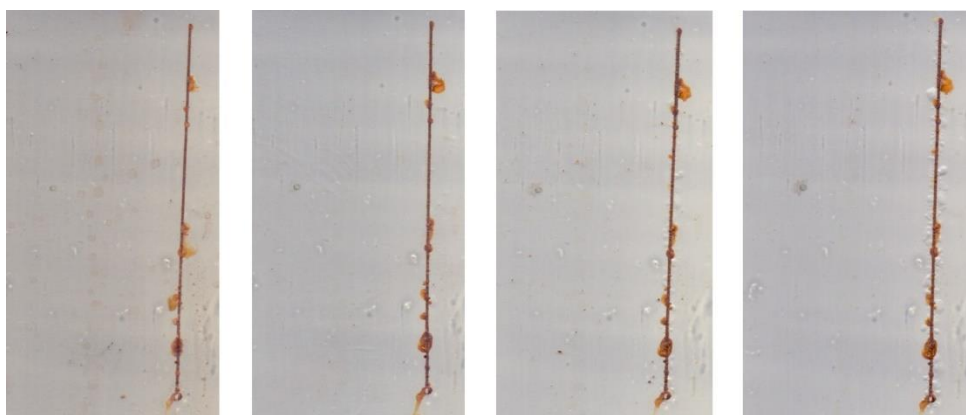
M/P/H₃PO₄/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



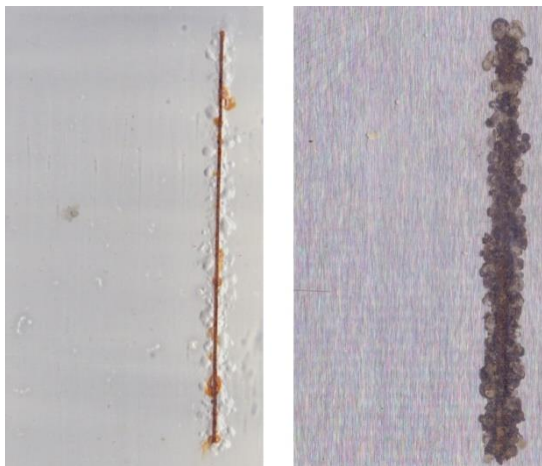
M/P/H₃PO₄/20%/OKP1



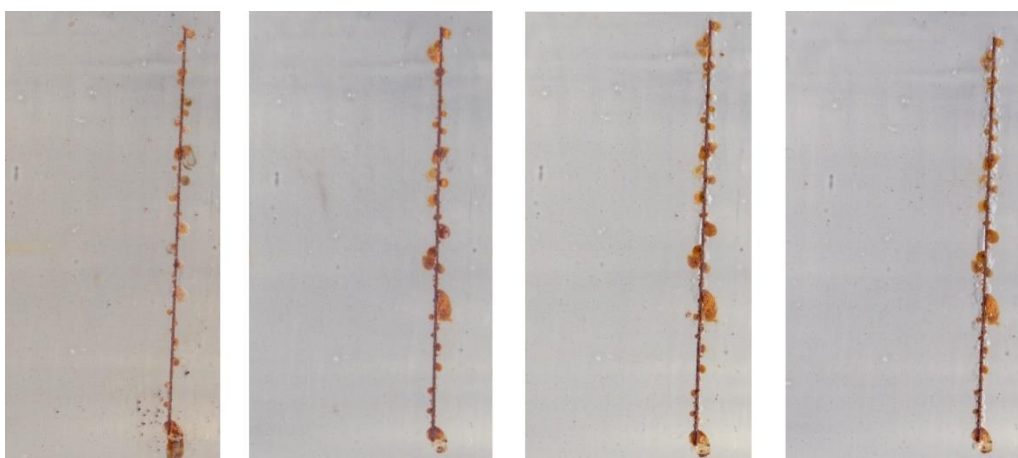
M/P/H₃PO₄/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



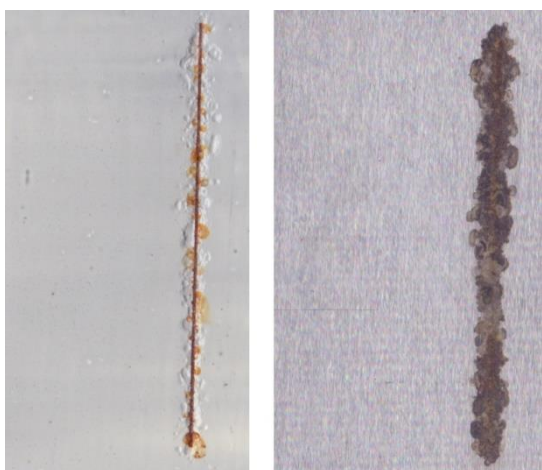
M/P/H₃PO₄/20%/OKP3



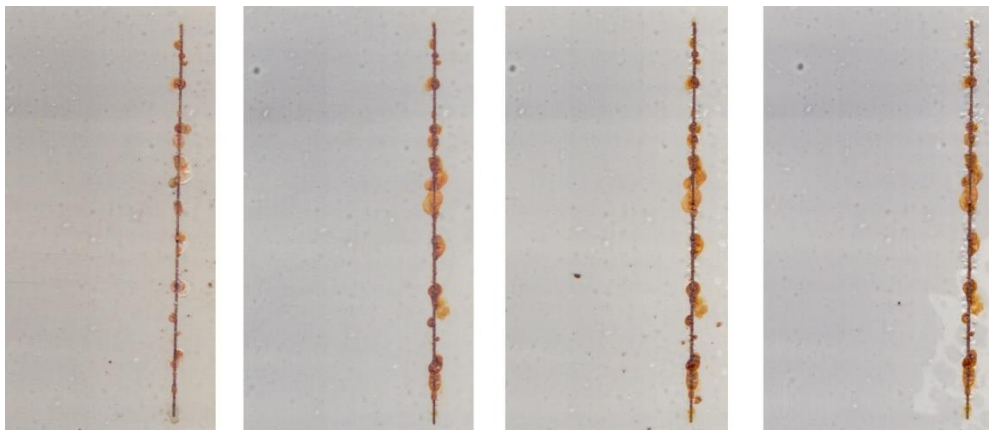
M/P/H₃PO₄/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



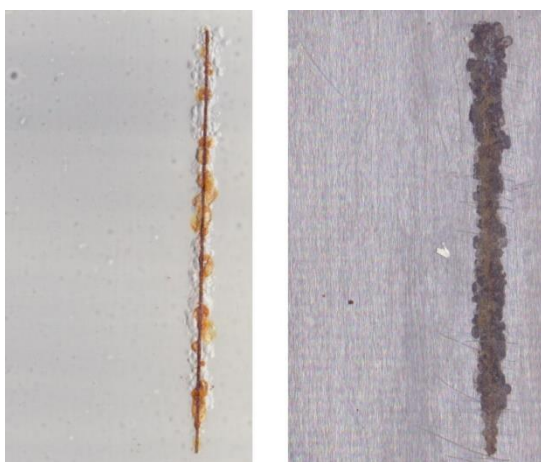
: M/P/H₃PO₄/20%/OKP5



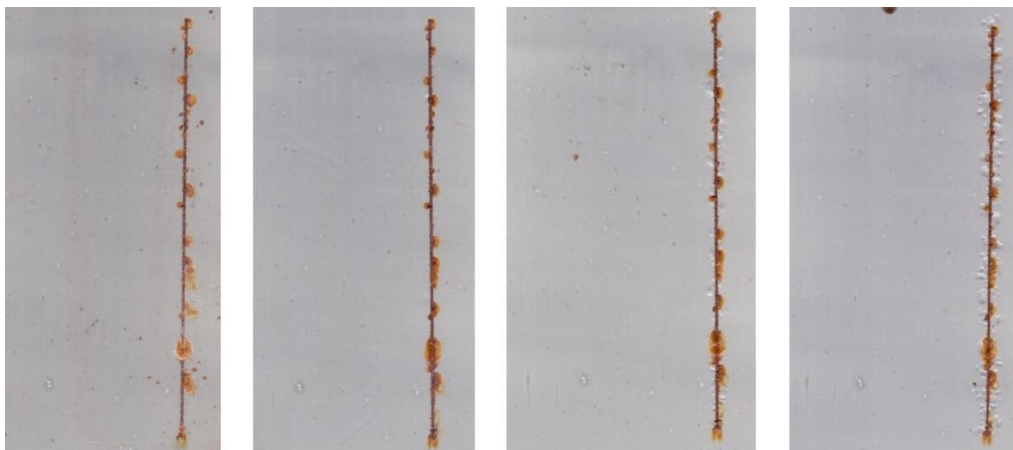
M/P/H₃PO₄/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



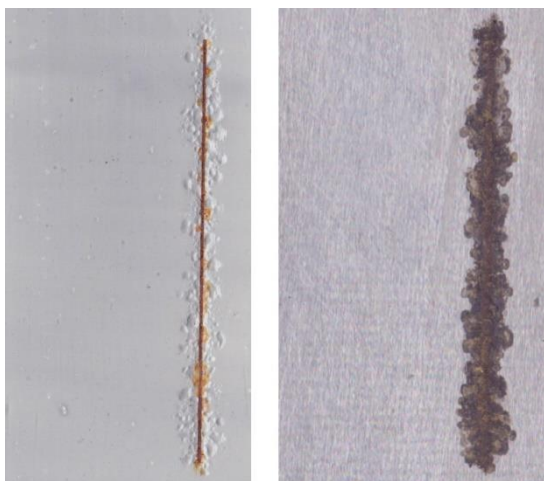
M/P/H₃PO₄/30%/OKP1



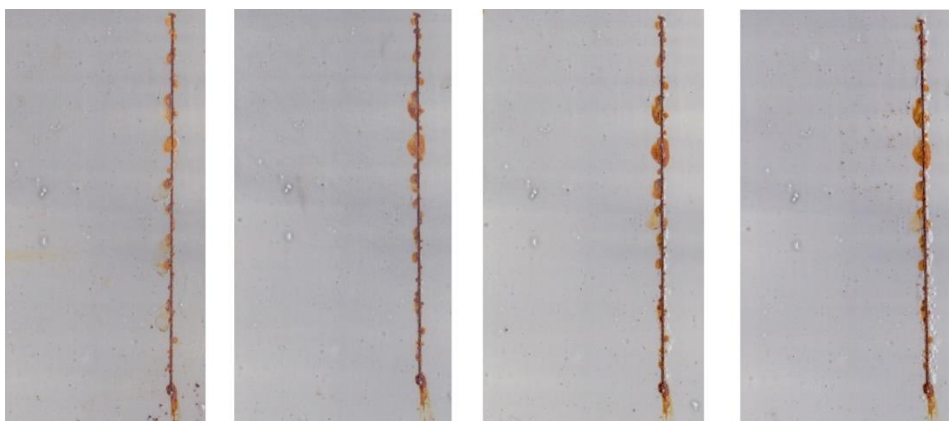
M/P/H₃PO₄/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



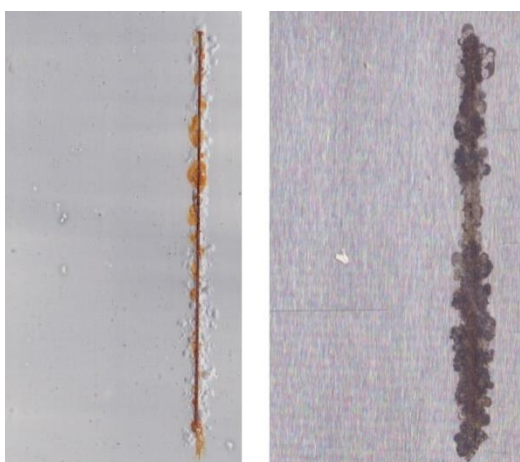
M/P/H₃PO₄/30%/OKP3



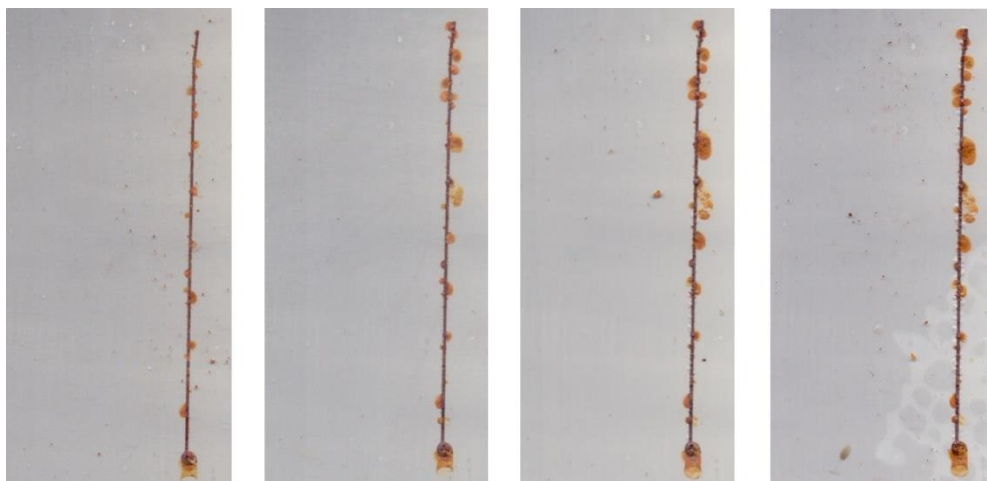
M/P/H₃PO₄/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



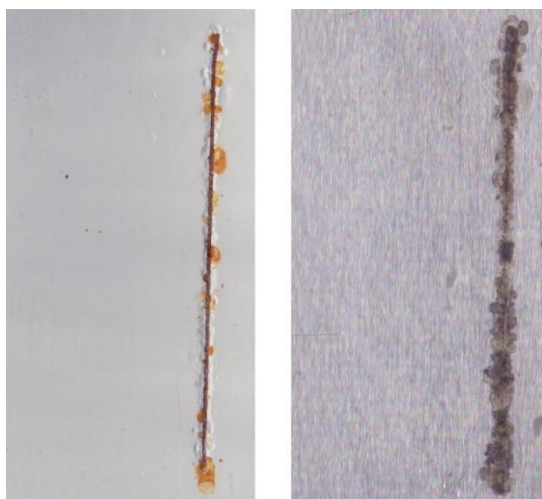
M/P/H₃PO₄/30%/OKP5



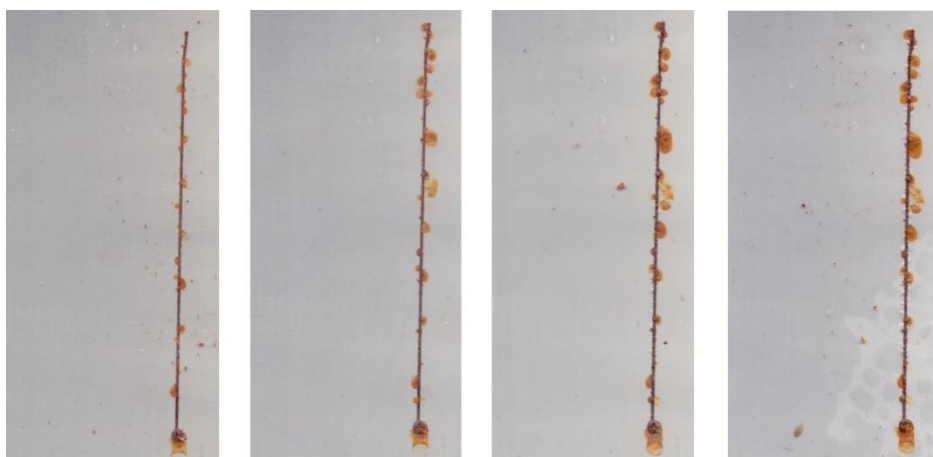
M/P/H₃PO₄/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



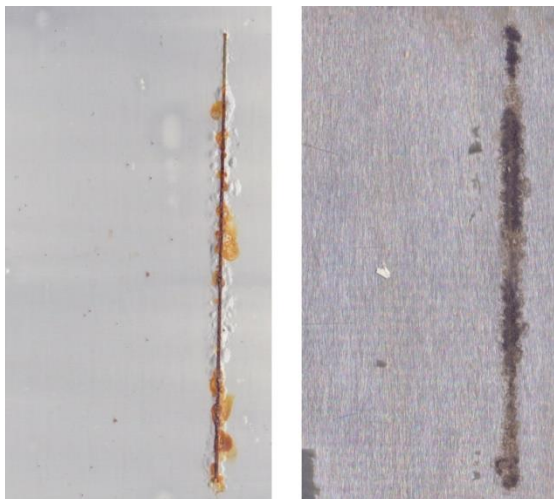
M/P/B1°/10%/OKP1



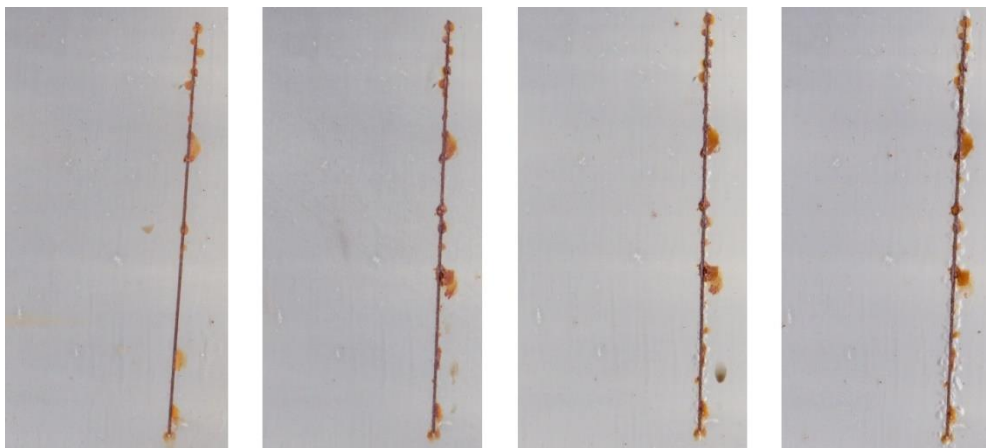
M/P/B1°/10%/OKP1, s nátěrem bez nátěru



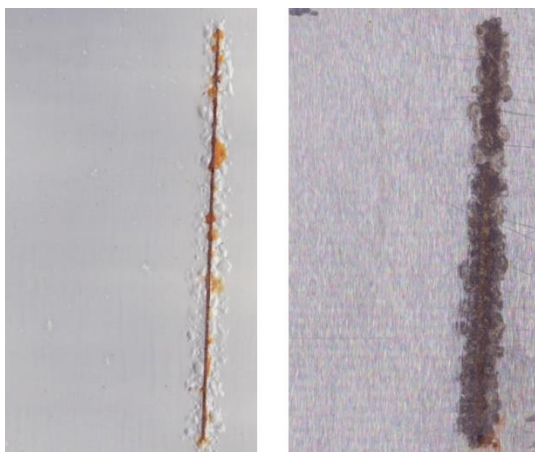
M/P/B1°/10%/OKP3



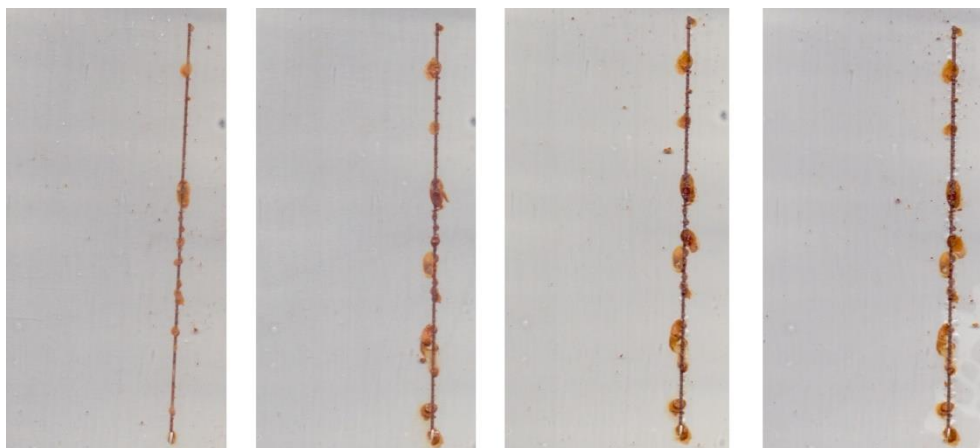
M/P/B1°/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



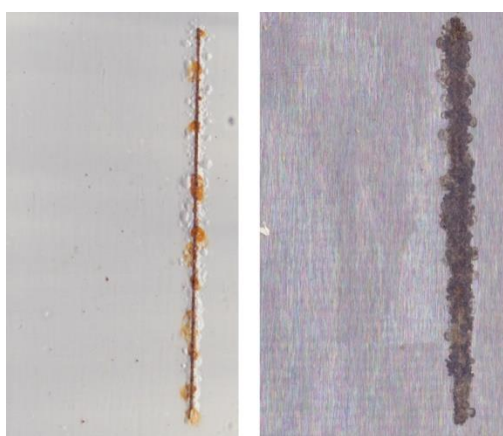
M/P/B1°/10%/OKP5



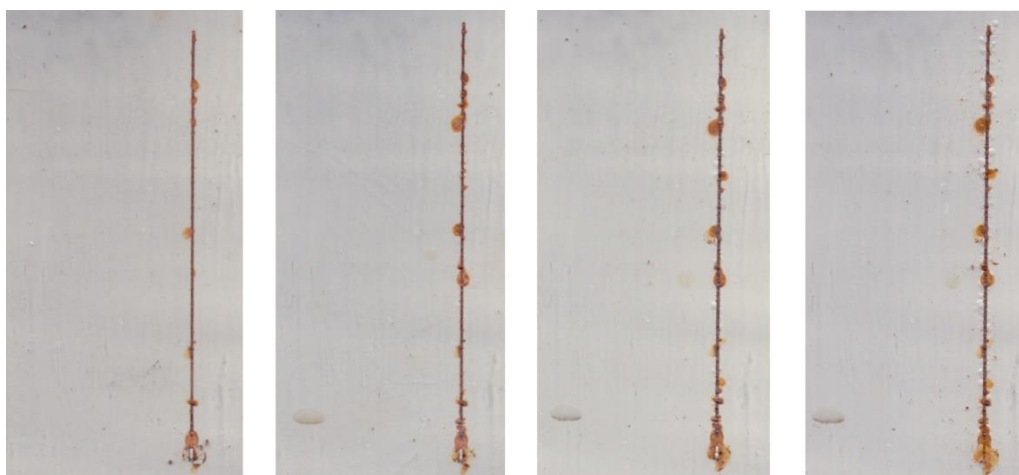
M/P/B1°/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



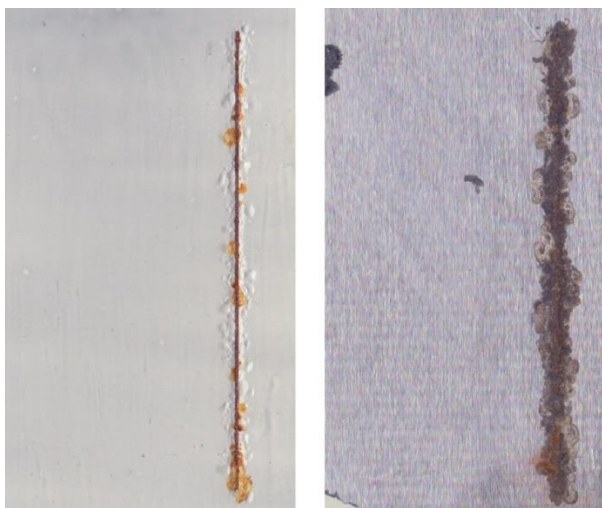
M/P/B1°/20%/OKP1



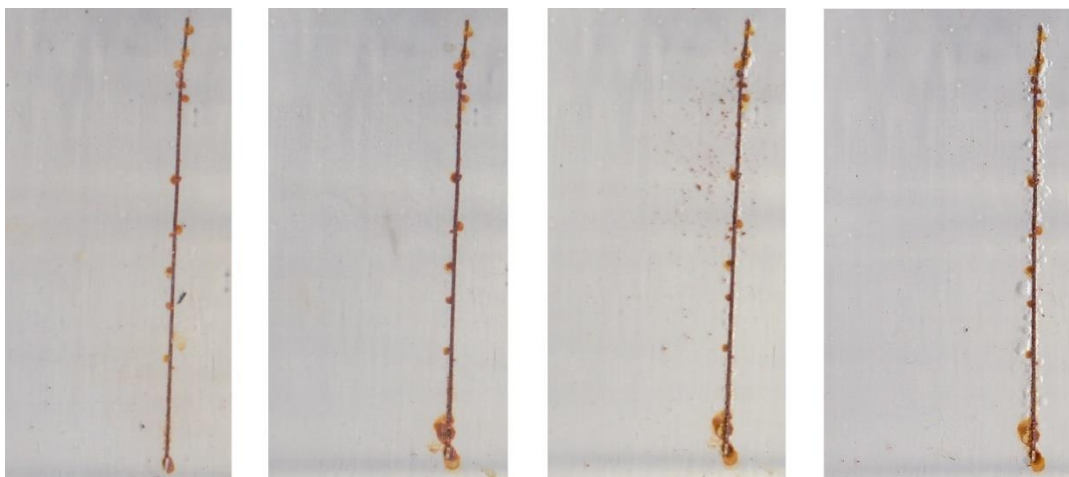
M/P/B1°/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



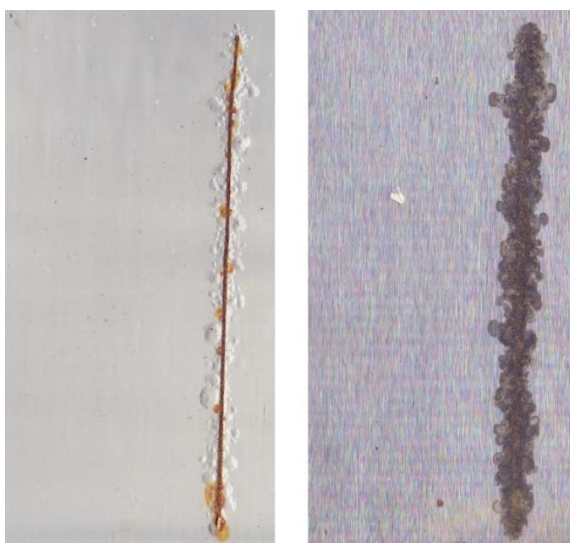
M/P/B1°/20%/OKP3



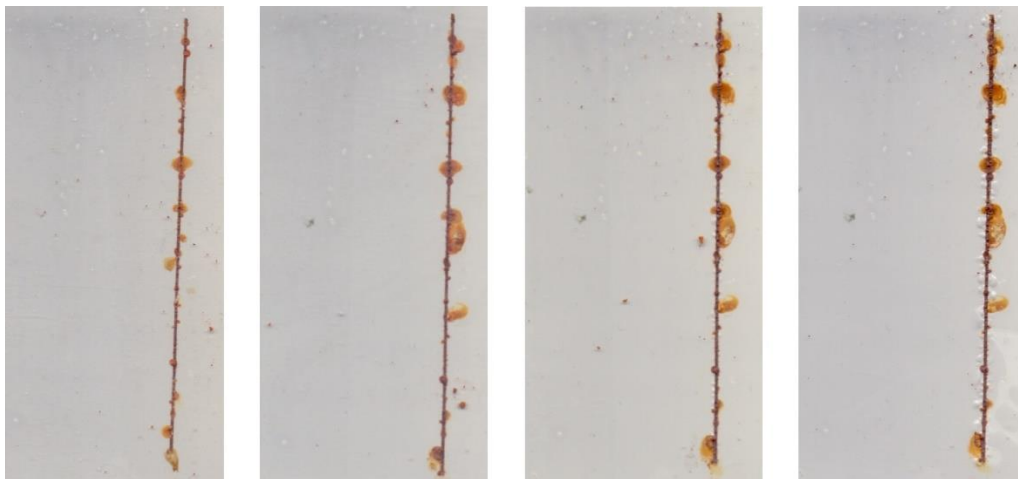
M/P/B1°/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



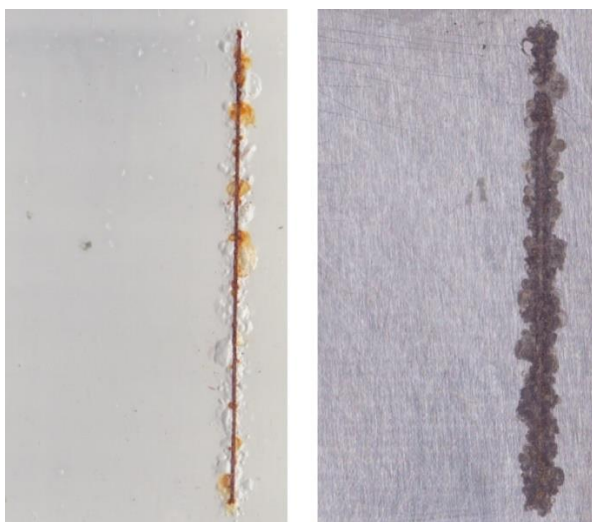
M/P/B1°/20%/OKP5



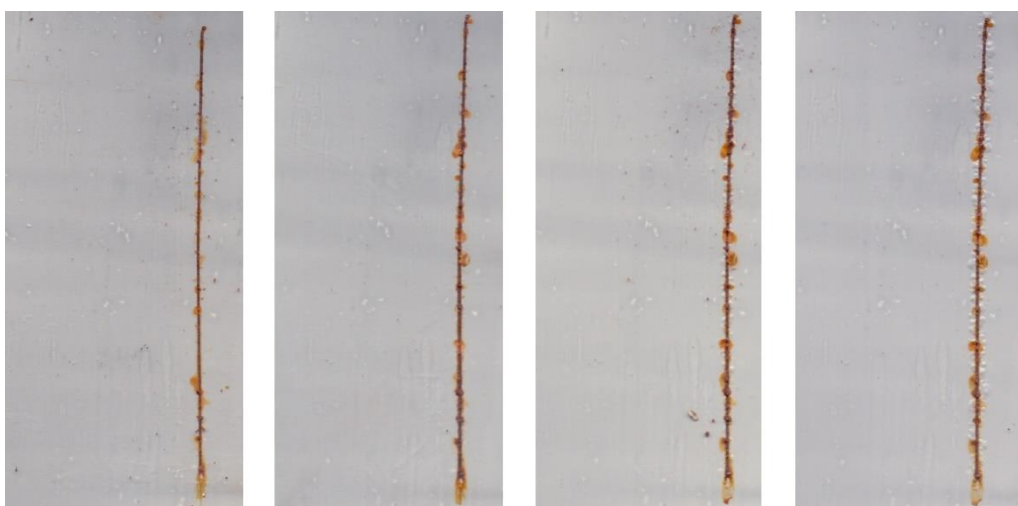
M/P/B1°/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



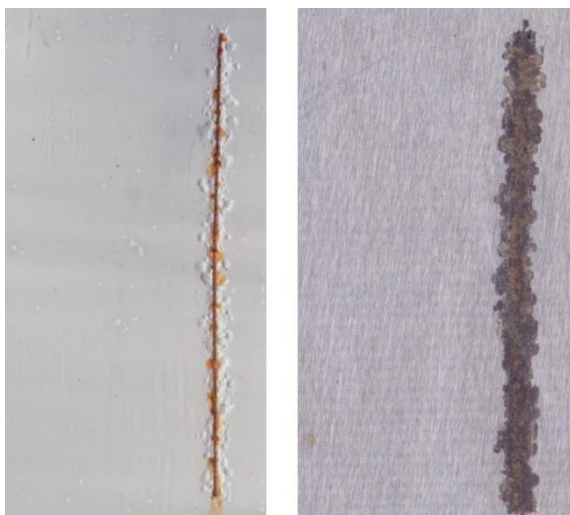
M/P/B1°/30%/OKP1



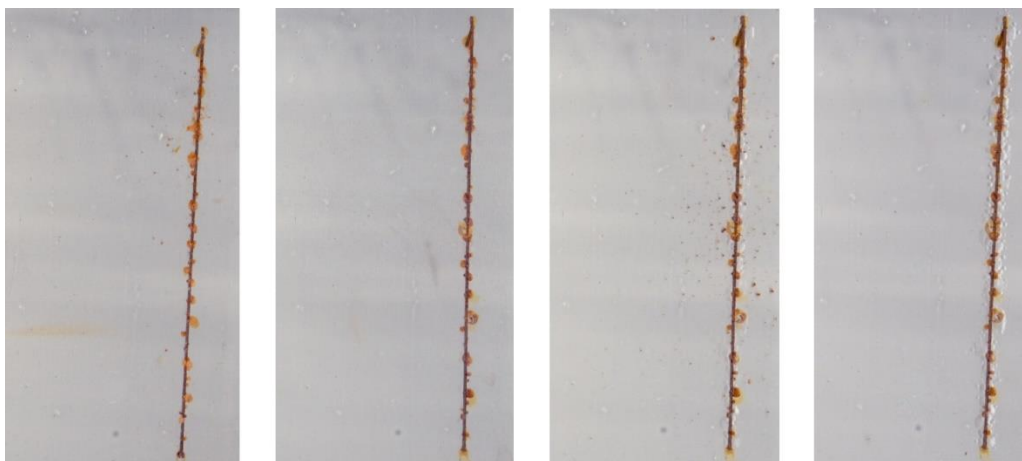
M/P/B1°/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



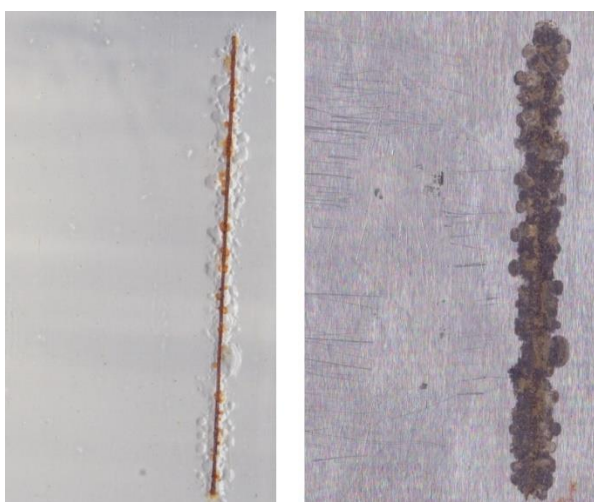
M/P/B1°/30%/OKP3



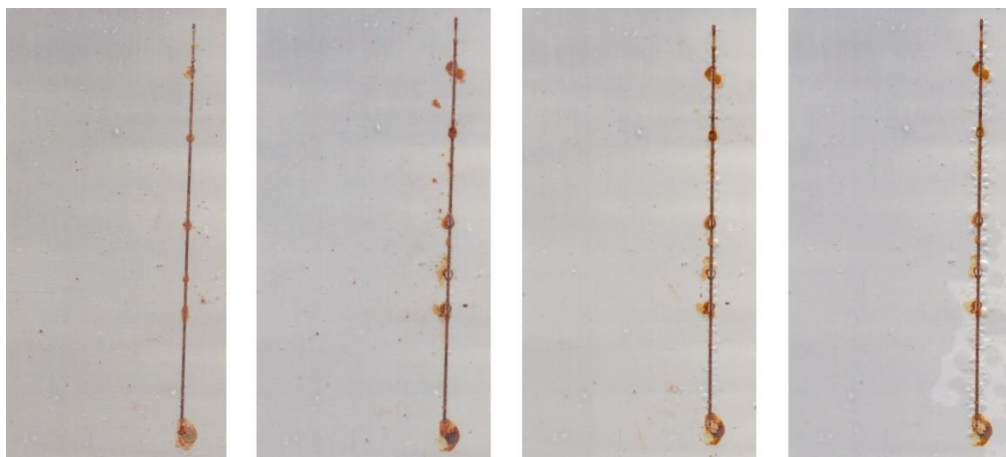
M/P/B1°/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



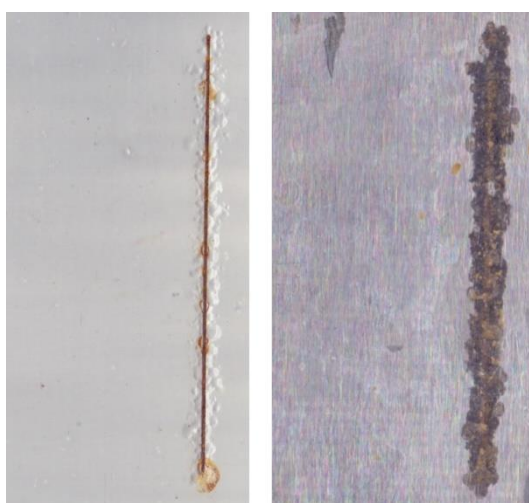
M/P/B1°/30%/OKP5



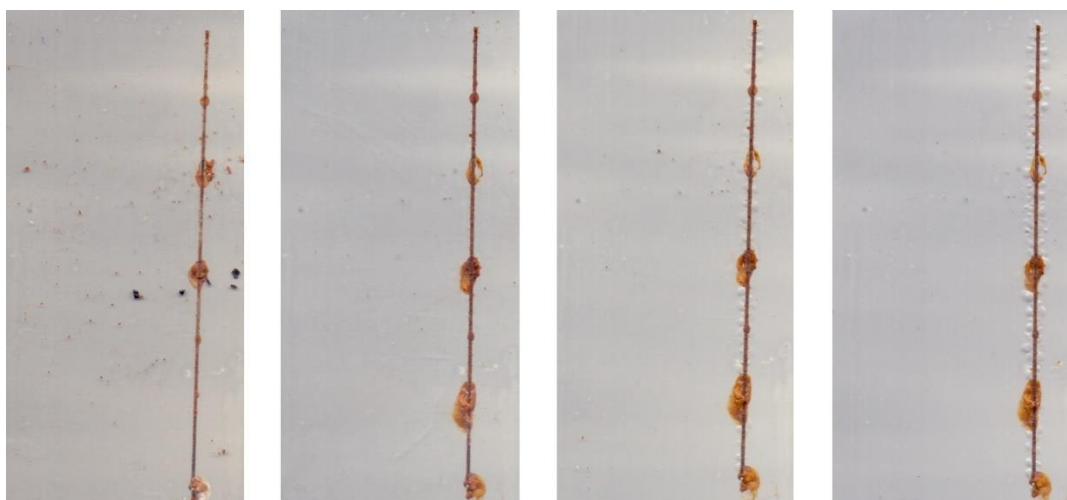
M/P/B1°/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



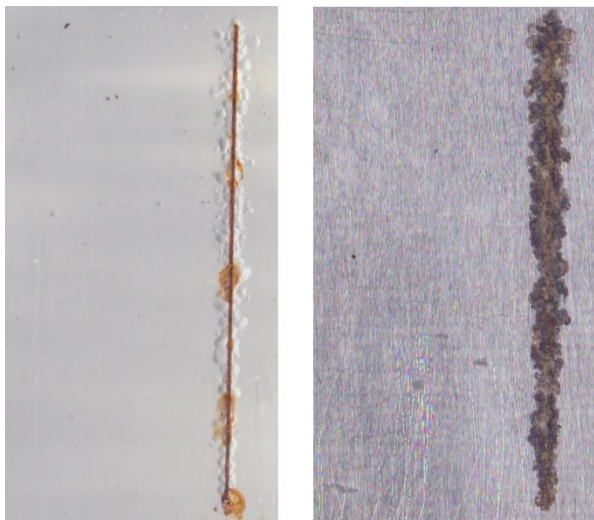
M/P/B2°/10%/OKP1



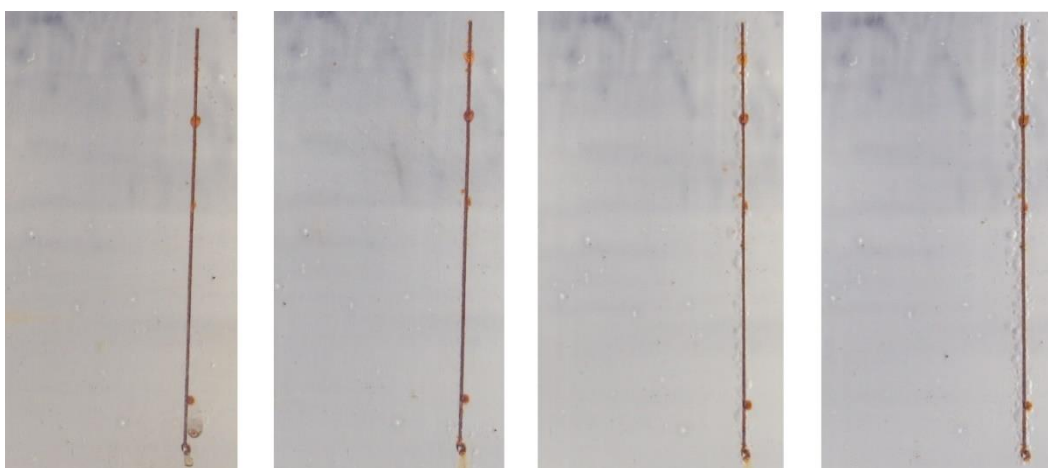
M/P/B2°/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



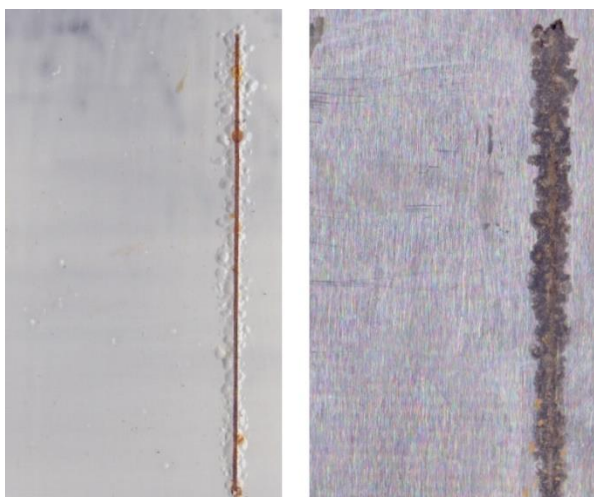
M/P/B2°/10%/OKP3



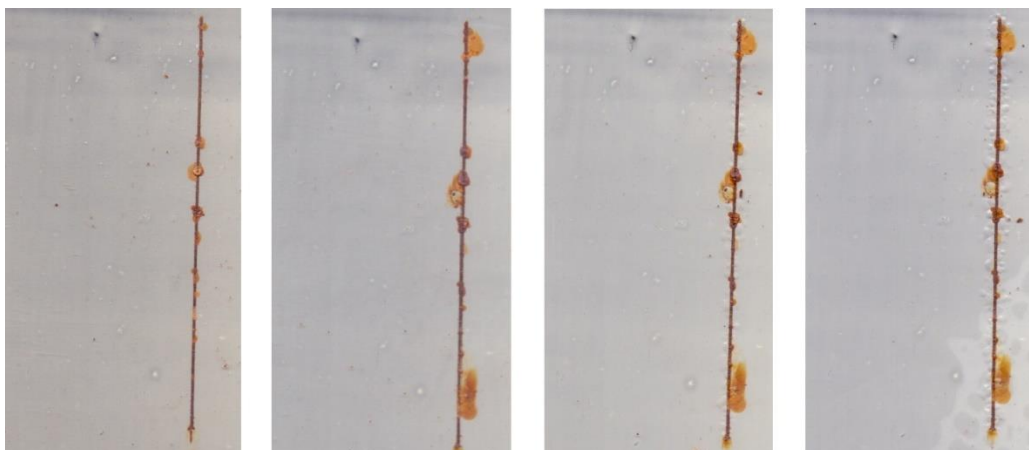
M/P/B2°/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



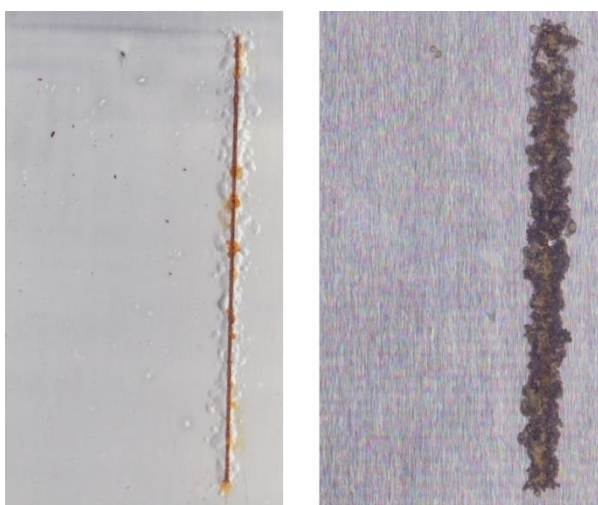
M/P/B2°/10%/OKP5



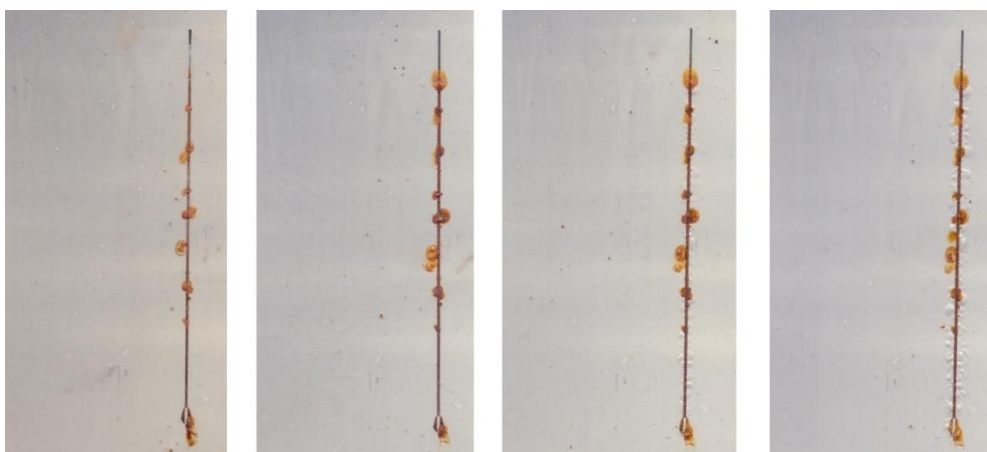
M/P/B2°/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



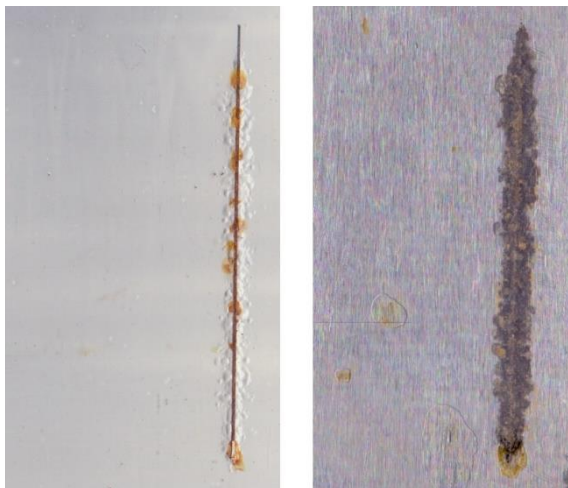
M/P/B2°/20%/OKP1



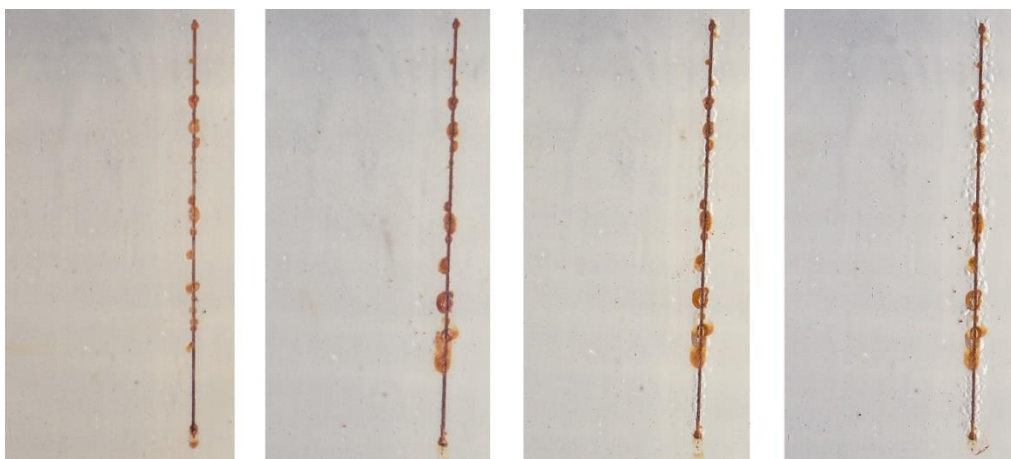
M/P/B2°/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



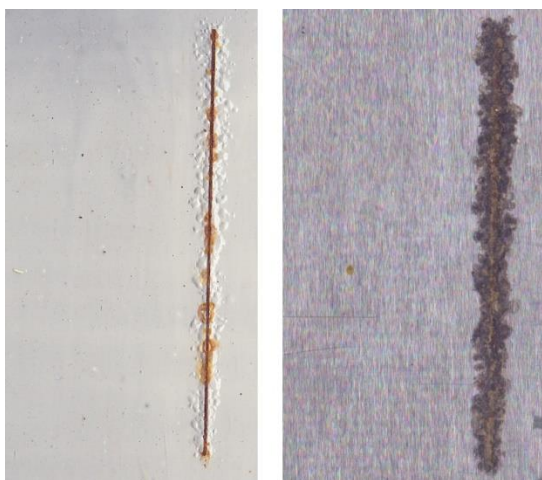
M/P/B2°/20%/OKP3



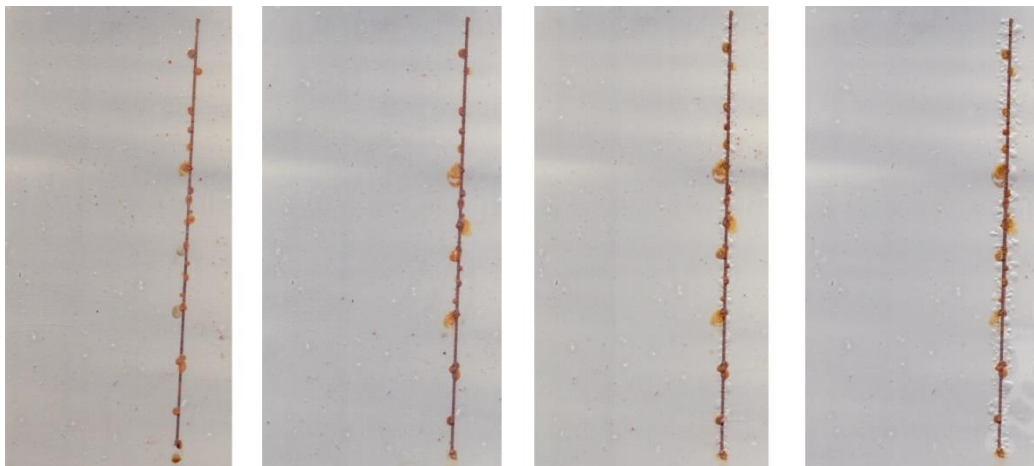
M/P/B2°/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



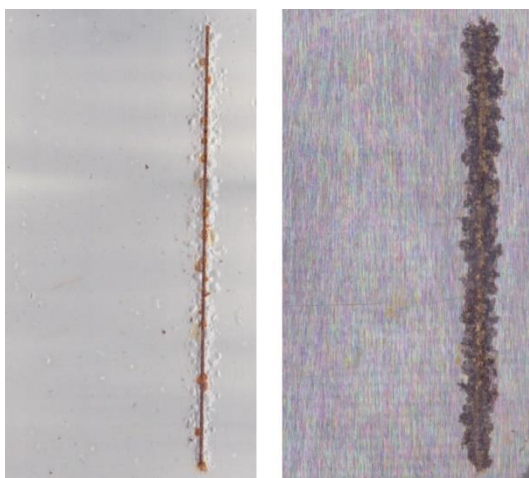
M/P/B2°/20%/OKP5



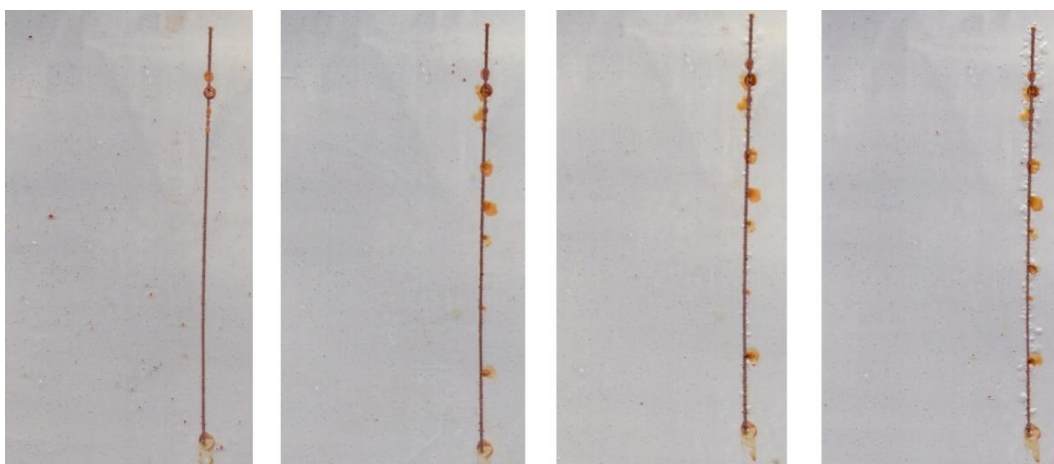
M/P/B2°/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



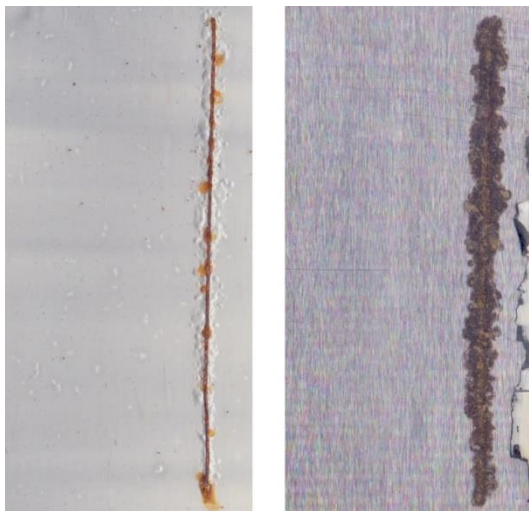
M/P/B2°/30%/OKP1



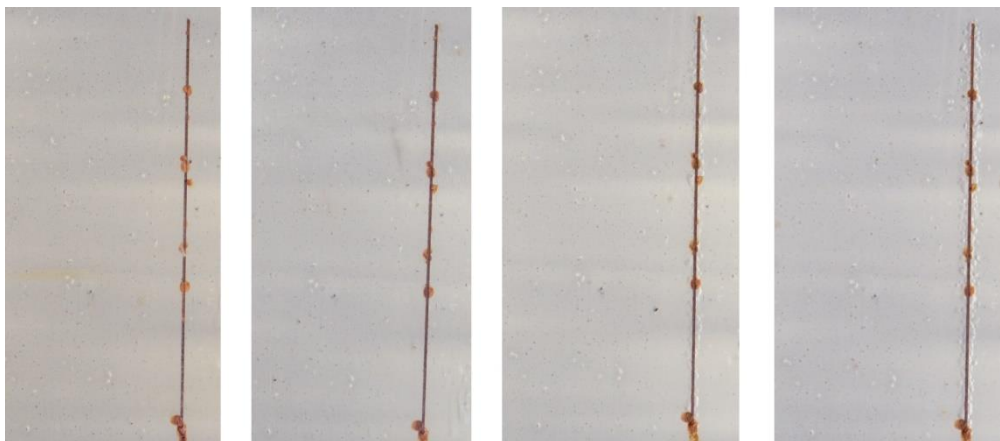
M/P/B2°/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



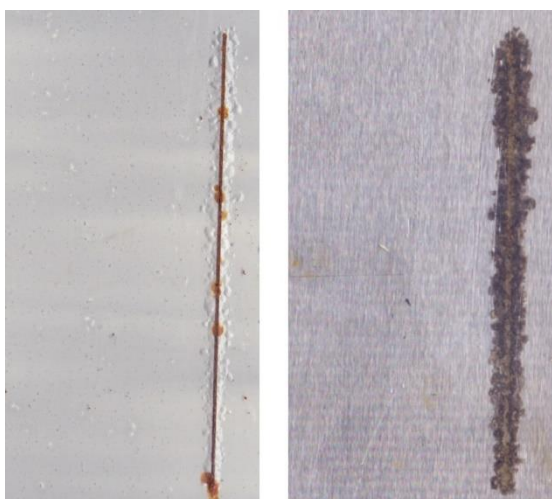
M/P/B2°/30%/OKP3



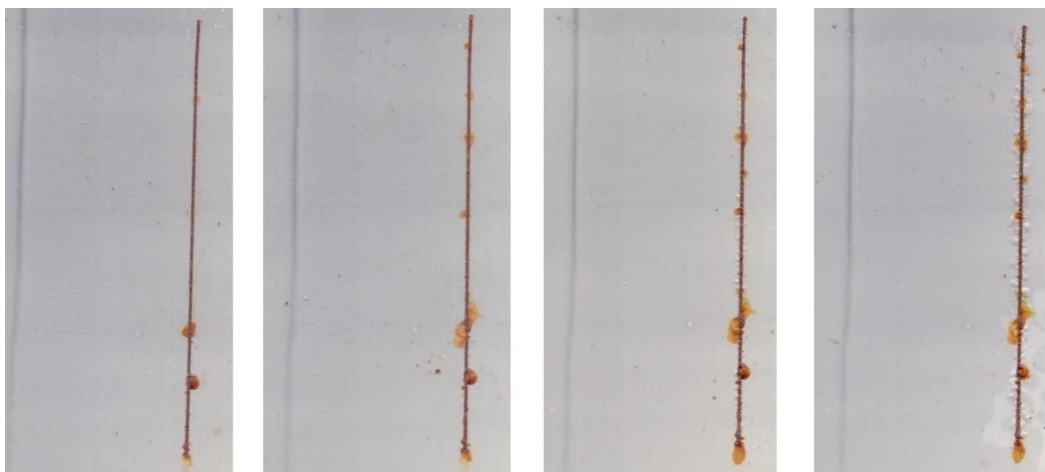
M/P/B2°/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



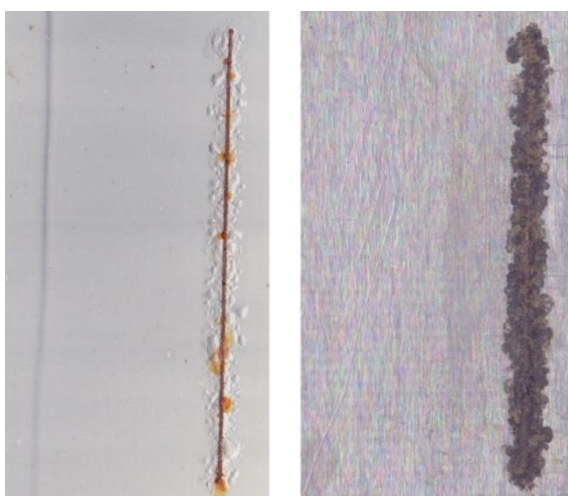
M/P/B2°/30%/OKP5



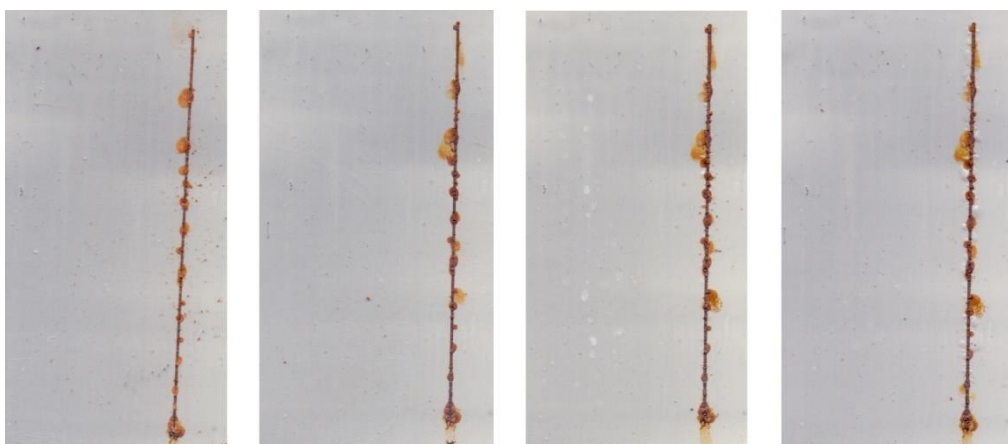
M/P/B2°/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



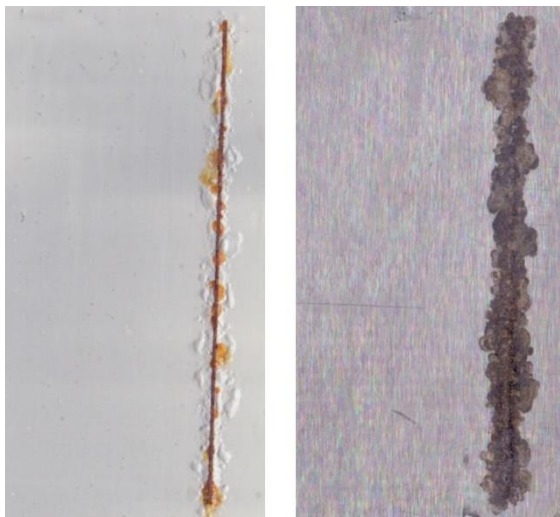
M/P/DEPH/10%/OKP1



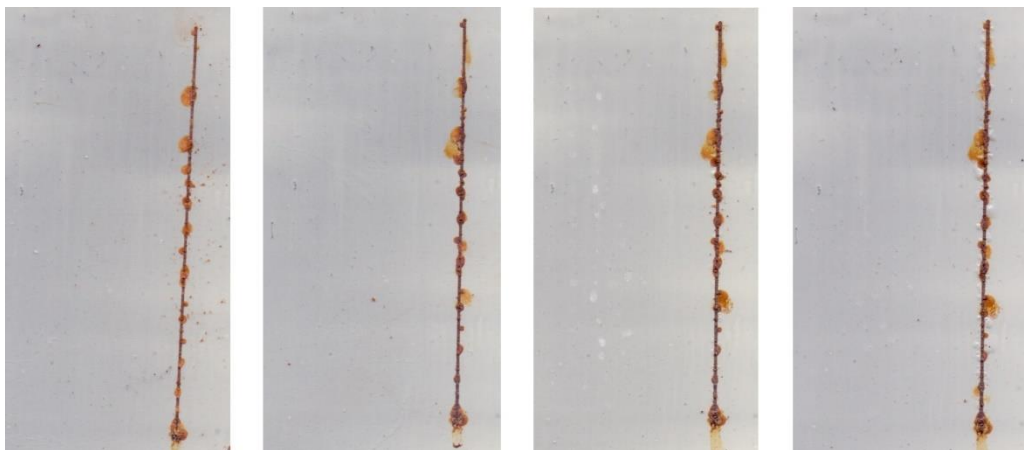
M/P/DEPH/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



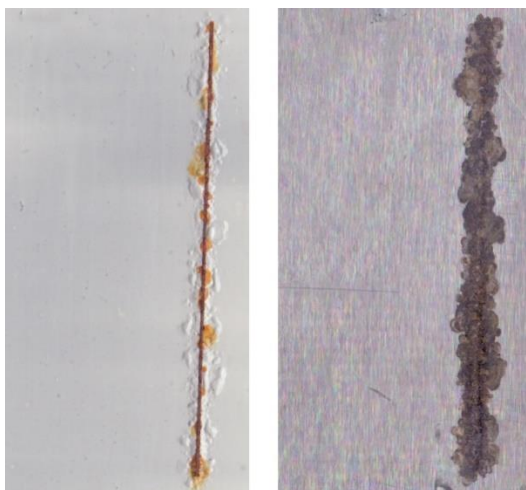
M/P/DEPH/10%/OKP3



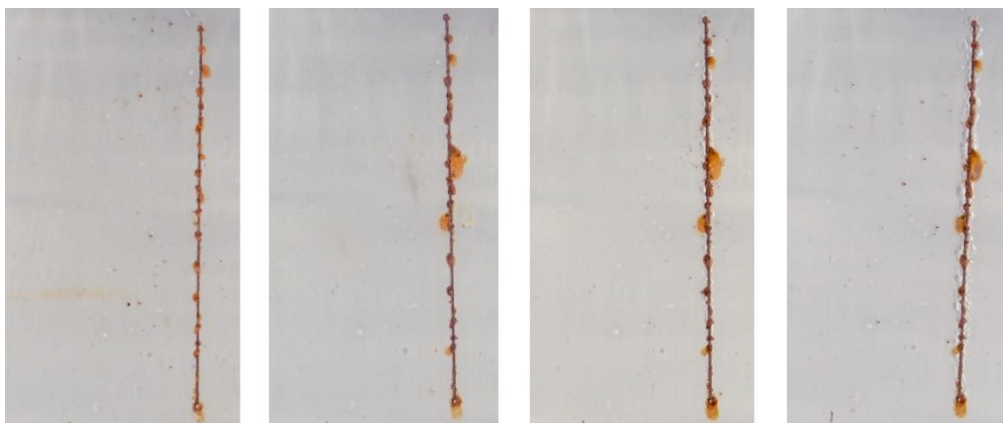
M/P/DEPH/10%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



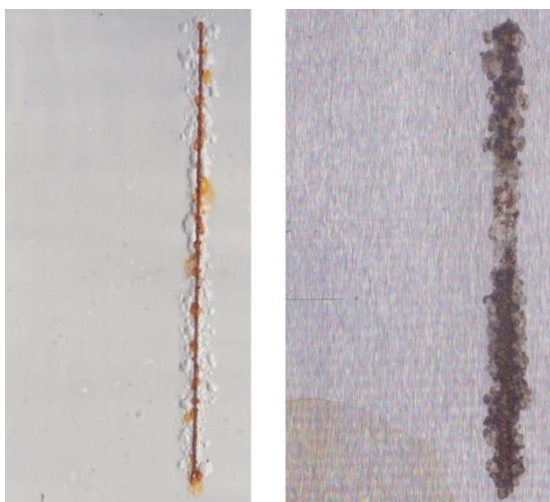
M/P/DEPH/10%/OKP3



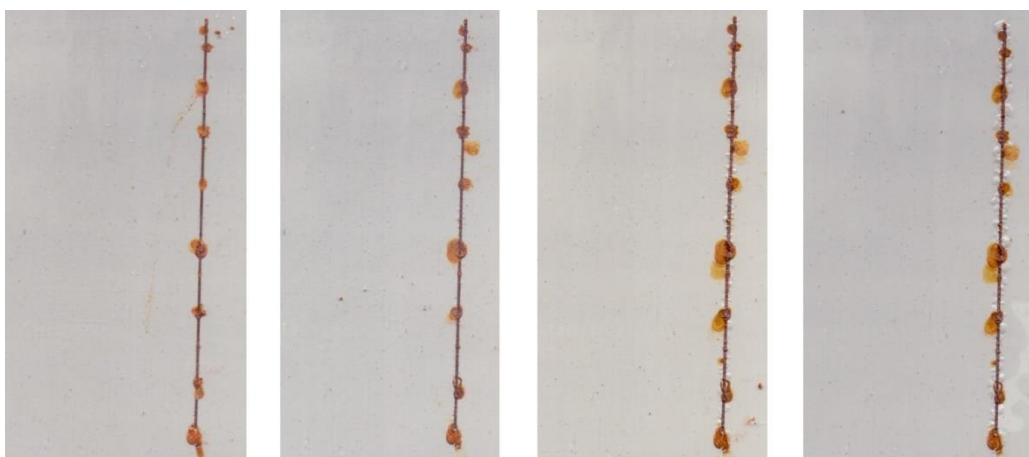
M/P/DEPH/10%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



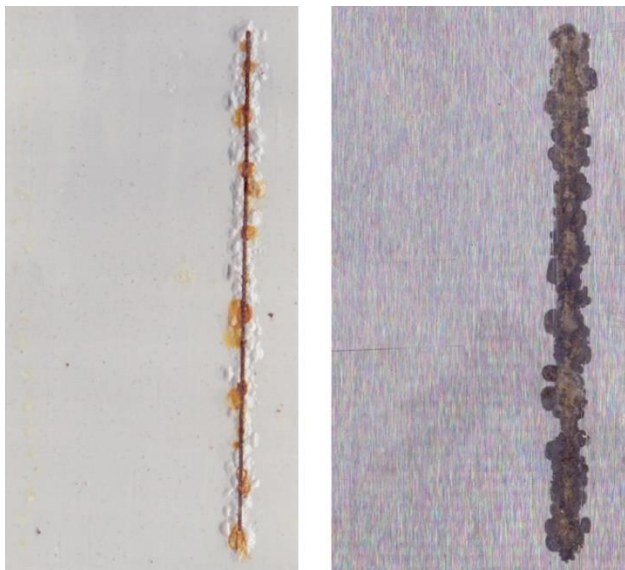
M/P/DEPH/10%/OKP5



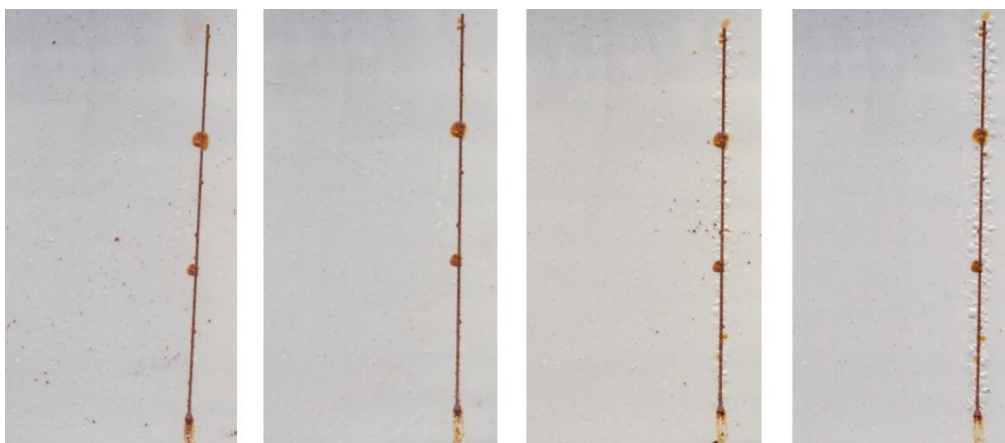
M/P/DEPH/10%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



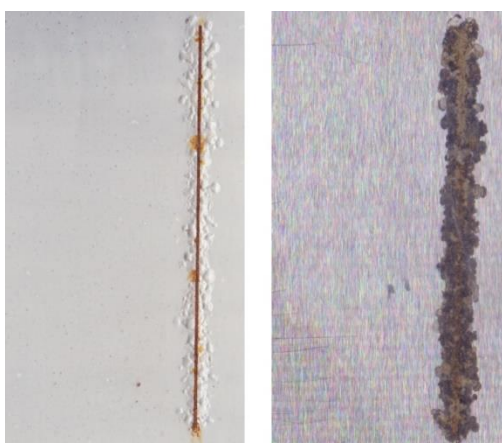
M/P/DEPH/20%/OKP1



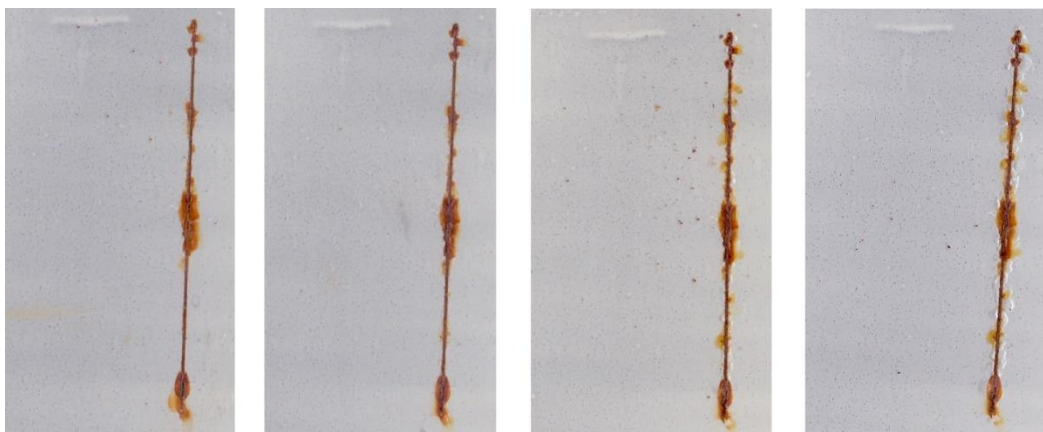
M/P/DEPH/20%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



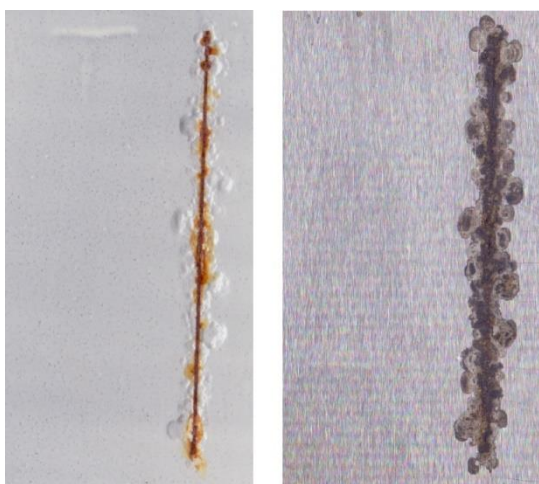
M/P/DEPH/20%/OKP3



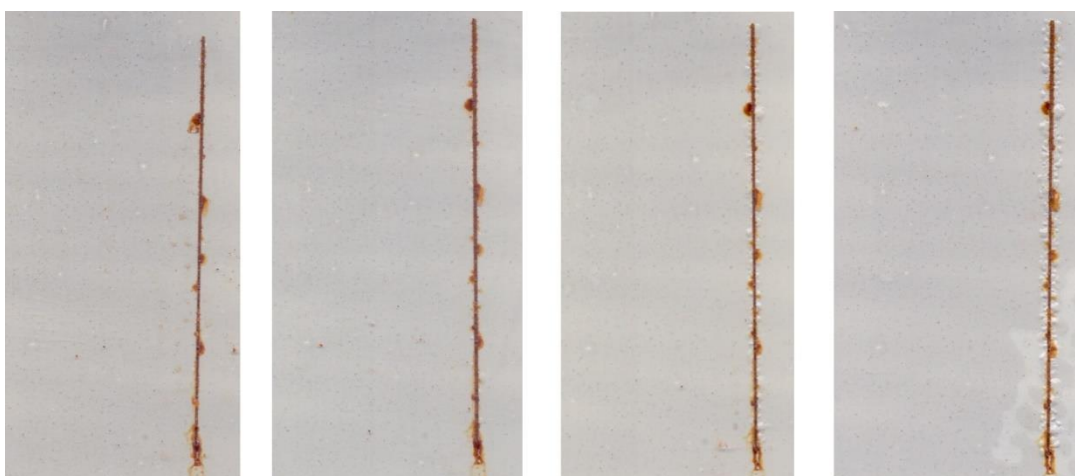
M/P/DEPH/20%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



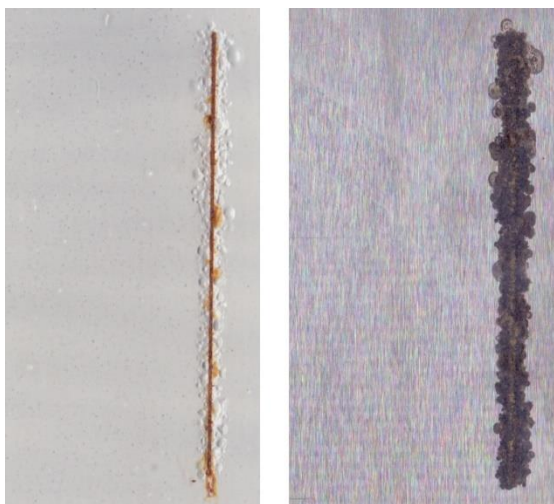
M/P/DEPH/20%/OKP5



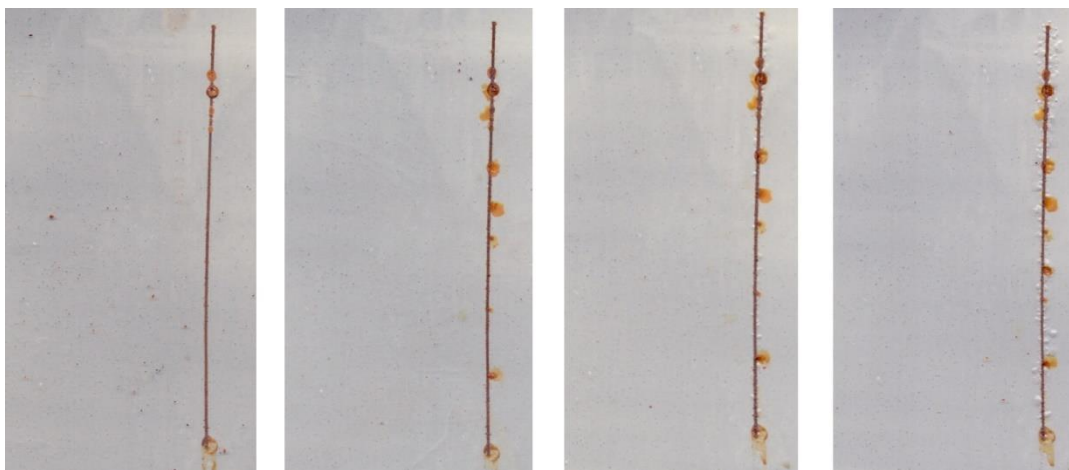
M/P/DEPH/20%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



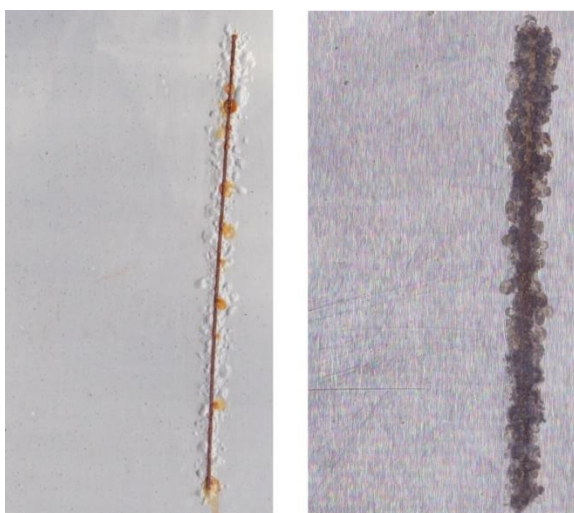
M/P/DEPH/30%/OKP1



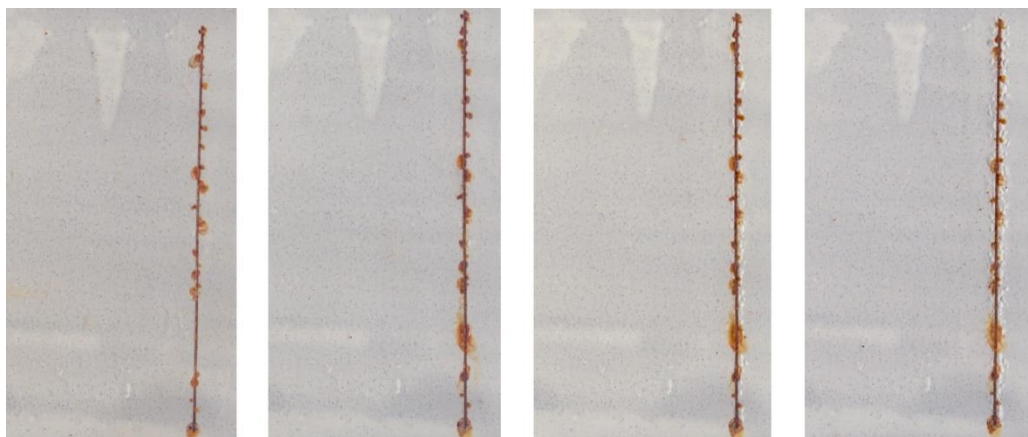
M/P/DEPH/30%/OKP1, s nátěrem, bez nátěru



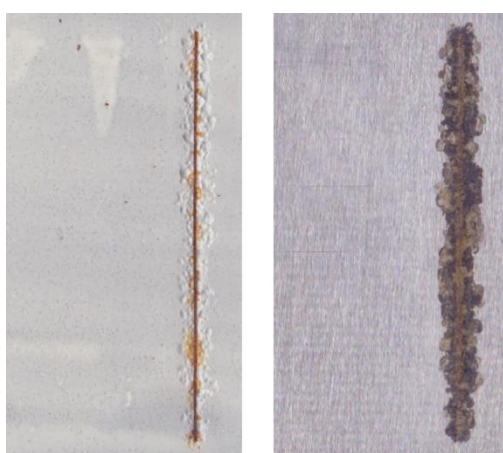
M/P/DEPH/30%/OKP3



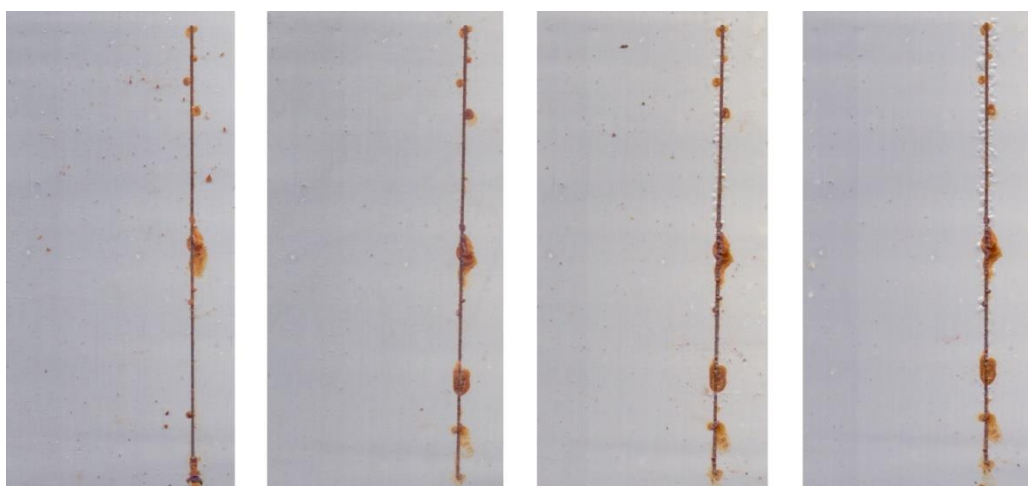
M/P/DEPH/30%/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



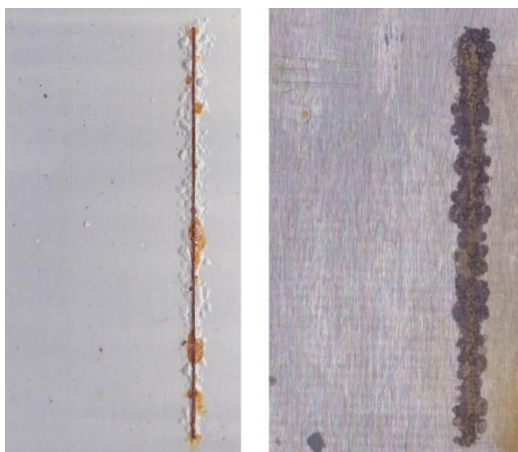
M/P/DEPH/30%/OKP5



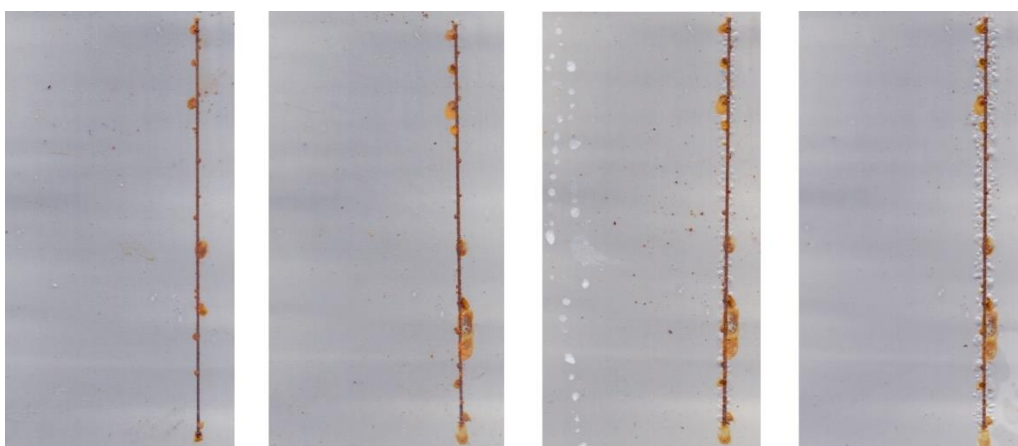
M/P/DEPH/30%/OKP5, s nátěrem, bez nátěru



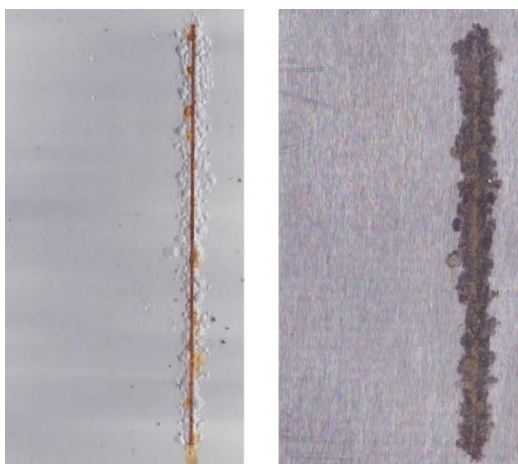
M/P/STA/30%/1:1/OKP3



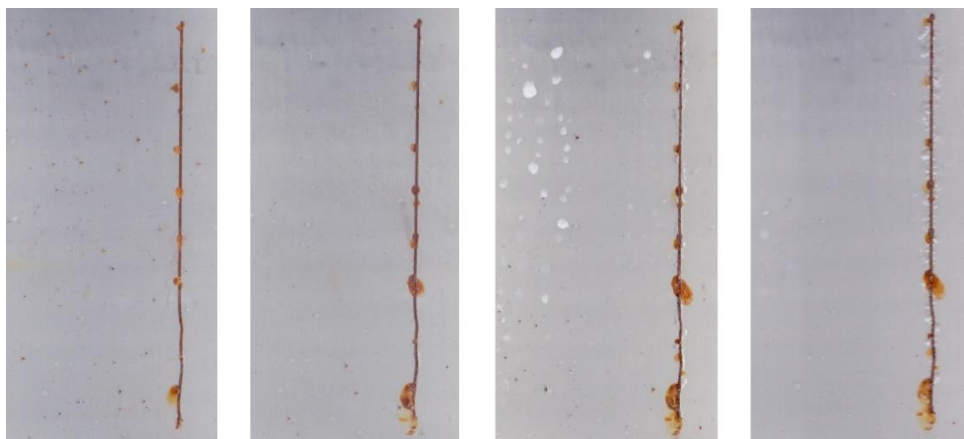
M/P/STA/30%/1:1/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



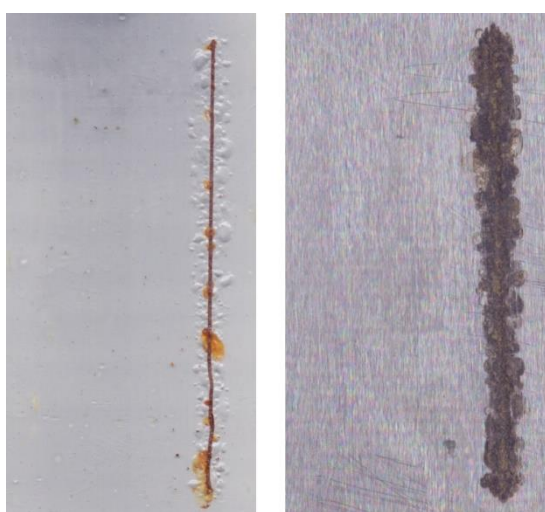
M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3



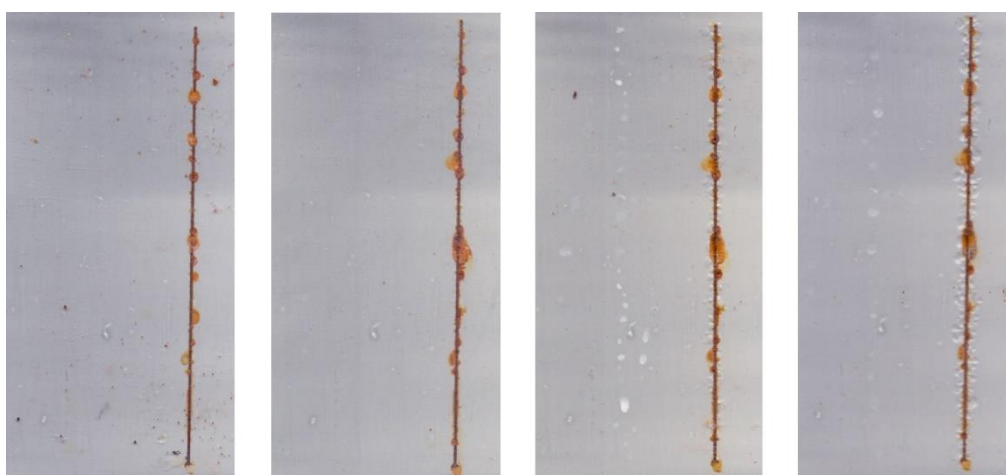
M/P/STA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



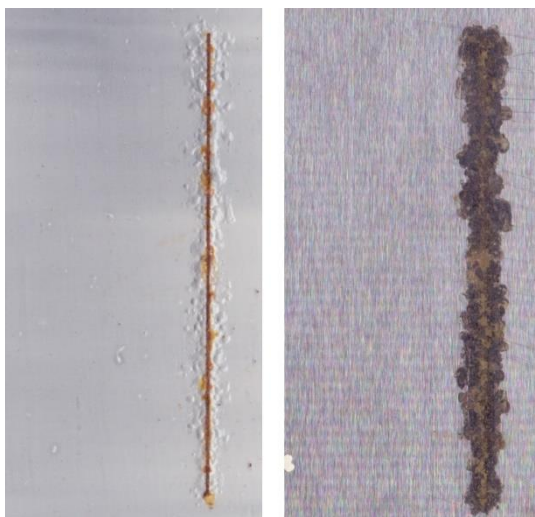
M/P/PTA/30%/1:1/OKP3



M/P/PTA/30%/1:1/OKP3, s nátěrem, bez nátěru



M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3



M/P/PTA/30%/1:0,5/OKP3, s nátěrem, bez nátěru

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Vliv hmotnostního pokrytí a druhu dopantu vodivého polymeru na mechanické a antikorozní vlastnosti organických povlaků s obsahem mastku
Autor práce	Bc. Kristýna Jeřábková
Obor	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
Anotace	<p>Tato diplomová práce se zabývá povrchovou úpravou pigmentu mastku na bázi křemičitanu vodivým polymerem polyanilinem. Křemičitanová složka byla vybrána pro svojí bariérovou ochranu. Tyto kompozitní materiály, které obsahují vodivé polymery, mohou do budoucna představovat náhradu za současně používané toxické pigmenty. Polyanilin byl zvolen z důvodů jeho netoxicity, snadné syntézy a stálosti, také pro jeho dobré vlastnosti jako je elektrická vodivost, korozní ochrana v nátěrových hmotách. V kombinaci s hydrofobními částicemi mastku při povrchové úpravě zlepšuje přilnavost nátěrového filmu a antikorozní vlastnosti. Jako primární dopant polyanilinového řetězce byly vybrány kyselina trihydrogenfosforečná a kyselina benzoová. K reprotonaci polyanilinové báze opětovně na polyanilinovou sůl byly použity sekundární dopanty diethylfosfit, kyselina benzoová a zástupci heteropolykyselin (fosfo – wolframová a křemičito – wolframová kyselina). Částice mastku byly povrchově upraveny vodivým polymerem tak, aby se v systému včetně povrchu částice vyskytoval v množství 10, 20 a 30 hm. %. Pro nátěrový systém byla použita epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu, do které byl dispergován upravený pigment při objemové koncentraci pigmentu 1, 3 a 5 obj. %. Na těchto nátěrových filmech byly provedeny testy zrychlených korozních zkoušek a fyzikálně – mechanické zkoušky odolnosti.</p>
Klíčová slova	polyanilin, mastek, vodivé polymery, antikorozní ochrana, diethylfosfit