Hodnocení vlivu připravených polyanilinových solí na korozní vlastnosti organických povlaků

Assessment of the impact of polyaniline salts on corrosion properties of organic coatings

Kohl M., Kalendová A.

Univerzita Pardubice

E-mail: Miroslav.Kohl@seznam.cz

Vodivé polymery včetně významného zástupce polyanilinu (PANI) patří v současné době k vysoce zkoumaným látkám v řadě oborů. Díky snadné přípravě, netoxicitě a vysoké stabilitě se zkoumá i jeho využití ve formulaci organických povlaků. Cílem této práce je vyhodnocení vlivu polyanilinových solí na korozní vlastnosti ochranných organických povlaků pomocí zrychlených korozních zkoušek a techniky lineární polarizace (LP). Polyanilinové sole byly připraveny oxidační polymerací v kyselém prostředí, kdy jako dopující kyselina byla použita kyselina fosforečná (H_3PO_4), kyselina sírová (H_2SO_4) a kyselina chlorovodíková (HCl). Celkem tedy byly připraveny tři typy polyanilinových solí: PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 a PANI-HCl, které byly charakterizovány na základě fyzikálně chemických metod a dále byly použity pro formulaci organických povlaků, při hodnotách objemové koncentrace pigmentu (OKP) = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % a kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP). Výsledky zrychlené korozní zkoušky i metody lineární polarizace ukazují, že typ i objemová koncentrace polyanilinových solí má významný vliv na výsledné korozní vlastnosti organického povlaku. Z výsledků je zřejmé, že především nízké hodnoty OKP jednotlivých polyanilinových solí mají pozitivní dopad na výsledné korozní vlastnosti v porovnání s nepigmentovaným organickým povlakem.

At present, conductive polymers, including their notable representative – polyaniline (PANI), belong to the substances largely studied by various fields of science. Its usability for formulation of organic coatings is especially studied owing to their simple preparation, non-toxicity and high stability. The goal of this work is to assess the impact of polyaniline salts on corrosion properties of protective organic coatings by accelerated corrosion tests and the linear polarization technique (LPR). Polyaniline salts were prepared by oxidation polymerization in an acidic environments, where phosphoric acid (H_3PO_4), sulphuric acid (H_2SO_4) and hydrochloric acid (HCl) were used as the doping acids. In total, three types of polyaniline salts were prepared: PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 and PANI-HCl that were characterised on the basis of physical-chemical methods and used for the formulation of organic coatings at the following levels of volume pigment concentration (VPC) = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % and the threshold volume pigment concentration (TVPC). The results of accelerated corrosion tests and the linear polarization method imply that both the type and volume concentration of polyaniline salts substantially affect the resulting corrosion properties of organic coatings. The results also indicate that namely the low levels of VPC of polyaniline salts positively influence the resulting corrosion properties compared to non-pigment organic coating.

ÚVOD

V posledních letech je vodivým polymerům věnována vysoká pozornost. Velmi významným zástupcem vodivých polymerů je polyanilin (PANI), který je možné připravit v pěti různých formách (Obr. 1). Jednotlivé formy se od sebe liší stupněm oxidace, nebo stupněm protonace a také chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením i elektrickými vlastnostmi. Významnou formou polyanilinu je protonovaný emeraldin (polyanilinová sůl), který je zelený a elektricky vodivý [1-3]. Jeho vodivost je blízká vodivosti polovodičů a výrazně tak přesahuje hodnoty vodivosti běžných polymerů [4].

Ve struktuře této formy PANI je přítomný anion, který vyvažuje pozitivní náboj na řetězci. Anion je odvozen od kyseliny použité k protonaci. Typ kyseliny a její koncentrace ovlivňuje vodivost polyanilinové sole. K protonaci je možné použít jak minerální, tak i organickou kyselinu [5, 6]. U tohoto pigmentu je v současné době zkoumána jeho chemická syntéza [7], chemická stabilita [8-10], elektrická vodivost [11-14] i antikorozní aplikace [15-17]. Jednou z možných příprav polyanilinových solí je oxidační polymerace v kyselém prostředí. V případě, že jsou v reakční směsi v průběhu oxidace anilinu přítomny cizí částice, tak dochází k vyloučení tenkého filmu polyanilinové sole právě na po-

vrchu těchto částic. Tloušťka vzniklého filmu je zhruba 100 nm [18, 19]. Tohoto postupu se využívá pro modifikaci celé řady vodivých i nevodivých materiálů. Zásadní podmínkou je stabilita modifikovaného předmětu v kyselém prostředí [20]. Antikorozní aplikace částic povrchově upravených touto tenkou vrstvou jsou také předmětem výzkumu mnoha prací [21, 22]. Mechanismus působení vodivé formy PANI na rozhraní kov/organický povlak je uveden na Obr. 2. Železo je přímo oxidováno na železité ionty, kdy železité pasivační vrstvy jsou méně rozpustné než pasivační vrstvy železnaté, a tvoří proto odolnější pasivační vrstvy. Tato přímá oxidace je urychlována redox katalytickým účinkem PANI (ES = protonovaný emereldin a LE = leukoemereldin). Oxidační síla PANI je značně ovlivněna typem dopantu [23, 24]. Pro hodnocení korozní odolnosti organických povlaků se často využívá cyklických korozních zkoušek nebo elektrochemických metod [21, 25].

Obr. 1. Polyanilinové formy [1]

Fig. 1. Polyaniline forms [1]

Obr. 2. Mechanismus katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak [23]

Fig. 2. Corrosion mechanism on the metal/coating interface [23]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Syntéza polyanilinových solí byla provedena podle rovnice, která je uvedena na Obr. 3. Jedná se o exotermní reakci. Pro přípravu polyanilinových solí bylo připraveno 250 ml roztoku 0,2 M anilinu v 0,8 M kyselině. Jako kyseliny byly postupně použity kyselina fosforečná (H_3PO_4), kyselina sírová (H_2SO_4) a kyselina chlorovodíková (HCl). Dále bylo připraveno 250 ml roztoku 0,25 M peroxodisíranu amonného rozpuštěného v destilované vodě. Připravené roztoky byly smíchány a vzniklý roztok byl po dobu 60 minut míchán míchadlem. Po 10 minutách polymerace vystoupala teplota roztoku na hodnotu 50 °C a následně pozvolně klesala zpět na laboratorní teplotu. Průběh polymerace byl doprovázen barevnými změnami z původně čiré reakční směsi přes modrou na konečnou sytě zelenou barvu produktu. Po 24 h byl vzniklý produkt oddělen volnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkt byl promyt zředěnou kyselinou, která byla použita při syntéze a následně i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 h na vzduchu při laboratorní teplotě a poté byl dosušen v sušárně při teplotě 60 °C. Celkem tedy byly připraveny tři typy polyanilinových solí: PANI- H_3PO_4 , PANI- H_2SO_4 a PANI- HCl .

Obr. 3. Oxidační polymerace anilinu [2]

Fig. 3. Oxidation polymerisation of aniline [2]

Tvar a povrchová struktura připravených polyanilinových částic byla zkoumána na základě snímků pořízených elektronovým mikroskopem (JEOL – JSM 5600 LV, Japonsko). Kritická objemová koncentrace pigmentu (KOKP) polyanilinových solí byla vypočítána na základě hustoty stanovené pomocí plynového přístroje Autopycnometr Micromeritics 1320 (USA) a na základě olejového čísla stanoveného podle ČSN 67 0531 metodou „tlouček – miska“ [26]. Stanovení velikosti částic pigmentů bylo provedeno pomocí přístroje Mastersizer 2000 (Velká Británie), který je schopen měřit částice o velikosti od 0,01 do 2000 μm .

Jako pojivo pro formulaci organických povlaků byla zvolena epoxysterová pryskyřice (WorléeDur D 46 - Německo), jejíž technické parametry jsou shrnuty v Tab. 1. Toto pojivo bylo tedy využito pro přípravu organických nátěrových hmot s obsahem připravených pigmentů při objemové koncentraci pigmentu (OKP) = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 % a (KOKP). Dispergace organických nátěrových hmot byla provedena na zařízení typu Disolver, při rychlosti 4000 ot. min^{-1} po dobu 30 minut. Připravené organické nátěrové hmoty byly naneseny na odmaštěné ocelové panely pomocí aplikátoru se štěrbinou 250 μm ve dvou vrstvách. Tloušťka suchého filmu (DFT)

byla měřena pomocí magnetického přístroje v souladu s normou ISO 2808 [27]. Od každé organické nátěrové hmoty byly připraveny vzorky pro zrychlenou korozní zkoušku i pro techniku lineární polarizace. Polovina vzorků organických povlaků pro zrychlené korozní testy byla opatřena svislým zkušebním řezem. Zkušební řez o délce 100 mm a tloušťce 1 mm byl zhotoven podle ČSN EN ISO 12944-6 pomocí řezného nástroje, který odpovídal popisu v ISO 2409 (nástroj pro jeden řez). Antikorozní odolnost připravených organických povlaků byla hodnocena pomocí zrychlené korozní zkoušky a pomocí techniky lineární polarizace.

Tab. 1. Technické údaje použité pryskyřice / *Technical data of resin*

Obsah epoxidové pryskyřice	cca. 60 %
Obsah oleje	cca. 40 %
Dodávána	60 % v xylenu
Hustota	0,98 g cm ⁻³

Zrychlené korozní zkoušky jsou založeny na zintenzivnění účinku přírodních vlivů, které mají rozhodující vliv na ochranné vlastnosti povlaků, jejich degradaci a především rozsah koroze pod povlakem na chráněném podkladu. Byl proveden zrychlený korozní test: expozice v atmosféře s mlhou NaCl a (NH₄)₂SO₄ s kondenzací vodní páry. Expozice vzorků probíhala ve 12 hodinových cyklech rozdělených na tři části: 6 hodin expozice v mlze (0,5 % roztok NaCl + 0,35 % roztok (NH₄)₂SO₄) při teplotě 35 °C, 2 hodiny sušení při teplotě 23 °C a 4 hodiny kondenzace vlhkosti při teplotě 40 °C. Vzorky byly vystaveny tomuto prostředí po dobu 960 hodin (80 cyklů). Po ukončení této zrychlené korozní zkoušky

bylo provedeno hodnocení stavu povrchů organických povlaků. U panelů s organickým povlakem, které byly opatřeny zkušebním řezem, byl v těsném okolí řezu hodnocen korozní projev: puchýře v řezu a u panelů s organickým povlakem, které nebyly opatřeny zkušebním řezem, byl hodnocen korozní projev: puchýře v ploše panelu. Hodnocené povrchy organických povlaků byly porovnávány s fotografiemi vzorkových příkladů (Obr. 4), které jsou součástí norem ASTM D 1654–92. Vzorkové příklady puchýřků jsou rozděleny podle velikosti puchýřků do čtyř skupin označených čísly 2, 4, 6 a 8 (8 – nejmenší, 2 – největší). K těmto číslům je písmeny přiřazena informace o hustotě puchýřků. Písmeno D (dense) označuje nejvyšší hustotu puchýřků, následuje MD (medium dense), poté M (medium) a písmeno F (few) označuje nejmenší hustotu puchýřků.

Po tomto hodnocení následovalo mechanické odstranění organických povlaků po jejich 12 h expozici v desetiprocentním roztoku NaOH. Na panelech se zkušebním řezem byl hodnocen korozní projev: koroze v řezu. Hodnocení tohoto korozního projevu bylo provedeno dle ASTM D 1654–92, kdy od svislého zkušebního řezu s tloušťkou 1 mm byla změřena kolmá vzdálenost průniku koroze celkem na 20 místech. Následně byly naměřené hodnoty zprůměrovány. Na panelech bez zkušebního řezu byl po odstranění organického povlaku hodnocen korozní projev: koroze v ploše panelu. Hodnocení koroze v ploše panelu bylo provedeno podle fotografických standardů (Obr. 5), které jsou součástí normy ASTM D 610–85. Cílem bylo určení plochy panelu, která byla napadena korozí.

Technika lineární polarizace se používá především pro sledování koroze a je zvláště určena pro stanovení polarizačního odporu. Pro měření lineární polarizace byla využita cela (Obr. 6), ve které je umístěna referenční elektroda (nasyčená kalomelová elektroda –

Obr. 4. Fotografické standardy pro hodnocení puchýřů (ASTM D 1654 – 92)

Fig. 4. Photographic standards used in evaluating blisters (ASTM D 1654 – 92)

SCE), protielektroda (platinová elektroda) a pracovní elektroda, která je tvořena proměřovaným vzorkem. Cílem zajišťuje vystavení plochy 1 cm² pracovní elektrody prostředí, které tvořil 1 M roztok NaCl. Cíla byla připojena k přístroji: potenciostat / galvanostat (VSP – 300 / Francie). Připravené organické povlaky byly po

dobu 24 h vystaveny v cele 1 M roztoku NaCl a poté byly proměřeny technikou lineární polarizace. Vzorky byly polarizovány od -10 mV/E_{OC} do +10 mV/E_{OC} rychlostí 0,166 mV/s. Pro jednotlivé organické povlaky byl vyhodnocován samovolný korozní potenciál (E_{kor}) a polarizační odpor (R_p).

Obr. 5. Fotografické standardy pro hodnocení koroze v ploše panelu (ASTM D 610-85)

Fig. 5. Photographic standards used in evaluating corrosion on the panel surface (ASTM D 610-85)

1 - PTFE deska, 2 - platinová elektroda, 3 - válcový skleněný 250 ml zásobník (s 1M roztokem NaCl), 4 - referenční elektroda (nasycená kalomelová elektroda-SCE), 5 - pracovní elektroda (ocelový panel opatřený organickým povlakem), 6 - šroub pro upevnění pracovní elektrody

Obr. 6. Schematický náčrt tří-elektrodové sestavy experimentální cely

Fig. 6. Schematic diagram of the three-electrode experimental cell assembly

VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky základní charakteristiky připravených pigmentů jsou uvedeny v Tab. 2. Hodnoty hustot připravených pigmentů se pohybují v rozmezí 1,37-1,48 g.cm⁻³. Vzhledem k relativně nízkým hodnotám hustot se dá předpokládat, že rychlost sedimentace v organických povlacích nebude vysoká. Tato skutečnost byla ověřena testem, při kterém byla sledována skladovatelnost a stabilita po dobu 120 dní. Vzorky byly uchovávány při laboratorní teplotě. Ani po této době nedošlo ke vzniku gelu ani ke změně viskozity připravených organických povlaků. Hodnota KOKP připravených polyanilinových solí se pohybovala v rozmezí 27,9-30,3 %. Hodnota KOKP závisí na hustotě a na spotřebě oleje. Spotřeba oleje je indikátor poskytující nepřímé informace o specifickém povrchu pigmentu, rozdělení velikosti částic a pórovitosti, protože spotřeba oleje se zvyšuje s rostoucím specifickým povrchem. Znalost hodnoty KOKP je nezbytným předpokladem pro správnou formulaci pigmentovaného organického povlaku [28]. Střední velikost připravených pigmentů se pohybuje v rozmezí 3,98-4,05 μm, kdy velikost je vyjádřena jako průměr ekvivalentní koule, t.j. koule rozptylující laserové záření stejně jako měřená částice. Z Obr. 7, na kterém jsou uvedeny mikrofotografie připravených polyanilinových solí (zvětšení 5000×), je zřejmé, že částice izometrického tvaru tvoří shluky částic.

Tab. 2. Charakteristika připravených pigmentů / Characteristics of the prepared pigments

Pigment	Hustota (g cm ⁻³)	KOKP* (%)	Velikost částic d ₅₀ (μm)
PANI-H ₃ PO ₄	1,48 ± 0,02	28,9	4,05 ± 0,1
PANI-H ₂ SO ₄	1,48 ± 0,02	27,9	3,98 ± 0,1
PANI-HCl	1,37 ± 0,02	30,3	4,01 ± 0,1

* Parametr je uveden jako aritmetický průměr 10 naměřených hodnot

Výsledky zrychlené korozní zkoušky jsou uvedeny v Tab. 3. Celkem byly hodnoceny 4 typy korozních projevů, které se u jednotlivých organických povlaků v závislosti na hodnotě OKP i typu polyanilinové sole lišily.

U organických povlaků s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti povlaky při OKP = 3-5 %. Tyto organické povlaky dosáhly

ze všech zkoumaných povlaků nejvyšší antikoroziční účinnosti. Při použití pigmentu PANI-H₂SO₄ dosáhly vysoké antikoroziční účinnosti povlaky při OKP = 5-10 % a při použití pigmentu PANI-HCl dosáhly vysoké antikoroziční

účinnosti povlaky při OKP = 10 %. U těchto organických povlaků však byl pozorován zvýšený výskyt koroze v řezu, oproti organickým povlakům, které obsahovaly pigment PANI-H₃PO₄. U nepigmentovaného organického povlaku dosáhl výskyt puchýře v řezu vysokých hodnot (4D) a tato skutečnost u tohoto povlaku značně

a)

b)

c)

Obr. 7. Mikrofotografie skenovacího elektronového mikroskopu: a) PANI-H₃PO₄, b) PANI-H₂SO₄, c) PANI-HCl

Fig. 7. Scanning electron micrographs: a) PANI-H₃PO₄, b) PANI-H₂SO₄, c) PANI-HCl

Tab. 3. Výsledky korozního testu po 960 h, DFT = 75 ± 10 µm / Results of the corrosion tests after 960 h of exposure, DFT = 75 ± 10 µm

Vzorek	OKP	Puchýře		Koroze	
	(%)	v řezu (st.)	v ploše (st.)	v řezu (mm)	v ploše (%)
PANI-H ₃ PO ₄	0	4D	8F	1,5-2	0,1
	0,1	8MD	8F	0,5-1	0,1
	0,5	8MD	8F	0,5-1	0,1
	1	8MD	—	0,5-1	0,1
	2	8MD	—	0,5-1	0,1
	3	8M	—	0,5-1	0,1
	5	8M	—	0,5-1	0,03
	10	8M	6F	0,5-1	1
	15	8M	6M	0,5-1	10
	20	8M	4M	0,5-1	16
	KOKP	6D	4D	0,5-1	33
PANI-H ₂ SO ₄	0	4D	8F	1,5-2	0,1
	0,1	8MD	8F	1-1,5	0,3
	0,5	8MD	8F	1-1,5	0,3
	1	8MD	8F	1-1,5	0,3
	2	8M	—	1-1,5	0,3
	3	8M	—	1-1,5	1
	5	8F	—	0,5-1	3
	10	8F	—	0,5-1	10
	15	4D	4MD	0,5-1	16
	20	4D	4D	0,5-1	33
	KOKP	4D	4D	0-0,5	50
PANI-HCl	0	4D	8F	1,5-2	0,1
	0,1	8MD	8F	1-1,5	0,3
	0,5	8MD	8F	1-1,5	0,3
	1	8M	8F	1-1,5	0,3
	2	8M	—	1-1,5	0,3
	3	8M	—	0,5-1	1
	5	8F	—	0,5-1	1
	10	8F	—	0,5-1	3
	15	6D	4MD	0-0,5	10
	20	6D	4D	0-0,5	16
	KOKP	4D	4D	0-0,5	33

* Hodnocené parametry jsou uvedeny jako aritmetický průměr 3 naměřených hodnot

ovlivnila korozí zkušebního řezu. U tohoto organického povlaku pak tedy korozí zkušebního řezu (na rozhraní kov/povlak) dosáhla do vzdálenosti 1,5-2 mm, zatímco u všech organických povlaků s obsahem pigmentů dosáhla hodnot nižších. Tyto výsledky potvrzují mechanismus katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak. U všech připravených organických povlaků s obsahem zkoumaných pigmentů při OKP >10 % dochází k postupnému zvýšení hodnoty korozí v ploše panelu i ke zvýšení výskytů puchýřů v ploše. Snížení antikorozi účinnosti u těchto organických povlaků je možné vysvětlit snížením bariérového efektu organických povlaků s vysokým množstvím vodivé formy polyanilinu. Při snížení bariérového efektu dochází k propustnosti agresivního prostředí skrz organický povlak, a tím tedy k rychlému napadení původně chráněného podkladu. Tato skutečnost již byla pozorována i v jiných pracích, ve kterých se zkoumala antikorozi účinnost vodivé formy polyanilinu [29]. Z těchto výsledků je zřejmé, že především použití pigmentu PANI-H₃PO₄ ve formulaci organických povlaků při hodnotách OKP (1-5 %) vede ke zvýšení antikorozi účinnosti organických povlaků vůči nepigmentovanému organickému povlaku.

Výsledky elektrochemické metody lineární polarizace jsou uvedeny v Tab. 4. Cílem měření bylo zjištění polarizačního odporu připravených organických povlaků, který poskytuje informaci o odolnosti daného povlaku vůči korozí. Hodnoty polarizačního odporu se u jednotlivých organických povlaků v závislosti na hodnotě OKP i typu polyanilinové sole lišily.

U nepigmentovaného organického povlaku dosáhl polarizační odpor hodnoty $2,85 \times 10^9 \Omega$ při samovolném korozním potenciálu 47 mV. Vyšších hodnot polarizačního odporu dosáhly organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-H₃PO₄ při OKP = 0,1-0,5 %, dále organický povlak s obsahem pigmentu PANI-H₂SO₄ při OKP = 0,1 %, a především poté organické povlaky s obsahem pigmentu PANI-HCl při hodnotách OKP = 0,1-1 %. Nejvyšší hodnota polarizačního odporu byla pozorována u organického povlaku s obsahem pigmentu PANI-HCl při hodnotě OKP = 1 %. U tohoto organického povlaku dosáhl polarizační odpor hodnoty $8,26 \times 10^{11} \Omega$ při samovolném korozním potenciálu 45 mV. U organických povlaků s obsahem zkoumaných pigmentů při OKP ≥ 10 % bylo pozorováno postupné snižování hodnot polarizačních odporů, kdy při hodnotách OKP = KOKP se polarizační odpory pohybovaly v rozmezí 7×10^3 - $2 \times 10^4 \Omega$. U těchto organických povlaků však dosahovaly samovolné korozní potenciály hluboce negativních hodnot (-556 až -591 mV), což lze vysvětlit snížením bariérového efektu těchto organických povlaků a ovlivnění samovolného korozního potenciálu ocelovým podkladem. Tento výsledek koresponduje s výsledky zrychlené korozní zkoušky.

Tab. 4. Výsledky elektrochemického měření, DFT = $75 \pm 10 \mu\text{m}$
/ The results of the electrochemical measurement, DFT = $75 \pm 10 \mu\text{m}$

Vzorek	OKP (%)	E _{kor} (mV)	R _p (Ω)
PANI-H ₃ PO ₄	0	47	3×10^9
	0,1	79	6×10^9
	0,5	101	6×10^9
	1	7	2×10^9
	2	17	2×10^8
	3	73	5×10^8
	5	46	3×10^9
	10	13	2×10^6
	15	5	1×10^5
	20	-27	6×10^4
	KOKP	-567	7×10^3
PANI-H ₂ SO ₄	0	47	3×10^9
	0,1	5	5×10^9
	0,5	-377	3×10^9
	1	-29	8×10^9
	2	-399	1×10^9
	3	-527	5×10^7
	5	-417	3×10^7
	10	136	2×10^7
	15	171	1×10^6
	20	29	3×10^4
	KOKP	-566	9×10^3
PANI-HCl	0	46	3×10^9
	0,1	-20	3×10^{10}
	0,5	-23	8×10^{10}
	1	45	8×10^{11}
	2	50	1×10^9
	3	-72	2×10^9
	5	-7	1×10^{10}
	10	13	3×10^7
	15	58	1×10^7
	20	81	6×10^5
	KOKP	-591	2×10^4

* Hodnocené parametry jsou uvedeny jako aritmetický průměr 3 naměřených hodnot na jednom místě (1 cm²) každého vzorku

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zhodnotit vliv objemové koncentrace pigmentu OKP a typu polyanilinové sole na korozní vlastnosti připravených organických povlaků. Při zrychlené korozní zkoušce byl typ polyanilinové sole i hodnota OKP parametrem, který vedl ke změně korozní odolnosti. Při zrychlené korozní zkoušce byla

vypozorována skutečnost, že především nižší hodnoty OKP (0,1-10 %) jednotlivých pigmentů vedou ke zvýšení korozní odolnosti oproti nepigmentovanému organickému povlaku. Dále je z výsledků zrychlené korozní zkoušky zřejmé, že při hodnotách OKP >10 % docházelo k postupnému snižování antikorozi účinnosti organických povlaků. S výsledky zrychlené korozní zkoušky jsou v dobrém souladu i výsledky elektrochemického měření. Navíc výsledky koroze zkušebního řezu ze zrychlené korozní zkoušky potvrzují mechanismus katalytické pasivace na rozhraní kov/povlak.

LITERATURA

1. A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý: Anti-corrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corrosion Science* **2008**, 50, 3549–3560.
2. A. Kalendová, D. Veselý, I. Sapurina, J. Stejskal: Anti-corrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, 228–229.
3. V.S. Jamadade, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande: Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behaviour, *Synthetic Metals* **2010**, 160, 955–960.
4. L.V. Lukacheva, E.A. Shkerin, E.A. Puganova, E.E. Karyakina, S.G. Kiseleva, A.V. Orlov, G.P. Karpacheva, A.A. Karyakin, Electroactivity of chemically synthesized polyaniline in neutral and alkaline aqueous solutions: Role of self-doping and external doping, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 544, 59.
5. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions, *Polymer* **2006**, 47 (3), 42–43.
6. J. Stejskal, P. Kratochvíl, M. Helmstedt, Polyaniline Dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and Poly(N-vinylpyrrolidone) as Steric Stabilizers, *Langmuir* **1996**, 3389–3392.
7. T. L. A Campos, D. F Kersting, C. A Ferreira, Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium, *Surface and Coatings Technology* **1999**, 122, 3–5.
8. L. Ding, X. Wang, R. V. Gregory: Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder, *Synthetic Metals* **1999**, 104, 73–78.
9. S. Bhadra, D. Khastgir, Degradation and stability of polyaniline on exposure to electron beam irradiation (structure property relationship), *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, 1824–1832.
10. A. Gök, M. Omastová, J. Prokeš, Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability, *European Polymer Journal* **2007**, 43, 2471–2480.
11. P. Fedorko, M. Trznadel, A. Pron, D. Djurado, J. Planès, J.P. Travers, New analytical approach to the insulator–metal transition in conductive polyaniline, *Synthetic Metals* **2010**, 160, 1668.
12. R. Singh, V. Arora, R. P. Tandon, A. Mansingh, S. Chandra, Dielectric spectroscopy of doped polyaniline, *Synthetic Metals* **1999**, 104, 137–144.
13. M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal: FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86, 179–185.
14. K. Yilmaz, A. Akgoz, M. Cabuk, H. Karaagac, O. Karabulut, M. Yavuz, Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice Composites, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 130, 956–961.
15. E. Armelin, C. Alemán, J. I. Iribarren, Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 65, 88–93.
16. E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, H. R. Faridi, Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PANi/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer, *Progress in Organic Coatings* **2011**, 70, 39–44.
17. J. Brodinová, J. Stejskal, A. Kalendová, Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, 68, 1091–1095.
18. A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 105–116.
19. H. Kukačková, A. Kalendová, Investigation of mechanical resistance and corrosion–inhibition properties of surface-modified fillers with polyaniline in organic coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2012**, 73, 1556–1561.
20. J. Zhang, D. Shu, T. Zhang, H. Chen, H. Zhao, Y. Wang, Z. Sun, S. Tang, X. Fang, X. Cao, Capacitive properties of PANI/MnO₂ synthesized via simultaneous-oxidation route, *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 532, 1–9.
21. Xing Juan Chen and Cheng Luo, Zheng Han Zhang, Min Zhao, Preparation and anticorrosion properties of polyaniline-containing coating on Mg–Li alloy, *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2012**, 59 (6), 291–298.
22. B. Wessling, Dispersion as the key to processing conductive polymers, *Synthetic Metals* **1998**, 93, 143–154.
23. T.K Rout, G. Jha, A.K. Singh, N. Bandyopadhyay, O.N. Mohanty, Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* **2003**, 167, 16–24.
24. B. Wessling, Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals, *Synthetic Metals* **1997**, 85, 1313–1318.
25. Yan Liu, Dezhi Sun, Hong You, Jong Shik Chung, Corrosion resistance properties of organic–inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy, *Applied Surface Science* **2005**, 246, 82–89.
26. D. Veselý, A. Kalendová, Anticorrosion efficiency of Zn_xMg_{1-x}Al₂O₄ core–shell spinels in organic coatings, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 5–20.
27. A. Goldschmidt, H.J. Streitberger. *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*, Vincentz Network: Germany, 2007, ISBN 973-3-86630-903-6, 345–401.
28. A. Kalendová, D. Veselý, Study of the anticorrosive efficiency of zincite and periclase-based core–shell pigments in organic coatings, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, 5–19.
29. A. B. Samui, A. S. Patankar, J. Rangarajan, P. C. Deb, Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention, *Progress in Organic Coatings* **2003**, 47, 1–7.