SBORNÍK XIV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA



PROCEEDINGS OF THE XIV. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS

15.–16. listopad 2021 November 15–16, 2021

KONGRES HOTEL JEZERKA, Seč, Česká republika CONGRESS HOTEL JEZERKA, Seč, Czech Republic

ORGANIZÁTOR/ORGANISER:

CHEMAGAZÍN

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice



Laboratorní SERVIS

Vývoj

RECEPTUR

Hygiena **PROVOZU**



Testování NÁTĚROVÝCH HMOT



XIV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA 15.–16. listopad 2021 www.pigmentyapojiva.cz

XIV. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS November 15–16, 2021 www.pigments-binders.eu

Sborník/Conference proceedings

XIV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA XIV. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS

Vydavatel/Editor: CHEMAGAZÍN s.r.o.

Vědecký výbor/Scientific committee:

Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EURING, EurChem – předseda/chairman Prof. Ing. Andréa KALENDOVÁ, Ph.D., RNDr. Petr PIKAL, Ing. Michal POLEDNO, Ph.D., Ing. Daniel KUSYN

Odborný garant/Professional quarant:

Prof. Ing. Andréa KALENDOVÁ, Ph.D. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek / University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

> Organizátor/Organiser: CHEMAGAZÍN s.r.o., Gorkého 2573, 530 02 Pardubice, CZ

> > www.pigmentyapojiva.cz

Všechny příspěvky uvedené v tomto sborníku byly recenzovány Vědeckým výborem konference. / All posts listed in this conference proceedings were reviewed by the Scientific Committee of the conference.

ISBN 978-80-906269-6-6 © CHEMAGAZÍN s.r.o., 2021

OBSAH/CONTENT

MODERNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY PRO VRCHNÍ NÁTĚRY OCELOVÝCH KONSTRUKCÍ MODERN PAINTS FOR TOPCOATS ON STEEL STRUCTURES
Sigmund J
APPLICATION OF RECYCLED ZINC IN ANTI-CORROSION COATING SYSTEMS APLIKACE RECYKLOVANÉHO ZINKU V ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMECH Antoš P., Dáňa T., Heřmánková Z., Prošek T
FORMULATION OF ANTICORROSIVE PAINTS WITH SYNERGISTIC ACTION OF METALLIC ZINC AND MAGNESIUM-CONTAINING PIGMENTS FORMULACE ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOT SE SYNERGICKÝM PŮSOBENÍM KOVOVÉHO ZINKU A PIGMENTŮ S OBSAHEM HOŘČÍKU Kohl M., Alafid F.R.A., Kalendová A., Hrdina R
OBJASNĚNÍ PŘÍČIN RYCHLÉHO KOROZNÍHO NAPADENÍ TRAPÉZOVÉ STŘEŠNÍ KRYTINY S VRSTVOU ŽÁROVÉHO ALUZINKU EXPLANATION OF THE CAUSES OF RAPID CORROSION ATTACK OF ROOFING WITH A LAYER OF GALVANIZED ALUZINC
Mindoš L
POLYMER COMPOSITES WITH CARBON BUCKYPAPERS: A NEW WAY OF MODIFIED CARBON NANOTUBES APPLICATION POLYMERNÍ KOMPOZITY S UHLÍKOVÝMI BUCKYPAPERY: NOVÝ ZPŮSOB VYUŽITÍ MODIFIKOVANÝCH UHLÍKOVÝCH NANOTRUBEK Zima V., Boháčová M., Opršal J., Zetková K., Kopecká K
DEVELOPMENT OF POLYMER SYSTEMS FOR SURFACE TREATMENT OF SIGNIFICANTLY EXPOSED SURFACES VÝVOJ POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ PRO POVRCHOVOU ÚPRAVU VÝZNAMNĚ EXPONOVANÝCH PLOCH Opršal J., Zetková K., Pummerová M., Kubáč L., Vošický L
FOTOAKTIVNÍ PERYLENOVÉ DERIVÁTY JAKO ADITIVA PRO POLYMERNÍ MATRICI SE SAMOČISTICÍMI VLASTNOSTMI PHOTOACTIVE PERYLENE DERIVATIVES AS ADDITIVES FOR A POLYMER MATRIX WITH SELF-CLEANING PROPERTIES Kubáč L., Černý J., Bečvaříková R., Hrdina R., Alafid F.R.A., Burgert L., Pummerová M., Pištěková H., Sedlařík V., Lišková V
INFORMATION ON TIO ₂ CLASSIFICATION STATE AND POSSIBLE FURTHER DEVELOPMENTS INFORMACE O SOUČASNÉM STAVU V OBLASTI KLASIFIKACE TIO ₂ A MOŽNÉHO BUDOUCÍHO VÝVOJE Pikal P
FOTOKATALYZÁTORY S PŘÍDAVKEM CeO ₂ PRO ČIŠTĚNÍ OBTÍŽNĚ ODBOURATELNÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK <i>PHOTOCATALYSTS CONTAINING CeO</i> ₂ <i>FOR REMOVAL OF PERSISTENT ORGANIC</i> <i>COMPOUNDS</i> Baudys M., Rusek J., Krýsa J

ÚLOHA FOTOKATALYTICKÝCH NÁTĚRŮ VE SMART CITIES THE ROLE OF PHOTOCATALYTIC COATINGS IN SMART CITIES Procházka J
VÝZKUM VYUŽITÍ FOTOKATALYTICKÝCH NÁTĚRŮ PRO ČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ RESEARCH INTO THE USE OF PHOTOCATALYTIC COATINGS FOR AIR PURIFICATION Šefl P
OZONE DISPOSAL USING PHOTOCATALYSIS LIKVIDACE OZONU POMOCÍ FOTOKATALÝZY Ducháček T., Martiniaková I
COMPARISON OF PURE TIO ₂ (P25) WITH FN NANO [®] AND OTHER PHOTOCATALYTIC COATINGS POROVNÁNÍ ČISTÉHO TIO ₂ (P25) S FN NANO [®] A JINÝMI FOTOKATALYTICKÝMI NÁTĚRY Martiniaková I
NEW DEVELOPMENTS IN ADDITIVES CLEANING THE PATH FOR FORMULATING HIGH PERFORMANCE WATERBORNE INDUSTRIAL AND PROTECTIVE COATINGS
Bieleman J
HODNOCENÍ VELIKOSTI PRIMÁRNÍCH ČÁSTIC TITANOVÉ BĚLOBY EVALUATION THE SIZE OF PRIMARY PARTICLES OF TITANIUM WHITE
Ostrcli M
PIGMENTS & BINDERS PRODUCTION, QUALITY CONTROL WITH THE LASER DIFFRACTION
Chromý J
STATISTICAL ANALYSIS OF MICROPARTICLES USING FTIR AND RAMAN MICROSCOPY STATISTICKÁ ANALÝZA MIKROČÁSTIC POMOCÍ FTIR A RAMANOVY MIKROSKOPIE Matoušek D., Neuman J.
KOMBINACE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE A DALŠÍCH TECHNIK PRO PRŮMYSLOVOU
COMBINATION OF RAMAN WITH OTHER TECHNIQUES FOR THE ANALYSIS OF POLYMERS, PIGMENTS AND BINDERS
Šec K
COBALT REPLACEMENT IN ALKYD-BASED PAINTS NÁHRADA KOBALTU V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH NA BÁZI ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC
Tiemeyer C
PASQUICK® TECHNOLOGY: SPEED-UP YOUR PAINTING OPERATIONS
Tasič S
STUDIUM SYNTÉZY "NEAPOLSKÉ ŽLUTI" STUDY OF THE SYNTHESIS OF THE NAPLES YELLOW
Dohnalová Ž., Luxová J., Šulcová P., Šefců R., Antušková V.
INFLUENCE OF La ₂ O ₃ NANOPARTICLES ON THE PROPERTIES OF ACRYLATE LATEX VLIV NANOČÁSTIC La ₂ O ₃ NA VLASTNOSTI AKRYLÁTOVÉHO LATEXU
Steinerová D., Kalendová A., Machotová J., Wolff-Fabris F

KATIONICKÁ PERYLENOVÁ BARVIVA

CATIONIC PERYLENE DYES
Alafid F.R.A., Hrdina R., Burgert L., Bouška M., Pummerová M., Pištěková H., Sedlařík V., Trousil V., Kubáč L., Vyňuchal J., Valtr J., Němec M., Procházková B., Lovecká P 83
ANTIMICROBIAL TREATMENT OF FIBERS - DICHTUNG UND WAHRHEIT ANTIMIKROBIÁLNÍ ÚPRAVY VLÁKEN - DICHTUNG UND WAHRHEIT Hrdina R., Burgert L., Kalendová A., Alafid F. Bayerová P., Černý M., Brožková I., Moťková P.,
Krejčová A., Pummerová M., Pištěková H., Sedlařík V., Kubáč L., Trousil V., Vyňuchal J., Valtr J., Němec M., Procházková B., Lovecká P.
CURING OF POLYESTER RESIN: COMPARATIVE STUDY ON SYNTHETIZED AND COMMERCIAL DRIERS
VYTVRZOVÁNÍ POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC: POROVNÁVACÍ STUDIE SYNTETIZOVANÝCH A KOMERČNÍCH KATALYZÁTORŮ
Matušková E., Honzíček J., Vinklárek J
DEVELOPMENT OF ECOLOGIC DRY BLEND ADHESIVES FOR PAPER PRODUCTS VÝVOJ SYPKÝCH EKOLOGICKÝCH POJIV PRO PAPÍROVÉ VÝROBKY – STABILITA SYPKÉ SMĚSI
Solný T
DEVELOPMENT OF WATER-RESISTANT LATEX COATINGS: EFFECTS OF CROSSLINKING AND REACTIVE EMULSIFIER VÝVOJ VODĚ-ODOLNÝCH LATEXOVÝCH NÁTĚRŮ: VLIV SÍŤOVÁNÍ A REAKTIVNÍHO EMULGÁTORU Machotová J., Kalendová A
CHEMICKÝ POHLED NA NORMU ČSN EN ISO 12944-5 ISO 12944-5: A CHEMIST'S TAKE ON CORROSION PROTECTION Buldra R., Kohl M., Kalendová A
NEW THERMOCHROMIC COATINGS FOR HIGH TEMPERATURES NOVÉ TERMOCHROMNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY PRO VYSOKÉ TEPLOTY
Držková M., Panák O., Vyňuchal J., Gotzmann R., Lišková V., Valtr J., Alafid F.R.A., Hrdina R.
PREPARATION AND USE OF MICRONIZED ZINC PHOSPHATE IN "ENVIRONMENTALLY FRIENDLY" PRETREATMENT OF METALLIC SURFACES PŘÍPRAVA A VYUŽITÍ MIKRONIZOVANÉHO FOSFOREČNANU ZINEČNATÉHO PŘI "ENVIRONMENTALLY FRIENDLY" PŘEDÚPRAVĚ METALICKÝCH POVRCHŮ
Zabloudil A., Prodanovic N., Kytka V., Pokorny P., Kolisko J
STATISTICAL ANALYSIS OF MICROPARTICLES USING FTIR AND RAMAN MICROSCOPY STATISTICKÁ ANALÝZA MIKROČÁSTIC POMOCÍ FTIR A RAMANOVY MIKROSKOPIE
Matoušek D., Neuman J
Inzerce / Advertisement

MODERNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY PRO VRCHNÍ NÁTĚRY OCELOVÝCH KONSTRUKCÍ

MODERN PAINTS FOR TOPCOATS ON STEEL STRUCTURES

SIGMUND J.

Korozní inženýr

Summary

During the last revision of the basic standards for corrosion protection of steel structures, which the ISO 12944 series forms and is adopted in the Czech Republic as ČSN EN, were added to the ISO 12944-5 part the polysiloxane-based, polyaspartic and fluoropolymer paints. In the annexes to the standard, they are then listed for use as topcoats instead of polyurethane paints. They are also cited in new standards created for special purposes (eg masts and towers for wind turbines). In the article I present my previous practical experience with these paints.

Key words

Polysiloxane coatings, polyaspartic coatings, fluoropolymer coatings, zinc silicate paints, epoxy mastic paints, protective coating systems, steel structures.

V létech 2016 až 2019 byla provedena revize norem řady ISO 12944, které byly v ČR zavedeny v létech 2018 a 2019 jako ČSN EN ISO 12944 Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 1 až Část 8. Dále k nim byla přidána Část 9. Tato řada norem tvoří základní normativní dokumenty pro navrhování, zhotovování a inspekce protikorozní ochrany ocelových konstrukcí nátěrovými systémy. Platí pro natírané povrchy nových konstrukcí z uhlíkových ocelí se stupněm zarezavění A, B a C (ISO 8501-1), z ocelí žárově zinkovaných ponorem (ISO 1461) a ocelí s žárově stříkaným kovovým povlakem (ISO 2063).

Norma ČSN EN ISO 12944 Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 5: Ochranné nátěrové systémy zařadila pro nátěry ocelových konstrukcí do kapitoly 6 Typy nátěrů nově další, dříve neuváděné vrchní nátěry. Uvádím výtah:

6.2.5 Nátěrové hmoty pro polyurethanové nátěry (PUR).

Existuje speciální typ PUR na bázi fluoropolymerů. Nátěrové hmoty na bázi kopolymerů FEVE (fluoropolymer/vinylether) jsou dvousložkové. Pryskyřice v základní složce je fluoropolymer s volnými hydroxylovými skupinami, který reaguje s vhodnými izokyanátovými vytvrzovacími činidly.

6.2.6 Nátěrové hmoty pro polyaspartické nátěry (PAS).

Pojiva v základní složce jsou aspartáty s aminoskupinami, které reagují s vhodnými polyizokyanáty. Lze je kombinovat s nereaktivními pojivy, např. uhlovodíkovými pryskyřicemi. Vytvrzovací činidlo obsahuje alifatický polyizokyanát.

6.2.7 Nátěrové hmoty pro polysiloxanové nátěry (PS).

Polysiloxany jsou částečně anorganické (s použitím silikonové pryskyřice) a částečně organické (s použitím modifikovaných pryskyřic, typicky akrylových, akrylátových nebo epoxidových).

Můj příspěvek mohu s klidem označit jako Denikenovský – tedy "vzpomínky na budoucnost". Týká se praxe s vyjmenovaným barvami v České republice v dobách, kdy ještě do norem pro protikorozní ochranu ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy zařazeny nebyly.

Prvně jsem byl seznámen s nátěrovými hmotami epoxy polysiloxanovými v roce 1996 u fy. AMERON, a byly mi také nabídnuty vhodné nátěrové systémy včetně cenových nabídek. Při technologických rozvahách a nákladových kalkulacích, které jsem si prováděl, se ukázalo, že jsou technologicky výhodné a nákladově zcela konkurence schopné s dosavadními srovnatelnými náklady. Např. nátěrový systém 1x 75 μm Dimetcote 11 + 1x 125 μm PSX 700 (etyl zinksilikát + epoxy polysiloxan) byl nákladově srovnatelný s tehdy běžnými nátěrovými systémy 80 μm 2K-EP-Zn + 2x 80 μm 2K-EP-EG + 80 μm 2K-PUR, a to díky podstatně nižší pracnosti a časové náročnosti. Jako základní nátěr mohl být použit i epoxymastic ve tloušťce okolo 160 μm. V USA již byly používány, ukázalo se, že stabilita na povětrnosti a slunečním osvitu jsou asi 3x vyšší, než nejlepší barvy polyuretanové.

Brzy poté, v roce 1999 se s nabídkou akryl polysiloxanů představila v ČR i firma INTERNATIONAL. Postupně měly siloxanové nátěry v praxi ověřeny a ve své výrobě zavedeny nejen firmy AMERON (USA) a INTERNATIONAL Protective Coatings (Velá Britanie), ale také firmy HEMPEL Marine Coatings (Dánsko), JOTUN (Norsko), REMBRANDTIN (Rakousko), CARBOLINE (USA) a ASTURLAK (Španělsko). Do projektů ocelových konstrukcí v ČR se tyto barvy bohužel nedařilo dostat.

Při jednáních se zástupci firem mi byly v létech 2003 a 2004 nabídnuty k ověření i k zavedení dvouvrstvé nátěrové systémy s využitím různých typů základních nátěrů a vrchních nátěrů polysiloxanových, viz tabulka:

Z	vrchní nátěr epoxy siloxanový	PSX 700	
H. ROI	základní nátěr zinkový silikátový	Dimetcote 11	
ME.	základní nátěr zinkový epoxidový	Amercoat 68	
×	základní nátěr epoxidový mastixového typu	Amerlock 400 Color, Al, GFA	
E.	vrchní nátěr epoxy siloxanový	Hempaxane 55000	
N.H.N MPE	základní nátěr zinkový silikátový	Hempadur Galvosil 1571	
E	základní nátěr epoxidový mastixového typu	Hempadur Mastic 45889	
Z	vrchní nátěr epoxy siloxanový	Remoplast HS-SI 81	
H. DTI	základní nátěr zinkový silikátový	Remosil OM 101	
N.N.	základní nátěr zinkový epoxidový	Remoplast EP ZINK	
Bł	základní nátěr epoxidový mastixového typu	Remoplast HS 21	
ΝK	Vrchní nátěr epoxy siloxanový	Eporane EPX	
H. RLA	základní nátěr zinkový silikátový	Silcoat AFA 90	
N.	základní nátěr zinkový epoxidový	Epozinc HS	
AS	základní nátěr epoxidový mastixového typu	Dampshield 2446	

Ve spolupráci s pí. Doc. J. Podjuklovou CSc. (VŠB-TU Ostrava) byla z nabídky zvolena řada ochranných nátěrových systémů ode všech firem. Jejich studium v rámci doktorské disertační práce VŠB-TU Ostrava v létech 2004 až 2007 bylo uloženo Ing. R. Siostrzonkovi. Zkoušky nátěrových systémů provedl, a disertační práci zpracoval doktorand velmi pečlivě, a obhájil ji. Výsledky studií byly velmi příznivé, do projektů ocelových konstrukcí je ovšem nebylo možné prosadit.

Nátěrové hmoty na bázi fluorpolymerů nebo aspartamů v tu dobu nabízeny nebyly.

V roce 2004 se podařilo firmě HEMPEL dostat do projektu silničního mostu na stavbě Silnice I/48 Bělotín, a poté do výroby nátěrový systém 1x 75 µm Hempel's Galvosil 15702 + 1x 125 µm HEMPAXANE 55000. Základní nátěr zinkový etylsilikátový dílensky, vrchní nátěr epoxysiloxanový na stavbě, celková nátěrová plocha 18500 m². Ocelová konstrukce mostu byla vyrobena a základní nátěr aplikován v a.s. VÍTKOVICE, smontována, postavena a natřena vrchním nátěrem byla na stavbě silnice R 48. Most byl dán do provozu v srpnu 2007. Překlenuje říčku Luha, rybník Horní Bělotín a železniční trať Přerov – Bohumín, délka levého mostu 581,40 m, délka pravého mostu 578,91 m. Toto řešení nátěrového systému je v ČR dosud jedinečné, jeho stav je v současné době stále bezvadný.

V tu dobu se mi dostal do rukou projekt ocelové konstrukce velkého komerčního centra pro Londýn, s nátěrovým systémem 1x 80 µm epoxymastic plněný zinkem + 1x 100 µm akryl polysiloxan. Příslušné nátěrové hmoty měly ve výrobním programu fa. INTERNATIONAL a fa. ASTURLAK. Vítěz soutěže však protlačil změnu na klasický 3x 80 µm EP / PUR nátěrový systém německého výrobce.

V současné době má firma ALLGARD Šternberk (zastoupení firmy PPG v ČR) podle TKP 19B Ředitelství silnic a dálnic ČR schválen nátěrový systém 1x 60 μm SIGMAZINC TM 68 SP + 1x 140 μm SIGMAFAST TM 278 + 1x 80 μm PSX[®] 700. Jiné nátěrové systémy s využitím vrchních nátěrů na bázi fluorpolymerů, polysiloxanů nebo aspartamů dosud nejsou v ČR schvalovány ani aplikovány.

Ještě bych se rád zmínil o vrchním nátěru, který sice do této kategorie nátěrových hmot nepatří, ale považuji ho za vysoce výkonný moderní vrchní nátěr. V létech 2008 až 2010 byly v rámci vývoje pro Ředitelství silnic a dálnic ověřovány různé typy systémů protikorozní ochrany průkazními zkouškami podle tehdy platných Technických kvalitativních podmínek TKP 19B, rev. březen 2008. Do zkoušek byl zařazen také nátěrový systém 1x 80 µm 2K-EP-Zn + 1x 100 µm 2K-EP-Nano (epoxid formulovaný s obsahem nanočástic pro vrchní nátěry). Ukázalo se, že po ukončení zkoušek byl tento nátěrový systém ve shodě požadavky TKP 19B a rovnocenný s tehdy běžnými nátěrovými systémy (např. 80 µm 2K-EP-Zn + 2x 80 µm 2K-EP-EG + 80 µm 2K-PUR). Bohužel, dalšího uplatnění nenalezl.

Vrchní nátěry na bázi fluorpolymerů, polysiloxanů nebo aspartamů má v současné době řada výrobců, včetně českého, a ve světě se používají, např. v Číně ve velkém měřítku. V řadě zemí Evropské unie se k nim dosud přistupovalo podle principu "nejsou v předpisu => neexistují". Očekávám, že tyto nátěry budou postupně ochotně přijímány nejen odborníky v oboru povrchových úprav a ochrany proti korozi, ale i investory a projektanty ocelových konstrukcí, mostů, a obdobných ocelových staveb a výrobků.

Literatura

- [1] ČSN EN ISO 12944-5 Nátěrové hmoty Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy - Část 5: Ochranné nátěrové systémy
- [2] Siostrzonek, R. Studium vývojové řady ochranných nátěrů na bázi siloxanu. Ostrava, 2007. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, vedoucí práce Podjuklová J.

APPLICATION OF RECYCLED ZINC IN ANTI-CORROSION COATING SYSTEMS

APLIKACE RECYKLOVANÉHO ZINKU V ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMECH

ANTOŠ P.1, DÁŇA T.2, HEŘMÁNKOVÁ Z.1, PROŠEK T.1

1 VŠCHT Praha, Technopark Kralupy, Náměstí G. Karse 7/2, Kralupy nad Vltavou, 27801 2 COREZINC s.r.o., Roudná 1, Roudná, 39201

Summary

The aim o this work is to prove that recycled zinc powder can replace commercial products from primary raw materials, based on comparable properties o coatings systems prepared from commercial and recycled zinc powders. For the preparation of zinc coatings, commercial types o zinc powders with lamellar and isometric particle shape, and samples of recycled zinc powders Corezinc were used as comparative pigments. Epoxy ester binder, inorganic silicate binder and silicone-modified acrylate binder: The physical – mechanical properties of individual coatings and their corrosion resistance (condesation, NSST, SO.) were investigated.

Keywords

Lamellar zinc, isometric zinc, recycled zinc powder, coating, physical-mechanical properties, corrosion.

1 Úvod

Zinksilikátové nátěry nebo povlaky, na bázi anorganického silikátového pojiva, patří společně s organickými nátěry pigmentovanými zinkem do skupiny tzv. zinkových nátěrů s vysokým obsahem kovového zinku 80–95 hm. % v netěkavém podílu nátěru. V nominálních tloušťkách suché vrstvy obvykle 60–90 μm jsou určeny k dlouhodobé protikorozní ochraně ocelových konstrukcí v atmosférách o stupni korozní agresivity C3, C4 a C5 (ČSN ISO 9223).

Jako pojiva pro tyto typy nátěrů se používají pojiva s vysokou odolností nebo pojiva, která jsou schopna reakce s kovovým zinkem. Jedná se anorganická pojiva na bázi vodních skel – alkalických silikátů. Používají se především křemičitany draselné nebo lithné, ovšem použití sodného vodního skla není výjimkou, především v dřívějších dobách. V těchto systémech je využito schopnosti zinku vytvořit při styku s ocelovým povrchem katodickou ochranu. Pokud je dosaženo vodivého kontaktu mezi jednotlivými částicemi zinku a ocelovým povrchem vytváří se elektrický článek Zn-Fe, v němž je ocel katodou a proto nekoroduje. Pokud elektrochemický článek funguje, dojde ke zvýšení hodnoty pH vody, která difunduje nátěrovým filmem a působí jak na částice zinku, tak rovněž také na ocelový podklad. Z tohoto důvodu je nutno volit pojiva odolná v alkalickém prostředí (v minulosti se uplatnil polystyren, chlorkaučuk, epoxidové pryskyřice a vinylové kopolymery).

Organickou obdobou vodních skel jako pojiva je částečně hydrolyzovaný ethylortosilikát (40 % SiO₂). Na rozdíl od vodních skel, které jsou vodou ředitelné, je ethylsilikát ve směsi alkoholu (většinou se používá isopropanol) a organických rozpouštědel. Z chemicky odolných organických pojiv se používají epoxidové pryskyřice a epoxyesterové pryskyřice, výrobci kovových pigmentů uvádějí ve svých směrných formulacích i použití jednokomponentních polyurethanů vytvrzovaných vzdušnou vlhkostí.

Jako kovový pigment se používá zinek. Ten může být ve dvou tvarově odlišných formách. Jako izometrický pigment ve tvaru kuliček, nebo lamelární pigment ve formě malých disků. Pigmenty se od sebe liší poměrně významně olejovým číslem – absorpcí pojiva. Lamelární pigmenty mají cca třetinové dávkování (počítáno hmotnostně).

Zinksilikátové nátěry nebo povlaky, na bázi anorganického silikátového pojiva, patří společně s organickými nátěry pigmentovanými zinkem do skupiny tzv. zinkových nátěrů s vysokým obsahem kovového zinku 80–95 % hmotn. v netěkavém podílu nátěru. V nominálních tloušťkách suché vrstvy obvykle 60–90 μm jsou určeny k dlouhodobé protikorozní ochraně ocelových konstrukcí v zejména atmosférách o stupni korozní agresivity C3, C4 a C5 (ČSN ISO 9223).

Aplikace zinkem plněných základních nátěrových hmot na ocelové podklady je velmi účinná antikorozní ochrana, která se používá cca 50 let. Nátěry na bázi sodného vodního skla plněné zinkem začaly být používány již ve 40. letech minulého století v Austrálii, nejprve jako samovytvrditelné, ale protože k dostatečnému vytvrzení došlo až min. po 7 dnech a vytvrzení silně záviselo na počasí, přešlo se na tepelné vytvrzování. První realizované akce byla ochrana vnější strany nadzemního potrubí na vodu v okolí Sydney (potrubí Woronova) a 400 km dlouhého potrubí mezi městy Morgan a Whyalla v jižní Austrálii. Třísložková kompozice směsi sodného vodního skla o modulu 3,2, suříku jakožto inhibitoru a kovového práškového zinku se připravovala přímo na stavbě a štětcem nanášela na neotryskaný, pouze kysele mořený, alkalicky neutralizovaný a zředěnou kyselinou fosforečnou pasivovaný povrch. Po zaschnutí nátěru se vytvrzení provedlo zahřátím vnitřku potrubí plynovým hořákem na teplotu 100–150 °C a po několika minutách došlo prakticky k úplnému vytvrzení nátěru. Je zajímavé, že ještě po 30 letech provozu byl povlak shledán se zachovalou ochrannou funkcí a prokorodovaný bodově do cca 1 % plochy, a to pouze v místech se sníženou tloušťkou povlaku pod 38 µm. Později bylo technologicky nevýhodné tepelné vytvrzování nahrazeno chemickým dodatečným vytvrzováním, a ještě později byly zavedeny samovytvrzující formulace na bázi vodních skel draselných a lithných, které za běžné teploty vytvrzují lépe než sodná vodní skla [1,2].

2 Experimentální část

2.1 Specifikace pojiv pro nátěry

Jako pojiva byly použity epoxyesterová pryskyřice na bázi rozpouštědel WorléeDur D46 (60% roztok středně molekulární epoxidové pryskyřice esterifikované směsí mastných kyselin), vodní lithné sklo (připraveno v laboratoři) a SOLAKRYL BX (roztoková akrylátová pryskyřice obsahující polybutylmetakrylát rozpuštěný v xylenu).

2.2 Specifikace pigmentů

Jako referenční materiály byly použity komerční druhy zinkových prášků s izomerickým (Zinc Dust VM-4P16, dále IZO) a lamelárním (Blitz Zinkpulver Z2031, dále LAM) tvarem částic. Dále byly použity vzorky recyklovaných zinkových prášků COREZINC. U vzorků zinkových prášků bylo provedeno stanovení spotřeby oleje, hustoty a KOKP.

2.3 Formulace a příprava nátěrových systémů

Dispergace formulovaných nátěrových hmot probíhala v po dobu 45 minut při 3 000 ot./min. Nátěrové systémy byly naneseny stříkáním tlakovou pistolí na skleněné panely a na ocelové panely (rozměry 150 x 100 x 4 mm pro urychlené korozní zkoušky, 150 x 100 x 0,8 mm pro fyzikálně – mechanické zkoušky).

2.4 Fyzikálně – mechanické zkoušky

U vzorků nátěrových hmot na ocelových panelech byly provedeny fyzikálně- mechanické testy odolnosti, a to konkrétně stanovení odolnosti nátěru proti úderu (ČSN EN ISO 6272), zkouška hloubením (ČSN EN ISO 1520), zkouška ohybem přes cylindrický trn (ČSN EN ISO 1519), zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla (ČSN EN ISO 1522) a stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou (ČSN EN ISO 2409).

2.5 Zkoušky korozní odolnosti

Ocelové plechy s nanesenými základními nátěry plněnými zinkovým prachem a v některých případech také s vrchním nátěrem byly exponovány za podmínek tří normovaných korozních zkoušek. Pro každou zkoušku byly určeny tři shodné vzorky o velikosti 150 x 100 x 4 mm.

Při zkoušce v neutrální solné mlze (NSST) dle ČSN EN ISO 9227 byly vzorky trvale exponovány v prostředí mlhy roztoku 5% NaCl při teplotě 35 °C. Kondenzační zkouška dle ČSN EN ISO 6270-2 byla prováděna při 40 °C v atmosféře nasycené vodní parou, kdy na vzorcích dochází ke kondenzaci vody. Zkouška odolnosti proti vlhké atmosféře s obsahem oxidu siřičitého (Kesternichova zkouška) dle ČSN EN ISO 3231 je cyklická zkouška, při které jsou povlakované panely exponovány v komoře, kam je nadávkováno 200 ml SO₂ a udržována vysoká vlhkost (kondenzační podmínky) při 40 °C po dobu 8 hodin. Tato fáze je následována sušením v laboratorní atmosféře po dobu 16 hodin.

Na vzorcích pro NSST byly před expozicí připraveny řezy frézou z karbodu wolframu pomocí CNC. Každý řez byl 50 mm dlouhý, 2 mm široký a umístěný 25 mm od spodní a bočních stran, Hloubka průniku řezu do oceli byla ve všech případech menší než 100 µm.

Vzorky exponované v NSST a kondenzační zkoušce byly hodnoceny jedenkrát týdně. V souladu s požadavky normy ČSN EN ISO 12944-6 byla hodnocena míra puchýřkování, prorezavění, praskání a odlupování.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Specifikace pigmentů

Pigmenty byly specifikovány a byly stanoveny jejich hustoty a spotřeba oleje, a byla vypočtena KOKP. Hodnota spotřeby oleje u zinku COREZINC je hodnotou spíše bližší hodnotě pro izometrický zinek. Hustota zinku COREZINC je v porovnání s komerčními vzorky nepatrně nižší. Hodnota KOKP pro zinek COREZINC je opět bližší hodnotě pro referenční zinek IZO.

Pigment	Spotřeba oleje [g/100 g pigmentu]	Hustota [g/cm ³]	KOKP [%]
Zn IZO	6,5	7,13	67
Zn LAM	24	7,13	35
Zn COREZINC	10,58	6,62	57

Tab. 1: Specifikace zinkových pigmentů

3.2 Tvrdost zinkových nátěrových systémů

Hodnota tvrdosti u nátěrových filmů s epoxyesterem rostla z počátku velmi pozvolna. Na počátku měření (2. den) měl nejvyšší hodnotu tvrdosti izometrický zinek, lamelární zinek a zinek COREZINC měly tvrdost nižší. Tvrdost 100. den byla téměř srovnatelná pro vzorek izometrického zinku (24 %) a zinku COREZINC (22 %), lamelární zinek měl tvrdost nižší (15 %).

Hodnota tvrdosti u nátěrových filmů s lithným vodním sklem byla u všech vzorků již 2. den vyšší a v průběhu měření rostla pozvolna. Na počátku měření (2. den) měl nejvyšší relativní tvrdost vzorek izometrického zinku (47 %), lamelární zinek měl hodnotu nejnižší (23 %) a zinek PVI PULVERIZÉR měl hodnotu o trochu vyšší než zinek lamelární (31 %). Relativní tvrdost 100. den byla nejvyšší pro vzorek izometrického zinku (53 %). Hodnota pro lamelární zinek (30 %) byla nižší než pro zinek COREZINC (40 %).

Hodnota tvrdosti u nátěrových filmů se silikonakrylátem v průběhu měření rostla pozvolna. Na počátku měření (2. den) měly srovnatelnou hodnotu tvrdosti izometrický zinek (15 %) a zinek COREZINC (15 %), lamelární zinek měl hodnotu nejnižší (6,5 %). Hodnota tvrdosti 100. den byla nejvyšší pro vzorek lamelárního zinku (26 %). Hodnoty pro izometrický zinek (23 %) a COREZINC byly téměř srovnatelné (24 %).

Označení nátěrové	Tvrdost filmu – kyvadlo Persoz [%]						
hmoty	2. den	5. den	20. den	40. den	100. den		
IZO ES	6,04	7,19	10,97	14,14	24,34		
LAM ES	3,03	4,91	6,13	7,64	14,96		
COREZINC ES	3,93	5,16	6,44	10,55	22,12		
IZO VS	46,77	49,90	52,07	52,82	53,29		
LAM VS	23,03	24,07	25,84	28,21	30,03		
COREZINC VS	30,83	32,30	35,15	36,75	39,38		
IZO A	14,55	17,78	21,23	21,92	23,35		
LAM A	6,47	16,11	23,11	24,44	25,89		
COREZINC A	14,51	17,47	20,98	22,53	23,85		

Tab. 2: Tvrdost zinkových nátěrových systémů

3.3 Fyzikálně – mechanické zkoušky

3.3.1 Odolnost nátěrových systémů při úderu

Nejlepší odolnost při úderu se ukázala u lamelárního zinku se silikon akrylátem (22,5 cm), méně odolný byl vzorek zinku COREZINC se silikon akrylátem (17,5 cm). Nátěrový film izometrického zinku se silikon akrylátem byl z této řady formulovaných nátěrových filmů nejhorší (7,5 cm). Hodnoty odolnosti při úderu pro vzorky zinku s vodním sklem byly pro všechny tři vzorky srovnatelné (7,5 cm). Výsledky pro vzorky zinku s epoxyesterem byly lepší než s vodním sklem, hodnota pro lamelární zinek a zinek CORE-ZINC byly srovnatelné (15 cm), hodnota odolnosti pro izometrický zinek byla horší (12,5 cm).

3.3.2 Odolnost nátěrových systémů při hloubeni

Jak je patrné z výsledků v tab. 3, nejvyšší hodnoty odolnosti při hloubení byly pozorovány pro epoxyesterový nátěrový film s lamelárním zinkem (4,2 mm) a zinkem COREZINC (4,1 mm), hodnota pro izometrický zinek byla nižší (2,4 mm). Výsledné hodnoty pro nátěrové filmy s vodním sklem a silikon akrylátem měly podobný trend, nejlepší odolnost měl v obou případech lamelární zinek, o něco málo horší výsledek byl pozorován u zinku COREZINC a nejhorší odolnost byla pozorována u izometrického zinku.

3.3.3 Odolnost nátěrových systémů při deformaci před cylindrický trn

V epoxyesterové řadě vzorků byly deformaci přes cylindrický trn nejméně odolné nátěrové hmoty s izometrickým zinkem a zinkem COREZINC (16 mm), nátěrový film s lamelárním zinkem byl mírně odolnější (13 mm). Ze vzorků nátěrových filmů s vodním sklem byly nejodolnější vzorky s lamelárním zinkem a zinkem COREZINC (16 mm), méně odolný byl vzorek s izometrickým zinkem (20 mm). Nejméně odolný nátěrový film v silikon akrylátové řadě byl s izometrickým zinkem (13 mm), lepší odolnost při ohybu prokázaly nátěry s lamelárním zinkem a zinkem COREZINC (10 mm).

3.3.4 Odolnost nátěrových systémů při mřížkovém testu přilnavosti

U epoxyesterových nátěrových filmů bylo pozorováno při mřížkovém testu odolnosti jen nepatrné poškození (do 5 % celkové plochy) u všech tří vzorků. Taktéž u všech vzorků nátěrových filmů se silikon akrylátem bylo pozorováno nepatrné poškození (do 5 % celkové plochy). U nátěrových filmů s vodním sklem bylo pozorované poškození již většího rozsahu, pro izometrický zinek byla hodnota poškození 3 (poškození je větší než 15 % a menší než 35 % celkové plochy). Pro lamelární zinek a zinek COREZINC byla hodnota poškození 2 (poškození je větší než 5 % a menší než 15 % celkové plochy.

Označení nátěrové hmoty	Odolnost úderu na plech/na nátěr [cm]	Odolnost ohybu [mm]	Odolnost hloubení [mm]	Přilnavost mřížka [st.]
IZO ES	5/12,5	16	2,5	1
LAM ES	5/15	13	3,1	1
COREZINC ES	5/15	16	3,2	1
IZO VS	5/7,5	20	1,1	3
LAM VS	5/7,5	16	1,4	2
COREZINC VS	5/7,5	16	1,3	2
IZO A	5/7,5	13	1,5	1
LAM A	5/22,5	10	2,3	1
COREZINC A	5/17,5	10	1,8	1

Tab. 3: Fyzikálně mechanické zkoušky zinkových nátěrových systémů

3.4 Zkoušky korozní ochrany

3.4.1 Zkouška v neutrální solné mlze (NSST)

Epoxyesterový základní nátěr bez vrchního nátěru (vzorky ES) byl v NSST nejodolnější v kombinaci se zinkovým práškem COREZINC (408 h).

Všechny nátěry na bázi lithného vodního skla (VS) v NSST selhaly během prvního týdne (< 168h).

Silikon-akrylátové nátěry v NSST také selhaly během prvního týdne (< 168h).

Epoxyesterový nátěrový systém s vrchním epoxidovým nátěrem (rozpouštědlový) byl nejodolnější v NSST v kombinaci s izometrickým a lamelárním zinkem (1176 h), v kombinaci se zinkem COREZINC byla odolnost nepatrně nižší (896 h).

Znaceni	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Průměr	Duvod seinani
IZO ES	<168	<168	<168	0	Prorezavění Ri5
COREZINC ES	408	408	408	408	Puchýřkování 4(S2)–5(S5)
LAM ES	408	<168	<168	136	Puchýřkování 2(S2), proreza- vění Ri5
IZO VS	<168	<168	<168	0	Prorezavění Ri2–Ri3
COREZINC VS	<168	<168	<168	0	Prorezavění Ri5
LAM VS	<168	<168	<168	0	Prorezavění Ri2–Ri3
IZO A	<168	<168	<168	0	Puchýřkování 3(S2)
COREZINC A	<168	<168	<168	0	Puchýřkování 2(S2)
LAM A	<168	<168	<168	0	Prorezavění Ri1–Ri2
IZO ES-TR	1176	1176	1176	1176	Prorezavění Ri1
LAM ES-TR	1176	1176	1176	1176	Prorezavění Ri1–Ri3, delaminace 1–2 mm
COREZINC ES-TR	1344	<168	1344	896	Prorezavění Ri1–Ri2, delaminace 1–2 mm

Tab. 4: Výsledky zkoušky v neutrální solné mlze (NSST)

3.4.2 Výsledky kondenzační zkoušky

V kondenzační zkoušce byly všechny epoxyesterové nátěrové systémy velmi odolné s dobou do selhání přes 3000 hodin. U vzorků s lamelárním a izometrickým zinkovým prachem nedošlo k selhání ani po 3528 hodinách.

V kondenzační zkoušce prokázal nátěr na bázi lithného vodního skla (VS) se zinkovým práškem COREZINC významně lepší odolnost než referenční systémy. Ani po 3528 hodinách expozice nedošlo k porušení nátěru.

V kondenzační zkoušce byly silikon akrylátové nátěry se všemi zinkovými prášky velmi stabilní. Mírně kratší dobu vydržely vzorky se zinkovým práškem COREZINC.

Epoxyesterový nátěrový systém s vrchním epoxidovým nátěrem (rozpouštědlový) se všemi vzorky dosáhl téměř shodných výsledků.

Znočoní		Dŵwed celhání			
Znaceni	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Průměr	Duvod seinani
IZO ES	5928	6096+	-	6012+	Prorezavění Ri1
COREZINC ES	3360	3360	3360	3360	Delaminace 2 mm
LAM ES	6096+	5928+	—	6012+	
IZO VS	168	168	168	168	Prorezavění Ri3
COREZINC VS	4872+	3360	4872+	4368+	Prorezavění Ri4
LAM VS	168	<168	<168	56	Prorezavění Ri2
IZO A	3528	4200	3360	3696	Prorezavění Ri2–4, puchýř- kování 4(S2)
COREZINC A	3528	2688	2352	2856	Prorezavění Ri1–Ri3
LAM A	3360	3360	3360	3360	Puchýřkování 4(S2)
IZO ES-TR	1344+	1176	1176	1232+	Prorezavění Ri1, puchýřko- vání 0–3(S2)
LAM ES-TR	1344+	1344+	1344+	1344+	
COREZINC ES-TR	1344	1344	1344	1344	Prorezavění Ri1, delamina- ce >2 mm

Tab. 5: Výsledky kondenzační zkoušky

4 Závěr

Cílem této práce je prokázat, že recyklovaný zinkový prášek může nahradit komerční produkty z primárních surovin, na základě srovnatelných vlastností nátěrových systémů připravených z komerčních a recyklovaných zinkových prášků. Z dosavadních výsledků fyzikálně – mechanické odolnosti a korozní odolnosti, lze konstatovat, že toho cíle u recyklovaných zinkových prášků je reálné dosáhnout.

Literatura

- [1] ANTOŠ, P., BURIAN, A., VODNÍ SKLO výroba, struktura, vlastnosti a použití, 1. vydání, říjen 2002, Silchem s.r.o., ISBN 80-238-9515-X.
- [2] ANTOŠ, P. Pojivové systémy na bázi alkalických silikátů, disertační práce, Univerzita -Pardubice, 2003.

Prezentované výsledky vznikly při řešení projektu výzkumu, vývoje a inovací č. CZ.01.1.02/0.0/0.0/ 19_262/0020078 s názvem "Aplikace recyklovaného zinku v antikorozních nátěrových systémech". Tento projekt je realizován za finanční podpory ze státních prostředků prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR.

FORMULATION OF ANTICORROSIVE PAINTS WITH SYNERGISTIC ACTION OF METALLIC ZINC AND MAGNESIUM-CONTAINING PIGMENTS

FORMULACE ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOT SE SYNERGICKÝM PŮSOBENÍM KOVOVÉHO ZINKU A PIGMENTŮ S OBSAHEM HOŘČÍKU

KOHL M., ALAFID F.R.A., KALENDOVÁ A., HRDINA R.

Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice, Czech Republic

Summary

In this research work, the composition, concentration and efficiency of magnesium pigments in an organic coating with a high content of metallic zinc were investigated. Magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate and magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate were specifically used for this research work. Epoxy-ester resin of solvent type was selected as a binder for this research work. Model anticorrosive paints consisting of this resin and containing different concentrations of studied pigments were prepared. The organic coatings were studied at the pigment volume concentration of tested magnesium pigments 1 %, 3 %, 5 %, and 10 % and at a constant ratio of PVC/CPVC=0.60. Corrosion resistance of the studied organic coatings containing magnesium pigments was studied by accelerated corrosion test and electrochemical technique.

Key words

Zinc, magnesium, coatings, corrosion.

Introduction

Protection of metals against corrosion using organic coatings is based on preventing or slowing down electrochemical reactions taking place on the metal surface or at the interface of the organic coating and the protected metal. Protection of metallic materials can be achieved by applying organic coatings to the surface of metals. This method is the most used in practice for the protection of metallic materials, when this method is related to the application of organic coatings, anticorrosive pigments and corrosion inhibitors [1,2]. Powdered substances, most often of an inorganic nature, are used as anticorrosive pigments, where these substances show corrosion-inhibitory effects after application to the binders of basic paints. The degree of corrosion protection depends not only on the binder, but also on the pigments or corrosion inhibitors. The group of inhibitory pigments includes pigments that are actively affected by various mechanisms, not only barrier, but also electrochemical or chemical mechanism [2,3].

Zinc is one of the effective metallic electrochemically acting "sacrificial" pigments. The zinc metal particles has been used for preparation of paints for many years due to the protection provided by the sacrifice of zinc dust and the barrier effect. [4,5] Paints containing powder zinc are widely used in a variety of severe environments including shipbuilding, offshore platforms and industrial areas by virtue of their unique property of protecting the metal even after instances of slight mechanical damage to the coating Zinc-rich coatings can provide an active cathodic protection for steel substrates even if the existence of mechanical damage in the binders during the its application. [6] In order to ensure zinc-rich coating supplying a longer sacrificial service, an outstanding electron transport circuit between zinc particles and the metal matrix for galvanic action must occur. However, the presence of a heavy amount of zinc particles in the coating results in many problems with high porosity, weak adhesion strength to the metal matrix and poor surface leveling [7–9].

Experimental Part

Pigment Parameter Determination

Pigment density was determined using a Micromeritics AutoPycnometer 1340. Oil absorption was measured by the "pestle-mortar" method based on Czech Standard CSN 67 0531. The data was used to

calculate the critical pigment volume concentration (CPVC). Elemental analyzes of the samples were measured by standard procedures on a analyser (Fisons Instrument).

Specification of the Binder for Coatings

A solvent-based epoxy–ester resin was used as the binder. The following is a description of the binder: a 60% solution of a medium high molecular weight epoxy resin esterified with a mixture of fatty acids of dehydrated ricin oil and soy oil, trade name WorléeDur D 46. Acid number 4, viscosity of 3.6–4.8 Pa.s, flow time (DIN 53211-4 200) of 250 s, non volatile content, 1h/125 °C (DIN EN ISO 3251) 60 ± 1 %.

Formulation and Preparation of the Organic Coatings

The synthesized pigments, along with spherical zinc (Conmet GmbH, Germany) were used to prepare the organic coatings. The paints prepared from binder contained the pigments at pigment volume concentrations (PVC) of 1%, 3%, 5%, and 10%, with zinc powder at a constant ratio of PVC/CPVC = 0.60. The organic coating containing zinc only at a constant ratio of PVC/CPVC = 0.60, served as the reference coating.

The paints were prepared using a Dissolver type system at 3 500 rpm/35 min. Once prepared, the paints were applied to steel panels (standard S-46 low-carbon steel panels, Q-Lab Corporation, ISO Panel Specifications: 1514 Section 3.5.4). The dry film thickness (DFT) was measured with a magnetic gauge according to ISO 2808. An artificial vertical cut was made through the paint films for the accelerated corrosion tests. The vertical test cut in the organic coating was 100 mm long and 0.5 mm deep and was made in accordance with CSN EN ISO 12944-6 using a cutting tool complying with ISO 2409 (tool for single cuts).

Corrosion test procedure

The organic coatings were applied to steel panels and subjected to an accelerated cyclic corrosion test in salt spray atmosphere. The exposure of the samples in a testing chamber was performed in 12-h cycles. The samples were evaluated after 1440 hours of exposure. The corrosion effects after completion of the test were evaluated ISO standards (ASTM D 1654-92, ASTM D 610-85). The method classifies the osmotic blisters according to their size, designated by figures of 2, 4, 6, and 8 (2 denotes the largest size and 8 the smallest size). Information on the frequency of occurrence is given. The highest occurrence of blisters is designated as D (dense), and the others are designated as MD (medium dense), M (medium), and F (few).

Electrochemical test procedure

Furthermore, the organic coatings were subjected to the electrochemical test of linear polarisation by using a VSP-300 multichannel potentiostat/galvanostat (Bio-Logic, France). A corrosion cell having a three-electrode geometry with the coated sample as the working electrode (1 cm2), platinum as the counter electrode, and a saturated calomel electrode as the reference electrode was used. The sample was submerged in 1M NaCl solution and polarized across the range from -10 mV EOC-1 to +10 mV EOC-1 at and rate of 0.166 mVs-1. The resulting Tafel plots contained anodic and cathodic branches. All measurements were carried out three times to check repeatability of the results.

Mechanical properties of the tested organic coatings

The Studied organic coatings were subjected to mechanical tests providing information on the tested film elasticity and strength. Adhesion of the tested films to the substrate was assessed on cutting a lattice into the films as per ISO 2409, by using a special cutting blade with cutting edges 2 mm apart. The impact strength of the tested films applied to steel panels was determined by letting a 1000 g weight fall onto the panels from different heights and recording the largest height (in cm) at which the film integrity remained undisturbed (ISO 6272). The tested film resistance to cupping was evaluated by measurement on an Erichsen cupping tester. The result is the steel ball indentation depth (in mm) at which the film integrity remained undisturbed, as specified in ISO 1520. The test aimed at evaluating the tested film resistance to bending consists in bending the panels over mandrels of different diameter and recording the largest diameter (in mm) at which the tested film integrity is disturbed, as specified in ISO 1519. The pull-off test for adhesion was measured with COMTEST*OP3P (CZ). A circular target with a 20 mm diameter was adhered to the sample by a two part epoxy adhesive. The measurement parameters were the following: tension increased to 152 kPa.s⁻¹ and limit force of 15 kN. The test was done according to ISO 4624.

Results and discussion

Pigment specification

The synthesized pigments were characterized and their exact mass, molecular weight and elemental analysis were determined. The exact mass of magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate was 238.01 and molecular weight this pigment was 238.48 while the exact mass of magnesium naphtalene-1,4,5,8-tet-racarboxylate was 347.96 and molecular weight this pigment was 348.79. Densities and oil numbers of tested pigments were determined too. The density of zinc was 7.14 g.cm³ and CPVC of zinc was 67 %. The density of magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate was 1.15 g.cm³ and CPVC was 61 % while the density of naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate was 1.81 g.cm³ and CPVC was 67 %.

Tab. 1: Characteristics of the magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate

Magnesium naphtalene-	Chemical	Exact Mass	Molecular	Elemental Analysis
-1,8-dicarboxylate	Formula		Weight [g.mol ⁻¹]	[%]
	C ₁₂ H ₆ MgO ₄	238.01	238.48	C: 60.44 H: 2.54 Mg:10.19 O: 26.83

Tab. 2: Characteristics of the magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate

Magnesium naphtalene-	Chemical	Exact	Molecular	Elemental Analysis
-1,4,5,8-tetracarboxylate	Formula	Mass	Weight [g.mol ⁻¹]	[%]
	$C_{14}H_4Mg_2O_8$	347.96	348.79	C: 48.21 H: 1.16 Mg: 13.94 O: 36.70

Tab. 3: Specification of the pigments

Pigment	Density [g.cm ³]	Oil absorption [g/100g]	CPVC [%]
Zn _{spherical}	7.14	6.42	67
C ₁₂ H ₆ MgO ₄	1.15	46.32	61
$C_{14}H_4Mg_2O_8$	1.81	25.52	67

Results of the accelerated corrosion tests in a salt mist atmosphere

The results of the accelerated cyclic corrosion test in NaCl spray atmosphere are listed in Table 5 for tested organic coatings containing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate, magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate and spherical zinc. The steel panels coated with the paint films were exposed to a salt fog atmosphere for 1 440 hours, and blistering near a test cut and on the paint film surface was evaluated. Subsequently, the paint films were removed from the panels and corrosion of the steel surface was examined.

Blistering of the organic coating with zinc attained the 6MD level both on the film surface and in an artificial cut made through the film. Where magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate at the pigment volume concentration 1-5 % was present in addition, both the blister size on the surface (8M–8F) and the blister frequency in the cut (8MD-8M) were lower than in the preceding case. Where magnesium naphtalene-

-1,4,5,8-tetracarboxylate at the pigment volume concentration 1, 3 and 5 % was present in addition, both the blister size on the surface (8M) and the blister frequency in the cut (8MD-8M) were lower than in the case of an organic coating which contained only zinc. Also, corrosion in the metal base was 16 % in the absence of magnesium pigments whereas it was mere 1–3 % if magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate was present in addition at PVC = 5 and 10 %, respectively. Corrosion in the metal basewas 3 % if magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate was present in addition at PVC = 5 and 10 %, respectively. Corrosion in the metal basewas 3 % if magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate was present in addition at PVC = 10 %. Corrosion on the steel panel surface beneath the film as well as corrosion in the test cut area decreased with increasing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate or magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate volume concentration. The highest corrosion resistance was detected for organic coating containing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate at PVC = 10 % and zinc was only 1.5–2 mm.

	PVC [%]	Blist	ering	Corrosion		
Pigment		Metal base [dg]	In a cut [dg]	Metal base [%]	In a cut [mm]	
C ₁₂ H ₆ MgO ₄	0	6MD	6MD	16	2.5-3	
	1	8M	8MD	10	2.5-3	
	3	8F	8M	3	2-2.5	
	5	8F	8M	3	2-2.5	
	10	-	8F	1	1.5-2	
$C_{14}H_4Mg_2O_8$	0	6MD	6MD	16	2.5-3	
	1	8M	8MD	10	2.5-3	
	3	8M	8MD	10	2.5-3	
	5	8M	8M	10	2-2.5	
	10	8F	8M	3	2-2.5	

Tab. 5: Corrosion test results for organic coatings containing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate, magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate and zinc (DFT = 110 ± 5 μm)

Fig. 1: Organic coating after 1440 h of exposure in a salt mist atmosphere: a) organic coating with magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate at PVC = 10 %, b) organic coating with magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate at PVC = 10 %, c) right: organic coating containing zinc only at a constant ratio of PVC/CPVC = 0.60





b)



a)

Results of the electrochemical method of linear polarisation

The results of the electrochemical method of linear polarization are listed in Tables 6 for tested organic coatings containing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate, magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate and spherical zinc.

For the organic coating with zinc, the polarization resistance was $7.96 \times 10^9 \Omega$ and corrosion rate was 6.32×10^{-8} mm/year. For the organic coating containing of magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate at PVC = 10 % with zinc, the polarization resistance increased to $1.80 \times 10^{10} \Omega$, while for the organic coating containing of magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate at PVC = 10 % with zinc, the polarization resistance increased to $1.18 \times 10^{10} \Omega$. The corrosion rate decreased roughly by one order for organic coatings containing of magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate (5.01×10^{-9} mm/year) and magnesium naphtalene--1,4,5,8-tetracarboxylate (5.01×10^{-9} mm/year) and magnesium naphtalene--1,4,5,8-tetracarboxylate (7.18×10^{-9} mm/year) at PVC = 10%. Hence, the corrosion resistance of such organic coatings is higher than that of the reference coating containing only zinc.

Pigment	PVC [%]	E _{corr.} [mV]	β_a [mV]	β _c [mV]	$\mathbf{R}_{\mathbf{p}}$ [Ω]	υ _{corr.} [mm/year]
C ₁₂ H ₆ MgO ₄	0	-880	31.8	33.7	7.96 × 10 ⁹	6.32 × 10 ⁻⁸
	1	-890	27.7	29.1	1.74×10^{10}	5.23 × 10 ⁻⁹
	3	-874	28.2	29.0	1.78×10^{10}	5.14×10^{-9}
	5	-870	27.9	29.3	1.81×10^{10}	5.05×10^{-9}
	10	-869	27.5	28.9	1.80×10^{10}	5.01 × 10 ⁻⁹
$C_{14}H_4Mg_2O_8$	0	-880	31.8	33.7	7.96×10^{9}	1.32 × 10 ⁻⁸
	1	-886	27.3	28.5	1.18×10^{10}	7.56 × 10 ⁻⁹
	3	-882	28.7	28.1	1.19×10^{10}	7.65×10^{-9}
	5	-880	27.1	28.4	1.18×10^{10}	7.52×10^{-9}
	10	-872	26.6	26.3	1.18×10^{10}	7.18 × 10 ⁻⁹

Tab. 6: Results of the electronic measurement of linear polarization of the prepared coatings containing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate, magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate and zinc in 1M NaCl, DFT = 70 ± 5 mm

Results of the mechanical properties of the protective organic coatings

Physico-mechanical resistance studied organic coatings was tested by standardised methods to determine the adhesion, elasticity and flexibility of the tested films. The results, listed in Table 4, demonstrate that the tested organic coatings containing magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate and magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate reach especially at higher values of PVC higher mechanical resistance than the reference coating containing zinc solely. The highest mechanical resistance was achieved by an organic coating with a magnesium naphthalene-1,8-dicarboxylate content at PVC = 10%.

Pigment	PVC [%]	Adhesion test [dg]	Bend test [mm]	Impact test [cm]	Cupping test [mm]	Pull-off strength* [MPa]		
C ₁₂ H ₆ MgO ₄	0	2	< 6	90	6.12	2.36		
	1	2	< 6	90	6.22	2.51		
	3	1	< 4	> 100	7.11	2.57		
	5	1	< 4	> 100	7.89	2.62		
	10	1	< 4	> 100	8.14	2.74		
C ₁₄ H ₄ Mg ₂ O ₈	0	2	< 6	90	6.12	2.36		
	1	2	< 6	90	6.18	2.41		
	3	1	< 4	> 100	7.06	2.47		
	5	1	< 4	> 100	7.45	2.53		
	10	1	< 4	> 100	7.87	2.59		
* Fracture type: cohesion in the coating $> 95 \%$								

Tab. 4: Results of the mechanical properties of the organic coatings containing magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate together with zinc, $DFT = 65 \pm 5 \ \mu m$

Fig. 2: Photograph of the studied paint films and roller after the pull-off test: a) organic coating with magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate at PVC = 10 %, b) organic coating with magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate at PVC = 10 %, c) right: organic coating containing zinc only at a constant ratio of PVC/CPVC=0.60



Conclusion

The objective of this work consisted of determining the optimum volume concentration of tested magnesium pigments added to the organic coatings as to reduce the zinc content while preserving the high corrosion resistance. The corrosion resistance of pigmented organic coatings were studied by using an accelerated cyclic corrosion test and by electrochemical method. It was found that this goal could be achieved by formulation organic coating containing zinc particles and magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate or magnesium naphtalene-1,4,5,8-tetracarboxylate at pigment volume concentration 10 %. The highest anticorrosion efficiency was attained at magnesium naphtalene-1,8-dicarboxylate volume concentration PVC = 10%. In conclusion, the tests gave evidence that the studied magnesium pigments in particular, are capable of inhibiting corrosion effects in organic coatings to some extent. The anticorrosion action of studied magnesium pigments is primarily based on the complexation properties of the compounds at the metal (Fe)–organic coating–corrosion environment interface.

Reference

[1] Huang S., Kong G., Yangová B., Zhang S., Che Ch., Effects of graphene on the corrosion evolution of zinc particles in waterborne epoxy zinc-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140, p1–10.

- [2] Javidparvar A.A., Naderi R., Ramezanzadeh B., Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion protection, Composites Part B: Engineering, 2019, 172 p363–375.
- [3] Motamedi M., Ramezanzadeh M., Ramezanzadeh B., Saadatmandi S., Enhancement of the active/ passive anti-corrosion properties of epoxy coating via inclusion of histamine/zinc modified/reduced graphene oxide nanosheets, *Applied Surface Science*, 2019, 488 p77–91.
- [4] Lv X., Qin Y., Liang H., Zhao B., He Y., Cui X., A facile method for constructing a superhydrophobic zinc coating on a steel surface with anti-corrosion and drag-reduction properties, *Applied Surface Science*, 2021, 562, p1–10.
- [5] Kalendová A., Effects of particle sizes and shapes of zinc metal in the properties of anticorrosive coating, *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46, p324–332.
- [6] Park, S., Shon M., Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21, p1258–1264.
- [7] Arman S.Y., Ramezanzadeh B., Farghadani S., Mehdipour M., Rajabi A., Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaceous iron oxide particles, *Corrosion Science*, 2013, 77, p118–127.
- [8] Jalili M., Rostami M., Ramezanzadeh B., An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminum nanoparticle, *Applied Surface Science*, 2015, 328, p95–108.
- [9] Havlík J., Kalendová A. Veselý, D, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/ anticorrosive pigments containing coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, p1101–1105.

OBJASNĚNÍ PŘÍČIN RYCHLÉHO KOROZNÍHO NAPADENÍ TRAPÉZOVÉ STŘEŠNÍ KRYTINY S VRSTVOU ŽÁROVÉHO ALUZINKU

EXPLANATION OF THE CAUSES OF RAPID CORROSION ATTACK OF ROOFING WITH A LAYER OF GALVANIZED ALUZINC

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o.

Summary

A detailed laboratory investigation explained the real causes of premature corrosion of the roof cladding based on trapezoidal steel sheet with a galvanized layer of Al-Zn-Si alloy coating. The acceleration of the corrosion of the roof cladding can be attributed to the hydrogen charging of the steel in the sheet during the pickling process before the thermal coating and the subsequent expansion of the recombinant hydrogen in the process of forming the alloy coating layer.

Key words

Steel hydrogen charging, aluzinc coating porosity, roof cladding corrosion.

1 Úvod

V průběhu několika posledních desetiletí se postupně zesiluje trend výroby slitinových kovových povlaků na úkor původně "čistých" kovových povlaků, zejména zinkových, ať již galvanických anebo žárových. Trend je pochopitelný a je ovlivňován nejen ekonomickými tlaky, ale také silně "ekotrendy" – čímž se rozumí, že se o technickém zinku uvažuje jako o polutantu, jehož množství unikající z průmyslově zhotovených kovových povlaků je nutné omezovat.

Postupně byly vyvinuty slitinové kovové povlaky, z nichž se velmi často uplatňuje slitinový povlak na bázi dvou hlavních kovů, zinku a hliníku, doplněný o malá množství nekovů, např. křemíku. Producenti těchto slitinových povlaků uvádějí odvážná technická tvrzení. Např. pro komerční Aluzinek, což je slitina Al-Zn-Si v hmotnostním poměru cca 55 - 43 - 1,6 (zbytek do 100 % připadá na jiné příměsi), se uvádí 2–6 krát vyšší korozní odolnost na venkovní atmosféře oproti čistému zinkovému povlaku, a záruka na povětrnosti je udávána na 25 let.

Takto uvedená tvrzení v technickém listu výrobce zní velmi dobře a investor se může bez obav rozhodnout zastřešit technické objekty ocelovým plechem s výše uvedenou žárovou slitinou, a to bez dalších povrchových úprav nátěry, což mu významně sníží stavební náklady.

Tento příspěvek popisuje selhání v rozsáhlé oblasti povrchových úprav, kam žárové povlakování patří. Žárové povlakování ocelových plechů je průmyslový kontinuální proces s velmi vysokou roční produkcí m2 povlakovaných plechů. Producenti žárově povlakovaných plechů jsou zodpovědní za jakost svého produktu, resp. jsou zodpovědní i za skryté výrobní vady, které nejsou běžnými přejímacími postupy odhalitelné, a o to více se neblaze projeví po instalaci na vnější atmosféře v čase mnohem kratším než uváděných záručních 25 let. Příspěvek byl zpracován na objasnění rychlého prokorodování Aluzinku v průběhu cca 1 roku na střeše hospodářském objektu.

2 Popis experimentálních metod

Pro objasnění příčin rychlého průběhu koroze aluzinkového slitinového povlaku byla na kusu trapézového plechu (odebraného ze skladu) provedena urychlená korozní zkouška v atmosféře SO_2 a dále byla provedena detailní mikroskopie povrchu konvexních ohybů trapézového plechu a konečně i mikroskopie kolmého příčného řezu vrstvou aluzinkové slitiny na ocelovém podkladu.

V technickém listu výrobce je korozní odolnost aluzinkového slitinového povlaku uvedena pro zkoušku v neutrální solné mlze. Tato korozní zkouška je pro povlaky s vysokým obsahem zinku svým způsobem výhodná, protože korozní zplodiny zinku tvořicí se v prostředí solné mlhy jsou nerozpustné a mají utěsňující účinek pro porézní defekty v povlaku. Proto byla zvolena urychlená korozní zkouška Aluzinku v atmosféře kyselého plynu SO₂ záměrně s tím poznatkem, že v prostředí SO₂ se tvoří jen rozpustné sloučeniny zinku, resp. hliníku, takže případná porozita slitinového povlaku nemůže být utěsňována rozpustnými korozními zplodinami. I vizuálně skrytá porozita slitinového povlaku tak může být odhalena tvorbou červenohnědých korozních zplodin železa, které prostoupí na povrch povlaku a budou snadno identifikovatelné. Optická mikroskopie na ohybech, resp. napříč vrstvou Aluzinku doplní potřebné informace k objasnění příčin rychlé korozní degradace slitinového povlaku.



Obr. 1: Stav trapézového střešního pláště po necelém 1 roce expozice na vnější atmosféře

2.1 Urychlená korozní zkouška v atmosféře SO,

Každý korozní cyklus sestával z 8 hodin / 40 °C + 100 % R.H. + SO₂, odvětrání a 16 hodin při cca 23 °C při pozvolna klesající vlhkosti vzduchu.

Obr. 2: Celkový pohled na různou intenzitu koroze povlaku na konvexním a konkávním ohybu



Obr. 3: Detail na rozdílnou rychlost korozního napadení slitinového povlaku v ploše a v zóně konvexního ohybu



Obr. 4: Pohled na zcela rozdílný stupeň prokorodování slitinového povlaku až k podkladové oceli



- 2.2 Optická mikroskopie povrchu slitinového povlaku na vypuklých (konvexních) ohybech
- Obr. 6: Zvětšení na mikroskopu 50x, temné pole (TP). Zřetelné rozevírání, resp. trhání slitinového povlaku v místě konvexního ohybu, kde dochází k jeho protažení



Obr. 7: Vložení délkových měřítek k trhlinám na konvexním ohybu. Délka trhlin cca od 50 μm přes 500 μm, šířka trhlin cca 10–20 μm



2.3 Optická mikroskopie slitinové vrstvy při zvětšení 200x, světlé pole

Obr. 8–13 Slitinový povlak na oceli je prostoupen mnoha defekty = tmavé plochy. Tmavé plochy ve slitinovém povlaku jsou tvořeny porézními strukturami, které způsobil tlak unikajícího vodíku z ocelového podkladu. Vodík se do oceli dostal při kyselém moření ocelového plechu před žárovým aluzinkováním. Při kyselém moření dochází k rozpouštění železa za uvolňování vodíku, který se velmi dobře rozpouští v krystalové mřížce železa. Při ponoření navodíkovaného ocelového plechu do aluzinkové taveniny dochází za zvýšené teploty k rekombinaci vodíku atomárního na molekulární a k jeho difuzi přes vrstvu aluzinku. Tlak rekombinovaného vodíku je značný a snadno proniká zhotovenou vrstvou slitinového povlaku, čímž dochází k jeho znehodnocování, protože dochází k tvorbě porézních struktur o nedefinovatelné porozitě a neurčitelné pozici. Porézní struktury Aluzinku mají výřazně vyšší měrný povrch a podléhají mnohem rychleji korozním procesům.



2.4 Optická mikroskopie slitinové vrstvy při zvětšení 400x, světlé pole

Obr. 14–18: Větší detaily na slitinovou vrstvu Aluzinku s mnoha defekty, póry a mnohde i velmi nízkou zbytkovou tloušťkou slitinové vrstvy. Tmavé plochy uvnitř vrstvy Aluzinku odpovídají nežádoucím porézním strukturám, které byly vytvořeny tlakem unikajícího rekombinovaného vodíku v procesu žárového povlakování plechu.



3 Výsledky a diskuze

Při mikroskopickém zkoumání kolmého příčného řezu vrstvou Aluzinku na 3 vzorcích výřezu z plechu nebylo nalezeno žádné místo, kde by aluzinková slitinová vrstva neměla výskyt porézních (tmavých) struktur. Aluzinková slitinová vrstva na ocelovém plechu tak byla vyrobena se skrytou výrobní vadou, jíž je vysoká vnitřní porozita slitinového povlaku. Porézní slitinový povlak je mnohem více náchylnější ke korozi, a proto není možné, aby slitinový povlak v tomto porézním provedení zajistil protikorozní ochranu na vnější atmosféře po dobu 25 let, jak je uvedeno v technickém listu. Vhodně zvolená urychlená korozní zkouška v atmosféře SO_2 také potvrdila porézní strukturu žárového slitinového povlaku, a to tím, že ve velmi krátké době po 5 korozních cyklech došlo k zřetelnému průniku korozních produktů železa na povrch slitinového povlaku, čímž bylo dvěma zcela nezávislými postupy potvrzeno, že skrytá výrobní vada, jíž je četný výskyt porézních strukur ve vrstvě žárového slitinového povlaku je hlavní příčinou velmi rychlé korozní degradace střešního pláště uloženého na hospodářském objektu.

4 Závěr

Z provedených laboratorních zkoumání dodaného kusu trapézového plechu se slitinovým, žárově zhotoveným aluzinkovým povlakem vyplynulo:

 – hlavní příčinou předčasného prokorodování slitinového povlaku trapézového plechu je vysoká porozita slitinového povlaku, která byla vytvořena jako skrytá výrobní vada přímo v průběhu procesu tvorby slitinového povlaku na oceli,

– tuto skrytou výrobní vadu není možné zjistit jiným způsobem než mikroskopickým zkoumáním příčného řezu slitinové vrstvy,

 – tvorba trhlin ve slitinovém povlaku na konvexních ohybech je nežádoucí a vypovídá o nízké schopnosti aluzinkového povlaku vůči mechanické deformaci při tvarování plechu ohýbáním, zejména na konvexních ohybech, kde dochází k protažení slitinové vrstvy,

– tvorba trhlin na konvexních ohybech přispívá významně ke zkrácení doby prokorodování slitinového povlaku, i když tato vada není určující pro vysokou rychlost prokorodování slitinového povlaku na venkovní atmosféře.

POLYMER COMPOSITES WITH CARBON BUCKYPAPERS: A NEW WAY OF MODIFIED CARBON NANOTUBES APPLICATION

POLYMERNÍ KOMPOZITY S UHLÍKOVÝMI BUCKYPAPERY: NOVÝ ZPŮSOB VYUŽITÍ MODIFIKOVANÝCH UHLÍKOVÝCH NANOTRUBEK

ZIMA V., BOHÁČOVÁ M., OPRŠAL J., ZETKOVÁ K., KOPECKÁ K.

SYNPO, akciová společnost, Pardubice

Summary

Buckypaper is a macroscopic aggregate of carbon nanotubes in the form of a thin film, which has interesting properties due to its unique character. Buckypaper is highly electrically conductive and can therefore be used as a flexible electrode for supercapacitors and lithium batteries or in electromagnetic interference shielding. Thanks to its thermal conductivity, buckypaper can be used as a flexible non-metallic heat sink for electronic components. Conductivity of the buckypaper can be changed by a modification of the starting carbon nanotubes. Its mechanical properties might be improved by impregnation of the prepared buckypaper films with a suitable polymer.

Key words

Carbon nanotubes, buckypaper, polymer film, conductivity.

Carbon nanotubes (CNTs) can be imagined as graphene layers convoluted into a form of seamless cylinders with open or closed ends [1, 2]. There are basically two main kinds of CNTs: single-wall and multi-wall carbon nanotubes, see Figure 1.

Fig. 1: Representation of a single-wall (SWCNT) and multi-wall (MWCNT) carbon nanotubes [3]



Carbon nanotubes have many interesting properties, for instance high electrical conductivity (theoretical electrical conductivity of single-wall carbon nanotubes might achieve values a up to 10⁷ S/m), and a good thermal conductivity, comparable with copper [4]. Therefore, it is of great interest to employ these excellent properties of the carbon nanotubes in polymer composites [5, 6]. The successful utilization of CNTs in composite applications depends on their homogenous dispersion in the polymer matrix, which is very often a difficult and tricky task [7–9]. Carbon nanotubes have a tendency to form agglomerates during their incorporation into polymer matrices, which results in worsening of the mechanical, thermal and electrical properties of their polymer composites compared to the theoretical values predicted for individual CNTs. In order to solve these issues, CNT sheets, also known as buckypapers (BPs) have been used to develop novel polymer nanostructured composites. BP can be defined as a free-standing porous mat of entangled CNT bundles held together by van der Waals interactions [4].

The most common technique used for manufacturing BPs is a vacuum filtration. The procedure involves basically three steps. Firstly, a small amount of CNTs is ultrasonically dispersed in a solvent with the assistance of a surfactant. This is followed by a vacuum-assisted filtration of a homogeneously dispersed CNT solution. During the filtration, CNTs are deposited on the filter surface and form a thin membrane (buckypaper) that can be removed from the filter after drying.

Buckypaper films as such have relatively low mechanical resistance. This can be substantially improved by preparing a composite of buckypaper with a suitable polymer without compromising the properties (e.g., conductivity) of the starting material. The properties of the buckypaper can be changed by modifying

the starting carbon nanotubes, for instance by their oxidation or by introducing other suitable functional groups for instance sulfophenyl groups. In this way, not only can the electrical conductivity of the final buckypaper be increased, but also the affinity for the polymer, with which buckypaper is impregnated, can be increased.

How the CNT modification influences electrical and mechanical properties of the prepared buckypapers is shown in Figure 2.

Fig. 2: Influence of CNTs modification on electrical (conductivity) and mechanical (tensile modulus and maximum stress) properties of the resulting buckypapers



As follows from Figure 2, the electrical conductivity of BPs can be increased by a mild oxidation of the starting CNTs (ox. CNT) while their sulfonation (sulfoCNT) leads to an improvement of mechanical properties.

Mechanical properties can be further changed by impregnation of the buckypaper with suitable polymeric materials. We found that an isocyanate oligomer (NCO) developed in the SYNPO company can be successfully used for such purpose, see Figure 3.

Fig. 3: The influence of impregnation by isocyanate oligomer (NCO) on electrical (conductivity) and mechanical (tensile modulus and maximum stress) properties of the resulting buckypapers



In all cases, the impregnation leads to a decrease of electrical conductivity. On the other hand, the mechanical properties are greatly improved by impregnation, reaching the best values in the case of sulfo modified CNTs.

References

- De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* 2013, 339 (6119), 535–539.
- [2] Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science* 2010, 35 (3), 357–401.

- [3] Augustine, S.; https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-carbon-nanotubes-SWCNTs-have-a-typical-diameter-of-05-15-nm-22-while_fig1_276394214/download.
- [4] Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L.; Bandeira, C. F., Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* 2017, 27 (3), 247–255.
- [5] Breuer, O.; Sundararaj, U., Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites* 2004, 25 (6), 630-645.
- [6] Kinloch, I. A.; Suhr, J.; Lou, J.; Young, R. J.; Ajayan, P. M., Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science* 2018, 362 (6414), 547–553.
- [7] Bhattacharya, M., Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers. *Materials* 2016, 9 (4), 35.
- [8] Bose, S.; Khare, R. A.; Moldenaers, P., Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. *Polymer* 2010, 51 (5), 975–993.
- [9] Chen, J.; Yan, L., Recent Advances in Carbon Nanotube-Polymer Composites. Advances in Materials 2017, 6 (6), 129–148.

This work was supported by Technology Agency of the Czech Republic (TH03020348).

DEVELOPMENT OF POLYMER SYSTEMS FOR SURFACE TREATMENT OF SIGNIFICANTLY EXPOSED SURFACES

VÝVOJ POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ PRO POVRCHOVOU ÚPRAVU VÝZNAMNĚ EXPONOVANÝCH PLOCH

OPRŠAL J.1, ZETKOVÁ K.1, PUMMEROVÁ M.2, KUBÁČ L.3, VOŠICKÝ L.4

1 SYNPO, akciová společnost 2 Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně 3 Centrum organické chemie 4 FORTES interactive, s.r.o.

Summary

The issue of the spread of viruses is currently perceived as very serious and may be one of the main sources of new difficult-to-treat diseases in the future. The latest pandemic shows that the only reliable means against their spread is prevention. During the pandemic, various means of preventing physical contact with contaminated objects have proven successful. However, this method is not sustainable in the long run. In the period after the end of the pandemic, vigilance in this spirit will decline and it will be necessary to ensure another long-term effective way of protection against the spread of pathogenic microorganisms.

At present, there are already various antimicrobial modifications of polymers, which are mainly based on additives using biocidal products authorized on the EU/EEA market in accordance with Directive 98/8/EC or the Biocidal Products Regulation (Regulation (EU) No 528/2012). However, the disadvantage of these additives may be the need for higher dosages, on the one hand, or, on the other hand, the risk that they may migrate from the polymer matrix and to come into contact with the human skin in an increased extent.

The aim of the project is to design a polymer cover layer that will guarantee a long-term protection of touch screens against the deposition of organic pollutants on their surface and will also act as a prevention against the deposition of pathogenic microorganisms, especially bacteria and viruses. Touch screens operates under direct contact with human fingers. It is therefore necessary to ensure high resistance of their surface to mechanical stress, but, in addition, also to disinfectants, which are periodically applied to them.

Key words

Touch screen, self cleaning, antiviral, antibacterial, anticovid, antimicrobial.

Supported by Technology Agency of the Czech Republic No. FW03010006, "Permanent protection of touch screens to prevent the deposition of organic pollutants on their surface"
FOTOAKTIVNÍ PERYLENOVÉ DERIVÁTY JAKO ADITIVA PRO POLYMERNÍ MATRICI SE SAMOČISTICÍMI VLASTNOSTMI

PHOTOACTIVE PERYLENE DERIVATIVES AS ADDITIVES FOR A POLYMER MATRIX WITH SELF-CLEANING PROPERTIES

KUBÁČ L.¹, ČERNÝ J.¹, BEČVAŘÍKOVÁ R.¹, HRDINA R.², ALAFID F.², BURGERT L.², PUMMEROVÁ M.³, PIŠTĚKOVÁ H.³, SEDLAŘÍK V.³, LIŠKOVÁ V.⁴

1 – Centrum Organické chemie s.r.o., Rybitví
2 – Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická
3 – Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut
4 – Synthesia a.s., Semtín

Summary

Perylene derivatives, which show photoactivity when irradiated with light at a wavelength of 450 to 500 nm and show high stability even at temperatures around 300 °C, have been incorporated into thermoplastics and polymer coating systems. In this selected polymer systems, these derivatives are able to generate singlet oxygen upon visible light irradiation, thus providing the modified polymer surfaces with self-cleaning properties and increased protection against microbial attack.

Key words

Photoactive polymeric system, perylenes, self-cleaning effect, singlet oxygen

Perylenové pigmenty (základní skelet viz obr. 1) vykazují unikátní koloristické vlastnosti. Především vykazují vysokou brilanci, stabilitu na světle a vysokou odolnost při vysokých teplotách [1]. Tyto vlastnosti předurčují jejich použití pro barvení plastů zpracovávaných při vyšších teplotách, např. polyamidů a pro aplikace ve vypalovacích lacích. Především pak druhá zmíněná aplikace přináší bohaté možnosti využití v automobilovém průmyslu.



Vhodně substituované perylenové deriváty vykazují polovodivé vlastností, které umožňují jejich využití v elektronických aplikacích [2], především pro organické tranzistory [3], aditiva pro senzorové vrstvy [4], ale i organické fotovoltaické systémy [5].

V rámci diskutované práce bylo rozpracováno použití perylenových derivátů jako fotoaktivních aditiv do polymerních matric. Pokud mluvíme o organických fotoaktivních systémech, jedná se o jev, kdy působením viditelného světla o definované vlnové délce, v tomto případě 450 až 550 nm dochází k excitaci molekuly perylenu [6], která krátkodobě přechází do tripletového stavu, kde interaguje s molekulou kyslíku, která je v základním uspořádání v tripletovém stavu. Při této interakci odchází k přenosu energie z tripletového stavu perylenu na kyslík a z tripletového stavu se stává tzv. singletový stav. Kyslík je v tomto stavu velmi reaktivní a působí oxidačně na organické polutanty i na některé typy mikroorganismů.

Měření fotoaktivity bylo prováděno pomocí standardních metod, které jsou v COC dlouhodobě využívány:

 Stanovení generace singletního kyslíku je prováděno pomocí měření rychlostní konstanty k rozkladu činidla 1,3-difenylisobenzofuranu v methanolu za osvitu definovaným světelným zdrojem. Čím vyšší hodnota k, tím je vyšší produkce singletního kyslíku a tedy fotoaktivita. - Stanovení rozkladu modelových organických polutantů v roztoku, např. kyseliny β -indolyloctové za osvitu definovaným světelným zdrojem.

 Stanovení rozkladu modelových organických polutantů v tenké vrstvě se provádí měřením rychlosti rozkladu fluorescenčního salicylanu sodného.

 Stanovení anitmikrobiální účinnosti se provádí podle normy ISO 22196, Plastics – Measurement of antibacterial activity on plastic surfaces, která je modifikovaná pro účely fotoaktivních systémů s vyžitím definovaného zdroje záření.

Měření fotoaktivní účinnosti vybraných perylenových derivátů, u kterých byla fotoaktivita identifikovaná již v práškovém stavu, bylo následně prováděno v celé řadě aplikací, ve vypalovacích lacích určených pro strojírenství, vodouředitelných lacích, v různých typech plastů (polypropylen, polyamid, EVA, PET, polykarbonát) a to jak ve formě fólií, tak ve formě tkanin. Perylen byl zapracován do koncentrátu polyamidu, který byl následně použit pro přípravu mikrovlákna, ze kterého byla utkána punčoška.

Bylo zjištěno, že typ polymerní matrice zásadním způsobem ovlivňuje úroveň fotoaktivity a schopnosti odbourávat organické polutanty usazené na povrchu měřeného materiálu, jakož i celkové antimikrobiální chování. Bylo doporučeno optimální uspořádání pro průmyslové aplikace. Byl vybrán nejvhodnější derivát, který vykazuje vysoké stability na světle i odolnost proti působením vysokých teplot. Byly doporučeny vhodné polymerní nosiče a to jak pro oblast nátěrových systémů, tak pro oblast plastů.

Výroba fotoaktivního derivátu byla ověřena v měřítku skleněného poloprovozu, technologie jeho výroby je připravena pro transfer do řádné výroby. Bylo provedeno ověření postup přípravy koncentrátu polyamidu s obsahem perylenového derivátu, který je vhodný pro přípravu polyamidových fólií i pro výrobu polyamidových vláken.

Literatura

- [1] Nagao Y.: Prog. Org. Coat. 31, 43-49 (1997).
- [2] Huang Ch., Barlow S., Marder S.R.: J. Org. Chem. 76, 2386-2407 (2011).
- [3] Jones B.A., Facchetti A., Wasielewski M.R., Marks T.J.: J. Amer. Chem. Soc. 129, 15259–15278 (2007).
- [4] Chen Sh., Xue Z., Gao N., Yang X., Zang L.: Sensors 20, 917 (2020).
- [5] Li Ch., Wonnenberger H.: Adv. Mat. 24, 613-636 (2012).
- [6] Foote C.S.: Science 162, 963-970 (1968).
- [7]. Patent CZ 308914, "Pigment na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních systémů s obsahem aditiva a polymerní systém s tímto pigmentem"

Práce byla podporována MPO v rámci projektu FV30048 – "Nová aditiva pro multifunkční modifikaci polymerních povrchů."

INFORMATION ON TIO₂ CLASSIFICATION STATE AND POSSIBLE FURTHER DEVELOPMENTS

INFORMACE O SOUČASNÉM STAVU V OBLASTI KLASIFIKACE TiO₂ A MOŽNÉHO BUDOUCÍHO VÝVOJE

PIKAL P.

Precheza a.s., Nábř. Dr. E. Beneše 24, Přerov, petr.pikal@precheza.cz

Summary

CLH Classification of TiO₂ and powder materials containing TiO₂ is active from October 2021. Only materials which has more than 1 % of TiO₂ in particles with aerodynamic diameter lower than 10µm have to be classified. This article summarise effort made by TiO₂ producing companies to find suitable method to correctly estimate this value and how to use it for plausible classification. The method should be regularly available, reasonably standardised, generally accepted, reproducible and repeatable, correctly discriminate various materials (not only pristine TiO₂) and give directly amount of material below suggested threshold 10 µm. We found several methods but only Rotating drum method EN 15051-2 fulfils more or less all above mentioned features.

Key words

Carcinogenity, Inhalation, Aerodynamic diameter, TiO2

European commission decided to propose TiO_2 classification as inhalation carcinogen category 2 in February 2020. All producers and consumers should change their documentation and their procedures taking this into consideration till 1st October 2021. Most important note 10 says:

The classification as a carcinogen by inhalation applies only to mixtures in powder form containing 1% or more of titanium dioxide which is in the form of or incorporated in particles with aerodynamic diameter $\leq 10 \ \mu m$.

The stepwise procedure how to evaluate what statement/labels should be used in SDS or on material packing is summarised in following figure.

Fig. 1: Stepwise approach to estimate if material has to be classified or not. It is worth to mention that if liquid contains not classified TiO, but is sprayed and the spray.



Statements EUH210, 211 or 212 should be provided on liquid or solid mixtures containing classified TiO_2 in amount greater than 1%. Detailed ECHA interpretation of classification together with some examples is in [].

Each TiO₂ producer and consumer has to comply to the classification wording and has to act according to the type of material he is producing. The problem is how to measure aerodynamic diameter of particles, which are not clearly in aerosol state. This could be TiO₂ in sacks, powder coating containing TiO₂, mortar mixture with TiO₂, liquid paints with TiO₂. Each material should be evaluated according to intended application. The paint which is sprayed and contains more than 1 % of TiO₂ should be tested if during application droplets are smaller or bigger than 10 μ m and if in smaller droplets is more than 1 % of total TiO₂.

But as TiO₂ producer, Precheza need to find out what method should be used to evaluate pure powder TiO₂ and whether it falls within limits for classification or not. Clearly it contains more than 1 % of TiO₂ but to evaluate if the material has aerodynamic particle size smaller than 10 μ m one need to measure this feature. This value has to be estimated in the air. Dust measurements at the workplace or workers' exposure measurements are designed to determine the aerodynamic size of dust. There are plenty of methods which could measure aerodynamic diameter in the air (SMPS, APS, ...). The tricky part is how to make aerosol from the material in sack. If you ask people who measure aerosols, they say it is not possible and you never get original aerosol once the material settles and is collected somewhere. But as this value is required, we had to find some way how to perform analysis reproducibly having in mind all possible uses and also materials which only contain some TiO, pigment fraction.

We evaluated several options and as the method of choice we recommend EN 15051-2 []. This method is one of the methods used to evaluate propensity of powder material to generate airborne particles during handling procedures like pouring, conveying, bag emptying, packaging). The advantage of this method is that it can without any modification provide value for thoracic part of generated dust, which is equivalent to particles below 10µm. It is widely recognised and accepted, the procedure is standardised and it is commercially available and several independent labs are able to perform the analysis. Precheza together with other TDMA (Titanium dioxide manufacturers association) members performed extensive study and analysed several TiO, pigments and nanomaterials by different methods.

Primary particle size vs. Aerodynamic particle size

Primary particle size is (usually average) geometric diameter of single particle measured by various methods. It could be calculated from measured distribution and its value depends on the way how the distribution is expressed – number, volume, surface, intensity or other. Primary particles may also form aggregates or agglomerates, which in many cases acts as single particles and are as such measured. The aerodynamic diameter of a particle is defined as diameter of a sphere, whose density is 1 g.cm⁻³, which settles in still air at the same velocity as the particle in question. This velocity depends on various factors, namely density of the particle - ρ , its aerodynamic diameter – d and air viscosity - η (g is gravity constant and C is correction factor).

Knowing all these factors, one can estimate aerodynamic diameter from the particle motion in the air. It is clear, that particle diameters measured by techniques like electron microscopy, DLS or LD or centrifugal sedimentation does not have much in common with aerodynamic diameter.

Primary particles are held together with strong forces which are schematically expressed in following figure.

Fig. 2: Diagram comparing size dependent strength of forces in agglomerates for particulate materials, taken from book "Wet Granular Matter" from Prof. Dr. Stephan Herminghaus, 2013 and added with region of primary particle size of TiO₂ nano material (red) and TiO₂ pigment (blue bar); Capillary forces are dominating all other forces and glue the particles to agglomerates, which are additionally fastened by the large VdW interaction (large Hamaker constant of TiO₂) in direct particle contact areas;



We therefore tested 11 TiO_2 materials with different primary particle size, different structure and different surface treatment by several methods suitable to mimic how TiO_2 materials are handled during its application. The results are compared in following table.

We also tested so called Venturi dispersion and laser diffraction measurement but the dispersion force strongly influenced measured results. The material is mostly dispersed up to primary particles. Although it could be considered as "worst case scenario" the dispersion method is not standardised, and it is closer not to actual material handling but to the jet milling operations. Such milling operations are performed in close compartments and are not performed by any customer during application.

It can be clearly seen, that TiO_2 is powder material producing only little amount of thoracic dust during handling. Evaluated methods can distinguish between different TiO_2 materials. Results from 2 different independent labs provide similar results as one can see in following figure.

Fig. 3: Comparison of two different labs results from dustiness measurement by EN 15051-2



Tab. 1: Possible methods comparison for classification of TiO ₂ in several samples chosen as repre-
sentative for TiO ₂ production. Results show the fraction below 10 µm. EN15051-3 as well as DIN
55992-1 can be driven in a way to display similar results than EN15051-2.

Sample identity	Туре	EN 15051-2 Rotating drum – Lab1 [% wt.]	Modified DIN 55992-1 Small rotating drum Lab 2 [% wt.]	EN 15051-2 Rotating drum - Lab [% wt.]	Modified EN 15051-3 Con- tinuous drop Lab 3 [% wt.]
G1 - 1	Nano	0.28	0.73	0.2697	0.001
G2 - 5	Nano	0.02	0.27	0.0634	0.003
G3 - 1	Pigmentary	0.01	0.03	0.0041	0.0001
G4 - 19	Pigmentary	0.01	0.03	0.0075	0.0015
G5 - 4	Pigmentary	0.01	0.10	0.0136	n.a.
G6 - 3	Nano	0.38	1.29	0.4951	0.021
G7 - 5	Pigmentary	0.08	0.04	0.0361	0.001
G8 - 2	Nano	0.61	0.73	0.5118	0.012
G9 - 5	Pigmentary	0.03	0.03	0.0047	0.001
G10 - 4	Nano	0.01	0.04	0.0049	0.001
Е 171-Е	Pigmentary	0.01	0.03	0.0070	0.008

Together with EN 15051-2 we also recommend EN 15051-3 and DIN 55992 but those two other methods have to be slightly modified to provide results similar to suggested EN 15051-2 method, which directly measures airborne particles generated by handling with aerodynamic diameter below 10 μ m. Suggested methods for evaluating dustiness of TiO₂ and TiO₂ containing materials are not simple and require special equipment. But such equipment is available both in independent labs and as a commercial product. Methods are suitable for wide range of materials and provide reasonable results.

Precheza, together with other TiO_2 producers consider the classification as inappropriate, not scientifically backed, contradicted by epidemiological studies and dispute the classification at European court. However, before the issue is resolved we had to comply with the directive. We let samples of all our products measured and all are below classification limit – more than 1% below 10 μ m aerodynamic diameter.

Literature

- [1] https://echa.europa.eu/documents/10162/17240/guide_cnl_titanium_dioxide_en.pdf/d00695e4-e341-0a33-b0ac-bee35cb13867?t=1630666801979
- [2] Workplace exposure Measurement of the dustiness of bulk materials Part 2: Rotating drum method.

FOTOKATALYZÁTORY S PŘÍDAVKEM CeO₂ PRO ČIŠTĚNÍ OBTÍŽNĚ ODBOURATELNÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

PHOTOCATALYSTS CONTAINING CeO₂ FOR REMOVAL OF PERSISTENT ORGANIC COMPOUNDS

BAUDYS M., RUSEK J., KRÝSA J.

Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 16628 Praha 6

Summary

This work deals with the modification of TiO₂ photocatalyst by various overlayers containing CeO₂ with aim to increase surface hydrophobicity and thus enhance photocatalytic removal of persistent non-polar compounds. The deposition of thin layers of CeO₂ by spray pyrolysis over the particulate TiO₂ photocatalyst layer improves the mechanical stability, however photoactivity is much lower than original layers of pure TiO₂. Modification of particulate TiO₂ photocatalyst layer by overlayer based on colloidal SiO₂, TEOS, TiO₂ particles and different cerium precursors was more promising. Such overlayers significantly improved the mechanical properties of the resulting coating and at the same time increase photocatalytic activity of non-polar herbicide monuron about 40%.

Key words

TiO2, Monuron, Acid Orange7, CeO2, spray coating.

Introduction

Titanium dioxide of anatase modification has been systematically utilized as promising photocatalyst due to its chemical stability and high activity. Application of TiO₂ in environment protection consists mainly in air treatment with aim to improve quality of air in interior. Another application can be found in water treatment as a special part of final cleaning to decompose persistent pollutants at lower concentrations, which can not be easily removed by conventional biological processes.

This paper aims in the immobilization of TiO_2 particles in robust matrix based on rare-earth metal oxides (especially CeO₂) with expected high affinity to non-polar species resulting in the improvement of efficiency in wastewater treatment. Rare-earth oxides are promising candidates for the fabrication of hydrophobic surfaces. Many reports demonstrated their intrinsic hydrophobicity [1,2,3] on the other hand another papers reported that rare-earth oxides are hydrophilic [4,5]. In this work composite $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ layers were prepared by two methods, e. g. i) by doctor blading and ii) by spray coating of the suspension containing TiO_2 and CeO_2 particles in binder based on colloidal SiO₂. Such layers were characterized and their photocatalytic activity determined.

Experimental

i) layers prepared by doctor blading

Different molar ratios of $Ce(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich) and TiO_2 P25 (Evonik) were used for the preparation of the thin film on soda lime glass plates. Also, pure CeO₂ and TiO₂ thin films were prepared. The deposited films were dried at 60 °C and then calcined at 450 °C for 1 h to remove thickener (hydroxyethyl cellulose, (HEC) and to transform precursor to CeO₂.

ii) layers prepared by spray coating of CeO_2 and TiO_2 nanoparticles in SiO_2 binder

 TiO_2 P25 (Evonik) were dispersed in water to prepare suspension containing 240 g/l TiO_2. Then appropriate amount of nano CeO₂ (Sigma-Aldrich) particles were added to get molar ratio Ce/Ti (1:40). Binder consisting of tetraethylorthosilicate, colloidal SiO₂, and isopropanol as a solvent was mixed with TiO₂ suspension containing TiO₂ and appropriate amount of CeO₂ nanoparticles. Whole mixture was than diluted with n-propanol (1:1.35) and applied using 0.3 mm automatic airbrush system on soda lime glass substrates.

Results and discussion

Table 1 shows the contact angle values as a function of the molar ratio Ce/Ti. Surprisingly pure Ce layer exhibit low contact angle about 25°. In the case of molar ratio Ce/Ti 0.5 and also in the case of bilayer system TiO₂-CeO₂ the contact angle increases up to 60 °C, further increase of Ce/Ti ratio has no significant effect on the increase of contact angle which is about 42°. The films were then characterized by SEM and XRD (Fig. 1). We can see that TiO₂ particles are present on the surface (see Fig. 1a). XRD patterns (see Fig. 1b) confirm the presence of crystalline TiO₂ (anatase and rutile) and CeO₂.

Molar Ratio Ce/Ti	Time between paste preparation and deposition*	Contact angle	Time between paste preparation and deposition*	Contact angle	
Ce*	1 h	25.2			
0.5	1 day	61.8	1 week	61.2	
0.5**	1 h	51.4	1 day	17.1	
0.75	1 h	28.8	1 day	9.3	
1	1 day	42.9	1 week	25.6	
* pure CeO_2^2 , ** bilayer system TiO_2 - CeO_2					

Tab. 1: Water contact angles of the thin films prepared by doctor blade method

Fig. 1: TiO₂ films modified by CeO₂, (a) SEM morfology for film with ratio Ce/Ti 0.5, (b) XRD patterns of films of various Ce/Ti ratios (A-TiO, (anatas), C-CeO₂, R-TiO₂(rutil))



Fig 2 shows the concentration decay of Acid Orange 7 (AO7) on coatings prepared by doctor blading. Contrary to pure TiO₂ coating, presence of CeO₂ (ratio Ce/Ti = 0.5) has significant effect on the decrease of oxidation rate of AO7. This means that the rate of photocatalytic oxidation of AO7 is for TiO₂/CeO₂ coating much lower than for pure TiO₂ coating. This can be explained by blocking of TiO₂ active surface by CeO₂ particles.

The next research was focused on application of nanoparticles of CeO₂ and TiO₂ (molar ratio 1:40) in binder based on tetraethylorthosilicate and colloidal SiO₂. Figs 3 and 4, illustrate the concentration decays of dye Acid Orange 7 and herbicide Monuron, respectively, on TiO₂ layers prepared by drop-casting and covered by overlayer containing CeO₂ and TiO₂ (1:40) in SiO₂ binder. From the concentration decay it results that the rate of photocatalytic oxidation of Monuron is higher than that of Acid Orange 7. The reason is in the different structure of organic molecules responsible for the different the first step in photocatalytic oxidation, in the case of AO7 is the break-up of azobond, in the case of monuron it is an oxidation of methyl group on aromatic ring. In both case it is clearly visible that the modification of TiO_2 coating by an overlayer containing CeO_2 particles does not result in a decrease in photocatalytic activity. In fact in the case of low soluble, non-polar herbicide Monuron we can clearly see an increase of degradation rate for CeO₂ modified layers (about 40 % compared to pure TiO₂ layer. This indicates positive effect of the presence of cerium oxide in removal of non-polar compounds.

Fig 2: Photocatalytic degradation of model azodye Acid Orange 7 on TiO₂ coatings prepared by doctor blading in stirred batch photoreactor



Fig 3: Concentration decay of Acid Orange 7 on TiO₂ layer prepared by drop-casting and covered by overlayer containing CeO, and TiO, (1:40) in SiO, binder.



Fig. 4: Concentration decay of Monuron on TiO₂ layer prepared by drop-casting and covered by overlayer containing CeO, and TiO, (1:40) in SiO, binder.



Conclusions

Two approaches of modification of TiO_2 layers by CeO_2 were investigated. The former was based on the preparation of paste containing TiO_2 and $Ce(NO_3)_3$ and deposition by doctor blading. Although after cal-

cination, cerium precursor was transformed to CeO_2 , prepared layers show almost negligible photocatalytic activity. This is most probably due to the blocking of photoactive surface by cerium oxide particles. The second approach was based on addition of CeO_2 and TiO_2 nanoparticles in binder based on tetraethylorthosilane and colloidal SiO₂. Such coating was used as an overlayer on pure TiO₂ particular layer prepared by drop-casting. In the case of polar pollutant Acid Orange 7 modification by cerium oxide results in the same photocatalytic activity while in the case of nonpolar pollutant Monuron a significant increase in the rate of photocatalytic oxidation was observed.

Literature

- G. Azimi, H.-M. Kwon, K. K. Varanasi, Superhydrofobic surfaces by laser ablation of rare-earth oxide ceramics, *MRS Communications* (2014) 4: 95.
- [2] Silva A. L. Ferreira E. Ribeiro E. Silveira N. Mattoso T. G Low-defect CeO₂ films synthesis by combined spray pyrolysis using different precursors, *Applied. Physics. A* (2015) 118: 1489.
- [3] M. Fronzi, M. H. N. Assadi, D. A. H. Hanaor, Theoretical insights into the hydrophobicity of low index CeO, surfaces, *Applied Surface Science* (2019) 478: 68.
- [4] K. Konstantinov, I. Stambolova, P. Peshev, B. Darriet, S. Vassilev, Preparation of ceria films by spray pyrolysis method, *Int. Journal of Inorganic Materials* (2000) 2: 277.
- [5] J. de Souza A. G. P. da Silva H. R. Paes, Synthesis and characterization of CeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis, Journal of Materials Science: *Materials in Electronics* (2007) 18: 951.

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (project LTAIZ19011).

ÚLOHA FOTOKATALYTICKÝCH NÁTĚRŮ VE SMART CITIES THE ROLE OF PHOTOCATALYTIC COATINGS IN SMART CITIES

PROCHÁZKA J.

FN-NANO s.r.o.

Summary

Smart Cities start with clean air, clean water, clean looks, a pleasant environment and energy savings.

Green Deal, decarbonization, etc. are today the political slogans that set the direction for the world. However, it is essential that the objectives of these slogans be met by effective modern technologies, not repressive bans.

Fortunately, technologies to improve the environment, such as photocatalysis, are now at hand, and certainly no one wants to lower our living standards, for example by lowering the speed limit to 30 km/h, paid city entry for cars, compulsory shared transport or mandatory purchases of emission credits of all kinds. The only solution to environmental problems that bring prosperity are modern technologies!

Studies carried out over the last 15 years confirm that fifteen square meters of facades painted with FN NANO[®] paint can easily compensate for emissions from the operation of one passenger car with a diesel engine or three cars with a gasoline engine. At the same time, this facade remains clean thanks to a self-cleaning surface, which prolongs its service life and saves money on its maintenance.

Key words

FN NANO[®] photocatalytic coatings, air purification, protective coatings, self-cleaning coatings, decontamination, depollution, environmental applications, air cleaning, NO_v, ozone.

Snížení tepelné zátěže – úspora energie na klimatizaci

Nové technologie ve stavebnictví, konkrétně zateplené systémy (ETICS) umožňují výrazné úspory energie, ale tuto ekonomickou bilanci mohou ještě zásadním způsobem vylepšit dva faktory – vyšší odrazivost tepelného záření a úspory na údržbu povrchů. Oba tyto faktory – vyšší odrazivost radiace a samočistící schopnosti zajišťují ochrané nátěry FN NANO[®].

Obr. 1: CRRC certifikát odrazivosti a vyzařování tepelného záření FN NANO[®] 2 nátěrové vrstvy testované podle mezinárodních metod ASTM C1549 a ASTM C1371



Jak je patrné certifikátu na obr. 1, pomocí nanonátěru FN NANO[®] lze o 20 % snížit absorpci tepelné radiace. To umožňuje zásadní úspory energie. Navíc část absorbované energie ve viditelné a UV oblasti spektra nátěr převádí místo na teplo na ekologický efekt.

Ochrana proti UV záření

Fotokatalytická vrstva nátěrů FN NANO[®] absorbuje krátké vlnové délky a snižuje tak degradaci podkladové barvy UV zářením až 10000x (obr 2). Nátěr zároveň využívá tuto absorbovanou energii UV záření ke své aktivaci a zprostředkování mnoha dalších ochranných a ekologických funkcí.



Obr. 2: Adsorpce FN NANO® nátěru v UV-VIS oblasti

Samočistící vlastnosti

Naprosto zásadní vlastnost fotokatalytických nátěrů FN NANO[®] je jejich velmi silná samočistící schopnost, která využívá polovodičových vlastností oxidu titaničitého a elektronového deficitu na jeho povrchu. Prakticky všechny organické nečistoty, které se dotknou povrchu nátěru vlivem fotokatalytického efektu se rychle oxidují a zmineralizují.

Fotokatalýza TiO_2 je polovodičový jev, kdy po absorpci fotonů o určité energii se na povrchu tohoto polovodiče n-typu vytvoří oxidačně redukční potenciál o energii 3,2 eV. Jinými slovy, povrch oxidu titaničitého, který je aktivován absorbovanou energií UV spektra s maximem 365 nm vlnové délky, vykazuje elektronový deficit o energii 3,2V (rovnice 1).

 $UV + TiO_{2} \rightarrow TiO_{2} (h + e^{-}) \quad 3.2eV$ (1)

Vlivem této nerovnováhy dojde při kontaktu s organickými látkami k vytržení elektronu z jejich vazeb a na místo rozbité vazby se v molekule okamžitě váže vzdušný kyslík, čímž se organické látky rychle mineralizují až na molekuly H₂O a CO₂.

Kromě přímého přeskoku elektronu a rozbití vazby, který je dominantní, existují v přítomnosti vody slabší vedlejší paralelní jevy, prostředkované OH* radikály.

Oxidační reakce: (2) $h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH$ $2 h^+ + 2 H_2O \rightarrow 2 H^+ + H_2O_2$ $H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$ Redukční reakce na povrchu TiO₂: (3) $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^ \bullet O_2^- + HO \cdot 2 + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$ HOOH $\rightarrow HO \cdot + \cdot OH$

Pokud bychom použili zjednodušené přirovnání, jev fotokatalýzy se podobá horké plotýnce, kde při kontaktu s jejím povrchem probíhá proces oxidace organických látek, ale není na rozdíl od plotýnky iniciovaný teplem, ale světlem. Tento polovodičový efekt je na rozdíl od účinků chemických oxidančních látek zcela nevyčerpatelný.

Výsledek tohoto efektu je zřejmý z obr. 3. Černozelené povlaky mikroorganismů na fasádách jsou většině z nás velmi dobře známé (obr. 3 vlevo) a při revitalizaci kontaminované fasády neexistuje jednoduché řešení, které by zaručilo její dlouhodobou ochranu. V poslední dekádě se však naskýtá nechemické řešení jak uchovat fasádu dlouhodobě čistou – Funkční fotokatalytické nano nátěry FN NANO[®] (obr. 3 vpravo).

Obr. 3: Kontaminovaná zateplená stěna po 7 letech, s levou polovinou porostlou plísněmi a pravou polovinou chráněnou svrchním fotokatalytickým nátěrem



Tento nátěr dokáže však daleko více než odrážet teplo a čistit povrch fasády – umí odstraňovat jedy z ovzduší.

Čištění vzduchu od exhalací a kompenzace civilizačních dopadů

Během posledních patnácti let let jsme úspěšně demonstrovali dlouhodobou funkci fotokatalytických funkčních nátěrů (FN NANO[®]) pro velmi účinnou ochranu povrchů proti špíně a mikroorganismům a pro efektivní ekologické čištění vzduchu od exhalátů z průmyslu a dopravy.

Podle údajů ministerstva životního prostředí žije na území se zhoršenou kvalitou ovzduší 51 % obyvatelstva ČR a toto teritorium představuje 22 % rozlohy ČR. V posledních 7 letech byly uzákoněny nové imisní limity, závazné v celé EU a fotokatalýza je jedinou levnou technologií, která pomůže tyto limity také plnit. International Agency for Research on Cancer (IARC), součást World Health Organization (WHO), klasifikovala v květnu 2012 spaliny z dieslových motorů jako karcinogení pro člověka (Group 1). Direktiva EU 1999/30/ES zároveň požaduje výrazné snížení emisí oxidů dusíku a to již od ledna 2010 ve všech členských zemích EU. Snížení povolených koncentrací benz(A)pyrénu ve vzduchu pod 1ng/m³ reaguje na jeho vysokou nebezpečnost.

Velmi podstatnou funkcí fotokatalytického povrchu je jeho schopnost čistit vzduch od toxických látek a snižovat tak znečištění vytíženého prostředí.

Natřené budovy – přeměna v zařízení pro dekontaminaci vzduchu

Fotokatalytický nátěr FN NANO[®] nejenom prodlužuje životnost fasády a chrání ji před zašpiněním, ale zároveň účinně plní ekologickou funkci pro dekontaminaci ovzduší.

Před sedmi lety byly ošetřeny zvukové bariéry u frekventovaného silničního městského okruhu v Praze na Barrandově, kde vlivy počasí a exhalátů z dopravy degradují a špiní běžné povrchy, zatímco, tyto fotokatalytické plochy zůstávají stále čisté.

Po dvou letech zde ověřoval ÚFCH J. Heyrovského AVČR účinnost těchto ploch pro dekontaminaci vzduchu s výsledkem, že je prakticky nezměněna oproti původnímu stavu a snižování imisí NO_x ve vzduchu při jeho kontaktu s aktivní plochou dosahuje přes 50 % (obr. 4).

Obr. 4: Měření úbytku NO_x při kolizi vzduchu s fotokatalytickou plochou zvukových bariér na Barrandově po dvou letech vystavení vlivu počasí a dopravy



Výsledky této práce Dr. Radka Žouželky a ing. Jiřího Rathouského byly publikovány v prestižním odborném časopise *Applied Catalysis B: Environmental* 217 (2017) 466–476 pod názvem "Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology". Práce byla vysoko ceněna i proto, že autoři poskytují i modelové kalkulace určené pro projektany a architekty, které jim umožňují zapracovat fotokatalytické plochy do environmentálních bilancí při konkrétních urbanistických projektech.

Práce má zásadní charakter i z důvodů, že se nedrží striktně pouze ISO 22197-1 metody laminárního poudění NO a jeho konverze na NO₂, ale popisuje i srovnání podle navržené normy CEN v turbulentních podmínkách. Tato práce vyjasňuje celkovou bilanci NO_x (rovnice 4) kdy uvádí, že všechny molekuly oxidu dusnatého během relativně krátké doby přejdou ve vzduchu na oxid dusičitý. Dále je tato práce výjimečná, protože se poprvé věnuje chování NO, na TiO, fotokatalytickém povrchu.

NO (hv, TiO₂)
$$\rightarrow$$
 (NO₂)ads. + H₂O \rightarrow HNO₃ or NO₃⁻. (4)

Byl učiněn naprosto zásadní objev, že NO₂ se adsorbuje na fotokatalytické vrstvě ve stejné míře jako NO. Z toho plyne řešení pro odstraňování oxidů dusíku z ovzduší, konkrétně je co nejrychleji zoxidovat a adsorbovat na nátěru. V druhém kroku se vlhkost se postará o udržení stále vysoké účinnosti fotokatalytických nátěrů.

Podobně lze s vysokou účinností lze na aktivních pochách také likvidovat ozón.

Obr. 5: Porovnání účinností fotokatalytického povrchu FN NANO® při odbourávání ozónu při různých relativních vlhkostech vzduchu



1

Tento graf ukazuje na vynikající použitelnost fotokatalytických nátěrů FN NANO[®] pro dekontaminaci vzduchu v praxi. Pro dekontaminaci vzduchu, stejně jako pro ochranu povrchů hraje kritickou roli účinnost nátěrů a je dobré zmínit, že dnes existuje nezávislý certifikační program České společnosti pro aplikovanou fotokatalýzu, který tyto vlastnosti dokáže zhodnotit pomocí mezinárodních norem a nezávislých expertů.

Jeden metr čtvereční fasády natřené fotokatalytickým nátěrem (FN NANO[®]) dokáže dekontaminovat přes 3 miliony kubických metrů vzduchu ročně a vyčistit tak dostatek vzduchu za den, kolik spotřebuje jeden člověk k dýchání za celý rok.

Ochrana povrchů a životního prostředí pomocí multifunkčních nátěrů přináší nové kvality a možnosti, které pomáhají zlepšit kvalitu našeho života, stejně jako zmírnit civilizační dopady na životní prostředí.

Fotokatalýza je zatím jediná technologie, která dokáže vyčistit milion kubických metrů vzduchu za méně než 20 korun a zároveň se investice na pořízení fotokatalytických ploch mnohonásobně vrátí úsporami nákladů za energii a jejich údržbu. Stačí vzít stětec do ruky.

VÝZKUM VYUŽITÍ FOTOKATALYTICKÝCH NÁTĚRŮ PRO ČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

RESEARCH INTO THE USE OF PHOTOCATALYTIC COATINGS FOR AIR PURIFICATION

ŠEFL P.

Advanced Materials – JTJ s.r.o., Kamenne Zehrovice, Czech Republic

Summary

One of the main obstacles to the mass use of photocatalytic air decontamination technology not only in interiors, but also in solving environmental problems with air pollution, is the absence of a quantitative methodology for determining the efficiency of air purification. The project "Utilization of optimized photocatalytic nanocomposites for the removal of harmful substances from the air", which has been implemented by Advanced Materials-JTJ s.r.o. in cooperation with the J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR is focused on research in this area. The main issues addressed in the project are: 1) design and construction of a unique test apparatus for determining the degradation of air pollutants using a photocatalytic process and orientation experiments. 2) research of the optimal composition of the material for photocatalytic air purification and testing of its practical applicability. 3) systematic experimental research of removal of individual pollutants and their mixtures from flowing air using photocatalysis. 4) construction and verification of the function of an experimental station for determining the efficiency of the photocatalytic process in air purification.

Key words

Air purification, environmental technology, photocatalysis.

OZONE DISPOSAL USING PHOTOCATALYSIS LIKVIDACE OZONU POMOCÍ FOTOKATALÝZY

DUCHÁČEK T., MARTINIAKOVÁ I.

Advanced Materials – JTJ s.r.o., Kamenne Zehrovice, Czech Republic

Summary

This work is focused on the removal of pollutants, especially ozone, from the air using photocatalytic coating. Ozone is one of the most dangerous pollutants, due to its high toxicity to all living organisms. In this work, we focused on examining the process parameters, especially the effect of humidity, which plays an important role in the removal of ozone (and other molecules) and the effect of UV irradiation intensity. UV radiation is used to activate photocatalysis. Therefore, the same radiation that causes the formation of ozone could help with its degradation.

It is clear from the results that higher humidity negatively affects the photocatalytic process – it has an inhibitory character mainly at higher ozone concentrations. An interesting finding is that even at low light intensities (0.25 mW.cm⁻²) a plateau is formed, and the conversion does not change significantly with increasing the intensity.

Key words

Photocatalysis, photocatalytic coating, ozone degradation.

Introduction

Ozone is an environmental air pollutant along with others such as nitrogen oxides and particulate matter. While ozone itself can cause health troubles, it can also react with other chemicals found in a multitude of products to lead to other potentially toxic substances such as formaldehyde. Despite proponents for its use and the potential applications, toxicity can occur even at environmental levels and may be related to cardiac, respiratory, and neurologic events. Ozone is mainly formed by photolysis of NO₂ by solar UV radiation. However, UV also serves to activate photocatalysis, so the same radiation that causes the formation of ozone could help with its degradation.

There are many parameters affecting the efficiency of photocatalysis. Among the most important we can find air humidity and UV-A irradiation intensity. Humidity can play an important role in the photocatalytic reaction process because it affects the surface mechanisms of photocatalytic reactions and thus affects the degradation of gaseous pollutants. In interior applications, it is important to know the threshold value of light intensity at which sufficient efficiency is achieved in the degradation of pollutants. The intensity of the UV radiation determines the formation of ozone, which is formed during the day. Photocatalytic technology makes it possible to eliminate these ozone emissions.

In our study, we focused primarily on the effect of these parameters on ozone removal in laboratory conditions, using various relative air humidity (0, 50 and 100 %) or UV-A intensity (0.05 to 5.00 mW.cm⁻²). All tests were carried out with an initial concentration of ozone of 100 ppbv which can be regularly found outdoors on sunny days. The experimental results have shown that the FN2 photocatalytic coating can effectively degrade ozone even under very harsh conditions for photocatalysis such as 100% humidity or irradiation intensity of 0.05 mW.cm⁻².

Later on, we also tried how it works in real conditions, where all the parameters are always changing, by placing our reactor outdoors. Evaluating the impact of single parameters is rather challenging, however, the ozone degradation effect of the FN, coating is indisputable.

Results and discussion

All laboratory measurements were performed under ISO 22197 standard conditions adapted to the needs of ozone measurement (concentration of 100 ppbv was selected, variable humidity and irradiation intensity respectively). The samples were applied to a glass substrate using airbrush, weight of 1 mg.cm⁻² was reached. Two different photocatalysts were compared, Evonik Aeroxide P25 (P25), considered a reference

standard in the world of photocatalysis, and the commercial coating FN NANO® 2 (FN2).

The first series of measurements focused on the effect of air humidity on the photocatalytic ozone depletion. Three different humidity values were selected for the measurement, 0% and 100% as the extreme values and 50% in the middle between them. In Figure 1 we can see the measurement curves for both used photocatalysts at individual humidities. At first sight, there is a clear difference between them. While FN2 has a similar course at all humidities, P25 shows a noticeable activity decrease with increasing humidity.

Fig. 1: Dependence of O₃ conversion with input concentration of 100 ppbv on irradiation time at individual humidity for functional coating: a) FN2 and b) P25



The removal values for individual humidity are recorded for both photocatalysts in Table 1. There we can see another interesting fact, at the 0% humidity the results for both photocatalysts are the same, the difference is manifested only when the humidity is increased. In both cases, the behaviour worsens with increasing humidity, as expected, but only in one case is the worsening really striking. Thus we can say, that FN2, unlike P25, shows very good efficiency in ozone depletion no matter what the humidity is.

Tab. 1: Photocatalytic removal of ozone in the air stream of various relative humidity. Inle	et ozone
concentration 0.1 ppmv with irradiation intensity 1 mW.cm ⁻²	

Relative humidity [%]	FN2 Removal [%]	P25 Removal [%]
0	42	42
50	40	29
100	33	13

Fig. 2: Reaction rate constants of photocatalytic ozone abatement over FN2 and P25 coatings with dependence on the irradiation intensity



In the second series of measurements, the dependence on light intensity, specifically UV-A radiation, was measured in the same way as the dependence on humidity in the previous series. Similarly, as in the previous case, extreme values of intensities were chosen, 0.05 mW.cm⁻², which corresponds to very cloudy weather, and 5 mW.cm⁻² representing strong sunlight. Several other values between the mentioned two were chosen. All the selected values, including the measured removal percentages for each of the photocatalysts, are listed in Table 2. Here we can observe an interesting trend as well, namely that the intensity of UV radiation hardly matters. It is beautifully illustrated in Figure 2, where we can see the values of the rate constants depending on the light intensity for both photocatalysts. In both cases, after an initial steep increase, the values for intensities higher than 0.25 mW.cm⁻² are almost constant. However, for each of the intensities, FN2 removes ozone significantly better than P25.

Tab. 2: Photocatalytic removal	of ozone in the air	stream with v	arious irradiation	intensity. Inlet
ozone concent	tration 0.1 ppmv at	t the relative h	umidity of 50 %	

UV irradiation intensity [mW.cm ⁻²]	FN2 Removal [%]	P25 Removal [%]
0,05	32	15
0,25	37	27
0,50	40	29
1,00	38	28
1,50	42	22
5,00	39	29

The final measurement was performed in real outdoor conditions on Legerova street, which is one of the most polluted not only in Prague. For this measurement a reactor of dimensions $1 \times 1 \times 0.05$ m consisting of an acrylic façade board, painted with a functional coating FN2 according to the producer's instructions, and UV-permeable plexiglass ensuring adequate airflow was prepared. A hole for measurement was drilled into the centre of the board. A hose was led through the hole so that air could be sucked into the analyser from the surface. Another hose was led next to the board for sucking air from the ambient environment and thus without photocatalysis. This reactor allows hybrid measurement on the border of laboratory samples and the real house façade. The whole construction is shown in Figure 3.

-

Fig. 3: The measuring board construction

Due to the fact, that only one ozone analyser (Horiba APOA-370) was available, to ensure the relevance of the obtained data, the measurements were performed alternately from the active area of the board and from the ambient air. 20 minutes was chosen as a suitable time interval for individual measurements. For the graphical presentation of the results, one 40minute section was selected (Fig. 4), first 20 minutes were measured on the active surface of the board and next 20 minutes from the ambient air. The difference between the two sections is clearly visible, approximately 80 % of the total amount of the ozone present was removed on the active surface.

Fig. 4: Example from outdoor measurement. The beginning shows pollutant concentration in the photocatalytically active area, after 20 minutes it was switched to an inactive area



Conclusion

The first objective of this measurements was to prove that ozone can be photocatalytically degraded. This has been proven more than well.

Assessment of parameters essential for photocatalysis, air humidity and UV radiation intensity, followed. The effect of humidity proved to be significant, especially in the case of P25, where, in contrast to FN2, was a very significant decrease of activity with increasing humidity. The FN2 photocatalyst removed ozone very well at all humidities. On the other hand, the light intensity does not matter very much, even at a very low intensity of 0.25 mW.cm⁻² approximately 30% of ozone is depleted by P25 and even 40% when using FN2. Practically the same values are valid for all the intensities up to 5 mW.cm⁻². We can therefore say that the elimination of ozone when using FN2 photocatalyst reaches high values even in very unfavourable conditions, in the favourable ones the values are even higher.

It is always important to put the results obtained in the laboratory into practice. Therefore, the measurement on the façade simulating board was performed outdoors. Even better results than in the laboratory were obtained there, it was probably caused by the lower input ozone concentration. However, the results are excellent and the removal of more than three quarters of the amount of ozone passed through the active area is a result definitely worth of paying attention to.

COMPARISON OF PURE TiO₂ (P25) WITH FN NANO[®] AND OTHER PHOTOCATALYTIC COATINGS

POROVNÁNÍ ČISTÉHO TiO₂ (P25) S FN NANO[®] A JINÝMI FOTOKATALYTICKÝMI NÁTĚRY

MARTINIAKOVÁ I.

Advanced Materials – JTJ s.r.o., Kamenne Zehrovice, Czech Republic

Summary

This study was focused on the comparison of the most used standard Degussa (Evonik) P25 with photocatalytic coatings FN NANO[®] and others commercial photocatalytic paints. Solely P25 in the form of powder is known for its high efficiency in various photocatalytic reaction systems, but with the impossibility to use in real applications. FN NANO[®] coatings represent a special system that can connect TiO₂ nanocrystals on its surface so that their efficiency is maximized. Most of the experiments showed that the FN NANO[®] coating achieved higher performance, either in its effectiveness in degrading various air pollutants or in its durability, as well as in its better reaction selectivity. All experiments were measured under modified ISO conditions with defined concentration and air flow. Three groups of pollutants were tested, namely: NO_x, VOC, O₃. It was shown that the use of commercial FN NANO[®] coatings open a new green way for remediation of environment.

Key words

Photocatalysis, photocatalytic coating, Degussa (Evonik) P25, air purification, FN coatings.

1 Introduction

The most used and most comparable photocatalyst based on TiO_2 is Degussa (Evonik) P25. It is widely used due to its relatively high level of activity in many photocatalytic reaction systems. Due to this property, P25 was used de facto as a standard photocatalyst [1].

The disadvantage of P25 as well as other powder photocatalysts is their impossibility of use in real applications. For usability in real conditions, the incorporation of particles into a suitable binder system is essential.

Coatings are mainly applied on surfaces for decorative, protective or functional purposes, but in most cases, it is a combination of these. The term "functional coatings" describes systems which possess, besides the classical properties of a coating (i.e., decoration and protection), an additional functionality. This additional functionality may be diverse and depend upon the actual application of a coated substrate [2].

There are many photocatalytic coatings on the market that have different effectiveness in removing pollutants in the air. However, the advantage of the FN NANO[®] technology is the use of a special patented binder, which is permeable to air and can connect TiO_2 nanocrystals on its surface so that their efficiency is maximized, and they fulfil their cleaning functions.

In our study, we focused on comparing the P25 standard with our photocatalytic coating. Different pollutants or process parameters were compared.

2 Experimental and Methods

The overall experimental setup is shown in Fig. 1. An ISO standard reactor was used, which is characterized by laminar flow without agitation or diffusion along the flow (Fig. 1). The free volume of the reactor was 80 cm³ ($5 \times 32 \times 0.5$ cm) and the linear velocity of the flowing gas was 0.2 m.s^{-1} . Spatial velocity and spatial time are given in Tab. 1. Prior to the photocatalytic experiment itself, the pollutant of interest was always absorbed on the surface of the photocatalyst in order to reach an equilibrium state (i.e. to prevent the loss of nitrogen oxides and acetaldehyde due to adsorption during the photocatalysis measurement). Thus, the measured degradation of pollutants was caused solely by photocatalysis, not by physical adsorption on the surface.





3 Results and discussion

Several process parameters that influence the behavior of photocatalytic reactions were tested in the laboratory. The two most important – humidity and light intensity are discussed in this study. Nitrogen oxides and acetaldehyde were tested and several experiments with ozone were also performed. However, this is the subject of further research.

Comparison of P25 and FN2 and the role of humidity

In case of acetaldehyde the explanation of the observed trends is that at higher relative humidity the surface becomes wet, in the case of high humidity (75–100 %) probably to the surface covered with a thin film of water. In the case of acetaldehyde, moreover, the product of decomposition is water, which represents its further benefit to the system. This result show inhibition of the photocatalytic reaction.

For the FN2 photocatalyst, in the case of NO degradation, higher reaction rates were achieved compared to P25. The highest values were reached at 25 % humidity. With higher humidity, the same trend was observed as with acetaldehyde, that higher relative humidity results in lower efficiency of NO degradation and its conversion to other products (NO₂ and NO_x). The lowest efficiency of NO degradation was demonstrated for 100 % humidity and it can be observed that during the experiment there was a continuous slight decrease in the concentration of degraded NO up to the stationary phase. NO₂ degradation proceeded differently for P25 and FN2. A drastic decrease in efficacy was observed for P25 at a humidity of 25 %, while only a gradual decrease was observed for FN2. However, it has also been confirmed that the higher the humidity, the worse the efficiency.



Fig. 2: Dependence of three different molecules with input concentration of 1 ppmv on humidity for functional coating: a) P25 and b) FN2

Comparison of P25 and FN, and the role of light intensity

In the case of commercial coating FN NANO[®], the reaction rate constant increased with irradiation intensity, reaching plateau at ca. 300 µmol per square metr in one hour. On such plateau, the FN NANO[®] coating rate constant was much higher compared to that of P25, even though the amount of titanium dioxide in the FN NANO[®] coating was about 13 % lower.

Regarding adsorption of pollutant on photocatalyst surface, a significant decrease of K constant values with increasing intensity was observed for FN NANO[®] coating (Fig. 2A). The reason is a high reaction rate of adsorbed NO molecules with reactive oxidation species (ROS) formed during light absorption. Intensity of 0.25 mW per square centimeter seems as the threshold-value above which both constants did not depend on the intensity.

Fig. 3: Reaction rate and adsorption constants of photocatalytic NO_x abatement over FN2 (2A) and P25 (2B) coatings [3]



4 Conclusions

From the research presented, a general conclusion follows that the FN_2 coatings exhibited high performance in the removal NO_x (modelled by NO), VOC (modelled by acetaldehyde) pollutants, even at rather low intensity of irradiation. This observation is of major importance for the real application of these coatings as low irradiation intensities are often encountered in the praxis. It was shown that the use of commercial FN NANO[®] coatings open a new green way for remediation of environment.

Literature

- [1] OHTANI, B., O.O. PRIETO-MAHANEY, D. LI a R. ABE. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2010, 216(2-3), 179-182 [cit. 2021-9-14]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- [2] MATHIAZHAGAN, A., JOSEPH, R. Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating – Review. International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2, No. 4, August 2011.
- [3] ZOUZELKA, R., MARTINIAKOVA, I., MUZIKOVA, B., DUCHKOVA, E., RATHOUSKY, J. Photocatalytic Abatement of VOC, NOx and Ozone Pollutants in the Air Stream – Submitted to *Journal of Chemical and Environmental engineering*.

NEW DEVELOPMENTS IN ADDITIVES CLEANING THE PATH FOR FORMULATING HIGH PERFORMANCE WATERBORNE INDUSTRIAL AND PROTECTIVE COATINGS

BIELEMAN J.

Patcham EU BV, www.patchamltd.com

Summary

Sustainability and meeting newest regulatory demands for offering coating materials with lowest environmental impact are main driving forces for product development in our industry. Water borne or solvent free coatings have been extensively used for architectural coatings for decades already and more recently also for industrial applications.

This paper highlights typical differences in performances of solvent-based vs solvent-free systems. Main differences are related to differences in effect of the diluent on surface tension and speed of evaporation.

Additives play a key role in equalizing the differences, still maintaining -or better improving- coating performance attributes. Patcham is involved in sharing technologies and ideas, supporting paint manufacturers in finding successful solutions. Practical examples of waterborne coating formulations, used for protective and industrial applications, will be highlighted. Furthermore, concepts for the development of full ranges of no-VOC colorants for in-plant resp. for POS tinting purposes.

HODNOCENÍ VELIKOSTI PRIMÁRNÍCH ČÁSTIC TITANOVÉ BĚLOBY EVALUATION THE SIZE OF PRIMARY PARTICLES OF TITANIUM WHITE

OSTRČIL M.

Precheza a.s., Nábř. Dr. E.Beneše 24, Přerov, marek.ostrcil@precheza.cz

Summary

New European legislation assumed that the food colour E171, which is titanium dioxide in the form of anatase, could only be added to foods when such material will not contain more than 50 % of primary particles smaller than 100 nm. Today, this assumption has already undergone significant change, with debate over a total ban on the use of the additive E171 in food. Food titanium dioxide is also used in cosmetics and pharmacy, and it is foreseeable that stricter quality requirements for titanium dioxide will also affect these areas of use, including technical use. That will lead not only to a change in the properties of food anatase, but also to the need to correctly assess the mean size of the primary particles at the manufacturer and thus also at the customer. This work compares different methods of evaluating the size of primary particles of anatase in comparison with the evaluation of the size of primary particles from images taken by electron microscopy.

Key words

TiO₂, E171, Primary particle size distribution, Nanomaterial, Electron microscopy

Úvod

Nová evropská legislativa předpokládala, že potravinářské barvivo E171, kterým je oxid titaničitý ve formě anatasu, se bude moci do potravin přidávat jen tehdy, pokud max. 50 % primárních částic bude do velikosti 100 nm. Dnes již tento předpoklad doznal značné změny a diskuse se vede nad úplným zákazem používání aditiva E171 v potravinách. Důvody pro tento striktní zákaz vychází nejen z označení TiO₂ jako potencionálního inhalačního karcinogenu, ale i z nemožnosti vyloučit genotoxicitu TiO₂. Tento krok není podložen žádnými relevantními vědeckými studiemi a jedná se spíše o politické než vědecké rozhodnutí. Stejně jak na TiO₂ jako potencionální inhalační karcinogen lze pohlížet také na všechny práškové materiály, jak bylo vyjádřeno v doporučení RAC.

Používání TiO₂ v potravinách je paradoxně velmi omezené. Vyjma několika málo oblastí ve výrobě cukrovinek se aditivum E171 prakticky již nepoužívá. Naopak odvětví farmacie a kosmetiky se bez TiO_2 neobejdou a při hodnocení kvality TiO₂ vychází z podobných kvalitativních norem jako u potravinářského TiO₂. Osud používání TiO₂ v těchto odvětvích je prozatím velkou neznámou, ale lze předpokládat, že i zde dojde ke zpřísnění jeho používání. Úplný zákaz používání TiO₂ si však v kosmetice a farmacii lze jen stěží představit. V těchto odvětvích jsou na pigmenty kladeny vysoké nároky nejen z pohledu vybarvovací/krycí schopnosti, ale také z pohledu chemické odolnosti.

Z pohledu technického (nepotravinářského) TiO_2 určeného pro výrobu nátěrových hmot, pro výrobu plastů, do gumárenského a dalších odvětví průmyslu lze předpokládat, že zákaz jeho používání v potravinářství bude mít dopad také na jeho používání v technických oborech, zejména u plastů či nátěrových hmot určených pro kontakt s potravinami.

V této souvislosti i Precheza a.s. jako významný producent TiO_2 drží krok s vývojem legislativy a trhu a hledá cesty, jak v takovém případě zákazníkům nabídnout materiál, který bude vyhovovat všem právním a technickým požadavkům. S tímto souvisí i možnost výroby anatasu, který bude splňovat požadavek na minimální střední velikost primárních částic. Kromě nezbytné změny technologie výroby anatasu by si tato změna vyžádala také rychlé a spolehlivé hodnocení střední velikosti primárních částic.

Teorie

Při výrobě titanové běloby je klíčovým procesem pro velikost primárních částic proces kalcinace. Při ní z hydratovaného amorfního oxidu titaničitého krystalizuje nejdříve anatas, nízkoteplotní modifikace TiO, a při vyšších teplotách rutil, vysokoteplotní modifikace TiO,. Obecně je rychlost krystalizace a velikost vznikajících krystalů závislá mimo jiné na teplotě a době, po kterou mohou krystaly růst. S velikostí krystalů, primárních částic, úzce souvisí pigmentové vlastnosti titanové běloby.

V současné době nejpřesnější a všeobecně uznávanou metodou pro hodnocení velikosti primárních částic je hodnocení snímků částic z elektronového mikroskopu. Na snímcích se označí jednotlivé částice a následným statistickým zpracováním se vypočítají požadované parametry.

Obr. 1: Snímek ze SEM



Obr. 2: Vyhodnocený snímek ze SEM



Vyhodnocení snímků SEM je nicméně velmi časově náročné a Precheza a.s. nedisponuje vlastním elektronovým mikroskopem a spolupracuje s Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů při Univerzitě Palackého v Olomouci. Částice na snímcích ze SEM se musí pracně ručně zakroužkovat za dodržení specifických pravidel.

Pro řízení výroby je tak dlouhá doba pro vyhodnocení vzorků zcela nevyhovující a bylo třeba tedy hledat adekvátní náhradu této analýzy, která bude poskytovat výsledky v řádu hodin a s vysokou přesností, tzn. dobrou korelací s naměřenými hodnotami střední velikosti primárních částic ze snímků SEM.

Za tímto účelem byly vytipovány analýzy, které se v Precheze a.s. standardně provádí při mezioperační a výstupní kontrole a mají souvislost s velikostí částic a hodnocením pigmentových vlastností.

Výsledky stanovení velikosti primárních částic ze snímků SEM byly porovnány s výsledky hodnocení velikosti částic laserovou difrakcí (LD) a dynamickým rozptylem světla (DLS), velikostí krystalových domén pomocí XRD, barevného podtónu a SFM2.

Výsledky a diskuse

Celkově byla střední velikost primárních částic stanovena u 16 vzorků anatasu získaného různými kalcinačními režimy v provozních podmínkách. Pouze lineární korelace dalších naměřených parametrů se střední velikostí primárních částic jsou zachyceny v následující tabulce. Lineární, exponenciální i logaritmické korelace poskytovaly srovnatelné výsledky.

	d50 _{LD}	d50 _{DLS}	d50 _{xrd}	Podtón	SFM2
Korelační koeficient R	0,5424	0,5622*	0,9445	0,8994	0,9109
Determinační koeficient R ²	0,2942	0,3161*	0,8920	0,8009	0,8297
* hodnota korelace počítaná z 10 hodnot					

Tab.	1
------	---

Kritická hodnota korelačního koeficientu R pro 16 naměřených hodnot při dvoustranném 95% intervalu spolehlivosti má hodnotu 0,497 (resp. 0,632 pro 10 hodnot). Z této skutečnosti vyplývá, že kromě měření velikosti částic pomocí LD jsou všechny korelace významné a relevantní. Nejlepší korelace bylo dosaženo mezi měřením střední velikostí primárních částic a měřením velikosti krystalových domén pomocí XRD. Velmi dobré korelace poskytuje i měření podtónu a SFM2.

Špatné nebo zcela nevyhovující korelace při měření velikosti částic pomocí LD a DLS vychází ze skutečnosti, že tyto metody neměří velikost primárních částic, ale zejména agregátů a aglomerátů, tedy sekundárních částic.

Obr. 1: Závislot velikosti krystalových domén (XRD) na střední velikosti primárních částic



Obr. 2: Závislot velikosti částic (LD) na střední velikosti primárních částic



Výsledky měření potvrdily souvislost podtónu s velikostí primárních částic. Tato skutečnost jednoznačně stanovuje, že v případě výroby materiálu s vyšší velikostí primárních částic bude takový materiál žlutší, protože pokles podtónu znamená posun po ose b* systému CIE Lab ke žlutým barvám. Nelze tedy vyrábět titanovou bělobu s větší střední velikostí primárních částic bez zvýšení žlutosti pigmentu.

Porovnáním časové náročnosti jednotlivých analýz lze dovodit, že hodnocení velikosti krystalových domén umožňuje velmi přesné vyhodnocení střední velikosti primárních částic ve velmi krátkém čase ve srovnání s metodou kroužkování částic na snímcích SEM.

Měření střední velikosti primárních částic (SEM)	cca 2 dny
Měření velikosti částic DLS a LD	cca 30 minut
Měření velikosti krystalových domén	cca 10 minut
Měření SFM2	cca 30 minut
Měření podtónu	cca 30 minut

Tab.: Časová náročnost jednotlivých měření

Závěr

Srovnáním několika metodik hodnocení velikosti částic a pigmentových vlastností vyplynulo, že nejlepší korelace mezi střední velikostí primárních částic ze snímků SEM bylo dosaženo při měření velikosti krystalových domén pomocí XRD. Tato analýza je současně také časově nenáročná a může být s úspěchem využita při mezioperační kontrole pro řízení výrobního procesu i pro výstupní kontrolu vyráběného pigmentu. Dobrých výsledků bylo dosaženo i v případě hodnocení podtónu nebo SFM2.

Potvrdila se skutečnost, že případný požadavek na zvýšení velikosti primárních částic titanové běloby bude mít dopad i do optických parametrů pigmentu, konkrétně ke zvýšení žlutosti.

PIGMENTS & BINDERS PRODUCTION, QUALITY CONTROL WITH THE LASER DIFFRACTION

KONTROLA KVALITY VÝROBY PIGMENT A POJIV POMOCI LASEROVÉ DIFRAKCE

CHROMÝ J.

Atest SP z.o.o. (www.atestlab.cz)

Summary

Presentation is dealing with the control of the production process of pigments and binders. The lecturer explains the principle of the laser diffraction and describes the design of the sensor. The proper dispersion of products as the crucial factor for reliable results is mentioned as well. Presentation describes the measurement at the laboratory and the process environment. All modes: manual off-line, automatic at-line in the laboratory as well on-line and in-line at the production line are discussed. Evaluation of powder coatings and TiO₂ primary particles size and the essential parameters calculated from the particle size distribution are presented too.

Key words

Particle size, distribution, powder quality.

STATISTICAL ANALYSIS OF MICROPARTICLES USING FTIR AND RAMAN MICROSCOPY

STATISTICKÁ ANALÝZA MIKROČÁSTIC POMOCÍ FTIR A RAMANOVY MIKROSKOPIE

MATOUŠEK D., NEUMAN J.

Optik Instruments s.r.o. (www.optikinstruments.cz)

Summary

FTIR and Raman microscopy are powerful techniques used for analysis of chemism with spatial resolution in micrometer range. With new technologies – e.g. Focal-Plane-Array detector it is possible to reach even sub-µm spatial resolution. Thanks to the combination of such techniques with image-processing software functions and powerful computers able to process large data sets, it is nowadays possible to collect a very large chemical maps with unmatched lateral resolution, automatically detect and evaluate particles and combine chemical distribution characteristics together with the size distribution. This predestine FTIR and Raman microscopes for powerful analysis of size and chemism of particle materials (e.g. pigments, pharmaceuticals, microplastics and many others).

Key words

Microparticles, particle analysis, FTIR, Raman, microscopy, particle statistics, chemical mapping, chemical imaging, FPA detector.

KOMBINACE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE A DALŠÍCH TECHNIK PRO PRŮMYSLOVOU ON-LINE ANALÝZU I LABORATORNÍ APLIKACE

COMBINATION OF RAMAN WITH OTHER TECHNIQUES FOR THE ANALYSIS OF POLYMERS, PIGMENTS AND BINDERS

ŠEC K.

Nicolet CZ s.r.o. (www.nicoletcz.cz)

Summary

The flexibility of a two new types of Raman spectrometers (iXR and DXR3 Raman microscope) was described via several real examples of combining Raman with different analytical methods. The possibilities of using of these combined analytical methods were demonstrated in process and laboratory conditions. Raman was combined with: infrared spectroscopy, polymer modulation, rheometry, XPS/ARXPS, AFM and SEM/EDS techniques.

Key words

Raman spectroscopy, microscopy, FTIR spectroscopy, Rheometry, polymers, XPS, ARXPS, SEM, EDS.

1 Úvod

Rostoucí nároky na kvalitu vstupních surovin a výstupních produktů v kombinaci s legislativními nároky v mnoha výrobních odvětvích (farmacie, potravinářství, automobilový průmysl, recyklace plastů atd.) vedou k hledání nových analytických metod a způsobů jejich implementace do provozu. Jedním z důsledků je velký nárůst využití tzv. kombinovaných metodik, kdy se dvě a více rozdílných analytických technik spojují pro získávání informací ze stejného bodu vzorku, a samozřejmě ideálně přímo v provozním řetězci. Dostáváme tak paralelně hned několik doplňujících se informací kvalitativního i kvantitativního charakteru, díky kterým lze snadněji kontrolovat a optimalizovat proces vývoje a kontroly výroby. V následujícím textu je stručně popsáno několik moderních příkladů kombinací různých analytických technik s Ramanovou spektroskopií.

2 Ramanova spektroskopie a mikroskopie: stručná teorie

Ramanova spektrometrie je moderní analytická metoda založená na tzv. Ramanově jevu (Ramanově rozptylu). Prochází-li světelný paprsek nějakým prostředím, je určitá jeho část absorbována, část projde beze změny a část je rozptýlena. Představme si světelný paprsek dopadající na molekulu látky. Je-li srážka dokonale pružná, světlo se rozptýlí beze změny vlnové délky (Rayleighův rozptyl). Je-li srážka nepružná, dojde k rozptylu (změně směru šíření světla) a současně se změní vlnová délka tohoto světla. Tato změna je pochopitelně kvantována. Pokud je dopadající světlo monochromatické, bude ve spektru rozptýleného záření určitý počet čar (pásů), jejichž vlnová délka bude ve srovnání s původní vlnovou délkou mírně posunuta. Zdrojem "budícího" monochromatického záření (obvykle ve viditelné oblasti spektra) bývá laser. Ramanův rozptyl v závislosti na dané vlnové délce záření se detekuje a zaznamenává a výsledkem je tzv. Ramanovo spektrum. Pro jednotlivé pásy se pak vžilo označení Ramanovy linie (obr. 1).



Obr. 1: Princip Ramanovy spektroskopie

Poloha Ramanových linií podává informaci o druhu vázaných atomů a o vazbách v molekule a jejich intenzita je úměrná koncentraci dané složky (vazby) v měřeném vzorku. Ramanovo spektrum může tedy sloužit jak ke kvalitativní analýze (přiřazování pásů vibracím molekul, porovnávání s databázemi spekter), tak kvantitativní analýze. Lze pozorovat čistá rotační a vibračně-rotační Ramanova spektra, jež představují protějšek tzv. absorpčních spekter ve střední a blízké infračervené oblasti (IR a NIR spektroskopie), popř. v oblasti viditelné (VIS spektroskopie).

2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Ramanova a infračervená (FT-IR) spektroskopie jsou komplementární techniky analýzy látek. Různé typy molekul mají z hlediska polarizovatelnosti či dipólového jevu různou odezvu v molekulárních spektrech obou těchto technik, a proto je k zevrubnému výzkumu optimální získat spektra jak Ramanova, tak infračervená. V poslední době došlo k intenzivnímu výzkumu a inovacím v oblasti vláknové optiky a materiálů tzv. ATR sond (Attenuated Total Reflection) pro on-line FT-IR analýzu kapalin a práškových směsí. Zatímco Ramanova spektroskopie je vysoce efektivní i při měření spekter směsí přes skleněné, plastové a další typy obalů, FT-IR spektroskopie je o tuto možnost ochuzena. V praxi lze ovšem eleganttě využít právě zmíněných specializovaných ATR sond s vláknovou optikou, které lze do procesu výroby či výzkumných reaktorů ponořit, a získávat tak data on-line s rychlostí stovek spekter za minutu. Ramanův spektrometr lze do sestavy implementovat také pomocí vláknové optiky nebo jednodušeji měřením přes sklo či jiné materiály. Příkladem může být farmaceutický výzkum, kde lze on-line sledovat mnohastupňovou výrobu léčiv, a to i za extrémních teplot, tlaků, pH či v prostředích, kde pH nelze definovat. S výhodou lze využít malý a lehký (10 kg) FT-IR spektrometr Nicolet iS5 s příslušenstvím pro připojení vláknové optiky (obr. 2) v kombinaci s moderním Ramanovým spektrometrem iXR (obr. 3).





Obr. 3: Procesní Raman iXR



2.2 Definované mechanické namáhání vzorků: Polymer Modulator™

Aplikace tzv. step-scan FT-IR spektrometrie pro reo-optické studie polymerů je relativní novinkou v oblasti vědeckého výzkumu polymerních materiálů různých typů. Měření časové závislosti spektrálních změn ve vzorcích polymerů např. během modulace záření a současném namáhání vzorku přináší spoustu nových a užitečných informací o struktuře a chování materiálů. Kromě transmisních infračervených spekter lze během modulace polymeru měřit souběžně i Ramanova spektra, např. pomocí vláknové optiky. Příslušenství Polymer Modulator™ (obr. 4) tak poskytuje pohodlný, komerčně dostupný nástroj pro kombinaci spektroskopických měření a "stresových testů" polymerních materiálů.



Obr. 4: Polymer ModulatorTM (http://www.appl-tech.com/)

2.3 Reometrie

Reometrie se zabývá obecnými mechanickými vlastnostmi látek, vztahy mezi napětím, deformacemi a rychlostí deformace, a z toho zejména u kapalin vyplývají další hydrodynamické vztahy. Reologie je obor mechaniky zabývající se deformací a tokem látek vlivem napětí, které na něj působí, velmi často například vztahem mezi teplotou a viskozitou zkoumané kapaliny. Kombinace Ramanova spektrometru iXR a rotačního reometru HAAKE MARS (obr. 5) tak umožňuje během jednoho experimentu získat informace nejen o chemických změnách zkoumaného vzorku, ale souběžně i o vlivu teploty na viskozitu vzorku, a to až v rozsazích od –150 do 600 °C. U viskoelastických materiálů pak podává tato kombinovaná metodika extenzivní informace o mechanickém i chemickém chování vzorku vystaveného dynamickému zatěžování.

Obr. 5: Kombinace Ramanova spektrometru iXR a rotačního reometru HAAKE MARS



Příkladem této kombinované techniky je výzkum polymerních materiálů, jako je HDPE (high density polyethylene). Fázové přechody, kterými jsou v případě polymerů zejména tání a krystalizace, lze při použití této techniky on-line korelovat i se změnami v řetězci molekuly polymeru. Na obr. 6 je porovnání výřezu Ramanových spekter polyetylenu při dvou různých teplotách: 22 °C (polokrystalický stav) a 170 °C (amorfní stav).



Obr. 6: Porovnání výřezu Ramanových spekter polyetylenu při dvou různých teplotách

Zatímco spektrum získané při pokojové teplotě má ostré a intenzivní pásy korespondující s vibracemi vazeb C-C a CH₂, spektrum naměřené při vyšší teplotě popisuje roztavený vzorek pouze širokými vibracemi. Pomocí ploch pásů takto naměřených spekter při různých teplotách (zejména vibrace 1416 cm⁻¹) lze velice jednoduše kvantifikovat krystalinitu HDPE (stupeň krystalinity). Krystalinita je podíl krystalického obsahu ve struktuře polymeru, který je závislý nejen na strukturních podmínkách makromolekuly, ale také na podmínkách jeho zpracování (zejména rychlosti chlazení taveniny a typu přísad) a má zásadní vliv na hustotu, pevnost, pružnosti a tvrdost polymerů. Hodnotu krystalinity lze velmi dobře korelovat se všemi získanými reoskopickými vlastnostmi zkoumaných polymerů a zjišťovat například přesný okamžik přechodu materiálů (cross-over point). Kromě analýzy polymerů má tato kombinovaná technika Ramanovy spektroskopie a reometrie obrovské využití i ve farmaceutickém (hojivé masti), kosmetickém (krémy, masti) a potravinářském průmyslu (např. analýza falsifikátů medů atd.).

2.4 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, ARXPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) je již desítky let využívaná metoda pro kvalitativní a kvantitativní prvkovou analýzu pevných látek. Dává odpověď na tři hlavní otázky: jaké prvky jsou v povrchové vrstvě vzorku, v jakém jsou stavu a v jakém množství se na měřené ploše nacházejí. Principem této metody je tzv. fotoelektrický jev, za jehož vysvětlení a popsání vroce 1921 získal Nobelovu cenu Albert Einstein. Fotoelektrický jev (či fotoefekt) je fyzikální jev, při němž jsou elektrony uvolňovány z obalu atomu a emitovány (vyzařovány) z látky v důsledku absorpce elektromagnetického záření (zde rentgenového záření) látkou. Emitované elektrony jsou označovány jako fotoelektrická emise (fotoemise). Výsledkem měření je pak fotoelektronové (či XPS) spektrum se specifickými spektrálními čárami – píky. V těchto spektrech jsou pozice píků jednoznačným specifikem jednotlivých prvků a jejich intenzita (výška, plocha) pak parametrem kvantitativního obsahu daného prvku. Modernější variací je pak tzv. úhlově závislá fotoelektronová charky spektroskopie (ARXPS: angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy), kde lze provádět nejen analýzu chemického složení povrchů látek, ale i měření XPS spekter z větších hloubek materiálů či přímo provádět specifické měření hloubkových profilů.



Obr. 7: Kombinace Ramanova spektrometru iXR a ThetaProbe ARXPS

Implementací Ramanovy a ARXPS spektroskopie (obr. 7) tedy získáme velmi mocný nástroj: kombinaci molekulární spektroskopie (architektura molekul, polymorfie, krystalové struktury atd.) a prvkové spektroskopie (kvantitativní a kvalitativní analýza obsahu jednotlivých prvků). Příkladem využití této kombinace technik může být analýza v praxi velmi často používaných minerálních látek, které se vyskytují v mnoha polymorfních variacích: uhličitanu vápenatého a oxidu titaničitého. První z nich (CaCO₃) se v přírodě nachází ve třech odlišných formách: Kalcit, Aragonit a Vaterit. Ve všech případech se jedná o látky s odlišnou krystalickou strukturou a termodynamickou stabilitou, nicméně stejným chemickým vzorcem. V praxi se nejčastěji jedná o směs Kalcit/Aragonit, např. u mořských měkkýšů, kde je vzájemný poměr těchto polymorfů v ulitách závislý na teplotě moře, tlaku, slanosti vody atd. Situace s oxidem titaničitým (aktuálně v podstatě nejzkoumanější anorganickou látkou ve výzkumu povrchů a nanovrstev) je velmi podobná, v přírodě se vyskytuje ve dvou polymorfních variacích: Rutil a Anatas, kde se v praxi čím dál častěji spíše než čisté polymorfy používají jejich definované směsi. Nicméně stále existuje mnoho aplikací, kde je hlavním cílem co nejčistší forma jednoho z nich.

V případě $CaCO_3$ je pomocí ARXPS spekter evidentní (obr. 8), že rozlišení mezi jednotlivými polymorfy je velmi náročné, ne-li nemožné, XPS však poskytuje excelentní nástroj analýzy čistoty těchto látek, kdy lze po získání a změření spekter čistých standardů hledat a kvantifikovat jakékoli nečistoty.



Obr. 8: ARXPS spektra polymorfů CaCO, Aragonitu a Kalcitu

Na druhou stranu Ramanova spektroskopie (obr. 9) jakožto metoda molekulární analýzy dokáže z principu velmi rychle (v řádu vteřin) odlišit, o jaký polymorf se jedná (platí pro všechny polymorfy uhličitanu vápenatého). Kalcit, Aragonit a Vaterit vykazují posuny vibrací CO₃ skupiny a rozdílné mřížkové (tzv. "lattice") vibrace v oblasti pod 400 cm⁻¹. Poměry těchto vibrací lze také velmi dobře využít pro kvantitativní analýzu jednotlivých polymorfů. Oproti ARXPS má ovšem Ramanova spektroskopie relativně nízkou mez detekce, proto je problematické její využití pro studium kontaminací v uhličitanu vápenatém (sloučeniny arsenu, železa atd.)



Obr. 9: Ramanova spektra polymorfů CaCO, Aragonitu, Kalcitu a Vateritu

U polymorfů oxidu titaničitého (rutil a anatas) dochází k podobné situaci, jediným rozdílem je ještě intenzivnější unikátnost Ramanových spekter jednotlivých forem (obr. 10).



Obr. 10: Ramanova spektra polymorfů TiO, – Anatas a Rutil

2.5 AFM (Mikroskopie atomárních sil)

Ramanova spektroskopie a mikroskopie atomárních sil (AFM: Atomic Force Microscopy) jsou komplementární metody podávající informaci o povrchu zkoumaných materiálů. Ramanova spektroskopie (resp. mikrospektroskopie), pomocí měření molekulárních vibrací, podává informace o chemickém složení a morfologii daného materiálu. AFM pak informuje o strukturálních a topografických vlastnostech povrchu materiálu v jednotkách nanometrů. Spojení Raman-AFM je tedy logickým řešením pro materiálové inženýrství, popř. další obory zkoumající povrchy různých materiálů. Zatímco Ramanova spektroskopie podává informace o složení povrchu materiálů s velmi vysokým rozlišení (cca 0,5 mikrometru), AFM poskytuje zejména přesný nano-topografický profil povrchu. Dle typu AFM mikroskopu lze také souběžně získávat informace o fázových přechodech, viskoelasticitě, magnetických vlastnostech, elektrostatických vlastnostech, adhezi, kapacitanci, elektrochemických vlastnostech atd. Ramanův spektrometr iXR lze spojit s jakýmkoli komerčně dostupným AFM mikroskopem.

2.6 SEM/EDS (Skenovací elektronová mikroskopie, elektronově disperzní spektrometr)

Ramanova spektroskopie v kombinaci s elektronovou mikroskopií (často označováno jako "Raman-SEM Correlative Microscopy") je v poslední době velmi častou analytickou technikou pro detailní popis materiálů různých typů. Skenovací elektronová mikroskopie (obr. 11) umožňuje vizuální mapování materiálů se zvětšením do nano zobrazení až 300 000x; pokud se zkombinuje navíc ještě s tzv. EDS detekcí, pak je výsledkem kromě vysoce rozlišených zobrazení povrchu materiálů i jejich velmi přesná prvková analýza, tj. mapa rozložení jednotlivých chemických prvků.



Obr. 11: Quattro ESEM mikroskop + UltraDry EDS Detektor

V kombinaci s Ramanovým mikroskopem lze získat ještě molekulární mapu a všechny tyto informace zkombinovat do jednoho výsledného obrazu. Informace o prostorových vztazích, obsahu jednotlivých minerálů, polymorfismu a chemických podrobnostech lze tak generovat právě korelací snímků SEM-EDS s obrazy Ramanovy mikroskopie.

Příklad využití je na obr. 12 a 13: EDS detekce ukazuje na přítomnost titanu, hliníku a křemíku. Ramanova mikroskopie (DXR3 Raman Microscope) poskytuje ovšem další stupeň informací a ukazuje na přesné umístění křemene (modrá), ortoklasu (zelená), amfibolu (žlutá) a albitu (červená). Všechny tyto informace lze pak spojit v software do jednoho 3D obrazu a pracovat s ním pomocí řezů různých typů, otáčet ho, porovnávat s jinými obrázky atd.


Obr. 12: Příklad použití Raman-SEM korelativní mikroskopie

Obr. 13: Jednotlivá získaná Ramanova spektra (DXR3 Raman Microscope)



3 Závěr

Na několika příkladech byla popsána flexibilita nového typu Ramanova spektrometru iXR a nového Ramanova mikroskopu DXR3. Demonstrovány byly možnosti využití kombinovaných analytických technik s Ramanovou spektroskopií v provozních i laboratorních podmínkách.

Literatura

- B. Strauch: "Možnosti laserové Ramanovy spektrometrie" v Nové směry v analytické chemie (J. Zýka, uspořadatel), kap. 8, s. 171–203, svazek III, SNTL Praha 1988.
- [2] Peter Larkin: Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Elsevier 2011
- [3] Rheology-Raman spectroscopy: tracking emulsion stability with combination of a rheometer and Raman spectrometer, Thermo Scientific Application note
- [4] Rheology-Raman spectroscopy: tracking polymer crystallization with combination of a rheometer and Raman spectrometer, Thermo Scientific Application note
- [5] Advantages of coincident XPS-Raman in the analysis of mineral oxides species, Thermo Scientific Application note
- [6] D. Briggs, J. T. Grant, Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications and Surface Spectra Ltd., Trowbridge, 2003.
- [7] J. F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to surface analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- [8] http://www.appl-tech.com/

BINDER SOLUTIONS SUITABLE FOR A SUSTAINABLE ARCHITECTURAL COATINGS INDUSTRY

ŘEŠENÍ POJIV VHODNÝCH PRO UDRŽITELNÝ PRŮMYSL ARCHITEKTONICKÝCH NÁTĚRŮ

TIEMEYER C.

WACKER Chemie AG, Germany

Summary

The latest binder developments for a sustainable coatings industry are presented. The introduction of the powder paint concept will help to eliminate biocides, minimize logistics costs and reduce waste. The use of renewable raw materials lowers the CO_2 footprint of architectural coatings. Such solutions can be created using either the C14 or the mass balance approach.

Key words

Architectural coatings, sustainability, powder paint, renewable raw materials.

Concerns about the environmental impact of industrial products and their processes have been growing steadily over the last decade. In line with the United Nations' Sustainable Development Goal (SDG) 13, society needs to take urgent action to combat manmade phenomena such as pollution or climate change and their impacts.

Long-term exposure to biocides can harm human health and lead to severe allergic reactions. For this reason, the European Union is imposing ever stricter limitations on the use of biocidal chemicals, creating a need for biocide-free architectural coatings. By introducing the powder paint concept (see Figure 1) in-can preservatives can be avoided completely. Additionally, waste (e.g. from plastic buckets or left overs) can be significantly reduced and logistical aspects improved (e.g. shelf life or weight reduction).





Since carbon dioxide is a proven greenhouse gas, its emission and accumulation in the atmosphere is directly linked to climate change. While the entire economy needs to be decarbonized, the chemical industry must move away from fossil raw materials while keeping an eye on economic considerations. Understanding petrochemical value chains is key to unlocking potential solutions. Today, WACKER is proposing two approaches based on different biobased raw materials suitable for architectural coating binders.

First, biobased acetic acid can be produced from a byproduct of the wood industry. This biobased acetic acid has the same chemical properties as its fossil counterpart. Therefore, WACKER is able to use this raw material as a direct drop-in for the standard reaction processes. The end products are manufactured in accordance with the third-party certified biomass balance approach and show identical technical performance when compared to their equivalents based on fossil raw materials (see Figure 2). Therefore, this method makes it possible not only to reduce the overall carbon footprint of a product but also to avoid

specific investment costs for both binder and paint producers, who are transitioning toward an industry that consumes fewer fossil resources.

Fig. 2: Production process of VAE dispersions utilizing renewable raw materials based on the mass balance approach



The second approach is based on modifying a standard vinyl acetate-ethylene dispersion with starch to create a C14-detectable raw material. The selected starch is sourced as a side-product from the agrochemical industry. It is recovered from wastewater and treated to improve its chemical properties to make it suitable for architectural coating applications.

PASQUICK® TECHNOLOGY: SPEED-UP YOUR PAINTING OPERATIONS

TASIC S.

Covestro

Summary

Pasquick® stands for a polyaspartic technology, fast drying 2K system based on the reaction of an aliphatic polyisocyanate and an aspartic acid ester, which is an aliphatic secondary diamine. The overall reactivity of the aspartic acid esters can be influenced by changing the degree of steric hindrance, enabling the design of polyaspartic coatings tailored to the needs of the different coating applications.

Beside very fast curing and improved productivity of standard painting operations, Pasquick[®] technology go hand in hand with sustainability as significantly reduces VOC emissions, complaining with relevant European VOC and indoor air quality requirements, while maintaining the highest quality standards and long-term performance of standard 2K PU aliphatic coatings.

This presentation will introduce you to Pasquick[®] technology, main products and Covestro's most recent developments of aspartic acid esters with low residual fumaric acid diethylester (FADEE) content (Desmophen[®] NH LF) as well as aliphatic polyisocyanates with low (<0,1%) residual monomer content (Desmodur[®] ultra N).

STUDIUM SYNTÉZY "NEAPOLSKÉ ŽLUTI" STUDY OF THE SYNTHESIS OF THE NAPLES YELLOW

DOHNALOVÁ Ž.1, LUXOVÁ J.1, ŠULCOVÁ P.1, ŠEFCŮ R.2, ANTUŠKOVÁ V.2

1 Department of Inorganic Technology, FCHT, University of Pardubice 2 National Gallery in Prague

Summary

The paper deals with preparation and characterisation of yellow historical pigment that has used in artist paints. There are several reasons why to prepare the historical pigments again. One of the aims is authentication and assigning the probable date to a work of art. To identify the specific type of pigment used in a work of art, it is important to know its main characteristics. Naples yellow is generally known as the pigment of chemical composition $Pb_2Sb_2O_{\tau}$, but its phase composition is much more complicated. Therefore, the presented work is focused on synthesis of two main phases detected in Naples yellow, i.e. $Pb_2Sb_2O_{\tau}$ and $PbSb_2O_{\sigma}$. The pigments were prepared by solid state reaction at high temperature in range 600–1000 °C. The phase composition of the products is strongly influenced by the heating rate and duration at a given temperature. Also, composition of initial reaction mixture significantly changes the phase composition of the products. All prepared samples were characterised by X-ray diffraction analysis, by Raman and infrared spectroscopy. The colour parameters L*, a*, b* and particle size distribution of the powders were evaluated.

Key words

Naples yellow, historical pigment, lead antimonate yellow, Pb2Sb2O7.

Acknowledgment

This research has been supported by the programme of the Ministry of the Interior of the Czech Republic: Strategic Support for the Development of Security Research of the Czech Republic ČR 2019–2025 (IMPAKT 1), grant project: The Development of a Strategic Cluster for Effective Instrumental Technological Methods of Forensic Authentication of Modern Artworks, identification code VJ01010004.

INFLUENCE OF ${\rm La_2O_3}$ NANOPARTICLES ON THE PROPERTIES OF ACRYLATE LATEX

VLIV NANOČÁSTIC La₂O₃ NA VLASTNOSTI AKRYLÁTOVÉHO LATEXU

STEINEROVÁ D.1, KALENDOVÁ A.1, MACHOTOVÁ J.1, WOLFF-FABRIS F.2

 Institute of chemistry and technology of macromolecular materials, Faculty of chemical technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic
 2 European Centre for dispersion technologies, Weißenbacher Str. 86, 95100 Selb, Germany

Summary

This paper deals with the simple preparation of an environmentally friendly binder for sanitary interior applications, namely polymeric acrylate dispersions (latex) containing La_2O_3 nanoparticles as functional components to achieve antimicrobial properties, but also to improve physical and mechanical properties and chemical resistance. The incorporation of uncoated powdered nanoparticles was performed during the synthesis by a two-step emulsion polymerization technique to obtain latexes containing 0.5-1.3% La_2O_3 nanoparticles relative to the monomers. The properties of this new latex binder were compared with the properties of a reference system (without nanoparticles) synthesized by the same route. The results revealed that the new latexes containing lanthanum nanoparticles provided coating films with increased resistance to solvents and water bleaching, which at the same time have significant antimicrobial activity against all tested bacterial and fungal strains. The results of all tests provided evidence of the superiority of polymer dispersions with lanthanum nanoparticles over the reference system (without nanoparticles), while the useful properties increased with increasing concentration of La_2O_3 nanoparticles.

Keywords

Water-based paint, self-crosslinking acrylate latex, nanoparticle La2O3, antimicrobial coating

Introduction

Nowadays considerable attention is paid to the elimination of volatile organic solvents (VOCs) and, thanks to this, water-borne paint systems come to the fore. In most cases, water-borne coatings contain up to 80% water with a small amount of other solvents, such as glycol ethers. These coatings are known to be environmental because they comply with the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) and European Biocidal Products Directive (BPD) regulations requiring a VOC content of less than 350 g/l of water [1]. However, these coatings are subject to microbial colonization, which is an effect that must be avoided.

Acrylate latex paints are probably the most common commercially produced polymeric colloids [2, 3], mainly due to their easy preparation and modification. In addition, they are characterized by low toxicity and flammability, high resistance to atmospheric conditions, fast drying at room temperature and compatibility with a wide range of surfaces, such as metals, plastics or wood. An equally important advantage is good usability for the target customer, thanks to easy washing with water (before curing) and low odor. Thanks to these properties, they have become very popular despite their typical shortcomings, such as the formation of flash corrosion, low resistance to high and low temperatures or solvents and water and, as already mentioned, these paints are sensitive to biodegradation by bacteria and fungi while in the can, or later as an applied paint film, which often limits their applicability [4–6]. However, these shortcomings can be reduced by using nanoparticles, which provide a new approach to the development of antimicrobial materials, which can further favorably affect the structural properties of the coating film [7, 8].

The goal was to create a stable, one-pack environmental binder with suitable lacquer properties that prevents the growth of microorganisms, thereby reducing the risk of cross-contamination.

Experimental part

Raw materials for latex preparation

The latexes were prepared from monomeric methyl methacrylate (MMA), n-butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA) and diacetone acrylamide (DAAM) supplied by Sigma-Aldrich, Prague, Czech

Republic. Adipic acid dihydrazide (ADH, active substance content >98%; Sigma-Aldrich, Prague, Czech Republic) served as the crosslinking agent; Disponil FES 993 (anion-active surfactant based on sodium polyglycol ether sulphate; BASF, Chrudim, Czech Republic), as the emulsifier; ammonium persulfate (active substance content >99.9%; Lach-Ner, Neratovice, Czech Republic), as the initiator; and nanostructured La_2O_3 (particle size <100 nm; Sigma-Aldrich, Czech Republic) with no surface treatment, as the antimicrobial and antifungal ingredient of the latex.

Synthesis of latexes

Acrylate latexes were prepared by the technique of semi-continuous emulsion radical polymerization. The detailed composition of the monomers making up all the latexes was: 86 g MMA, 106 g BA and 8 g MAA dosed in the first phase and 78 g MMA, 104 g BA, 8 g MAA and 10 g DAAM dosed in the second phase. The latexes were prepared in a glass reaction vessel under a nitrogen atmosphere at a polymerization temperature of 85 °C according to the procedure shown in Table 1. The monomer emulsion was then added dropwise to the stirred reactor (approximately 2 mL/min) in two steps, between a 15-minute pause was allowed. When all the emulsion was added, the system was allowed to react for another 120 minutes to complete the polymerization process. (The temperature of the reaction vessel was maintained at 85 °C throughout the synthetic process.)

	Reactor Feed [g]	1. Phase [g]	2. Phase [g]	
Water	140.0	150.0	250.0	
Disponil FES 993	1.0	14.8	14.8	
Ammonium persulphate	0.8	0.8	0.8	
Monomers	-	200.0	200.0	
MeO nanoparticles*	-	-	2–7	
* For latexes with 0.5 % - 2 g, 1 % - 4 g, 1,5 % - 6 g a 1,75 % - 7 g MeO nanoparticles				

Tab. 1: Composition of the polymerization system

Determination of self-crosslinking latexes

The coagulate and coarse impurity contents of the latexes were determined by sieve analysis according to ČSN 64 9008; pH was measured with a Mettler Toledo FiveEasy FE20 pH-meter (Merck KGaA, Darmstadt, Germany); the minimum film-forming temperature (MFFT) was determined by using a MFFT-60 instrument (Rhopoint Instruments, East Sussex, UK) according to ISO 2115; the storage stability of latexes was performed in mode: 1. 50 °C after 2 months; 2. 25 °C after 2 years. The evaluation was performed using the Zeta potential and the particle size by the dynamic light scattering (DLS) method on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Malvern, UK) and the In-Can antimicrobial efficiency of the self-crosslinking dispersions was tested by using Preventol* Dipslides (LANXESS Deutschland GmbH, Cologne, Germany). The In-Can Preservation test of antimicrobial efficiency consisted of submerging the agar part of the DipSlide into the latex for 10 s, followed by incubation at 30 °C for 120 h. The result was evaluated by using standards.

Determination of coating films

The physical-mechanical properties were evaluated by the crosslink density on samples which were immersed in toluene at 35 °C for one week. The sample was then withdrawn, rapidly blotted with gauze and weighed to obtain a swollen weight of the sample. Equations using Flory and Reihner's theory were used to calculate the crosslink density. The hardness of the coating films was evaluated according to ČSN EN ISO 1522 – Paints and varnishes – Pendulum damping test; Persoz type pendulum (3034M001 pendulum, Elcometer Instruments GmbH, Aalen, Germany). The mechanical properties (mechanical resistance) of the coating films were assessed according to ČSN EN ISO 6272-2 – Paints and varnishes – Rapid-deformation (impact resistance) tests, viz. through measurements on an Elcometer 1615 variable impact tester (Elcome-

ter Instruments GmbH, Aalen, Germany). Chemical resistance of the coating films was assessed according to ASTM D-4752-10 – rubbing test with methyl ethyl ketone (MEK).

The optical properties of coating films were evaluated by the gloss of coating films cast on glass panels coated with black matte paint (RAL 9005) was determined by a micro TRI-gloss μ instrument (BYK-Gardner, Wesel, Germany) using a gloss-measuring geometry at 20° according to ČSN EN ISO 2813 and the transparency and water whitening of dried coating films was evaluated by light transmission (measuring the transmittance at the wavelength 500 nm) using a ColorQuest XE Spectrometer (Hunterlab, VA, US). Initially, transparency measurements were performed and then the coating films were immersed in distilled water for 48 hours at RT, then measurements were immediately performed on the exposed areas of the coating film. The extent of water whitening *W* is given by $W = 100(T_0 - T_i)/T_0$, where T_0 is the sample transmittance before distilled water exposure and Tt is the sample transmittance after performing the immersion test.

The antimicrobial efficacy of the coating films was evaluated by using a method ISO 22196 to determine the antibacterial efficacy and their antifungal effectiveness of coating films on a wooden substrate was further determined using a modified method ASTM D5590. Three bacterial strains were used for antimicrobial tests, namely *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, CCM 4516), *Escherichia coli* (*E. coli*, CCM 4517) and *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*, CCM 4425) and two fungal strains, namely *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*, CCM 8034) and *Aspergillus brasiliensis* (*A. brasiliensis*, CCM 8222). All the microbial strains were provided by the Czech Collection of Microorganisms (Masaryk University, Brno, Czech Republic).

Results and discussions

Determination of self-crosslinking latexes

The characteristic properties of all prepared latexes are given in Table 2. As can be seen from the results, the concentration of embedded La_2O_3 nanoparticles affects the protruding properties of the latex. It was found that with increasing content of nanoparticles there is an increased formation of coagulate, probably due to hydration of nanoparticles to form insoluble lanthanum hydroxide and dissociated OH⁻ and Me^{x+} ions, which led to increased ionic strength of the dispersion medium, ie. agglomeration of latex particles. The presence of dissociated ions is also evidenced by the increasing pH value. From MFFT measurements, it was found that all samples formed a paint film at room temperature. The results of InCan testing provide evidence of the antimicrobial efficacy of acrylate latexes containing lanthanum dioxide nanoparticles. While the reference latex (without nanoparticles) showed the presence of bacteria at a density of 1×10^6 cfu/mL and high yeast coverage, the nanoparticle latexes suppressed (reduced) the growth of microorganisms with increasing concentration, with microbicidal efficacy reaching only the highest nanoparticle shas not yet been fully elucidated, lipid peroxidation, the formation of reactive oxygen species or the presence of metal cations destroying enzymes of microorganisms are expected.

	Nanoparticle loa-	Coagulum		MEET	InCan stability	
Sample	ding in coating film [wt.%]	content [wt.%]	рН	[°C]	Bacteria [cfu/mL]	Fungi [deg.]
L ₀	0	0.1	2.12	8.1	1×10^{6}	Heavy
L _{La2O3-0.5%}	0.5	0.3	5.27	10.7	1×10^4	Moderate
L _{La2O3-1%}	1	0.6	5.71	11.9	1000	Light
L _{La2O3-1.5%}	1.5	1.0	5.85	14.4	<1000	None

Tab. 2: Characteristics of latexes differing in content of embedded nanoparticles

Due to the risk of premature crosslinking of the latexes already during storage due to the presence of inorganic nanoparticles, which resulted in the presence of an increased coagulate content, testing of the stability of the latexes during storage was performed. Particle size and Zeta potential were evaluated before storage (on the same day of synthesis) and after storage: after 2 years at RT. The measurement results are

shown in Table 3. From the measurement results it is clear that the particle size was not significantly affected by both the presence of nanoparticles and storage and the Zeta potential indicates that the presence of nanoparticles at the lowest concentration resulted in increased system stability, which gradually decreased with increasing concentration of nanoparticles. At the highest concentration of nanoparticles used, the Zeta potential value was comparable to the value of latex without nanoparticle content. As well as the particle size, the Zeta potential was not significantly affected during storage and based on these results, it can be stated that all latexes can be considered stable in the long run.

Sample	Same day	of synthesis	After 2 years at RT		
	Particle size [nm]	Zeta potential [mV]	Particle size [nm]	Zeta potential [mV]	
L_0	125.5 ± 2.0	-39.0 ± 1.7	123.7 ± 2.8	-38.2 ± 1.3	
L _{La2O3-0.5%}	92.7 ± 0.7	-47.1 ± 1.4	92.7 ± 1.1	-44.3 ± 1.5	
L _{La2O3-1%}	117.7 ± 1.4	-43.8 ± 0.8	117.8 ± 1.0	-43.3 ± 1.0	
L _{La2O3-1.5%}	119.3 ± 1.7	-39.0 ± 0.8	119.0 ± 1.5	-38.0 ± 1.4	

Tab. 3: Results of storage stability testing

Determination of coating films

Although metal oxide nanoparticles were primarily used as antimicrobial additives, their effect on the structural properties of the paint film was also investigated. Nanoparticles of sparingly soluble metal oxides have the potential to act as crosslinking agents providing ionic interfacial crosslinking, which significantly affects the properties of the resulting coating film. For this reason, the level of crosslinking was examined using the average molecular weight between the crosslinking nodes (M_c) . As can be seen from the results, the nanoparticles provided effective crosslinking agents and the crosslink density increased as expected with the nanoparticle concentration, as shown in Table 4. A comparison of the surface hardness of the coating films showed that further increased with increasing concentration of nanoparticles, which is probably due to the superior effect of ionic interfacial crosslinking over hydroplasticization, which is related to lower impact resistance, as the degree of hydroplasticization of the carboxylic emulsion copolymer is likely to affect mechanical resistance. The chemical resistance of coating films was evaluated using the MEK test, which found that with increasing concentration of nanoparticles increases resistance to MEK, which is probably due to increased network density due to ionic bonding between metal cations and carboxyl groups of polymer chains, as discussed above.

Sample	Mc [g/mol]	Surface hardness [%]	Impact resistance [cm]	MEK resistance [strikes]
L ₀	$76,532 \pm 556.2$	29.7 ± 0.9	10	35 ± 7
L _{La2O3-0.5%}	26,186 ± 545.3	37.5 ± 0.8	20	58 ± 5
L _{La2O3-1%}	20,456 ± 343.2	40.0 ± 0.9	15	178 ± 19
L _{La2O3-1.5%}	$12,863 \pm 340.2$	41.5 ± 1.4	15	213 ± 20

Tab. 4: Comparison of physical-mechanical and chemical properties

The results of the optical properties and water bleaching are shown in Table 5. All the prepared coating films were highly transparent and showed a high gloss without the presence of defects. Due to the high transparency and gloss of the coating films, it can be assumed that the nanoparticles were indeed present in the coating film at the nanoscale, i.e. without a significant amount of agglomerates of the respective nanoparticles. Due to the poor water resistance of acrylate latex coatings, water bleaching testing has also been performed, as increasing the crosslink density is a suitable tool for improving the water absorption resistance. From the measurement results it can be seen that water bleaching decreases with the concentration of nanoparticles, while latexes containing nanoparticles above 1 % show a very high resistance to water absorption and thus bleaching of the coating.

Sample	Gloss [GU]	Transparency [%]*	Water whitening	
			[%]*	[rel. %]
LO	79.9 ± 0.5	89.5	48.8	45.5
LLa2O3-0.5%	78.0 ± 0.2	90.1	54.5	39.5
LLa2O3-1%	77.3 ± 0.3	90.6	78.8	13.0
LLa2O3-1.5%	77.6 ± 0.2	89.6	87.6	2.2
* Transmittance measured at 500 nm				

Tab. 5: Comparison of optical properties of coating films

Testing showed that the antimicrobial properties increased with increasing concentration of nanoparticles, with the highest concentration used to achieve biocidal properties, as shown in Table 6. In contrast, the nanoparticle-free coating showed no antimicrobial effect on all strains tested. Although the exact mechanism of antimicrobial protection of metal oxide nanoparticles has not been fully elucidated, lipid peroxidation, formation of reactive oxygen species or the presence of metal cations destroying MO enzymes are expected. Based on these results, it can be stated that lanthanum dioxide nanoparticles at a given particle size and concentration can be used as an effective antimicrobial additive.

Samula	Antibacterial properties			Antifungal properties	
Sample	S. aureus	E. coli	K. pneuminiae	P. chrysogenum	A. brasiliensis
L ₀	0	0	0	0	0
L _{La2O3-0.5%}	20	20	0	20	20
L _{La2O3-1%}	50	80	30	80	80
L _{La2O3-1.5%}	100	100	100	100	100

Tab. 6: Antimicrobial properties of coating films

Conclusion

This work deals with the study of water-based acrylate latexes with increased antimicrobials, physical-mechanical and chemical resistance due to embedded nanoparticles of lanthanum dioxide. The addition of lanthanum dioxide nanoparticles during process emulsion polymerization has proven to be an effective tool for introducing ionic crosslinks into latex polymers without compromising the gloss and transparency of the coating. Due to the increased crosslink density, the coatings also showed higher hardness, mechanical resistance, chemical resistance and resistance to water bleaching. In addition, lanthanum nanoparticles have been shown to provide antimicrobial activity both in liquid latex (InCan stability) and in the coating film. Thus, lanthanum dioxide nanoparticles function as an ionic and antimicrobial additive, providing hygienic coatings resistant to water and solvents, suitable for the protection of various materials.

References

- ATHAWALE, V.D. and R.V. NIMBALKAR, Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. J. Am. Oil Chem. Soc. 2011, (88), 159–185.
- [2] MARIZ, I. de F. A.; I. S. MILLICHAMP; J. C. de la CAL and J. R. LEIZA, High performance water-borne paints with high volume solids based on bimodal latexes, *Prog. Org. Coat.* 2010, (68), 225–233.
- [3] PARVATE, S. and P. MAHANWAR, Advances in self-crosslinking of acrylic emulsion: what we know and what we would like to know, J. Disper. Sci. Techol. 2018, (40), 519–536.
- [4] WU, S. and M.D. SOUCEK, Model compound study for acrylic latex crosslinking reactions with cycloaliphatic epoxides, J. Coat. Technol. 1997, (69), 43–49.

- [5] TILLET, G.; B. BOUTEVIN and B. AMEDURI, Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room temperature, *Prog. Polym. Sci.* 2011, (36), 191–217.
- [6] GONZÁLES, I.; J.M. ASUA and J.R. LEIZA, Crosslinking in acetoacetoxy functional water-borne crosslinkable latexes, *Macromol. Symp.* 2006, (243), 53–62.
- [7] YAN, W.; ZHANG, X.; ZHU, Y. and CHEN, H., Synthesis and characterization of self-crosslinkable zinc polyacrylate lattices at room temperature, *Iran. Polym. J.* 2012, (21), 631–639.
- [8] YANG, L.; XIE, Z. and LI, Z., Studies on Acrylate Copolymer Soap-Free Waterborne Coatings Crosslinked by Metal Ions, J. Appl. Polym. Sci. 1997, (66), 2457–2463.

KATIONICKÁ PERYLENOVÁ BARVIVA

CATIONIC PERYLENE DYES

ALAFID F.R.A..¹, HRDINA R.¹, BURGERT L.¹, BOUŠKA M.¹, PUMMEROVÁ M.², PIŠTĚKOVÁ H.², SEDLAŘÍK V.², TROUSIL V.³, KUBÁČ L.³, VYŇUCHAL J.⁴, VALTR J.⁴, NĚMEC M.⁴, PROCHÁZKO-VÁ B.⁵, LOVECKÁ P.⁵

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology.
 Tomas Bata University in Zlín, Centre of Polymer Systems, University Institute.
 Centre for Organic Chemistry Ltd., Rybitvi.
 4 Synthesia a.s., Pardubice.
 University of Chemistry and Technology, Prague

Summary

A set of perylene dyes containing quaternary nitrogen was prepared. The prepared dyes were found to produce singlet oxygen when irradiated with visible light. Cotton was dyed with these cationic dyes and coloristic properties such as colour fastness to washing and light fastness were determined. The antimicrobial activity of the coloured samples was also determined, both in the dark and when irradiated with visible light.

ANTIMICROBIAL TREATMENT OF FIBERS - DICHTUNG UND WAHRHEIT

ANTIMIKROBIÁLNÍ ÚPRAVY VLÁKEN - DICHTUNG UND WAHRHEIT

HRDINA R.¹, BURGERT L.¹, KALENDOVÁ A.¹, ALAFID F.R.A.¹, BAYEROVÁ P.¹, ČERNÝ M.¹, BROŽKOVÁ I.¹, MOŤKOVÁ P.¹, KREJČOVÁ A.¹, PUMMEROVÁ M.², PIŠTĚKOVÁ H.², SEDLAŘÍK V.², KUBÁČ L.³, TROUSIL V.³, VYŇUCHAL J.⁴, VALTR J.⁴, NĚMEC M.⁴, PROCHÁZKOVÁ B.⁵, LOVECKÁ P.⁵

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology.
 Tomas Bata University in Zlín, Centre of Polymer Systems, University Institute.
 Centre for Organic Chemistry Ltd., Rybitvi.
 4 Synthesia a.s., Pardubice.
 University of Chemistry and Technology, Prague

Summary

The possibilities of performing antimicrobial treatments of fibers, both hydrophilic and hydrophobic, are generally shown on the physicochemical basis and on examples. The lecture analyzes the problem and pitfalls that accompany these technologies.

CURING OF POLYESTER RESIN: COMPARATIVE STUDY ON SYNTHETIZED AND COMMERCIAL DRIERS

VYTVRZOVÁNÍ POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC: POROVNÁVACÍ STUDIE SYNTETIZOVANÝCH A KOMERČNÍCH KATALYZÁTORŮ

MATUŠKOVÁ E.1, HONZÍČEK J.1, VINKLÁREK J.2

1 Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice 2 Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

Summary

Curing of unsaturated polyester resin (UPR) is a free radical polymerization including transformation from the liquid state into the rigid structure. If the curing process proceeds at ambient temperature, accelerator and initiator need to be added. As initiators are used organic peroxides, for example methylethylketone peroxide (MEKP). Accelerators, particularly complexes of transition metals, are effective in decomposing of peroxides, which serve as sources of free radicals [1].

Commonly used Co-accelerator (cobalt (II) carboxylates) was classified as a potential

Carcinogen 1B [2]. This is the reason, why it is important to replace Co-accelerator for the sustainable future of polyester resins.

In our study, we are focused on potential accelerators based on iron. Formulation were tested in commercial system UPR/MEKP. As tested compounds, commercial and synthetized iron complexes were used. The activity of iron-based accelerators was investigated by determination of gelation time and exothermic behaviour in tested system. Their results were comparing with Co-accelerator. Kinetic behaviour during the curing process was monitored by Real-Time NIR spectroscopy. Temperature of glass transition was determined by using thermomechanical analysis.

All tested accelerators proved to be capable of catalysing the curing process of unsaturated polyester resin.

Key words

Polyester resin, accelerator, cobalt complex, iron complexes, curing

References

[1] Mleziva, J., Šňupárek, J.: Polymery. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

[2] Simpson, N., Maaijen, K., Roelofsen, Y., Hage, R.: The evolution of catalysis for alkyd coatings: responding to impending cobalt reclassification with very active iron and manganese catalysts, using polydentate nitrogen donor ligands. *Catalysts*. 9, 825 (2019).

Ministry of Education, Youth and Sports (MEYS) of the Czech Republic is gratefully acknowledged for supporting this work (UPA SG301007).

DEVELOPMENT OF ECOLOGIC DRY BLEND ADHESIVES FOR PAPER PRODUCTS

VÝVOJ SYPKÝCH EKOLOGICKÝCH POJIV PRO PAPÍROVÉ VÝROBKY – STABILITA SYPKÉ SMĚSI

SOLNÝ T.

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry

Summary

Dextrin adhesives are suitable ecologic product for the replacement of PVOH/Ac adhesives in industrial production of paper products such as spiral winded paper tubes, corrugated paper products and edge protectors. When optimizing the composition of such dextrin adhesive using suitable developed additives, the content of the dextrin can be reduced up to 30% compared to current solutions. In advance, major reduction of boron compounds such as borax is obtained together with reduced costs of the transport without water content.

The development in the project TRIO reg. no. FV40379 is summarised with discussion of the usage of developed additives composition in wood and paper industry.

Key words Adhesives, ecology, PVOH/Ac, borax, dextrin.

DEVELOPMENT OF WATER-RESISTANT LATEX COATINGS: EFFECTS OF CROSSLINKING AND REACTIVE EMULSIFIER VÝVOJ VODĚ-ODOLNÝCH LATEXOVÝCH NÁTĚRŮ: VLIV SÍŤOVÁNÍ A REAKTIVNÍHO EMULGÁTORU

MACHOTOVÁ J., KALENDOVÁ A.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice

Summary

The present work deals with the development of acrylic latexes providing high-performance waterresistant coatings. For this purpose, mutual effects of anionic emulsifier type (ordinary and reactive), covalent intra- and/or inter-particle crosslinking (introduced by allyl methacrylate copolymerization and keto-hydrazide reaction, respectively) and ionic crosslinking (provided by nanostructured ZnO additive) were investigated. The latexes were prepared by the standard emulsion polymerization of methyl methacrylate, butyl acrylate and methacrylic acid as main monomers. The addition of surfaceuntreated powdered nanostructured ZnO was performed during latex synthesis, resulting in stable latexes comprising dispersed nanosized additive in the content of cca 0.9–1.0 wt. % (based on solids). The coating performance with emphasis on water resistance was evaluated. It was determined that the application of the reactive emulsifier improved coating adhesion and water-resistance, but it wasn't able to ensure high water-resistance of coatings. Highly water-resistant coatings were obtained provided that covalent intra- and inter-particle crosslinking together with ionic crosslinking were employed in the coating composition, forming densely crosslinked latex films.

Keywords

Latex, crosslinking, keto-hydrazide reaction, reactive emulsifier, ZnO nanoparticles, water resistance, water whitening

Introduction

Development of ecological coatings has attracted particular interest in coating and paint industry, where acrylic latex binders are of particular interest due to their favorable properties, such as low cost, resistance to atmospheric conditions, ease of preparation, modification, and pigmentation. However, they have the disadvantage of water sensitivity of coatings, which often limits their practical application in high-performance products. Therefore, the improvement of water resistance of acrylic latex-based coating films is highly challenging and should be addressed preferably already in the synthesis phase of an acrylic emulsion polymer.

One approach to enhance the properties of latex coatings including the water resistance is the employment of intra-particle and inter-particle covalent (chemical) crosslinking chemistry in emulsion polymers [1]. The intra-particle covalent crosslinking, usually introduced by copolymerizing multifunctional monomers such as divinylbenzene, ethylene glycol dimethacrylate or allyl methacrylate (ALMA), often provides rigid latex particles and results in deteriorated film-formation [2]. The inter-particle covalent crosslinking refers to a chemical reaction designed to occur between adjacent latex particles during film formation. As reflected by number of publications and patents, there has been an increased interest in one-pack acrylic coating compositions curable at room temperature [3]. Among these materials, self-crosslinking systems based on keto-hydrazide crosslinking reaction have been shown to be particularly effective. Diacetone-acrylamide (DAAM) with adipic acid dihydrazide (ADH) is the most favored combination used in the self-crosslinking latexes [4]. The most remarkable feature of the keto-hydrazide crosslinking reaction is fast curing at room temperature, providing minimal consumption of energy during processing and easy applicability in case of recoating substrates.

Apart from the covalent crosslinking, the improved protective properties of latex coatings can be achieved by ionic (physical) inter-particle crosslinking which occurs in the interfacial zones between adjacent latex particles, through ionic dipolar interactions [1]. In the case of carboxylated latexes, the ionic

crosslinks are generated between carboxylic groups on the surface of latex particles in the presence of salts and oxides of multivalent metals [5]. Among the suitable ionic crosslinking additives, ZnO, typically in the form of aqueous dispersion of small particles, has been reported in the relevant literature as an effective crosslinker of latex-based rubbers and coatings [6]. As ZnO has a limited water solubility, it neutralizes (ionizes) carboxylated latexes in the wet state and cures them upon drying. Recently, nanosized ZnO has been presented in the connection with ionic crosslinking of latex coatings leading to a pronounced improvement of coating protective properties, such as water and solvent resistance, anticorrosion protection, and mechanical resistance [7–9].

Another tool, being recognized to be effective in the improvement of water resistance of latex coating properties, is the utilization of reactive emulsifiers in the process of emulsion polymerization [10]. In the case of coating films made of latexes synthesized using conventional emulsifiers, the emulsifier molecules, adsorbed on the surface of latex particles, can desorb easily, and migrate through the film forming aggregates, which leads to increased penetration of water. The small and mobile emulsifier species may also migrate to the air-film interface affecting gloss of the coating film or to the film-substrate interface deteriorating adhesion [11]. By using the reactive emulsifiers that become covalently attached to the latex particles, the emulsifier desorption and migration problems were avoided or at least minimized [12].

The present paper deals with the preparation and evaluation of acrylic latexes suitable for waterresistant high-performance coating applications. While studying the optimal and highly effective latex composition, we concentrated on mutual effects of various unconventional strategies, namely, (i) the emulsion polymerization performed using a reactive emulsifier, (ii) employing the covalent inter-particle crosslinking based on the keto-hydrazide crosslinking reaction, (iii) introducing the covalent intra-particle crosslinking into latex polymer by copolymerizing ALMA and (iiii) introducing the ionic crosslinking by means of a nanostructured ZnO additive, being incorporated in the course of the polymerization process. The latex coating performance with emphasis on water resistance was evaluated and mutually compared.

Experimental

Materials

Latexes were synthesized of methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA), allyl methacrylate (ALMA) and diacetone acrylamide (DAAM). All the monomers were purchased from Sigma-Aldrich (Czech Republic). Disponil FES 993 (BASF, Czech Republic) was used as the conventional anionic emulsifier. HITENOL AR-10 was used as the reactive anionic emulsifier and was kindly supplied by DKS Co. Ltd. (Japan). Table 1 presents the main characteristics of the emulsifiers used in this work. Ammonium persulfate (Penta, Czech Republic) was utilized as the initiator of the polymerization reaction. Adipic acid dihydrazide (ADH) was utilized as the covalent crosslinking agent and was purchased from TCI Europe (Switzerland). Surface-untreated nanostructured ZnO (NanoGard[®]) having the average particle size in the range of 40–100 nm was used as the ionic crosslinking additive and was purchased from Alfa Aesar (Germany). All the chemicals were utilized as received without any further purification.

Preparation and characterization of latexes

Four series of acrylic latexes differing in the covalent crosslinking strategy were synthesized by a two-step non-seeded emulsion polymerization comprising a variable content of acrylic monomers (see Table 1). The detailed recipe of emulsion polymerization is presented in Table 2. The proportions of acrylic monomers forming latex particles were chosen to achieve a calculated Tg (using the Fox equation) of approximately 5 °C, so that film-formation was kept even in the case of the densely crosslinked latex films. Every series contained four latex samples which were synthesized using the same types and proportions of acrylic monomers; two samples always being prepared with a conventional (non-reactive) emulsifier (samples labelled D) and two samples being synthesized using a reactive emulsifier (samples labelled H) that contains reactive double bonds which can copolymerize with acrylic monomers. The amounts of the emulsifiers were designed to maintain the same surface-active matter weight concentration in both types of latex samples. Moreover, one of the D-labelled samples (labelled D_ZnO and H_ZnO) comprised nanostructured ZnO as the multifunctional additive, being incorporated during the polymerization process of the 2nd step polymer.

The content of nanostructured ZnO was 1 wt. % with respect to the total monomer feeds. The way and experimental procedure of nano-ZnO addition were based on our recent experience [7,8].

	Composition of n	nonomer feeds (g)			
Sample	MMA/BA/MAA	/DAAM/ALMA	Emulsifier type	Nanostructured	
	1 st step	2 nd step			
	Series	1: No covalent crossli	nking		
D ₁	18.5/30/1.5/0/0	18.5/30/1.5/0/0	non-polymerizable	no	
H_1	18.5/30/1.5/0/0	18.5/30/1.5/0/0	polymerizable	no	
D _{1_ZnO}	18.5/30/1.5/0/0	18.5/30/1.5/0/0	non-polymerizable	yes	
H _{1_ZnO}	18.5/30/1.5/0/0	18.5/30/1.5/0/0	polymerizable	yes	
	Series 2: Int	er-particle covalent cr	rosslinking		
D ₂	18.5/30/1.5/0/0	16.5/29.5/1.5/2.5/0	non-polymerizable	no	
H ₂	18.5/30/1.5/0/0	16.5/29.5/1.5/2.5/0	polymerizable	no	
D _{2 ZnO}	18.5/30/1.5/0/0	16.5/29.5/1.5/2.5/0	non-polymerizable	yes	
H _{2 ZnO}	18.5/30/1.5/0/0	16.5/29.5/1.5/2.5/0	polymerizable	yes	
Series 3: Intra-particle covalent crosslinking					
D ₃	18/30/1.5/0/0.5	18.5/30/1.5/0/0	non-polymerizable	no	
H ₃	18/30/1.5/0/0.5	18.5/30/1.5/0/0	polymerizable	no	
D _{3 ZnO}	18/30/1.5/0/0.5	18.5/30/1.5/0/0	non-polymerizable	yes	
H _{3 ZnO}	18/30/1.5/0/0.5	18.5/30/1.5/0/0	polymerizable	yes	
Series 4: Intra- and inter-particle covalent crosslinking					
D_4	18/30/1.5/0/0.5	16.5/29.5/1.5/2.5/0	non-polymerizable	no	
H ₄	18/30/1.5/0/0.5	16.5/29.5/1.5/2.5/0	polymerizable	no	
D _{4_ZnO}	18/30/1.5/0/0.5	16.5/29.5/1.5/2.5/0	non-polymerizable	yes	
H _{4.70}	18/30/1.5/0/0.5	16.5/29.5/1.5/2.5/0	polymerizable	yes	

Tab. 1: Monomeric compositions of latexes differing in the covalent crosslinking strategy, emulsifier type and the application of nanostructured ZnO additive

In the Series 1, no covalent crosslinking was introduced into latex polymers. In the Series 2, the composition of latex samples was designed to provide covalent inter-particle crosslinking based on the keto-hydrazide crosslinking reaction. For this purpose, a constant amount of DAAM (5 wt. % with respect to 2nd step monomer feeds) was incorporated into the 2nd step polymer to introduce ketone carbonyl groups into latex polymers for the subsequent interfacial covalent crosslinking by the reaction with ADH added during latex formulation. The Series 3 was represented by latexes employing covalent intra-particle crosslinking, which was achieved by introducing a constant amount of ALMA (1 wt. % with respect to 1st step monomer feeds) in the 1st step polymer. In the Series 4, the latexes were designed to provide both covalent inter-and intra-particle crosslinking by copolymerizing DAAM and ALMA in the same manner as described above. In the case of all series, carboxylic functionalities (in a relatively high content, considering standard acrylic latex coating compositions) were incorporated into the structure of the 1st and 2nd step polymers by copolymerizing MAA (3 wt. % based on total monomer feeds) for three reasons: (i) stabilization of latex particles, (ii) acid catalysis of the keto-hydrazide covalent inter-particle self-crosslinking reaction, (iii) enabling of the ionic crosslinking via Zn²⁺ cations.

The latexes were produced in a 500 mL glass reaction flask under a nitrogen atmosphere at a polymerization temperature of 85 °C. The reaction flask charge (consisting of distilled water, initiator and the respective emulsifier, see Table 3) was put into the reaction flask and heated to the polymerization temperature. The monomer emulsion was consequently dosed into the stirred reaction flask at a dosing rate of about 2.5 mL/min in two steps (1st polymer synthesis, 2nd polymer synthesis), while a 15 min-long period between the two dosing steps was kept. The polymerization was then completed, during the 2 hours of the hold period.

The synthesis of latexes added with nanostructured ZnO was conducted modifying the above-described procedure. At first, a finely dispersed ZnO aqueous dispersion was prepared by adding nanostructured ZnO to water that was designed for the preparation of 2nd step monomer emulsion. To facilitate the fragmentation of aggregates formed by ZnO primary nanoparticles, a proper dispersion process using a SilentCrusher M disperser (Heidolph, Germany) at 14,000 rpm was carried out for 20 min followed by 1 h long ultrasonication. The fine nanostructured ZnO aqueous dispersion was then gently mixed with monomers, emulsifier and initiator designed for the preparation of the 2nd step monomer emulsion (using a stirrer at low speed for 3 min). In the end, the resulting 2nd step monomer emulsion with nanostructured ZnO was dosed to the reaction flask immediately at a dosing rate of about 2.5 mL/min.

The latex pH was consequently adjusted to 8.5 with ammonia solution. Finally, an aqueous solution of ADH consisting of 1.25 g ADH and 11.3 g water was added to the latex samples of Series 2 and 4 with agitation.

Component	Reaction flask charge [g]	1 st step monomer emulsion [g]	2 nd step monomer emulsion [g]
Water	35.0	47.5	72.5
Disponil FES 993	0.24	3.7	3.7
HITENOL AR-10	0.07	1.1	1.1
Ammonium persulfate	0.2	0.2	0.2
Monomers	-	50.0	50.0
Nanostructured ZnO	-	-	1.0

Tab. 2: Recipe of emulsion polymerization by using different emulsifiers and nanostructured ZnO additive

Preparation and characterization of free-standing films

The free-standing films were prepared by pouring and drying the latexes in silicone moulds. The samples were first air-dried at room temperature (RT, 23 ± 1 °C) for a month and then vacuum-dried at 30 °C for 2 weeks. The wet thickness of the free-standing films was approximately 0.7 mm. The free-standing films were used for the investigation of the degree of crosslinking and water absorption of latex films.

The degree of crosslinking introduced into latex polymers was evaluated according to crosslink density. The crosslink density was evaluated from swelling experiments performed on dry gel polymer samples (around 0.2 g) which were immersed in toluene at 50 °C for one week. At the end of the immersion period, the sample was removed, rapidly blotted with tissue, and transferred to a weighing bottle to obtain

the swollen weight of the sample. Equations (1–4), employing the theory of Flory and Rehner [13], were used to calculate the average molecular weight between crosslinks (M_c) and the crosslink density (expressed as moles of crosslinks per cm³ of a polymer network), as given in the following:

$$M_{c} = \frac{V_{1}\rho_{p}[\phi^{1/3} - \phi/2]}{-[ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^{2}]}$$
(1)
$$\phi = \frac{W_{p}\rho_{s}}{W_{p}\rho_{s} + W_{s}\rho_{p}}$$
(2)

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$
(3)

Crosslink density = $\rho_{\rm p} / M_{\rm c}$

(4)

where V_1 is the molar volume of toluene (106.3 cm³/mol); ρ p is the density of polymer that was calculated to be 1.103 g/cm³ for the BA/MMA/MAA (60/37/3 by weight) copolymer from 1.06, 1.18 and 1.015 g/cm³ for poly(BA), poly(MMA) and poly(MAA), respectively; φ is the volume fraction of the gel polymer in the swollen gel; W_p and W_s are the weight fractions of the gel polymer and solvent (toluene) in the swollen gel, respectively; φ_s is the density of solvent (0.8669 g/cm³); χ is the polymer and solvent interaction parameter; δ_1 is the solubility parameter of polymer that was calculated to be 9.135 (cal/cm³)^{1/2} for the BA/MMA/MAA (60/37/3 by weight) copolymer from 9.0, 9.3 and 9.8 (cal/cm³)^{1/2} for poly(BA), poly(MMA) and poly(MAA), respectively]; and δ_s is the solubility parameter of toluene, 8.9 (cal/cm³)^{1/2}.

Preparation and characterization of coatings cast on glass substrates

Liquid latexes were applied onto glass panels using a blade applicator. The thickness of the wet coatings was 120 μ m. The coatings were air-dried at RT and relative humidity of 45 ± 5 % for 7 days. The coating films were evaluated for their gloss, transparency, solvent resistance, adhesion, and water whitening. The dry coating thickness was measured using a three-point instrument (BYK-Gardner, Germany). The gloss of coatings was evaluated by a microTRI-gloss μ instrument (BYK-Gardner, Germany) using a gloss-measuring geometry at 60°. Coatings cast on glass panels coated with black matte paint (RAL 9005) were used for gloss measurements. The transparency of the coatings was evaluated by light transmission (measuring the transmittance at the wavelength 500 nm) using a ColorQuest XE Spectrometer (Hunterlab, USA). The solvent resistance was tested by means of the pull-off test according to ISO 4624 using an Elcometer 510 Automatic Adhesion Tester (Elcometer Instruments, UK). All the above mentioned experiments were carried out at RT.

The water whitening of coatings was evaluated by measuring the change in transmittance at a fixed wavelength (500 nm, near the green light that is most sensitive to the human eye) using a ColorQuest XE Spectrometer (Hunterlab, USA). The coatings were immersed in distilled water at RT for 24 h, followed by the immediate measurement of the transmittance of the exposed coating film area. The extent of water whitening (W) was calculated according Equation (5).

$$W = 100(T_0 - T_1)/T_0,$$
(5)

where T_0 is the coating sample transmittance before immersion in distilled water and T_t is the sample transmittance after immersion in distilled water for 24 h.

Results and discussion

Degree of crosslinking

The degree of crosslinking introduced into latex materials was evaluated. Results of crosslink density (depicted in Fig. 1) confirmed that he most densely crosslinked polymer network was formed in the case of latex polymers of the Series 4, employing both inter- and intra-particle covalent crosslinking. A high level of crosslinking was determined also for samples of the Series 3 that were crosslinked by ALMA copolymerization. However, even the polymers of the Series 1 (without any proposed crosslinking strategy) provided a certain level of crosslinking; minor in the case of the sample D1 and significant in the case of the sample H1. The presence of crosslinked structures in these samples can be explained by inter-molecular chain transfer reactions to polymer because of BA copolymerization [14]. The comparison of corresponding samples differing in the emulsifier type revealed that a higher degree of crosslinking was always detected for the H-labelled polymers, which suggests a higher molar mass of polymers prepared using the reactive emulsifier. When comparing ZnO added and blank samples of the same composition, it is evident that additional crosslinks were introduced into latex polymers due to ZnO addition. We assume that carboxylic functionalities on the particle surface and those buried in the particle interior were probably involved in ionic bonding, providing ionic inter- and intra-particle crosslinks. At this stage, it should be mentioned that the ionic intra-particle crosslinks are believed to have proceeded already during the polymer synthesis after dosing the nanostructured ZnO into the reactor.

Fig. 1: Crosslink density (expressed as moles of crosslinks per cm³ of a polymer network) of coating films based on latexes, differing in the covalent crosslinking strategy, emulsifier type and nanostructured ZnO addition



Coating properties

The properties of coatings differing in the covalent crosslinking strategy, emulsifier type and nanostructured ZnO addition are presented in Table 3. The thickness of dried coatings draw-downed on glass substrates was about 50 µm. All the prepared coatings exhibited a high gloss and transparency without any pronounced difference. Therefore, we can assume that no significant desorption, migration and aggregation of emulsifier molecules and ionic species at the film-air interface occurred (the risk considered especially for the coatings comprising the conventional emulsifier). When comparing MEK resistance of coatings, the results indicated that the solvent resistance wasn't increased markedly by covalent intra- or/ and inter-particle crosslinking. On the contrary, ZnO additive introducing ionic crosslinks was shown to be a very effective tool for obtaining a high solvent resistance. The coating samples $D_{2,700}$ and $D4_ZnO$ even passed the MEK test without failure, which was in all probability caused by the combination of ionic and covalent inter-particle crosslinking. The results of the MEK test revealed as well that the D 200-labelled coating samples exhibited a higher MEK resistance in comparison with the corresponding H_{zeo}^{-} -labelled coating samples. This finding may be related to the enhanced molar mass and rigidity of the H-labelled latex polymers (prepared by the reactive emulsifier). As ionic crosslinks between carboxylic groups and zinc ions are supposed to be formed to some extent already during the synthesis of the emulsion polymer, we can assume that more rigid latex particles composed of longer polymer chains linked to each other by ionic bonds (intra-particle crosslinks) were formed in the case of the H $_{Zn0}$ -labelled latexes (resembling the covalent intra-particle crosslinking by ALMA copolymerization). As the result, a porous film structure was apparently formed due to deteriorated particle deformation and suppressed polymer chain inter-diffusion, allowing the solvent molecules to penetrate more easily inside the coating. This effect can be observed more distinctly in the case of a poor MEK resistance for coatings of the Series 3, composed of ALMAcrosslinked latex particles.

Sample	Thickness [µm]	Gloss 60° [GU]	Transparency [%] *	MEK resistance [number of strikes]	
Series 1: No covalent crosslinking					
D ₁	58.4 ± 8.1	80.5 ± 0.2	90.1 ± 0.3	10.3 ± 0.6	
H ₁	63.2 ± 7.3	85.1 ± 0.1	90.2 ± 0.3	12.3 ± 0.6	
D _{1 ZnO}	61.5 ± 6.2	85.5 ± 0.1	89.6 ± 0.4	210.4 ± 19.2	
H _{1_ZnO}	48.8 ± 5.4	85.2 ± 0.2	90.0 ± 0.3	133.2 ± 15.1	
	Series 2	2: Inter-particle covale	ent crosslinking		
D ₂	51.8 ± 7.8	85.0 ± 0.3	91.0 ± 0.2	11.8 ± 1.5	
H ₂	58.6 ± 6.3	85.2 ± 0.1	90.2 ± 0.4	18.7 ± 0.6	
D _{2_ZnO}	55.2 ± 6.7	86.0 ± 0.1	89.9 ± 0.2	above 300 **	
H _{2 ZnO}	60.5 ± 7.0	85.4 ± 0.3	90.7 ± 0.3	213.7 ± 18.2	
	Series 3	3: Intra-particle covale	ent crosslinking		
D ₃	61.9 ± 5.5	84.3 ± 0.2	91.1 ± 0.3	8.0 ± 1.0	
H ₃	58.5 ± 7.3	84.0 ± 0.1	90.6 ± 0.4	10.7 ± 0.6	
D _{3_ZnO}	65.0 ± 6.7	81.5 ± 0.4	90.5 ± 0.2	102.3 ± 2.4	
H _{3_ZnO}	53.5 ± 4.9	84.3 ± 0.1	90.6 ± 0.3	23.1 ± 4.7	
	Series 4: Intr	ra- and inter-particle c	ovalent crosslinking		
D_4	57.5 ± 6.8	85.2 ± 0.1	91.1 ± 0.2	29.4 ± 4.6	
H_4	48.1 ± 8.5	85.5 ± 0.2	90.2 ± 0.3	24.6 ± 6.0	
D _{4 ZnO}	45.7 ± 9.7	85.6 ± 0.1	89.8 ± 0.3	above 300	
H _{4_ZnO}	56.5 ± 6.1	84.9 ± 0.1	90.6 ± 0.3	236 ± 14	
* Transmittance measured at 500 nm. ** Maximum evaluative value (representing the best property).					

Tab. 3: Properties of coatings cast on glass substrates

In addition, the adhesion of the coatings to a glass substrate was evaluated (see Fig. 2). Focusing on the emulsifier type, results confirmed that the use of the reactive emulsifier provided an improved adhesion of coatings, as has been expected. This effect can be attributed to the covalent attachment of emulsifier molecules on latex particles surface, disabling their desorption and migration at the substrate-film interface. When comparing the coating adhesion in terms of the covalent crosslinking strategy, the best adhesion to the glass substrate was detected for the coatings of the Series 2 (inter-particularly crosslinked by the keto-hydrazide reaction). The reason is probably related to the presence of additional polar functionalities incorporated into the molecular structure of latex coatings by the keto-hydrazide crosslinks which together with pendant carboxylic groups on polymer backbone provided secondary interactions between acrylic polymer chains and the glass substrate. This effect was also manifested in the case of coatings of the Series 4 and explains their enhanced adhesion in comparison with the corresponding coatings of the Series 3. The weaker coating adhesion of the Series 4 in contrast to Series 2 can be attributed to the fixation of polymer chains by ALMA crosslinking, which hindered the orientation of polar functionalities towards the filmsubstrate interface during film-formation. Focusing on the effect of ZnO addition causing further polymer chain fixation by ionic crosslinks, the coatings added with nanostructured ZnO were surprisingly found to provide significantly improved adhesion in comparison with the corresponding coating samples without the ZnO additive. The improvement of coating adhesion can be explained by ionization of carboxylic groups by dissolved zinc hydroxide, which resulted in stronger secondary interactions and bonding to glass substrate.





Water resistance of latex coating films was evaluated in terms of water absorption (i.e., water uptake) and water whitening (symbolized by decrease in transmittance). It was evidenced that water resistance of latex coatings can be enhanced markedly by introducing crosslinking [3,8]. The improved water resistance is usually attributed to the enhanced stiffness of crosslinked polymer, which restricts the influx of water and does not allow water domains to grow. In the case of water whitening, it is believed that only water domains exceeding a certain size within the film are responsible for the water whitening effect (light of longer wavelengths becomes more strongly scattered as the domains grow larger). Therefore, latex films composed of densely crosslinked polymers, after being exposed in water, usually exhibit low water uptake, and contain smaller water domains, therefore they are observed less cloudy to the human eye. On the contrary, the non-crosslinked or slightly crosslinked latex films generally suffer from high water swelling and pronounced water whitening.

The results of water absorption and water whitening measurements are demonstrated in Figs. 3 and 4, respectively. It is obvious that similar trends can be observed for both experiments. Focusing on the covalent crosslinking strategy, the assumptions were fulfilled; the higher the crosslink density (see the results presented in Fig. 1), the increased water resistance of coating films. As expected, the coatings of the Series 1 without any covalent crosslinking were the most water sensitive, while the most densely crosslinked coatings of the Series 4, combining intra- and inter-particle covalent crosslinking, were shown to be the most water-resistant in terms of both water uptake and water whitening. When comparing the results from the point of view of the emulsifier type, the coatings comprising the reactive emulsifier always provided higher water resistance, which is in all probability related to smaller interstitial areas (filled only with initiator-based salts) in contrast to larger interstices (filled also with desorbed emulsifier molecules) in the case of the conventional emulsifier-based coatings, leading to decreased osmotic pressure (as the main water penetration driving force) and suppressed influx of water. Regarding the ZnO addition, it can be stated that the coating films added with nanostructured ZnO displayed increased water resistance in comparison with the corresponding blank coatings (without ZnO additive), which corresponds to increased crosslink density due to the contribution of ionic bonds. However, this claim was contradicted by the results of water absorption of the H ZnO-labelled samples of the Series 1 and 2 that exhibited higher water absorption in comparison with the blank samples of the same composition. The conflict between results can be explained by the dissolution of a certain portion of nanostructured ZnO, providing a higher amount of ionically charged inorganic components, trapped in interstices between coalesced latex particles. It should

be noted at this point that the latexes of the Series 4, namely the samples H_4 , D_{4_zn0} and H_{4_zn0} were found to provide highly water whitening resistant coatings, which was caused by the occurrence of intra- and intercovalent and ionic crosslinking, resulting in a highly dense polymer network.





Fig. 4: Water whitening of coatings, expressed in terms of transmittance decrease. The water whitening was evaluated after 1-day-long exposition of coatings cast on glass panels in distilled water. Transmittance values were measured at 500 nm.



Conclusions

The present study is devoted to the development of latex-based water-resistant acrylic coatings suitable for high-performance applications. To decrease the water sensitivity of coating films, we investigated the combined effects of covalent crosslinking (ALMA-based intra-particle and/or keto-hydrazide-based interparticle), emulsifier type (non-polymerizable and polymerizable), and ionic crosslinking (nanostructured ZnO additive). The addition of nanostructured ZnO, carried out during the process emulsion polymerization, was proved to be an effective tool for introducing ionic crosslinks into latex polymers without deteriorating coating gloss and transparency. Inter- and intra-particle ionic crosslinks were in all probability formed via surface and interior carboxylic functionalities and Zn^{2+} ions. The results of water resistance testing (focused on water absorption and water whitening) confirmed that coatings comprising the reactive emulsifier exhibited improved water resistance in contrast to the conventional emulsifier-based coatings, probably due to the presence of smaller interstitial areas (filled only with initiator-based salts), leading to decreased osmotic pressure and suppressed influx of water. It was further proved that introducing of the covalent crosslinking provided increased water-resistance of coatings, the higher the crosslink density, the more water-resistant coating. In addition, the ZnO additive was also shown to introduce improved water resistance of coatings, which corresponds to increased crosslink density due to the contribution of ionic bonds. Highly water-resistant coatings were formed regardless of the emulsifier type in case of a concurrent employment of three crosslinking strategies, namely the keto-hydrazide crosslinking, the ALMA copolymerization and the ZnO-based ionic crosslinking. Nevertheless, the application of the reactive emulsifier was shown to improve significantly coating adhesion, apparently due to the covalent attachment of emulsifier molecules to latex particles, disabling their desorption and migration at the substrate-film interface. Moreover, the ZnO addition was shown to provide pronouncedly improved MEK resistance. It can be concluded that environmentally friendly coating binders using nanostructured ZnO in the role of ionic additive were developed, providing water-and solvent-resistant coatings, suitable for the protection of various materials.

References

- [1] Taylor J. W., Winnik M. A., JCT Research 1, 163 (2004)
- [2] Machotová J., Černošková E., Honzíček J., Šňupárek J., Prog. Org. Coat. 120, 266 (2018)
- [3] Ruckerova A., Machotova J., Svoboda R., Pukova K., Bohacik P., Valka R., Prog. Org. Coat. 119, 91 (2019)
- [4] Zhang X., Liu Y., Huang H., Li Y., Chen H., J. Appl. Polym. Sci. 123, 1822 (2012)
- [5] Kan C. S., Blackson J. H., Macromolecules 29, 6853 (1996)
- [6] Pinprayoon O., Saiani A., Groves R., Saunders B. R., J. Colloid Interface Sci. 336, 73 (2009)
- [7] Machotova J., Ruckerova A., Bohacik P., Pukova K., Kalendova A., Palarcik J., J. Coat. Technol. Res. 15, 1167 (2018).
- [8] Machotová J., Kalendová A., Zlámaná B., Šňupárek J., Palarčík J., Svoboda R., Coatings 10, 339 (2020)
- [9] Dankova M., Kalendova A., Machotova J., J. Coat. Technol. Res. 17, 517 (2020)
- [10] Xu G., Deng L., Wen X., Pi P., Zheng D., Cheng J., Yang Z., J. Coat. Technol. Res. 8, 401 (2011)
- [11] Chern C. S., Chen Y. C., Polym. J. 28, 627 (1996)
- [12] Guyot A., Adv. Colloid Interface Sci. 108-109, 3 (2004)
- [13] Flory P. J., Rehner J., J. Chem. Phys. 11, 521 (1943)
- [14] Podzimek S., Machotova J., Snuparek J., Vecera M., Prokupek L., J. Appl. Polym. Sci. 131, 11178 (2014)

CHEMICKÝ POHLED NA NORMU ČSN EN ISO 12944-5 *ISO 12944-5: A CHEMIST'S TAKE ON CORROSION PROTECTION*

BULDRA R., KOHL M., KALENDOVÁ A.

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Summary

ISO 12944 is one of the most important international standards in terms of corrosion protection of steel structures. This review focuses on explaining the weather resistence of binders by examining their chemical structure. It is important to keep in mind, that the corrosion properties and resistence are determined by this structure, and can be estimated by examining critical points of the structure. While there are some exceptions, it is very useful to know these points.

The knowledge of chemical structures, reactivity and properties combined with recommandations given by ISO 12944-5, is the key to designing well-performing and long-lasting coating systems. This short review shall introduce the basic concepts of determining UV resistance of binders, since it is one of the most discussed problems.

Key words

Coatings, paints and varnishes, ISO 12944, UV resistance.

Úvod

Jedním z nejdůležitějších cílů korozního inženýrství je předcházení vzniku koroze oceli, respektive ocelových struktur a konstrukcí. Norma ČSN EN ISO 12944 se touto problematikou podrobně zabývá, přičemž definuje řadu faktorů ovlivňující kvalitu nátěrů a jejich odolnost. Jsou definovány jak stupně přípravy podkladu, tak i stupně agresivity korozního prostředí. Na základě těchto definic jsou pak v páté části normy popsány vhodné nátěrové systémy s ohledem na jejich odolnost vůči koroznímu prostředí a vhodnost pro danou korozní kategorii. Norma tak do jisté míry slouží jako jakýsi manuál pro korozní inženýry, kteří se jí mohou řídit při návrhu nátěrových systémů.

Chceme-li však navrhovat kvalitní nátěrový systém, který vydrží desítky let bez výrazných změn, musíme se na doporučení, které nám norma poskytuje, dívat mimo jiné i z chemického úhlu pohledu. Blíže se budeme věnovat především chemické struktuře typických nátěrů na bázi pojiv, které norma ČSN EN ISO 12944-5 popisuje, neboť právě z chemické struktury pojiva můžeme vyčíst klíčové vlastnosti nátěru. Mezi tyto patří mimo jiné i chemická odolnost, odolnost vůči vlhkosti, a odolnost vůči UV záření.

Pojiva

Norma ČSN EN ISO 12944-5 řadí nátěry do 7 skupin na základě jejich chemické podstaty. Patří mezi ně následující typy nátěrů: alkydy, akryláty, ethylsilikáty, epoxidy, polyuretany, polyaspartáty, a polysiloxany. Všechna pojiva jsou vhodná a využívaná pro nátěry ocelových konstrukcí, přičemž ne všechna jsou vhodná pro agresivnější typy korozního prostředí. Následující odstavce nabízí podrobnější pohled na strukturu vybraných nejpoužívanějších pojiv pro nátěry oceli.

Alkydové pryskyřice (AK)

Alkydové pryskyřice jsou polyestery, které vycházejí z polykarboxylových kyselin a polyalkoholů, přičemž alespoň jedna složka musí být troj a vícefunkční. Vyšší funkčnost výchozích látek způsobuje rozvětvení až zesíťování struktury, což odlišuje alkydy od lineárních polyesterů. V praxi se pak nejčastěji setkáváme s tzv. modifikovanými alkydy, které ve své struktuře obsahují část mastné kyseliny. Oleje, respektive mastné kyseliny s dlouhými alifatickými řetězci zlepšují filmotvorné vlastnosti povlaků, a zároveň slouží jako síťující složka nátěru. Obecná struktura alkydu modifikovaného mastnou kyselinou (v tomto případě kys. linolovou) je znázorněna na obrázku 1.

Obr. 1: Obecná struktura modifikovaného alkydu



Podíváme-li se na strukturu takového alkydu, můžeme vidět hned několik problematických míst, které mohou vlivem povětrnostních vlivů působit degradaci nátěru.

Prvním faktorem, způsobující degradaci alkydu vlivem UV záření je aromatický kruh na ftalanhydridové části molekuly. Aromatické polymery obecně obsahují místa se zvýšenou elektronovou hustotou. Tato místa jsou pak náchylná k excitaci krátkovlnnou složkou slunečního světla – jsou tzv. UV absorbující. Při absorbci UV záření dochází k excitaci delokalizovaných elektronů v aromatickém kruhu. Tento zvýšený energetický stav je nestabilní, a je tedy nutné zbavit se přebytku energie. Jednou z významných cest deexcitace je energetický přenos na jinou molekulu, případně roztržení excitované vazby, ke kterému dochází tehdy, nemůže-li se excitovaná molekula zbavit energie jinou cestou (tepelnými vibracemi, emisí hv, Ramanovými vibracemi).

Stejný jev nastává u karbonylových skupin. C=O skupina je UV aktivní, a její rozpad může vyvolat štěpení slabých vazeb (např. esterové vazby). Nutno dodat, že UV aktivita vyvolá vznik radikálů, a tím pádem sekundární autooxidaci polymerních řetězců, která vede k dalšímu poškození nátěru. Produkty rozpadu polymerů pak vedou k vyšší absorpci UV záření, vzniká tedy jakýsi autoakcelerační efekt stárnutí polymeru vlivem UV záření.

Na obrázcích níže lze pozorovat degradaci silikon-alkydového povlaku po expozici UV záření, tzv. křídování, kdy se zdegradované částice pojiva zdržují na povrchu, a způsobují tak zmatnění vzhledu povlaku. Jedná se o jeden z nejčastějších problémů nátěrů obsahujících aromatický kruh ve své struktuře.

Obr. 2: Degradace pojiva (alkyd-silikon). Horní zleva: 1) Vysokopigmentovaný nátěr před expozicí UV; 2) Nátěr po expozici UV záření, vlivem silné pigmentace lze pozorovat defekty spojené s vystupováním pigmentu na povrch. Dolní zleva: 3) Nízkopigmentovaný nátěr před expozicí UV;
4) Nízkopigmentovaný nátěr po expozici UV, je patrné zmatnění povrchu vlivem rozpadlého pojiva, pigment však nevystupuje na povrch – nedochází k tvorbě patrných defektů.



Další otázkou, kterou se u nátěrových hmot můžeme zabývat, je odolnost vůči vodě a chemikáliím. Z tohoto hlediska posoudíme strukturu tak, že se pokoušíme nalézt možná reaktivní místa ve struktuře. Patří mezi ně dvojné vazby, éterové vazby, atomy dusíku a síry a podobné. Oproti UV stabilitě, kdy je působícím degradantem pronikající záření, však musíme uvažovat skutečnost, že pro uskutečnění reakce musí dojít ke kontaktu reagující skupiny polymeru s reaktantem vnějšího prostředí. Může tak dojít k případu, že i přes zastoupení reaktivních center je polymer natolik sesítěný, že nedojde k proniknutí reaktantu do vnitřní struktury, a polymer tak vykazuje dobrou chemickou odolnost.

V případě odolnosti vůči vodě a vlhkosti uvažujeme podobně jako při stanovení chemické odolnosti polymeru. Zde uvažujeme hydrofobitu/hydrofilitu, která přímo vyplývá ze struktury. V případě alkydů tak můžeme uvažovat převažující hydrofobitu vycházející z nepolárního řetězce mastné kyseliny, který je navíc sesíťovaný. Tato síť poměrně účinně odpuzuje vodu, a nedochází tak k výrazné degradaci pojiva při kontaktu s vlhkostí. Dále však musíme uvažovat obsah vodorozpustných složek, jako například změkčovadel či aditiv, které mohou být při delší expozici vyplavovány z nátěru, čímž může dojít k zásadním změnám vlastností nátěru.

Akryláty (AY)

Nátěry na bázi akrylátů jsou velmi rozšířené zejména ve formě vodné disperze. Jejich popularitu můžeme přiřadit poměru cena/výkon, dobré UV stabilitě a odolnosti nátěrů. Jednou z nejpodstatnějších výhod akrylátových disperzí je však právě skutečnost, že jako rozpouštědlo slouží voda – nemusíme tak řešit bezpečnostní opatření související s užíváním těkavých rozpouštědel. Nátěry jsou tak dobře využitelné například pro aplikace v interiérech, a jsou zpravidla využitelné i pro nátěry dětských hraček.

Z chemického hlediska se jedná o vinylové polymery, vzniklé radikálovou polymerizací akrylátových monomerů (kys. akrylová a její deriváty). Pro nátěrové hmoty jsou zpravidla využívány kopolymery vycházející ze dvou a více monomerů, doplněné o další aditiva. Film vzniká fyzikálním mechanismem, tj. odpařením rozpouštědla a koalescencí dispergovaných částic.

Obr. 3: Poly(2-hydroxyethyl-metakrylát)



Takto vzniklé filmy (též nazývány latexy) mají výbornou odolnost vůči povětrnosti, UV záření, a dobré přilnavosti. Důležitým faktorem udávajícím výsledné vlastnosti filmů je velikost částic, a mimo jiné i množství a typ použitého emulgátoru při emulzní polymeraci.

Ethylsilikáty (ESI)

Ethylsilikátové pryskyřice se využívají zejména k ochraně kamenných a betonových staveb. Z hlediska chemie se jedná o polysiloxanovou strukturu, která obsahuje ethylskupinu v postranním řetězci. Vzhledem ke skutečnosti, že pojivo neobsahuje aromatická jádra, a zároveň hlavní řetězec tvoří velmi odolná -Si-O- struktura, jsou tato pojiva velmi odolná vůči povětrnosti. Ethylsilikátové základní nátěry určené k povrchové ochraně oceli jsou vytvrzovány reakcí pojiva s práškovým zinkem.

Epoxidové pryskyřice (EP)

Velmi rozšířeným typem nátěrů využívaným jako ochrana ocelových konstrukcí jsou dvojsložkové epoxidové nátěry. Typicky se jedná o produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem-A. Reakcí vzniká dvojfunkční řetězec obsahující dvě epoxyskupiny a dvě benzenová jádra.

Obr. 4: Struktura dianové epoxidové pryskyřice



Reakce může probíhat dále za vzniku vysokomolekulárních látek, produkty mohou být případně síťovány celou škálou látek – epoxyskupina je velmi reaktivní. Typickými síťujícími složkami jsou polyaminy, polythioly, anhydridy, ale i např. aduktivní tvrdidla vzniklá reakcí EP pryskyřice s přebytkem polyaminů. Typ tvrdidla a jeho množství má vliv na vzhled a vlastnosti nátěru. Nízkomolekulární polyaminy se například dávkují v 10 % přebytku epoxidového ekvivalentu, a to z toho důvodu, že polyaminy nebývají stoprocentní. Vyšší nadbytek tvrdidla je však nežádoucí; při přetvrzení nátěru dochází k prudkému zhoršení vlastností povlaku. Z důvodu pohodlnější kontroly dávkování vytvrzující složky byla zavedena aduktivní tvrdidla. Ta vzhledem k vysoké molekulové hmotnosti pryskyřice obsahují nízký relativní podíl vytvrzujících aminoskupin; při mírném předávkování tvrdidla je do systému zaneseno pouze zanedbatelné množství aminoskupin oproti stejnému předávkování (DETA), a aduktivním tvrdidlem v různých poměrech.

Obr. 5: Epoxidové povlaky s různým poměrem tvrdidla. Horní zleva: 1) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená diethylentriaminem v poměru 1:0,29. 2) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená aduktivním tvrdidlem v poměru 10:4. Dolní zleva: 3) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená aduktivním tvrdidlem v poměru 10:5. 4) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená aduktivním tvrdidlem v poměru 10:6.



Z mikroskopických fotografií epoxidového povlaku je patrné, že povlak tvrzený DETA nevyhovuje, povlak je měkký a obsahuje velké množství defektů. Při použití aduktivního tvrdidla pak není patrný rozdíl při dávkování 10:4 a 10:5, až při dávkování 10:6 je patrné zvýšení výskytu defektů. Tento princip je tedy při dávkování tužidla velmi výhodný, neboť není třeba navažovat přesně.

U dianových epoxy systémů můžeme pozorovat, podobně jako u ostatních pojiv obsahujících aromatický kruh, výrazné křídování povlaku vlivem expozice vůči UV záření. Vzhledem k vysokému aromatickému podílu je tato degradace pojiva velmi významná, a je hlavní příčinou nevhodnosti těchto systémů pro svrchní nátěry. Obr. 6: Epoxidové povlaky po 360hodinové expozici vůči UV a vodě v QUV komoře. Horní zleva: 1) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená diethylentriaminem v poměru 1:0,29. 2) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená aduktivním tvrdidlem v poměru 10:4. Dolní: 3) Dianová epoxidová pryskyřice tvrzená aduktivním tvrdidlem v poměru 10:5.



Z výše uvedených fotografií dianových epoxidů vidíme výrazný vliv tvrdidla a jeho dávkování na křídování výsledných povlaků. Nejhorší vlastnosti z hlediska odolnosti vůči křídování má povlak tvrzený diethylentriaminem, povlaky vytvrzené diethylentriaminem vykazují vyšší odolnost, přičemž platí, že se snižováním relativního zastoupení aromatické složky roste odolnost vůči UV záření až do dávkování 10:5.

Polyurethany (PUR)

Polyurethanová vazba je tvořena dusíkem a karbonylovou skupinou, což může být z hlediska dlouhodobé odolnosti polymeru problematické. Mimo to můžeme zmínit vlastnosti analogické k epoxidovým pryskyřicím – velmi často jsou PUR pryskyřice vyrobeny z aromátů, důraz musíme klást i na správnou volbu vytvrzovadla. Tzv. maskované polyurethany jsou využívány v polyurethanových vypalovacích nátěrech.

Polyaspartáty (PAS)

Nátěry na bázi polyaspartátů jsou typicky užívané jako svrchní nátěry plechových střech a ostatních ocelových konstrukcí. V jejich struktuře je četné zastoupení oxoskupiny, její vliv na povětrnostní odolnost nátěrů je však minimální.

Polysiloxany (PS)

Odolnost těchto nátěrů je daná zejména povahou substituentů na postranním řetězci. Hlavní řetězce jsou tvořeny velmi pevnou vazbou -Si-O-, vedlejší skupiny jsou typicky uhlovodíky, možnosti jsou však široké a není výjimkou používání například fluorovaných siloxanů. Při použití fenylovaných silikonů sice mírně snižujeme UV odolnost, ale roste teplotní stabilita polymeru. Tyto nátěry jsou často vytvrzovány při vysoké teplotě, uplatnění tak nachází jako vypalované nátěry. Klíčovou vlastností polysiloxanů je jejich hydrofobicita.

Ostatní faktory ovlivňující odolnost povlaků

Z hlediska odolnosti povlaků vůči koroznímu prostředí, chemické a mechanické odolnosti, a UV záření je krom správné volby vhodného nátěrového systému důležité i správné zvolení technologie nanášení povlaku. Norma ČSN EN ISO 12944-5 se mimo jiné věnuje i tloušťce filmu (minimální a maximální tloušťka filmu), vzájemné kompatibilitě vrstev nátěrového systému, a filmotvorné teplotě. Při dodržení těchto parametrů jsou eliminovány budoucí problémy s přilnavostí nátěru, odolnosti vůči korozi, a progresivním zhoršováním mechanických vlastností nátěrového systému.

Závěr

Při navrhování nátěrových systémů určených pro ocelové konstrukce je velmi důležité dodržování platných norem a technologických postupů. Nicméně musíme též brát na vědomí mikrostrukturu zvolených pojiv a složek jednotlivých nátěrů, neboť je to právě chemické složení nátěrových hmot, které udává vlastnosti výsledného ochranného povlaku. Znalost chemie pojiv a vnímání nátěrových hmot "chemickýma očima" je tedy velmi užitečnou pomůckou při výběru složek nátěrových systémů, kterou by měl každý, kdo tyto systémy navrhuje, důkladně znát a aplikovat.

Literatura

- [1] ČSN EN ISO 12944-5: Nátěrové hmoty Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 5: Ochranné nátěrové systémy. Datum účinnosti 07/2020
- [2] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. Polymery výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] A. SCHWEITZER, Philip. Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance. ISBN 1-57444-702-5.

NEW THERMOCHROMIC COATINGS FOR HIGH TEMPERATURES NOVÉ TERMOCHROMNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY PRO VYSOKÉ TEPLOTY

DRŽKOVÁ M.¹, PANÁK O.¹, VYŇUCHAL J.², GOTZMANN R.², LIŠKOVÁ V.², VALTR J.², ALAFID F.¹, HRDINA R.¹

1 University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology 2 Synthesia, a. s., Semtín

Summary

Paper presents thermochromic coatings utilising aggregachromic colourants with different commonly used polymer coatings. Prepared thermochromic coatings based on melamine-formaldehyde or epoxide resins show the irreversible colour change and can be used for visual indication that the monitored temperature exceeded a limit above 150 °C, either immediately or later in time and with a possibility of time dependence, while thermochromic coatings based on silicone resins show the partly reversible colour change with almost linear dependence on temperature to 350 °C and thus can be used for indication of the current temperature.

Key words

Thermochromic polymer coating, aggregachromic colourant, reversibility, temperature indicator.

This work was supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic (programme TRIO, project FV30048).

PREPARATION AND USE OF MICRONIZED ZINC PHOSPHATE IN "ENVIRONMENTALLY FRIENDLY" PRETREATMENT OF METALLIC SURFACES

PŘÍPRAVA A VYUŽITÍ MIKRONIZOVANÉHO FOSFOREČNANU ZINEČNATÉHO PŘI "ENVIRONMENTALLY FRIENDLY" PŘEDÚPRAVĚ METALICKÝCH POVRCHŮ

ZABLOUDIL A., POKORNY P., KOLISKO J.

Klokner institute, Czech Technical University in Prague

Summary

Protection of metal parts against corrosion damage is one of the most comprehensive areas of industrial chemistry. Currently, a wide portfolio of methods is known, which aim to protect the surface from corrosive stimulators, especially atmospheric moisture, aggressive substances, and molecular oxygen. One of the frequently used methods is the so-called phosphating (conversion surface treatment usually under the coating system). The key and very often used phosphating process is the so-called tricationic phosphating. Typically, baths containing zinc dihydrogen phosphate mixed with other cations, such as Zn²⁺, Co²⁺,

 Ni^{2+} , Mg^{2+} , and others, are used. The presence of the above-mentioned heavy metals determines the formation of a high-quality coating, which can further be used as an anticorrosion base for the application of coating systems.

In particular, cobalt and nickel ions are classified as environmentally problematic and emphasis is placed on their elimination from industrial cycles. One of the possible procedures appears to be the use of surface activation based on micronized zinc phosphate $(\mu$ -Zn₃(PO₄)₂·2H₂O). The "Top-down" approach was chosen for the preparation of this form, where the so-called varnish pigment (an anticorrosion pigment with primers significantly produced on a global scale) is used as the starting raw material. The aim of the study is to find the optimal dispersion conditions with the possibility of application in the Czech Republic (use of ultrasonic baths, fine mechanical grinding (ball, planetary, and jet mills), use of dispersing chemicals. etc.).

Key words

Zinc phosphate, micronization, environmentally friendly, corrosion, phosphating baths.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS21/143/OHK1/2T/31.

Atest Sp. z o.o. ul. Malików 146B 25-639 Kielce / POLAND

Kontakt v Polsku: www.atest.pl t: +48 41 345 73 24 m: atest@atest.pl

Kontakt v České Republice a na Slovensku: www.atestlab.cz t. +420 608 180 680 m: kontakt@atestlab.cz



Soukromá společnost Atest s.r.o. byla založena na začátku roku 1994, jako společnost specializující se na servis měřicího zařízení. Na konci 90. let společnost otevřela také obchodní oddělení a zahájila spolupráci s předními výrobci laboratorního vybavení. Na polský trh jsme uvedli přístroje na měření velikosti částic Sympatec, dále také výrobky Retsch a Precisa.

V současné době jsme výhradním distributorem společnosti Sympatec GmbH v Polsku, České republice a na Slovensku.

Našimi partnery jsou také: A & P Instruments, CAT, Fritsch, Grautools, Harry Gestigkeit, Haver & Boecker, Hosokawa Alpine, Kern & Shon, Kinematica, Laboplay, LAC, Maassen, Nabertherm, Oegussa, Sampling System, Wamed.

Již mnoho let vyrábíme laboratorní síta a mlýny pod vlastní značkou "ATEST". Velikost částic a jejich distribuci měříme také komerčně.

V současné době se naše společnost specializuje také na prodej a servis nástrojů pro analýzu velikosti a tvaru částic, tedy síta a prosévací stroje.

Dodáváme zařízení pro přípravu vzorků, například:

- Mlýny, drtiče
- Děliče vzorků
- Laboratorní lisy a lisovací sady
- Přístroj pro charakterizaci prášku

Nabízíme také:

- Tepelná zařízení: topné desky, sušičky, laboratorní pece
- Termogravimetrická zařízení: TGA, sušící váhy, pece s vážicím systémem
- Váhy, váhové testy
- pH metry, konduktometry, teploměry, kyslíkoměry
- Laboratorní vybavení jako: vodní destilační přístroje, magnetická míchadla, ultrazvukové vodní lázně, třepačky
- Pt kelímky



Fyzikální měření a příprava vzorků



plynová chromatografie ICP-OES příprava vzorku elementární ANALÝZA elektrochemie SEA analýza povrchů separační techniky DVS REOLOGIE ATOMOVÁ spektroskopie GC temperace kapalinová chromatografie UV-VIS spektrometrie GC-MS lyofilizátory konfokál B.E.T. LIMS MIKROSKOPIE koncentrátory CHNSO analýza analýza částic AAS HPLC hmotnostní SPEKTROMETRIE centrifugy EXTRUZE ICP-MS SERVIS termická analýza AIR monitoring XPS widefield TEXTURA spotřební materiál NMR DLS automatické dávkování iGC TOC analýza RVC

SPOLCHEMIE



SPOLCHEMIE

je ryze českou chemickou firmou evropského významu.

Od roku 1856 nepřetržitě inovujeme, vyrábíme a vyvážíme vysoce kvalitní chemické produkty do celého světa.

BUDOUCNOST DÍKY INOVACÍM, INOVACE DÍKY ZKUŠENOSTEM



www.spolchemie.cz

Společnost PRECHEZA a.s. je významný evropský výrobce vysoce kvalitní titanové běloby a dalších anorganických pigmentů. Naše produkce splňuje přísné kvalitativní požadavky pro každý aplikační segment.

S našimi pigmenty se setkáváte denně na každém kroku

PRETIOX titanová běloba **FEPREN** železité pigmenty



Stavební průmysl



Papír



Kosmetika, farmacie, potraviny



Plasty



Fotokatalýza



PRECHEZA a.s.

nábř. Dr. Edvarda Beneše 1170/24 | 750 02 Přerov Tel: +420 581 252 388 | Fax: + 420 581 253 830 E-mail: sales@precheza.cz | **www.precheza.cz**

OPRECHEZA



OQEMA

POSKYTUJEME ŘEŠENÍ NA MÍRU PRO VAŠE CHEMICKÉ PODNIKÁNÍ

Dispergátory Disperzní pojiva Elastomery Hydrofobní aditiva Koalescenty Matovadla Odpěňovače Pigmenty a plniva Pryskyřice Redispergovatelná pojiva Reologické modifikátory Rozpouštědla Síťovadla a tvrdidla Smáčedla Tenzidy

> T + 420 605 235 457 WWW.OQEMA.CZ PRUMYSLOVEAPLIKACE@OQEMA.CZ
THE ZINC EXPERT



Společnost **COTTEX Trade s.r.o.** je výrobcem zinkového prášku a pigmentů, významným dodavatelem zinkových surovin, polotovarů a produktů. Zabýváme se dodávkami zinku a jeho slitin v různých formách převážně v segmentu povrchových úprav, pro tlakové nebo odstředivé lití a chemický průmysl. Jedním z hlavních zaměření je také zpracování veškerých zinkových odpadů a šrotů vznikajících průmyslovou činností na území nejen České Republiky a Slovenska, okolních států v EU, ale také asie. Spojujeme naše zkušenosti s neustálými investicemi do inovativních technologií zpracování zinku, výzkumu a vývoje nových produktů, výroby zinkových produktů za použití recyklovaných surovin, logistiky i moderního vybavení. Jsme certifikovanou společností dle ČSN EN ISO 9001:2016 a ČSN EN ISO 14001:2016.

Provozujeme vlastní **Centrum průmyslového výzkumu, vývoje a inovací** včetně plně vybavené laboratoře, zaměřené na zpracování zinkových odpadů a vývoj recyklovaných produktů. Chceme být preferovaným partnerem našich zákazníků, kterým můžeme nabídnout dlouhodobou a perspektivní spolupráci, včetně environmentálních řešení. Jsme ekonomicky silnou a stabilní firmou, a proto můžeme nabídnout našim zákazníkům výborné podmínky, včetně rychlých dodávek zinkových surovin a produktů, fixace cen dle potřeb zákazníka, skladového vybavení k ukládání odpadů, odvozů šrotu a odpadů, to vše vlastní svozovou technikou a v požadovaných termínech.



"Prodej zinkových surovin a produktů"

SHG 99,995%Zn cylindry - zinkové anody SHG 99,995%Zn produkty - koule, ingoty, desky Zinkové slitiny pro tlakové lití ZL5, ZL3, ZL2 Zinkový prášek, zinkové pigmenty Zinkové metalizační dráty (průměry od 1,2mm – 4,76mm) ZnAI metalizační dráty (průměry od 1,2 mm – 4,00 mm) Zinkové produkty pro zinkovny a galvanovny Legované slitiny a kovy (Ni, Bi, Sn, Pb, Al, aj.)

Ostatní produkty obsahující primárně Zn

"Výkup zinkových odpadů"

Tvrdý zinek, zinkový popel, zinkové strusky Zinkové stěry, zinkový prach a popel, úlety Zinkové nástřiky a prach z termické metalizace Zinkové anody a katody, zinkové koule, abrazivo Zinková pěna a strusky zinkových slitin Zinkové odpady z tlakového lití, nálitky, zmetky Pokovené a lakované zinkové odpady Zinkové plechy nové i staré, titanzinkové plechy

Veškeré rafinační zinkové odpady a zinkový šrot





COTTEX Trade s.r.o.

Sídlo / Head office: Pražská tř. 1146, 370 04 České Budějovice, CZ Provozovna / Plant: Roudná 1, 392 01 Roudná, CZ www.cottex.cz

Martin Wojtěch: +420 734 253 358 email: martin.wojtech@cottex.cz Tomáš Dáňa: +420 603 833 508 email: tomas.dana@cottex.cz

FTIR A RAMANOVA SPEKTROMETRIE PRO ANALÝZU PIGMENTŮ A POJIV



DLOUHÁ ŽIVOTNOST | ŠPIČKOVÝ VÝKON | ŠIROKÁ NABÍDKA PŘÍSLUŠENSTVÍ | JEDNODUCHÉ OVLÁDÁNÍ

Přenosné FTIR i Ramanovy spektrometry pro rychlou kontrolu kvality a identifikaci látek

- Nedestruktivní techniky
- Rychlá analýza, minimální úprava vzorku
- Kvalitativní i kvantitativní analýza
- Dostupné knihovny pigmentů, laků, pojiv aj.
- Kontrola chemického složení jedním klikem
- Dostupné i vyšší řady přístrojů pro FIR a NIR oblast







FTIR a Ramanovy mikroskopy pro chemické mapování příčných řezů, vrstev, mikročástic aj.

- Sledování distribuce látek a homogenity
- Analýza defektů, inkluzí, vrstevnatých materiálů atd.
- Prostorové rozlišení až 500 nm
- Snadná analýza nečistot v práškových materiálech
- Automatizované mapování větších ploch (např. příčných řezů)





Ramanův R&D mikroskop SENTERRA II





Optik Instruments www.optikinstruments.cz

RAMANŮV MIKROSKOP NICOLET DXR3



Disperzní Ramanův mikroskop Nicolet DXR3 je přístroj určený pro aplikace vyžadující vysoké prostorové rozlišení, jednoduchost přípravy vzorků a využití silných stránek Ramanovy mikroskopie. Byl vyvinut speciálně pro analytiky, techniky a vědce, kteří přesně vědí, jakou informaci chtějí, ale nemají čas ani touhu se stát specialistou na Ramanovu spektroskopii, a taky pro experty hledající lepší odpovědi rychlejším způsobem. Hlavními výhodami tohoto unikátního přístroje jsou:

- Autoexpozice a autofokus jako u digitálních fotoaparátů. Již žádné hledání optimálních parametrů a měření metodou "pokus – omyl"
- 3D vizualizační software, Particle Analysis funkce pro analýzu mikroplastů atd.
- Prostorové rozlišení 540 nm v osách X a Y, hloubkové rozlišení cca
- 1,7 mikrometrů (osa Z)
- Více než pět různých excitačních laserů pro optimální získání spektra obtížných vzorků
- Regulátor výkonu laseru pro stálý dodávaný výkon laseru na vzorku
- Patentovaný systém rychlé automatické justáže pro maximální výkon
- Rychlá, automatická mnohobodová kalibrace pro jistotu v identifikaci vzorků: DynaCal automatická kalibrace osy X
- Patentovaný systém rychlé automatické justáže pro maximální výkon
- Kompatibilita s mnoha kvalitními mikroskopickými díly značky Olympus.
- Laserová bezpečnost třídy 1 nejsou potřeba žádné úpravy pracoviště
- Kompletní balíček DQ/IQ/OQ/PQ validačních protokolů + CFR 21 part 11 compliance
- Možnost automatické polarizace
- Možnost propojení s celou řadou dalších analytických technik





www.nicoletcz.cz



Applied Chemicals International Group

Technical Service is our Success



Additives and specialty chemicals for the paint, coatings, adhesives, plastics, building materials and many other industries

Defoamers For aqueous and solvent-based systems

Powder Additives Defoamers, anti-shrinking agents, wetting and dispersing agents

Thickeners and Rheology Additives Acrylic and polyurethane based products

Wetting and Dispersing Agents Special types for every pigment and filler type

Pigments and Fillers Inorganic and organic fillers, pigments and pigment preparations

Mineral Flame Retardants Aluminiumtrihydrate based products

Agricultural Products Organic soil improvement additives





Applied Chemicals Austria, Wolfgang Pauli-Gasse 3 A-1147 Wien, T +43 1 979 3473 0, office-wien@acat.com

COLOURS FOR FUTURE

HP REDS & HP YELLOWS Colours Versal®

> high performance pigments

Synthesia, a.s., SBU Pigments & Dyes, Czech Republic Phone: +420 466 823 741, Fax: +420 466 823 608, e-mail: pigments@synthesia.eu www.synthesia.eu



LABIMEX CZ (Liebisch

www.labimexcz.cz





info@labimex.cz **TESTOVACÍ KOMORY**

PRO ENVIRONMENTÁLNÍ ZKOUŠKY V LABORATOŘÍCH



⇐ korozní solné a kondenzační komorv

truhlové a skříňové komory objemy 300,400, 1000, 2000 litrů iednoúčelové i kombinované testy lakovaných povrchů

komory pro sluneční ⇒

simulace xenonovým světlem

s pevnou zkušební plochou nebo otočným karuselem, regulace osvitu, teploty a relativní vlhkosti INDOOR a OUTDOOR zkoušky

UV testery ultrafialovým zářením

testy nátěrových hmot, plastů, textilu

⇐ klimatické a teplotní komory, sušárny

rozsahy -40 resp.-70°C až +180°C, 10-98% Rh. komory bez chlazení až 300°C, objemy 53 - 720 litrů



ZKUŠEBNÍ PANELY

Ocelové, válcované, broušené Hliníkové (slitinové) Fosfátované/chromátované Pro testy na otěr Taber Pro zkoušky korozivity

LABIMEX CZ s.r.o.

Poradenství, dodávky, instalace, zaškolení, servis záruční a pozáruční, 108 00 Praha 10 kalibrace zajišťuje:

ČR: Ing. Milan Pražák Počernická 96 prazak@labimex.cz 00420 241 740 120 00420 602 366 407

SR: Ing. Jozef Maco Rakol´uby 697 916 31 Kočovce ingjozefmaco@gmail.com 00421 327 798 346 00421 910 970 699





BINDER









Nátěrové hmoty

Allnex		
	Akrylátové pryskyřice	SETALUX, MACRYNAL
allnov	Alkydy	SETAL, RESYDROL
UIIICA	Aminové pryskyřice	SETAMINE
The Coating Resins Company	Hydrofobni polyoly	SETATHANE
	Pryskyřice modifikující rheologii	SETAL, SETALUX, SETAQUA
	Nenasycené polyesterové pryskyřice	ROSKYDAL
	Vodou ředitelné polyoly a akrylátové disperze	SETAQUA, UCECRYL
	Aditiva pro dispergaci, rozliv, odpěnění, sušidla	ADDITOL, MODAFLOW
	Epoxidové pryskyřice a tvrdidla	BECKOPOX, BECKOCURE
	Epoxy estery	DUROXYN
	Vodou ředitelné polvurethanové disperze	DAOTAN
	a další	
1/		5404004
vencorex	Samoemuisifikovane polyisokyanaty	EASAQUA
Vencorex	Alifatické isokyanáty (biuretové, trimery, nízkoviskozní)	TOLONATE
chemicals	reaktivní rozpouštědlo	TOLONATE X FLO 100
Huntsman	Epoxidové pryskyřice (na bázi bis A, F, A/F) kapalné, pevně, v roztoku	ARALDITE
HUNTSMAN	Epoxy fenol novolaky	ARALDITE EPN
Enriching lives through innovation	Epoxidová reaktivní rozpouštědla	ARALDITE DY
El inchiling investit inought initiovation	Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice	ARADUR
	Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice pro nízké teploty	ARACOOL
West Series I TD	Time of the set of the	FACTINE
West&Senior LTD	Tónovaci pigmentové pasty (epoxy, polyurethan, polyester, PVC)	FASTINT
	Monopigmentove preparace; RAL odstiny	
Vliegenthart	Oleje	
	Rostlinné (ricinové, Iněné, řepkové, sojové, tungové apod.)	
	Hotové výrobky k přebalení (odstraňovače barev, PUR čističe apod.)	
Organometal	Sikativa/Sušidla	ORGANO
	Zn, Ca, Co, Zn, Sr, Mn, Sušidlovė směsi	ORGANO MIX
	MEKO	ANTISKIN
ORGANOMETAL	Odpěňovače (na bázi minerálních olejů)	ANTIFOAM
	Dispergátory	DISPORGAN
Lobmann®Vocc	Organicka rheologicka cinidla pro rozpoustedlove a bezrozpoustedlo systemy (doriućty riginaućte alaja, polyomidy a jojich omčaj, polyolofiny)	LUVOTIX
	(derivaty ricinoveno oleje, polyamidy a jejich smesi, polyoleliny)	LUVOTA
	Anorganicka rheologicka cinidia pro rozpoustediove a vodne systemy	LUVOGEL
Lehmann & Voss & Co.	Pasty (aditiva pro praskove barvy)	
	Lehčená plniva (silikáty, aluminium silikáty apod.)	OMEGA-SPHERES, TRI-SPHERES, OMEGA-SIL
Roquette	Deriváty škrobu pro průmyslová lepidla	TACKIDEX
	Deriváty škrobu pro stavební chemii	POLYSORB
	Kyselina olukonová a její deriváty	10210010
ROQUETTE		
FP Pigments		
FP	pigment částečně nahrazující titanovou bělobu	
PIGMENTS		
S+A Blackwell		DELAPHOS
5+A DISCKWEII	Antikorozní pigment (zinkfosfát)	
ALLOYS • METALS • MINERALS • CHEMICALS		
Snamrock	Mikronizovane prasky, vosky (PE, PTFE	SST, FluoroSLIP
SHAMROCK	Ciste, smesi, v oleji, ve vodé	HuoroSPERSE, AquaFLON, HydroCER
	. Lextury, matovadla	Cera SPERSE, EverGLIDE, Texture, TexMATTE
Soviter S A	Skleněné kuličky (odraz protiskluz odolnost k počkráhání)	
	Skleněné kuličky (odraz, protiskluz, odolnost k poskrabalní)	MICROPERI
	A MARKAN AND AN AND AND AND AND AND AND AND AN	MINE NOT LINE
SOUTE	Sklanšné kulišku 3 o 5 um	OMICRON
SOUTEC	Skleněné kuličky 3 a 5 um	OMICRON
зоитте	Skleněné kuličky 3 a 5 um	OMICRON

a mnoho dalších ...

Ravago Chemicals Czech Republic s.r.o. Údolní 212/1 Praha 4 147 00

Tel:724 265 874, e-mail:milan.dvorak@ravagochemicals.com

NETZSCH Trust NETZSCH Solutions for the Paints & Coatings Production

For the paints and coatings industry we offer a broad range of service and equipment



Dissolver MasterMix®



- Technological trainings for your staff
- Conducting the individual test with your product
- Selection the most efficient equipment like Dissolver, online disperser, bead mills, grinding beads
- Refurbishment of used equipment
- Engineering of the complete production lines
- AFTERSALES Support





NETZSCH- Feinmahltechnik GmbH Sedanstraße 70 95100 Selb | Germany Tel.: +49 9287 797 0 info.nft@netzsch.com www.netzsch.com/qd

Horizontal Disk Mill Discus®

TOMÁŠOVÁ LEA s.r.o. průmyslová zařízení



sáčková filtrace



PRŮMYSLOVÁ FILTRACE KAPALIN

- filtrační nádoby
- filtrační sáčky
- filtrační svíčky
- potrubní filtry
- automatické filtry

Rozsáhlé portfolio produktů pro průmyslovou filtraci kapalin od renomovaného výrobce, firmy EATON Filtration.

Nabízíme efektivní řešení pro širokou škálu filtračních aplikací. Díky speciálním filtračním materiálům a technologiím jsme schopni pokrýt rozmezí jemnosti od mikrofiltrace až po hrubou filtraci, a to i při extrémních procesních podmínkách.

svíčková filtrace

SAMOČISTICÍ FILTR FL 110

Kompaktní mobilní jednotka automatického samočistícího filtru s integrovaným membránovým čerpadlem.

- rychlá a snadná filtrace šarží
- uzavřený filtrační systém
- jemnost filtrace volitelně 50 500 μm
- vhodné pro filtraci barev na vodní i rozpouštědlové bázi

Filtrovaná barva je hnána dovnitř filtračního koše, jehož povrch je průběžně čištěn dvěma stěrkami. Zachycené částice jsou strhovány na dno filtrační nádoby, odkud jsou pravidelně odstraňovány skrz vypouštěcí ventil. Tok produktu přes filtrační jednotku do výstupního zásobníku je zajištěn membránovým čerpadlem.





Váš dodavatel surovin pro nátěrové hmoty.

POJIVA

- Epoxidové pryskyřice
- Epoxidová tvrdidla i pro velmi nízké teploty
- Vodou ředitelné alkydové emulze
- Melamin-formaldehydové pryskyřice
- Fenolické pryskyřice

PIGMENTY

- Organické pigmenty
- Antikorozní pigmenty
- Granulované a mikronizované chipsy
- Hliníkové pigmenty a pasty
- Perleťové pigmenty

ADITIVA

- Dispergační aditiva a smáčedla
- Tixotropní aditiva
- Odpěňovače
- Koalescenty
- Molekulová síta
- Sikativa
- Organické inhibitory koroze
- Promotéry adheze
- Vodivá uhlíková vlákna



Nordmann, Rassmann Czech Republic s.r.o. Tel: 724 076 165, e-mail: <u>info-cz@nordmann.global</u>



Specialty Chemicals and Industrial Minerals

Product Overview

Coatings & Adhesives

Raw Materials and Additives, Fillers and Pigments for the production of Paints & Coating, Printing Inks, Adhesives and Construction Materials

Tamara Pavlovova - Area Sales Manager <u>TPavlovova@cherbsloeh.com</u>; Mobil 00421 907 763 695

C.H. Erbsloeh GmbH Am Ausfergenufer 4 • 5400 Hallein E-Mail: <u>Info.at@cherbsloeh.at</u> • Internet: <u>www.cherbsloeh.de</u>

> Chemical Distribution Since 1876





Aditiva

- Odpěňovače
- Dispergátory a smáčedla
- Rozlivová aditiva
- Rheologická aditiva



Pojiva

- Akrylátové disperze
- Polyuretanové disperze
- Hybridní systémy

Hydrofobizační aditiva a pojiva



corot

RUNALE

Nouryon

Extendery TiO2

Iniciátory polymerace

Tónovací automaty a mísiče



POLYchem Composite CS, s.r.o. | 617 00 Brno-Trnitá | Škrobárenská 482/4| www.polychem-group.com Phone +420 545 321 201 Mail office.cz@polychem-group.com

Thorson Chemical

Hledáme nového spolupracovníka na pozici Obchodně technický zástupce. Další informace podá Ing. Trachta otakar@thorson.cz mobil: +420 602287560

Seznam zastoupení pro Českou republiku a Slovensko:

Chemické suroviny	AFCONA	AFCONA ADDITIVES - aditiva pro nátěrové hmoty		
	DENKIM DENIZLI KIMYA SANAYI VE TICARET A.Ş.	DENKIN – karboxymethylcelulóza NOVÉ !!		
		PO.INT.ER – aminová tvrdidla pro epoxidové systémy		
	<i>Interchip</i>	INTERCHIP – pigmentové preparace na bázi pevných polymerů – chipsy NOVÉ !!		
	RianIon	RIANLON – UV stabilizátory NOVÉ !!		
		T		
štrojní ařízení	FASTS FLUID	Fast & Fluid – stroje pro tónování nátěrových hmot		
	무뇨	Oliver & Batlle – zařízení pro výrobu nátěrových hmot		
S S	Group	CABO – průmyslové a laboratorní mixéry NOVÉ !!		
ní ání	arichemie [®]	Arichemie – pigmentové preparace		
	BICCS*	BICCS – tónovací systém průmyslový		
) Š č	PROFESSION AND AND AND AND AND AND AND AND AND AN	PROTEC (Dörken Coatings GmbH & Co. KG)		
	SYSTEMPASTEN GMBH	Profesionální tónovací systémy		
Tó a ko	N©S	NCS Colour – barevný management		
		Trust Chem – organické pigmenty		
~	RÖHRIG 9 / 4 ol t	Röhrig – přírodní štípaná žula		

iality	Pardam	Pardam – nanovlákna
Spec	Miltonia	MILTONIA – firemní vzorkovnice
		ARON Universal – fluorescenční pigmenty NOVÉ !!

Chemie



AVISON – čisté chemikálie a syntetické látky

THORSON CHEMICAL Praha s.r.o., Černošická 128, CZ-155 31 Praha 5

POVRCHY STAVEB MŮŽEME SNADNO PŘEMĚNIT V ČISTIČKY OVZDUŠÍ



Jeden m² plochy vyčistí za den tolik vzduchu, kolik potřebuje člověk na rok

Vytvořené povrchy s technologií FN NANO[®] jsou chráněny před UV zářením a díky fotokatalýze se stávající samočistícími. Neusazují se na nich žádné mikroorganismy ani špína a permanentně čistí vzduch od škodlivin a jedů rozptýlených v ovzduší. S pomocí fotokatalýzy je až 40% účinnost eliminace škodlivin při jediném kontaktu vzduchu s fotokatalytickým povrchem.

- 1 m² je plocha, která vyčistí každoročně 3.000.000 m³ vzduchu.
- 1 m² plochy vyčistí za 1 den tolik vzduchu, kolik potřebuje 1 člověk na 1 rok.
- 15 m² plochy vyčistí vzduch od škodlivin, které vyprodukuje osobní dieselový automobil za jeho celý život.

Nátěry odráží solární radiaci s účinností až 80% a snižují tak zahřívání povrchu o 20 až 30 %. V podmínkách globálního oteplování tak pomáhají v létě ochlazovat města. Fotokatalytický efekt je permanentní, nevyčerpatelný a neslábne s časem. Všechny ochranné funkce jsou zachovány po celou existenci nátěrové vrstvy.

FN NANO® fotokatalytický nátěr umožňuje ekologii a ekologickou zodpovědnost v praxi. Využijme potenciál této fotokatalytické technologie pro dekontaminaci ovzduší.





Technologie pro zdravé a čisté prostředí

www.fn-nano.com

Chraňte vnitřní prostory před viry a bakteriemi

Antibakteriální fotokatalytické nátěry FN NANO® jsou certifikovanou, léty ověřenou a nejúčinnější ekologickou technologií 21. století pro dlouhodobou prevenci a ochranu před pandemickými situacemi virového původu. Je důležité ochránit vnitřní prostory všude tam, kde je vysoká koncentrace lidí a zlepšit jejich ovzduší. Jsou jimi především nemocniční a zdravotnická zařízení, školky a školy, ale také čekárny, úřady, konferenční místnosti a sály, nákupní centra, kanceláře i městská hromadná doprava.

Nano nátěry aplikujeme nejčastěji na stropy, případně i na stěny. Fotokatalýza pak na jejich povrchu dokáže výrazně snížit výskyt virů, bakterií a až 20x rychleji odstranit jedovaté výpary z nadměrného užívání dezinfekcí a ozónování.

Máme zde českou patentovanou technologii.

Pojďme se společně účinně chránit.



TECHNOLO Stupujete do prostor, trý isou dlouhodobě chráněny try, bakterleml, alergeny baše Interléry jsou sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, try bakterleml, alergeny baše Interléry jsou sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, try bakterleml, alergeny baše Interléry jsou sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, try bakterleml, alergeny baše Interléry jsou sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, try bakterleml, alergeny baše Interléry jsou sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, try baše Interléry jsou sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, try bakterleml, alergeny sátěry FN NANO*. Stupujete do prostor, sátěry FN NANO*.



A PLÍSNĚMI



OCHRANA

BAKTERIEMI

PŘED PACHY A ALERGENY



www.fn-nano.com



3P-CHEM s.r.o. Areál Správa a údržba komunikací P.O. BOX 31 267 01 Králův Dvůr - Popovice

tel.: +420 311 638 028 - 029 fax: +420 311 637 132 e-mail: 3p-chem@3p-chem.cz

Váš spolehlivý partner v oblasti dodávek chemických specialit pro výrobu nátěrových hmot, výrobu tmelů, lepidel a plastikářský průmysl. Vše důležité najdete na:

www.3p-chem.cz

Firma 3P-CHEM s.r.o. byla založena v roce 2004. Od začátku existence se firma zaměřuje na prodej a distribuci surovin pro zpracovatelský průmysl. Nedílnou součástí naší firmy je nabídka technických obalů (kovové, plastové a skleněné obaly). Hlavními obchodními partnery a dodavateli surovin jsou přední evropští výrobci z Německa, Francie, Španělska, Belgie, Rakouska, Itálie, Chorvatska, Maďarska a dalších evropských zemí.

Naše nabídka surovin se zaměřuje hlavně na výrobce nátěrových hmot a lepidel, výrobce stavební chemie a plastikářský průmysl.

Struktura sortimentu nabízených surovin:

Pojiva – rozpouštědlové, vodouředitelné – kompletní sortiment: alkydy, akryláty, disperze, emulze, epoxidy a speciální pojiva • Pigmenty – práškové, metalitické pigmenty
Plniva – vápence, talky, baryty, slídy, břidlice, mica • Additiva – dispergační prostředky, odpěňovače, rozlivová činidla, inhibitory koroze, akrylátové záhustky
Sušidla – do rozpouštědlových a vodouředitelných systémů • Matovací a zahuštovací prostředky prostředky na bázi oxidu křemičitého • Vosky – práškové typy, voskové emulze a disperze • Vzorkovnice – RAL systémy

Struktura sortimentu technických obalů:

Kovové obaly – lakovky, kovové láhve, kanystry, vědra, hoboky a sudy • Plastové obaly – kanystry, soudky, dózy • Skleněné obaly – lékovky, lahve pro potravinářský průmysl

Pro více informací prosím pište na: bruna@3p-chem.cz, torma@3p-chem.cz, sidlo@3p-chem.cz

Více na našich internetových stránkách WWW.3P-CHEM.CZ

Poznámky / NOTES		

Sborník/Conference proceedings XIV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA XIV. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS

Vydavatel/Editor: CHEMAGAZÍN s.r.o. Gorkého 2573, 530 02 Pardubice, Česká republika IČO: 28785886

Vydání/Issue:

I.

Vydáno/Published: 11/2021

Tisk/Print: PRINT-SHOP.cz, s.r.o., Pardubice

ISBN 978-80-906269-6-6 © CHEMAGAZÍN s.r.o., 2021

CHEMAGAZÍN

ASOPIS PRO CHEMICKO-TECHNOLOGICKOU A LABORATORNÍ PRAXI



TÉMA VYDÁNÍ: PEVNÉ A SYPKÉ LÁTKY

Příprava a charakterizace hnědých NIR pigmentů

Výběr správného mlecího systému pro pigmenty nebo jejich zpracování Vliv teploty na sorpční kinetiku vlhkosti v mikrokrystalické celulóze

Alternativní řešení pružných spojů potrubí a kompenzátorů

Inovativní použití ultrazvuku při výrobě barev a nátěrů Vývoj českého chemického průmyslu v období pandemické krize Covid-19



ZASÍLANÝ **ZDARMA** V ČR A SR VÍCE NEŽ **4000 ČTENÁŘŮ ON-LINE VERZE** NA INTERNETU

WWW.CHEMAGAZIN.CZ



ISBN 978-80-906269-6-6