

Z HISTORIE VÝUKY A VÝZKUMU POLYMERŮ NA FAKULTĚ CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉ UNIVERZITY PARDUBICE

*FROM THE HISTORY OF POLYMER TEACHING AND RESEARCH AT FACULTY
OF CHEMICAL TECHNOLOGY OF THE UNIVERSITY OF PARDUBICE*

ŠNUPÁREK J., VEČERA M.

ÚCHTPM, FCHT, Univerzita Pardubice

Centrem výzkumu a výuky makromolekulární chemie a technologie makromolekulárních látek, technologie chemických vláken a textilní chemie je na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice je dnes Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek. Před několika roky jsme si připomněli 70 let od založení chemického vysokého školství v Pardubicích v roce 1950, které bylo po více než 40 let reprezentováno Vysokou školou chemicko-technologickou a před 30 lety v roce 1993 se jako Fakulta chemicko-technologická stalo součástí Univerzity Pardubice. To je nepochybně vhodnou příležitostí k připomenutí historie vzniku a vývoje tohoto pracoviště i těch, kteří se o ně zasloužili. Polymerní materiály a chemie polymerů byly studovány na nově založené vysoké škole v podstatě od samého počátku, neboť již v roce 1953 mohli studenti vstupující do čtvrtého ročníku studia volit tři studijní směry přímo související s polymerními materiály: *plastické hmoty, barvy a laky a syntetická vlákna* a zároveň i vloněji související obor *chemická technologie textilu*.

Prvním vedoucím *katedry plastických hmot*, která zajišťovala výuku specializace *technologie plastických hmot*, se tehdy stal doc. Ing. Dr. Jan Mečíř a zakládajícím členem této katedry byl i žák prof. Otto Wichterleho doc. Ing. Vladimír Čermák, CSc., který vedl pozdější katedru polymerů v letech 1990–91 a dále s katedrou účinně spolupracoval i jako emeritní učitel, a to až do poloviny roku 1999. Makromolekulární chemii tehdy přednášel doc. Ing. Artur Stoy. V počátku existence katedry plastických hmot byla pozornost věnována především radikálovým polymeracím a termosetům a výuku zajišťovali i význační externí odborníci (např. technologii plastických hmot od roku 1955 přednášel Ing. Jaromír Šnupárek, CSc. st.). Z hlediska řešené tématiky byla velmi zajímavým obdobím první polovina 60. let, kdy byly na katedře studovány Zieglerovy-Natovy katalytické systémy pro syntézu syndiotaktického polypropylenu koordinační polymerací. Tato problematika byla na katedře zavedena na základě dlouhodobé stáže tehdejšího jejího pracovníka Ing. Jaroslava Švába, CSc. u prof. Natty a představovala v té době velmi moderní směr. Katedra v této době (od roku 1960) nesla název *katedra technologie plastických hmot* a zajišťovala ve svých třech odděleních výuku tří specializací (plastické hmoty, barvy a laky, chemická vlákna). Vedoucím katedry byl v tomto období prof. Ing. Karel Friml, který byl později po určitou dobu současně i vedoucím katedry chemické technologie textilu.

Zakladatelem druhého studijního směru (specializace) katedry *náterové hmoty* byl prof. Ing. Dr. Josef Rožan, který nastoupil na VŠCHT v roce 1954. Prof. Rožan založil v Praze během 2. světové války Výzkumný ústav náterových hmot a položil základy vědeckého přístupu k řešení problematiky náterových hmot u nás. Jeho příchod na vysokou školu, kde setrval 10 let až do odchodu do důchodu, byl významný pro dlouhodobou orientaci katedry i nynějšího ústavu, neboť ten je dodnes jediným naším vysokoškolským pracovištěm, kde je technologie náterových hmot přednášena a výzkumně studována.

O založení tehdy zcela nového oboru *syntetických vláken* se zasloužil doc. Ing. František Kebl, DrSc. Výuku této specializace zpočátku zajišťovala samostatná *katedra technologie chemických vláken*, při jejímž vedení a budování doc. Kebl využil bohaté zkušenosti získané u firmy Baťa, při studijním pobytu v USA i při zakládání vláknářských závodů jako nového průmyslového odvětví

v poválečném Československu. Po smrti doc. Mečíře v roce 1954 se doc. Kebl ujal vedení obou původně samostatných kateder, které do roku 1960 existovaly pod názvem **katedra chemické technologie makromolekulárních látek a textilu**. Mezi léty 1965–1969 byl vedoucím katedry prof. Ing. Karel Friml, poté krátce katedru vedl doc. Kebl, kdy také došlo ke spojení s jeho skupinou technologie chemických vláken na **katedru chemické technologie vláknitých materiálů**. Tuto nově vzniklou katedru vedl v letech 1970 až 1984 prof. Ing. dr. František Krejčí, CSc. V letech 1984–1992 byl vedoucím katedry doc. Ing. Jaroslav Růžička, CSc. V letech 1992–1997 katedru vedl prof. Ing. Ladislav Kudláček, CSc., který po dvě funkční období zastával funkci rektora VŠCHT a posléze Univerzity Pardubice.

Později v roce 1966 bylo na základě další reorganizace vyčleněno oddělení chemické technologie vláknitých materiálů, název katedry se změnil na **katedra technologie makromolekulárních látek** a v roce 1967 se vedoucím katedry stal prof. Ing. Dr. Josef Mleziva, DrSc. Na vysokou školu přišel prof. Mleziva z Výzkumného ústavu syntetických pryskyřic a lakov v Pardubicích (dnešní SYNPO a. s), kde předtím pracoval ve funkci vedoucího výzkumu, a po jeho příchodu byla problematika katedry orientována obdobně jako ve VÚSPL na lakařská pojiva, reaktoplasty a kompozitní materiály, což umožnilo již v tomto období určitou spolupráci těchto dvou pracovišť a zejména úzkou vazbu na chemický průmysl, jmenovitě na Spolek pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem. V oblasti vědeckovýzkumné činnosti byla pozornost věnována především alkydovým a epoxidovým pryskyřicím a nenasyceným polyesterům. Problematická byla studována jak teoreticky, tak zejména se zaměřením na realizaci výsledků v praxi. Katedře se podařilo realizovat řadu výsledků výzkumu ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu i v aplikacích vyvinutých polymerních materiálů v oblasti lepidel, tmelů, nátěrových hmot, podlahovin a skelných laminátů. Důležitou oblastí výzkumu bylo hledání možností využití vedlejších produktů z výroby cyklohexanonu a ethylbenzenu, jehož výsledky byly rovněž realizovány v praxi.

Na studium a syntézu nových lakařských pojiv v oddělení polymerů navazovaly práce oddělení nátěrových hmot, které byly orientovány jednak na formulace, jednak na výzkum vlastností ochranných náterů. Výzkum byl zaměřen na typy nátěrových hmot se speciálními vlastnostmi pro náročná použití. Po odchodu prof. Rožana do důchodu v roce 1966 navázali na jeho práci doc. Ing. Jiří Tomš, CSc. a doc. Ing. Jaroslav Jarušek, CSc., který jako absolvent pražské VŠCHT a žák prof. Wichterleho, u nějž během studia pracoval jako pomocná vědecká síla, nejprve pracoval v průmyslu nátěrových hmot v podniku Bary a Laky Kralupy a odtud přešel v roce 1958 na VŠCHT Pardubice. Oddělení nátěrových hmot pod jeho vedením mělo trvalou spolupráci s lakařským průmyslem. Doc. Jarušek později v letech 1987–1990 působil jako vedoucí katedry, kterou po roce 1990 pod názvem **katedra polymerů** krátce vedl doc. Ing. Vladimír Čermák, CSc.

V roce 1991 se stal novým vedoucím katedry prof. Ing. Jaromír Štupárek, DrSc. který přišel na VŠCHT z Výzkumného ústavu syntetických pryskyřic a lakov, nynějšího Synpo a.s. Pardubice. Vedoucím katedry a později zřízeného **Ústavu polymerních materiálů**, byl od roku 1991 až do roku 2008, v letech 1992–1999 byl současně prvním děkanem Fakulty chemicko-technologické nově vznikající **Univerzity Pardubice** (1993). Studovaná problematika pracovišť se tehdy rozšířila o studium emulzní polymerace a syntézu disperzních pojiv pro ekologické, vodou ředitelné systémy a nátěrové hmoty a o studium nových typů kompozitních materiálů. Rozvíjela se rovněž úzká spolupráce s ÚMCH AVČR a zejména se Synpo a.s. Pardubice, kde byla zřízena **Společná laboratoř analýzy a hodnocení polymerů** vedená prof. Ing. Štěpánem Podzimkem, CSc., rozvíjela se spolupráce jak při řešení grantových projektů, tak při výchově studentů zejména doktorského studia. Byl získán „nonrestricted“ grant od firmy DuPont.

Po řadě změn v administrativním uspořádání pracovišť na bývalé VŠCHT, zabývajících se makromolekulární chemii, různými polymerními materiály i textilní chemií, po dohodě s tehdej-

ším rektorem prof. Ing. Ladislavem Kudláčkem, CSc. zřídil prof. Ing. Jaromír Šnupárek, DrSc. v roce 1997 *Ústav polymerních materiálů*, tajemníkem ústavu byl Ing. Miroslav Večeřa, CSc.

Ústav měl tři oddělení:

Oddělení syntetických polymerů a pryskyřic,

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků,

Oddělení vláknitých materiálů a textilní chemie,

součástí ústavu byla též

Společná laboratoř analýzy a hodnocení polymerů se Synpo a. s. Pardubice.

Ústav polymerních materiálů byl garantem výuky makromolekulární chemie na fakultě a vedle inženýrů, specialistů v oborech Technologie výroby a zpracování polymerů a Vlákna a textilní chemie, vychoval řadu doktorandů v oboru Technologie makromolekulárních látek a byl hlavním garantem akreditovaných habilitačních oborů fakulty Makromolekulární chemie a Technologie makromolekulárních látek. Zvláště spolupráce se Synpo a. s., dřívějším Výzkumným ústavem syntetických pryskyřic a lakov v Pardubicích, byla pro fakultní pracoviště velmi významná, neboť studenti na základě uzavřených dohod mohli využívat odbornou knihovnu této výzkumné organizace a v rámci společného pracoviště si doplňovat praktické znalosti v oblasti analýzy a hodnocení vlastností polymerních materiálů. Řada vynikajících odborníků Synpo a. s. Pardubice působila ve funkci školitelů specialistů při výchově doktorandů, dále jako členové komisí pro obhajoby a státní zkoušky a někteří působí na fakultě i jako externí pedagogové. Podobně i v oblasti chemických vláken a textilní chemie ústav nadále spolupracoval s a.s. Ostacolor Pardubice – Rybitví, s. r. o. Inotex (dřívějším Výzkumným ústavem textilního zušlechťování) ve Dvoře Králové i s dalšími výzkumnými pracovišti vlákařského a textilního průmyslu. Přední odborníci těchto pracovišť se dodnes podílejí na výchově mladých inženýrů a doktorandů. Ústav poskytoval servisní služby v oblasti elektronové mikroskopie a hodnocení plastů a kompozitních materiálů, vláken a textilních materiálů a hodnocení nátěrových hmot, zejména účinnosti jejich korozní ochrany. ÚPM spolupracoval s akademickými pracovišti, především Ústavem makromolekulární chemie AV ČR a na základě hospodářských smluv i s průmyslovými podniky. Vzhledem k vybavení řadou moderních přístrojů v tomto období se rozsah a možnosti těchto spoluprací postupně zvyšovaly. K nejvýznamnějším podnikům v tomto období pochopitelně patřily Synthesia Semtíň, Spolchemie Ústí nad Labem, většina výrobců nátěrových hmot a řada textilních podniků.

V druhé polovině roku 2008 převzal vedení ústavu prof. Kalenda, který připojením katedry celulózy a papíru vytvořil novou strukturu ústavu. Nově vzniklý útvar nazvaný *Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek* dnes tvoří tři oddělení:

Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie,

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků,

Oddělení dřeva, celulózy a papíru.

Rozdělení a oddělení výuky technologie polymerů od výuky technologie nátěrových hmot a zřízení nového navazujícího oboru doktorského studia *Povrchové inženýrství* vedlo ke ztrátě akreditace oboru doktorského studia *Technologie makromolekulárních látek* a tím i ke ztrátě možnosti habilitace v tomto oboru na fakultě. Náhradním oborem pro doktorandy chemie polymerů, většinou s tématy zaměřenými na pojiva pro nátěrové hmoty a povrchové úpravy, je dnes obor *Povrchové inženýrství*.

Pedagogové dnešního Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek, který v současné době vede doc. Ing. David Veselý, Ph.D., dlouhou řadu let aktivně pracují v České společnosti chemické, ve které již v roce 1968 založili *Odbornou skupinu pro nátěrové hmoty, pryskyřice a pigmenty*, která je od roku 1992 členem mezinárodní asociace pracovníků v tomto oboru FATIPEC. Jako obnovitelé Spolku textilních chemiků a koloristů, původně založeného již v roce 1908, pracovali do roku 1993 ve Svazu vědeckotechnických společností jako *Odborná skupina pro vlákna a textilní chemii*, po rozdělení státu opět obnovili *Spolek textilních chemiků a koloristů*, který je též členem *Mezinárodní federace spolků textilních chemiků a koloristů*. Ústav ve spolupráci s těmito odbornými skupinami organizuje každoročně dvě velké celostátní konference s mezinárodní účasti: konference *Nové poznatky v oboru nátěrových hmot dne* nahradily každoročně pořádané konference *Pigmenty a pojiva* a dále konferenci pro textilní odbornou veřejnost – *Celostátní koloristickou konferenci*. Dlouholetá vědecká a technologická práce pracovníků předchozích kateder, Ústavu polymerních materiálů i nynějšího Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek je obsažena ve velkém počtu vědeckých publikací, udělených patentů, výzkumných zpráv, skript, učebních textů i knižních monografií i realizovaných výrobků a technologií i udělených grantů.

130 LET CHEMIE V PŘEROVĚ – MINULOST, PŘÍTOMNOST, BUDOUCNOST

130 YEARS OF CHEMISTRY IN PŘEROV – PAST, PRESENT, FUTURE

OSTRČIL M., PINKOVÁ B.

Precheza a.s., Přerov, marek.ostrcil@precheza.cz

Summary

This year, Precheza celebrated 130 years since the first steps to build a chemical factory in Přerov. From that moment, production in our factory shifted from agricultural products to inorganic pigments.

Key words

Precheza, TiO₂, titanium white, history, legislation.

MINULOST

V roce 1894, tedy přesně před 130 lety, se na valné hromadě Hospodářského spolku kojetínsko – přerovského začala psát historie chemické výroby v Přerově. Přípravný výbor měl za úkol přichystat založení továrny na umělá hnojiva. O rok později se konala ustavující valná hromada s názvem „První moravská rolnická továrna akciová na soustředěná hnojiva a lučebniny v Přerově“. Za další rok, tedy již v roce 1896, byla továrna zkolaudována a zahájena výroba kyseliny sírové a superfosfátu. Pracovalo zde 50 zaměstnanců.

Před 1. sv. válkou se v továrně začal vyrábět fluorokřemičitan sodný a z odpadní vlny a rostlinných semen se začaly extrahovat technické tuky. Po nelehkém období první světové války byla v roce 1923 zahájena výroba fermeže. Rozvoj továrny zbrzdila hospodářské krize na počátku 30. let, ale již v roce 1935 se výrobní program rozšířil o výrobu jedlých olejů a margarinu. 2. sv. válka znamenala zastavení některých provozů (např. superfosfát) a ostatní byly omezeny.

Po 2. sv. válce byla továrna znárodněna a v roce 1949 se přejmenovala na „Lučební závody Přerov“. Také byla ukončena výroba jedlých olejů a tuků. Hned po válce byla postupně změněna technologie výroby kyseliny sírové z komorové technologie na kontaktní.

Výroba titanové běloby byla přerovské chemičce nařízena Ministerstvem chemického průmyslu v roce 1957. V roce 1964 byla zahájena výstavba výrobny a o 4 roky později byla výroba titanové běloby odzkoušena, ale to již se firma jmenovala „Přerovské chemické závody“, později začleněná do Chemopetrolu. Za dalších 5 let již kapacita výroby titanové běloby dosahovala 20 kt.

K velkým změnám došlo po sametové revoluci – přeměna na akciovou společnost, změna názvu na PRECHEZA, a.s., privatizace, ukončení výroby průmyslových hnojiv, vznik dceřiné společnosti Kemifloc, nové typy sádrovců, výroba monosalu (monohydrt síranu železnatého). Od roku 1996 je Precheza a.s. součástí holdingu Agrofert.

Od počátku nového tisíciletí probíhá v Precheze a.s. neustálá intenzifikace výroby titanové běloby a s ní spojených provozů. Kapacita výroby titanové běloby v roce 2003 dosahovala 41 kt a dnes je to dokonce už 62 kt.

PŘÍTOMNOST A BUDOUCNOST

Precheza a.s. dnes dodává titanovou bělobu do nátěrových hmot, plastů, papíru, stavebních materiálů, farmacie i kosmetiky. Železité červeně směřují zejména do nátěrových hmot a stavebnictví.

Precheza je jediný výrobce titanové běloby v České republice, ale jen necelá 1/10 její produkce zůstává na domácím trhu. Přibližně 70 % produkce pak směruje do zbytku Evropy. Asi pětina pak do zbytku světa. Z pohledu aplikací pak naše titanová běloba směruje z více jak 1/3 do plastů a z druhé třetiny do nátěrových hmot. Zbylému objemu pak dominují aplikace v potravinářství, farmacie, kosmetice, papíru. Na vzestupu je pak segment nepigmentových druhů TiO₂ – katalýza a nově UV absorbéry.

U železitých pigmentů více jak 95 % prodejů směruje do Západní a východní Evropy mimo Ruska, kam nevyvážíme v důsledku Ruské invaze na Ukrajinu. Třetím dominantním produktem Prechezy je síran železnatý, který prakticky ze 100 % směruje na evropské trhy.

Přítomnost i budoucnost výroby ovlivňuje významně současný vývoj v legislativě [1] :

- a) antidumpingové řízení na čínské TiO₂,
- b) Odvolání Francie u Evropského soudu ve věci povinného označování TiO₂ jako potenciálního karcinogenu (H351),
- c) genotoxicita TiO₂ používaného jako barvivo v potravinářství E171,
- d) REACH – vyhodnocení vlastnosti a doplňující studie pro registraci,
- e) další.

Podrobnosti k výše uvedeným bodům budou detailněji probrány v rámci prezentace.

REFERENCES

- [1] Pikal P., Legislativní situace TiO₂, 2024.
-

JAK MŮŽE POLYASPARTOVÁ TECHNOLOGIE SPLNIT POŽADAVKY UDRŽITELNÝCH ŠPIČKOVÝCH APLIKACÍ

*HOW CAN THE POLYASPARTIC TECHNOLOGY MEET THE REQUIREMENTS
OF SUSTAINABLE HIGH END APPLICATIONS*

GRAHL M.

Covestro Deutschland AG, AD Manager C&C, Distribution, michael.grahl1@covestro.com

Summary

The polyaspartic technology is well-known for its fast curing, high durability and exceptional chemical resistance in construction and corrosion protection applications. However, the technology failed to gain a foothold into car refinishing and ACE applications, where the performance of the polyaspartic technology was not sufficient when it comes to gloss retention and color stability.

With the development of low FADEE products and new application concepts COVESTRO were able to close the gap in performance to pave the way for new solutions into the car refinish and ACE market. Additionally the low FADEE products, which < 0,1 % fumaric acid diethyl ester, improved the workplace hygiene of polyaspartic products.

On COVESTRO's way to circular economy and the reduction of product carbon footprint the new DESMOPHEN CQ NH portfolio will contain a specified amount of bio-based raw materials of 27%–38% depending on grade, preparing the way for more sustainable coating solutions

Key words

Polyaspartic, 2k, fast curing, low VOC, efficiency, flooring, car refinish, ACE, sustainability, industrial hygiene.

FOTOKATALYTICKÝ AKTIVNÍ MATERIÁLY, JEJICH APLIKACE V OCHRANĚ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A HODNOCENÍ ÚČINNOSTI

PHOTOCATALYTIC MATERIALS, THEIR APPLICATION IN PROTECTION OF THE ENVIRONMENT AND EVALUATION OF THEIR EFFICIENCY

BAUDYS M., RUSEK J., KRÝSA J.

Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology Prague

Summary

Semiconductor photocatalysis is based on the photogeneration of reactive species with high oxidation potential, which can be applied in air or water treatment to remove stable organic pollutants. Actually, the most studied photocatalyst is TiO_2 , which is stable, non-toxic and reliable. The objective of this contribution is to summarize the applications of photocatalytic processes (self-cleaning surfaces, air cleaning) and to mention standard methods of photocatalytic efficiency evaluation, which are included in the Certification program of the Czech Society of Applied Photocatalysis.

Key words

TiO_2 , photocatalytic activity, self-cleaning, air cleanin

INTRODUCTION

Photocatalytic behavior of titanium dioxide is known since 70s and is connected with two researchers from Japan, Akira Fujishima and Kenichi Honda who published article [1] in which the decomposition of water on rutile single crystal was observed.

The photocatalytic effect is based on absorption of light with higher energy than the band gap energy of given semiconductor photocatalyst, excitation of electrons and photogeneration of species with high oxidation potential such as holes, hydroxyl radicals or super oxide radicals. Although the most of photo induced species dissipated to heat, small portion is separated and migrate to the surface of photocatalytic particle where they can participate in redox reactions [2]. The practical application of photocatalytic processes can be divided into three application areas: i) self-cleaning surfaces which are after irradiation not to susceptible to soiling [3], ii) air cleaning which removes the organic traces in interiors (such as aldehydes)[4], and iii) specialized water cleaning - decomposition of persistent compounds (residues of drugs, hormones, dyes) dissolved in water [5]. It follows that photocatalytic processes can be applied to decomposed compounds in relative low concentration (units of ppm), on the other hand beside the UV irradiation and photocatalytic surface no additional ingredients need to be added to the system like in the case of Fenton's oxidation. The objective of this contribution is to sum up various applications of TiO_2 photocatalysis and also to mention the standard method of evaluation of the photocatalytic efficiency which are included in certification program of the Czech Association of Applied Photocatalysis.

SELF-CLEANING SURFACES

Self-cleaning surfaces are prepared with the aim to limit the soiling and thus help to keep the exterior clean. According to the form of TiO_2 we can distinguish self-cleaning glass in which the TiO_2 is deposited by CVD method in the form of thin (20 nm) transparent layer [6]. Another possibility is to disperse TiO_2 particles in cement based matrix [7] or polymer binder [8, 9]. As a practical example of the use of photocatalytic concrete material can be mentioned church in Rome consisting of concrete blocks made with white cement and TiO_2 . The disadvantage of the TiO_2 based materials is that only a thin layer (unit of microns) is available for photocatalytic

reactions and the majority of TiO_2 in the bulk of the material can not be utilised. In case of polymer matrix some compromise between photocatalytic activity and stability of the matrix must be taken into account. We need some sufficient photocatalytic activity but also some reasonable durability of the coating which must be robust to endure photo oxidation reaction. It was found that in the case of photocatalytic paints the full activity is developed after some time of UV exposition. This is due to the partial degradation of polymer matrix and enrichment of active surface to TiO_2 particles [10, 11].

Fig 1: Application of self-cleaning glass A:uncoated part, B: TiO_2 coated surface

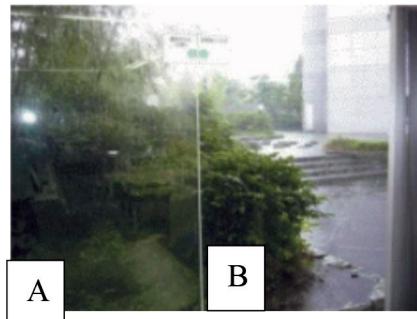
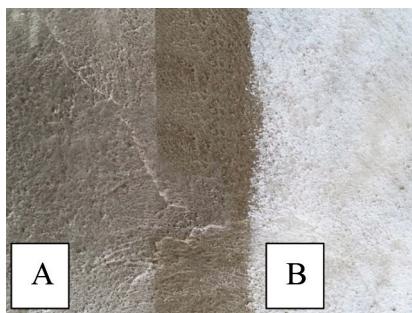


Fig. 2: Application of self cleaning facade paint A: uncoated, B: coated with active paint [12]



In Table 1, there is summarized standard methodology according to Certification program of the Czech Society of Applied Photocatalysis provided by the laboratory University of Chemistry and Technology (UCT) Prague. Water contact angle method is based on the application of oleic acid on the tested surface and measurement of wettability depending on the time of UV irradiation. After the application of oleic acid, the contact angle is relative high due to the presence of fatty acid, after some time of irradiation due to the photocatalytic oxidation of oleic acid, contact angle decreases. Another group of methods is based on the observation of color change depending on the time of irradiation. The Rhodamine B method (UNI 11259) is suitable for photocatalytic concrete. This method is based on the application of Rhodamine dye on tested samples and measurement of color difference a^* . The Resazurin method is based on the application of indicator ink consisting of Reasuring dye and glycerol. Glycerol acts as sacrificial electron donor. To get optimal viscosity all compounds are dispersed in solution of hydroxyethylcelulose. After irradiation of photoactive surface, the produced holes are trapped by glycerol

which is oxidized while the photogenerated electron are able to reduce Resazurin in the form of Resorufin. This reduction is connected with color change from blue to pink. The surface of active layer containing Resazurin ink is regularly irradiated and recorded using hand held scanner. Using appropriate graphical software, captured images were decomposed to basic color component R, G and B. In Fig. 3, there is shown the dependence of normalized red channel on time, while in Fig. 4 there is shown the gradual color change of Resazurin ink on active sample and also reference sample. In Fig. 3 it is visible that with increasing exposition time normalized red channel increases, because the initial blue Resazurin is reduced to the form of Resorufin. Photocatalytic activity is than expressed as the time which is needed to reach 90 % of overall color change (T_b90).

Fig. 3: Dependence of normalized red channel depending on time of UV irradiation

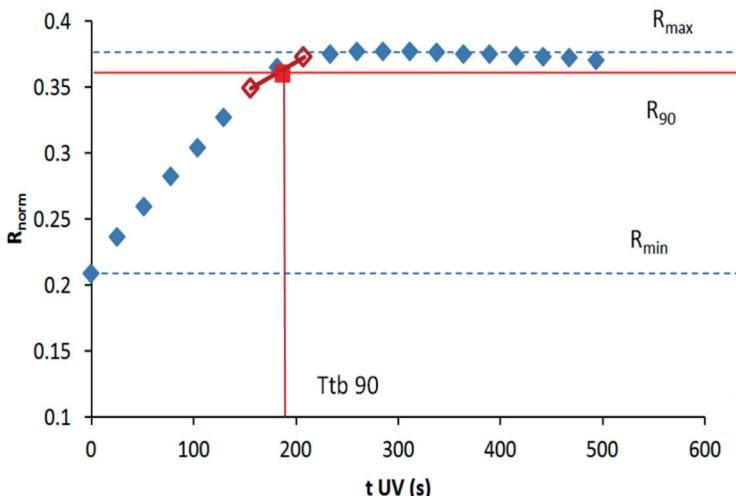


Fig. 4: Self-cleaning glass with Resazurin ink (top) and reference glass without TiO₂ (bottom)

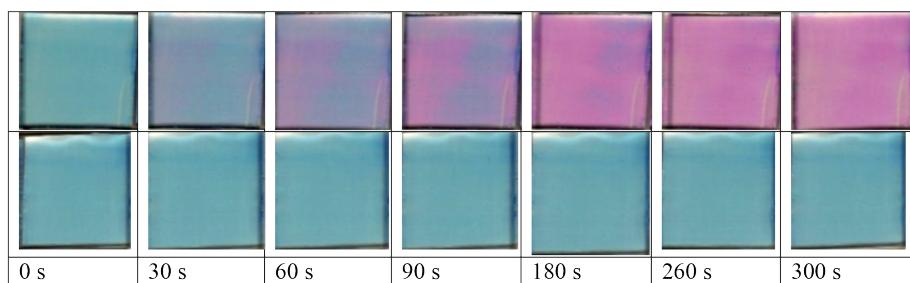


Table 1: Summary of standard evaluation methods of self-cleaning properties provided by photocatalytic laboratory at UCT Prague

property	standard	Criteria of evaluation excellent	satisfactory
Self-cleaning (reduction of Resazurin ink)	ISO 21066:2018	Ttb in the range 4–45 min	Ttb in the range (1,5–4)
Self-cleaning (degradation of Rhodamine B)	UNI 11259	color change higher 25 % after 4 hours, or color change higher than 50 % after 26 hours	Color change higher than 30 % after 1 hour, or color change higher than 50 % after 4 h
Self-cleaning of surface (water angle)	ISO 27448:2009	>water contact angle 30° degrees	>water contact angle 10° degrees

AIR TREATMENT

One of the promising applications of semiconductor photocatalysis is removal of organic traces in interiors. Typical interior pollutant is formaldehyde, which can be released from furniture, and cause, in the long term, non specific symptoms which are called as thick building syndrome. Photocatalytic material can be applied in the form of interior paint which is irradiated by UV light, or TiO_2 can be applied on some porous structure and applied in air purifier.

Fig. 3: Application of interior photocatalytic paint [13]	Fig 4: Photocatalytic air purifier AceAir [14]

In table 2, there are summarized standard methods for evaluation of photocatalytic efficiency of VOC removal provided by photocatalytic laboratory UCT Prague. All methods are included in Certification program of the Czech Association of Applied Photocatalysis. The ISO methods are based on the determination of removed amount of model pollutant in through flow reactor. In the case of air purifiers the testing method is based on determination of concentration decay of 4 VOC including 1 ppm of acetaldehyde, acetone, heptane and toluene. By measuring of CO_2 evolution the level of mineralization can be calculated.

Table 2: Summary of standard methods of evaluation of photocatalytic efficiency of VOC removal provided by photocatalytic laboratory UCT Prague

property	standard	Criteria of evaluation excellent	satisfactory
Air treatment - removal of NOx	ISO 22197-1:2007	0,5 µmol/5 h	>5 µmol /5 h
Air treatment - removal of acetaldehyde	ISO 22197-2:2011	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h
Air treatment - removal of toluene	ISO 22197-3:2012	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h
Air treatment - removal of formaldehyde	ISO 22197-4:2013	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h
Air purifiers - removal of the mixture of 4 VOCs (acetaldehyde, acetone, toluene and heptane)	CEN 16846-1:2017	Minimum 90% removal of VOC's for 24 hours - 1 m ³ cubic box	Minimum 90% removal of VOC's for 4 hours - 1 m ³ cubic box

In Fig. 5 there is illustrated the concentration decay of 4 VOC including acetaldehyde, toluene, heptane and acetone in 1m³ according CEN 16846-1:2017. The testing device is put in the chamber, and the mixture of 4 VOC is introduced in the form of liquid. After reaching stable initial concentration, the testing device is switch on and we can see that it comes to gradual decrease of all VOC while the concentration of CO₂ increases due to the photocatalytic oxidation of organic matter. After 250 min. all of organic is transformed to CO₂. The theoretical amount of CO₂ which is produced by mineralization of introduced organic is 26 ppm, which is in the good agreement with measured CO₂ concentration 25 ppm.

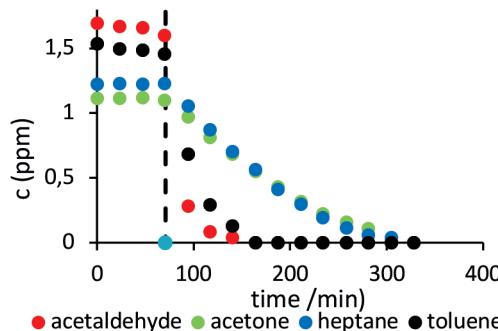
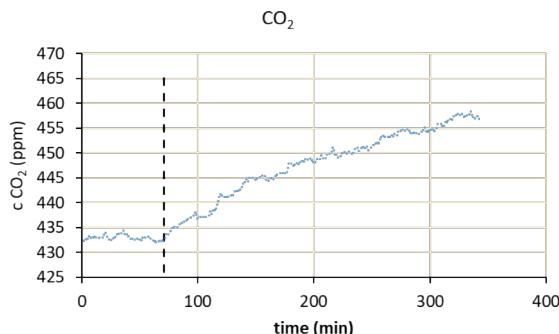
Fig 5: Concentration decay of the mixture of 4 VOC in 1 m³ testing chamber

Fig 6: Evolution of CO₂ produced by photocatalytic oxidation of mixture of 4 VOCs (acetaldehyde, acetone, toluene and heptane)



CONCLUSIONS

Actually, various photocatalytic materials appear on the market with aim to either improve air quality in interiors, or to reduce facade cleaning costs. On the other hand, commercial development of photocatalytic materials involve the necessity of testing according to standard methods. In the case of self-cleaning surfaces, the methods are based on the color change, which occurs on the photocatalytic surface. Such methods can be also applied *in situ* outside the laboratory. In the case of evaluation of efficiency of air purifiers more complex method has to be used, beside the quantification of the amount of removed pollutant, also the formation of CO₂ as a proof of photocatalytic oxidation have to be followed as a function of time.

REFERENCES

- [1] Fujishima, A. and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972. 238(5358): p. 37–38.
- [2] Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000. 1(1): p. 1–21.
- [3] Fujishima, A., K. Hashimoto, and W. T., *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Application*. 1999: BKC.
- [4] Mateos, M.J., A. Lao-Zea, M.P. Alcacera, B. Sánchez, and S. Suárez, Photocatalytic coatings with self-cleaning properties for indoor air treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024. 457: p. 115880.
- [5] Byrne, J.A., P.A. Fernandez-Ibañez, P.S.M. Dunlop, D.M.A. Alrousan, and J.W.J. Hamilton, Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review. *International Journal of Photoenergy*, 2011. 2011(1): p. 798051.
- [6] Mills, A., A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin, and S.A. O'Neill, Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003. 160(3): p. 213–224.

7. Si, H., M. Zhou, Y. Fang, J. He, L. Yang, and F. Wang, Photocatalytic concrete for NO_x degradation: Influence factors and durability. *Construction and Building Materials*, 2021. 298: p. 123835.
8. Maggos, T., J.G. Bartzis, M. Liakou, and C. Gobin, Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146(3): p. 668–673.
9. Marolt, T., A.S. Škapin, J. Bernard, P. Živec, and M. Gaberšček, Photocatalytic activity of anatase-containing facade coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2011. 206(6): p. 1355–1361.
10. Baudys, M., J. Krýsa, and A. Mills, Smart inks as photocatalytic activity indicators of self-cleaning paints. *Catalysis Today*, 2017. 280: p. 8–13.
11. Baudys, M., J. Krýsa, M. Zlámal, and A. Mills, Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 2015. 261: p. 83–87.
12. FN Nano reference 2024; Available from: <https://fn-nano.com/reference-fasady/>.
13. Morin, J., A. Gandolfo, B. Temime-Roussel, R. Strekowski, G. Brochard, V. Bergé, S. Gligorovski, and H. Wortham, Application of a mineral binder to reduce VOC emissions from indoor photocatalytic paints. *Building and Environment*, 2019. 156: p. 225–232.
14. Air purifier Ace Air 2024; Available from: <https://www.cerastruct.cz/case-study/aceair-fotokatalyticka-stolni-lampa-a-cisticka-vzduchu/>.

VÝPOČET SPOTŘEBY NÁTĚROVÝCH HMOT

CALCULATION OF PAINT

SIGMUND J.

vejas@seznam.cz

Summary

TFor the preparation of this article, I proceed from the methodology of more accurate calculation of the consumption of paints, which I prepared and published on the pages of the journal Steel Structures in 2000. It includes consistent respect for the construction of the real coating (covering the roughness of the base, nominal thickness of the coating, dispersion in the thickness of the coating) and refining the estimation of paint losses. The paper also includes tabulated data valid for different types of painted surfaces and used technological procedures.

Key words

Methodology of refined calculation, consumption of paints, covering of roughness of the substrate, variance in the thickness of the coating, refined estimation of losses.

Mnozí pracovníci z oborů zpracování specifikací, technologických postupů, objednávek pro nátěry a obdobné povlaky, a také jejich zhodnocení z kapalných nátěrových hmot, nedovedou správně stanovit spotřebu nátěrových hmot pro konkrétní dílo. Navíc nám rostou nám noví, mladí pracovníci, pro které je potřeba starší užitečné znalosti a informace opakovat. Rozhodl jsem se oprášit svoje starší materiály, a s ověřenou metodikou výpočtu Vás seznámit.

Pro přípravu tohoto příspěvku vycházím z metodiky zpřesněného výpočtu, kterou jsem připravil a uveřejnil na stránkách časopisu Ocelové konstrukce v roce 2000. Později jsem metodiku přednesl na IX. konferenci Ocelové konstrukce 2007 v Karlově Studánce. Současně jsem metodiku přednášel v kursech, pořádaných a.s. Vítkovice a agenturou Sekurkon. Od roku 2011 ji přednáším v kursu Korozní inženýr při ČVUT Praha jako součást přednášky Protikorozní ochrana staveb a objektů s mnoha kombinovanými plochami a účinky.

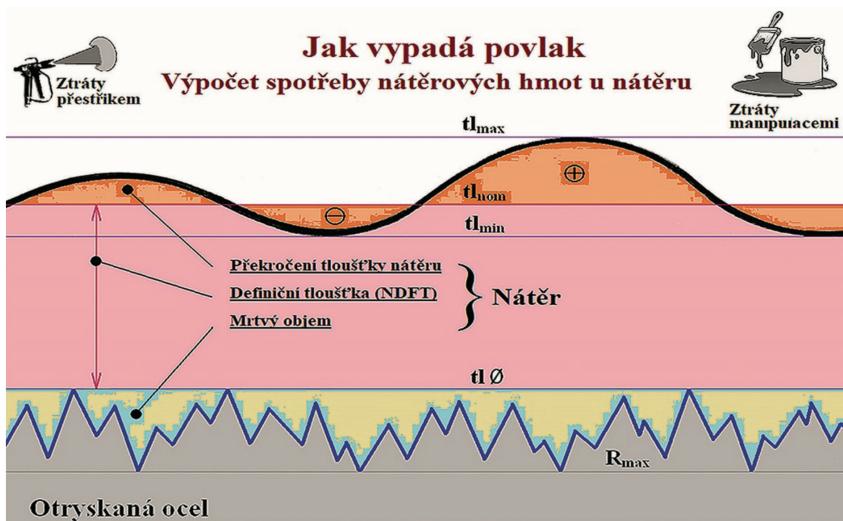
V loňském roce jsem tento příspěvek přednesl na 19. Mezinárodním odborném semináři PROGRESIVNÍ A NETRADICNÍ TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV ve dnech 29. a 30. listopadu, konaném v OREA CONGRESS HOTEL Brno.

Začneme u toho, jak vypadá nátěr. Na obrázku č. 1 je hypotetický řez povlakem jednovrstvého nátěru, zhoveného na drsném podkladu, např. na otryskané oceli. Co na tom obrázku vidíme:

1. Část povlaku, která vykrývá drsnost podkladu – tzv. mrtvý objem. (u nejvyšších píků drsnosti podkladu dosahuje tloušťky „0“, zdánlivě nefunkční, nezbytná nadspotřeba).
2. Část povlaku, která představuje definiční tloušťku povlaku – NDFT.
3. Část povlaku, překračující definiční tloušťku – nadspotřeba. Vzhledem k rozptylu ve tloušťkách povlaku je nevyhnutelná. Jsou-li definovány toleranční meze i v záporných hodnotách (např. „pravidlo 80–20“), může být i záporná.

Totéž můžeme rozšířit pro vícevrstvé nebo i kombinované nátěrové systémy a povlaky, příslušnými úpravami (např. drsnost předcházejícího nátěrového povlaku je nulová).

Obr. 1: Řez povlakem jednovrstvého nátěru, zhotoveného na otryskané oceli



Pro zhotovení nátěrového povlaku je kromě spotřeby nátěrových hmot na popsanou skladbu povlaku ještě nezbytné připočít technologické ztráty, a to jak tzv. ztráty přestříkem, tak ztráty vzniklé při dalších nejrůznějších manipulacích. **Spotřebu barvy je tedy možné rozdělit na jednotlivé podíly, které lze samostatně vykalkulovat, a potom sečít:**

- zakrytí drsnosti podkladu ČSN ISO 19840 (mrtvý objem),
- ideální (teoretický, žádoucí, NDFT) nátěr,
- překročení předepsané tloušťky nátěru,
- ztráty přestříkem, úkapem apod.,
- a ztráty manipulacemi s nátěrovými hmotami (zbytky v obalech, ve stříkacím zařízení a pracovních pomůckách, rozlité apod.).

U skutečného nátěru lze v projektu (specifikaci) předepsat jmenovitou (nominální) tloušťku nátěru, nejnižší přípustnou tloušťku (dolní toleranční mez) nátěru, a nejvyšší přípustnou tloušťku (horní toleranční mez) nátěru. Případně jinou definici tloušťky vrstev včetně metodiky měření a využití. Pro skutečné dílo lze očekávat nerovnoměrnosti v tloušťkách vrstev, v závislosti na tvaru a typu ocelové konstrukce (dále OK) nebo výrobku, v závislosti na zručnosti natěrače nebo seřízení strojního zařízení pro nástřík, jejich vyčíslení. Lze stanovit mrtvý objem otryskaného podkladu nebo objem vsáklý do porézních podkladů.

Vzorec pro výpočet praktické spotřeby barvy obecný tvar pak má následující tvar:

$$Sp \left[l / m^2 \right] = \frac{St \left[l / m^2 \right]}{tl.tab.} \times \frac{2 Ra + tl.d. + \frac{1}{g} \times (tl.h. - tl.d.)}{1 - fp - fm}$$

Kde pro jednotlivé symboly platí

<p>S_p = vypočítaná praktická spotřeba barvy v lt/m² podle vstupních údajů</p> <p>S_t = teoretická spotřeba barvy v lt/m² nebo v kg/m² pro definici tloušťku nátěru tl_{tab}, např. jako</p> <ul style="list-style-type: none"> = tabelovaný údaj výrobce, nebo = 1 : vydatnost teoretická (údaj výrobce), nebo = $tl_{tab} : (10 \cdot Vsuš [\%])$, <p>kde Vsuš je objem sušiny barvy jako tabelovaný údaj výrobce, může být vypočten z hmotnosti sušiny barvy % m_{sus} a hustoty barvy bar a hustotu ředidla řed</p> <p>podle rovnice $Vsuš [\%] = 100 - (\text{bar} : \text{řed}) \cdot (100 - \% m_{sus})$</p> <p>$tl_{tab}$ = definiční tloušťka nátěru v µm (údaj výrobce) pro teoretickou spotřebu (vydatnost) barvy</p> <p>1/g = faktor tvaru povrchu nátěru, pro křízový nátěr, ½ pro nátěr v rovnoběžných pruzích</p> <p>tl_d / tl_h = tloušťka min. / tloušťka max. budou dané zručnosti pracovníka, technologickými možnostmi</p>	<p>R_a = drsnost podkladu v µm (Ra = 1/6 Rz – rozhodnutí TC 35/SC 12), platí (např.)</p> <ul style="list-style-type: none"> = 10 µm pro tryskání ocelovou drtí GP18, = 0 µm pro předcházející nátěr nebo nezdrsněvaný žárový povlak zinku = 6 µm pro tryskání korundem a dirkem, nebo zdrsněný povlak žárového zinku = 0,005 % por . tl_{met} v µm pro podklad žárově stříkaného Zn, Al a slitin (údaj „náhradní“ pro tento výpočet), <p>kde % por je pórositost povlaku v %</p> <p>tl_{met} je tloušťka povlaku v µm</p> <p>f_p = faktor na propočet ztrát barvy technologickými ztrátami</p> <ul style="list-style-type: none"> = např. pro nástřik airless 0,15 pro plechy a těžké OK do 15 m²/t, 0,25 pro běžné OK asi 25 m²/t, 0,40 pro lehké OK a profilový materiál asi 40 m²/t, 0,50 pro subtilní OK asi 60 m²/t, jako jsou rošty, žebříky apod., = nástřik vzduchový - zvýšit o 20 až 30 % oproti nástřiku airless = 0,03 pro nátěr štětcem a válečkem <p>f_m = faktor na propočet ztrát barvy manipulačemi, obvykle 0,04</p>
---	---

K výpočtům bude dále nezbytné znát:

- údaje výrobců nátěrových hmot k jednotlivým nátěrovým hmotám (teoretické spotřeby nebo objemy / hmotnosti sušiny, tužící poměry, dávkování ředidel v závislosti na způsobu nanášení),
- vzorce pro spotřebu ředidel, případně dalších pomocných hmot,
- údaje z projektu / konstrukčních řešení ke tvaru a typu OK a výrobků,
- údaje vyplývající z technologických možností zhotovitele a schopnosti jeho pracovníků. Zde si dovoluji připomenout, že neuvěřitelně vysoký vliv na spotřebu nátěrových hmot má tvar a složitost konstrukce / výrobku, a aplikáční pracovník – rozlišuji (zde uvedené hodnoty platí pro jednoduché plochy):
 - **pan natěrač** – dodrží tloušťku nátěru v mezích $tl_{min} : tl_{max} = 100 \text{ až } 140 \%$,
 - **natěrač** – dokáže dodržet tloušťku nátěru v mezích $tl_{min} : tl_{max} = 100 \text{ až } 170 \%$,
 - **mazal** – plácá to tam a překračuje toleranční meze $tl_{min} : tl_{max} \text{ nad } 170 \%$.

Údaje pro výpočet budou převzaty z různých zdrojů. Prokazatelně všechny nezbytné údaje má k dispozici pouze kvalifikovaný a řádně informovaný pracovník zhotovitele (technolog, mistr – podle organizační struktury), a pouze ten je způsobilý provést důvěryhodné výpočty. Blíže viz tabulka.

$\frac{St \left[l / m^2 \right]}{tl.tab.}$	Matematický výraz vyjadřující teoretickou spotřebu nátěrové hmoty na 1 μm suchého vytvrzeného nátěru při tloušťce 1 μm – údaje poskytuje výrobce nátěrové hmoty.
$\frac{1}{g} \times (tl.h. - tl.d.)$	Matematický výraz vyjadřující podíl nátěrové hmoty mezi horní a dolní definovanou tloušťkou, vyplýne z tvaru výrobku, ze specifikace systému PKO a z použité technologie nanášení.
$1 - fp - fm$	Matematický výraz vyjadřuje podíl ztrát nátěrových hmot přestřikem a manipulacemi - vyplýne z tvaru výrobku a technologických možností zhotovitele.

Při vší úctě, jak projektant / konstruktér díla, tak dodavatel nátěrových hmot všechny takové informace nemají, a jejich, byť i upřímná nabídka výpočtu / kalkulace může být pouze orientační, a nezávazná. Pro ukázku - různost výsledků výpočtu v závislosti na zadaných parametrech ukazuje následující tabulka. Základní zadání pro tyto výpočty - středně těžká OK asi 25 m²/t, nástřik airless (poslední výpočet subtilní konstrukce asi 40 m²/t). Základní nátěr NDFT 40 μm nátěrovou hmotou o měrné hmotnosti 2534 kg/m³, objem sušiny 40 %. Spotřeba teoretická 0,253 kg/m². Spotřeba praktická podle zadaných parametrů – vidíte ty rozdíly?

• tl. nom. ISO, Ra 8 μm, toler. 80-120 %	0,500 kg/m ²
• tl. nom. ISO, Ra 8 μm, toler. 80-150 %	0,553 kg/m ²
• tl. nom. ISO, Ra 12 μm, toler. 80-150 %	0,625 kg/m ²
• tl. „80-20“, Ra 8 μm, toler. 80-150 %	0,567 kg/m ²
• jako předchozí, druhá vrstva	0,424 kg/m ²
• tl. min., Ra 8 μm, toler. 100-170 %	0,624 kg/m ²
• tl. min., Ra 12 μm, toler. 100-170 %	0,696 kg/m ²
• tl. nom. ISO, Ra 8 μm, štětec	0,327 kg/m ²
• tl. min., Ra 8 μm, toler. 100-170 %, 40 m ² /t	0,792 kg/m ²

Jestliže zhotovitel má velký podíl opakovaných shodných nebo podobných výrobků / konstrukcí, a dobře fungující technologie, může používat zjednodušené výpočty, kde stále stejně parametry budou zahrnuty do konstant. Uvádíme příklady.

Zjednodušený vzorec pro výpočet praktické spotřeby pro nátěr podle pravidla „80-20“

$$S_p = (S_t : tl.tab.) \cdot (2R_a + 1,19 \cdot tl_{jm}) : (0,96 - f_p)$$

Plati za předpokladů, že

- nátěr je definován tloušťkou jmenovitou [tljm] podle ISO 12944, tloušťka jmenovitá je definovaná smlouvou, projektem atd.
- natěrač je způsobilý dodržet tloušťku nátěru v mezích tl.d. : tl.h. = 100 : 170,
- měření tloušťek nátěru jsou vyhodnocována podle pravidla „80-20“, z čehož vyplýne pro výpočet spotřeby nátěrové hmoty, že tl.d. = 0,88 · tl_{jm} a tl.h. = 1,49 · tl_{jm}
- ztráty nátěrové hmoty manipulacemi nepřesáhnou 4%,
- nátěr airless je proveden nástříkem / nátěrem převážně v rovnoběžných pruzích,
- ostatní symboly shodně viz obecný tvar.

Zjednodušený vzorec pro výpočet praktické spotřeby pro nátěry definované tloušťkou minimální

$$S_p = (S : tl_{tab}) \cdot (2R_a + 1,35 \cdot tl_{min}) : (0,96 - f_p)$$

Platí za předpokladů, že

- nátěr je definován tloušťkou minimální [tl_{min}],
- natěrač je způsobilý dodržet tloušťku nátěru v mezích tl_{min} : tl_{max} = 100 : 170,
- měření tloušťek nátěru jsou vyhodnocována v souhlasu s definovanou tloušťkou minimální, pro výpočet spotřeby barvy platí, že tl_{max} = 1,70 · tl_{min}
- ztráty nátěrové hmoty manipulacemi nepřesáhnou 4%,
- nátěr je proveden nástříkem / nátěrem převážně v rovnoběžných pruzích,
- symboly shodně viz obecný tvar.

Zjednodušený vzorec pro výpočet praktické spotřeby barvy pro velmi tenké nátěry

$$Sp = (Sp_{teor} : tl_{teor}) \cdot (Ra + 1,18 \cdot tl_{jm}) : (0,96 - f_p)$$

Platí pro nátěry, jejichž jmenovitá tloušťka nepřesahuje hodnotu 25 µm. Vztahuje se na dílenské základy ISO 12944, shopprimery, transportní nátěry, svařitelné nátěry, nátěry na ochranu ploch svarových spojů apod. Specifikem nátěrů je skutečnost, že nezakrývají plně drsnost podkladu a jejich povrch drsnost podkladu přibližně kopíruje. Vzorec platí za předpokladů, že

- nátěr je definován tloušťkou jmenovitou [tl_{jm}],
- pokud je nátěr definován tloušťkou minimální tl_{min}, pak platí tl_{jm} = 1,14 tl_{min}, pokud je nátěr definován tloušťkou maximální tl_{max}, pak platí tl_{jm} = 0,67 tl_{max},
- nátěr je zhotovován ručně nástříkem / nátěrem převážně v rovnoběžných pruzích a natěrač je způsobilý dodržet tloušťku nátěru v mezích tl_{min} : tl_{max} = 100 : 170,
- tloušťky nátěru jsou vyhodnocovány samostatným postupem,
- ztráty nátěrové hmoty manipulacemi nepřesáhnou 4%,
- symboly shodně viz obecný tvar.

Zjednodušený vzorec pro výpočet praktické spotřeby barvy pro nátěry zhotovované automatickým nástříkem

$$S_p = (Sp_{teor} : tl_{teor}) \cdot (R_a + 1,11 \cdot tl_{jm}) : 0,81$$

Platí pro shopprimery a transportní nátěry, které budou zhotovovány automatickým stříkacím zařízením, a jejich jmenovitá tloušťka nepřesahuje 25 µm. Nezakrývají plně drsnost podkladu, jejich povrch ji přibližně kopíruje. Platí za předpokladů, že:

- nátěr je definován tloušťkou jmenovitou [tl_{jm}],
- pokud je nátěr definován tloušťkou minimální [tl_{min}], pak platí, že tl_{jm} = 1,08 · tl_{min}, pokud je definován tloušťkou maximální [tl_{max}], pak platí, že tl_{jm} = 0,77 · tl_{max},
- nátěr je zhotovován automatickým nástříkem zařízením, zařízení je způsobilé dodržet tloušťku nátěru v mezích tl_{min} : tl_{max} = 100 : 140,
- měření tloušťek nátěru jsou vyhodnocena samostatným postupem,
- ztráty nátěrové hmoty manipulacemi nepřesáhnou 4%,
- ztráty nátěrové hmoty přestříkem nepřesáhnou 15%,
- symboly shodně viz obecný tvar.

Výpočty sice nejsou formulovány pro výpočet spotřeby ředidel, případně jiných se zhotovováním nátěrů souvisejících hmot. Lze je však snadno dopočítat. Samozřejmě, obecný vzorec lze zjednodušit i pro jiné opakování postupy, pokud jejich parametry lze stanovit.

Z výpočtu praktické spotřeby nátěrové hmoty a z údajů výrobce o obsahu VOC v nátěrových hmotách lze velmi objektivně prognózovat očekávané emise VOC v nátěrovém systému, a rovněž množství tuhých odpadů.

Co s tím vším pak provede natěrač, to je samozřejmě již mimo rozsah tohoto příspěvku.

SELHÁNÍ NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU STRIPOVACÍ KOLONY

COATING SYSTEM FAILURE OF STRIPPING COLUMN

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o.

Summary

The study clarifies the sequence of causes that led to the rapid failure of a two-layer coating system of a stripping column based on epoxy high solids sealant and high solids coating. Color visualization of the interface with a different pH value was advantageously used to estimate the rate of penetration of the water phase through the layers of the coating system.

Key words

high solids epoxy coating, specific corrosion environment of stripping column, internal porosity of coating layers, color visualization on the pH interface.

1 ÚVOD

Stripovací kolona je pojednání spíše neznámý běžné veřejnosti a může vyvolávat úsměvný, ale mylný dojem, spojovaný s šantárovými praktikami. Stručně řečeno je stripping, tedy stripování proces, kterým jsou z kapaliny odháněny proudem procházejícího plynu těkavé látky. Pro tento účel lze použít vzduch, kouřové plyny, obsahující až 10 % CO₂ (které lze proto použít současně pro neutralizaci alkalických sloučenin nebo okyselování vody) a vodní páru. Proces stripování probíhá ve stripovacích věžích, kde dochází ke kontaktu mezi kapalnou (l) a plynou (g) fází. Ve stripovací koloně je tedy zcela specifické, zesílené korozní prostředí, dané často zvýšenou teplotou až k bodu varu vody, velmi vysokou relativní vlhkostí a také přítomností různých plynů, např. amoniaku a sulfanu, kterých je potřeba se stripováním zbavit, což byl tento studovaný případ.

Z uvedeného je zřejmé, že korozní podmínky uvnitř stripovací kolony jsou velmi náročné, a takovým podmínkám v trvalém provozu stripovací kolony mohou odolat jen vysoce profesionální nátěrové hmoty, formulované převážně na bázi dvousložkových epoxidových a vysokosušinových materiálů.

V této studii bylo prováděno laboratorní zkoumání velkých kusů vzorků dvouvrstvého nátěrového systému Belzona, odebraného z vnitřních prostor stripovací kolony poté, co došlo k jejich předčasnemu selhání. Přesněji řečeno, došlo k úplnému podkorodování a odtržení dvouvrstvého nátěrového systému od podkladové tryskané oceli vnitřního pláště stripovací kolony. To znamená, že nedošlo k oddělení ani porušení mezi vrstvou tmelu Belzona 1511 a nátěru Belzona 1593, ale k úplnému odtržení celého ochranného dvouvrstvého nátěrového systému vlivem koroze otryskané oceli a následné delaminace (odtržení) celého dvouvrstvého ochranného nátěrového systému od zkorodované oceli.

2 POPIS EXPERIMENTÁLNÍCH METOD

Obr. 1: Celkový pohled na vnitřní stranu odtrženého NS s vrstvou korozních produktů železa.

Černý odstín = Fe_3O_4 , tmavě červenohnědý odstín = Fe_2O_3 .



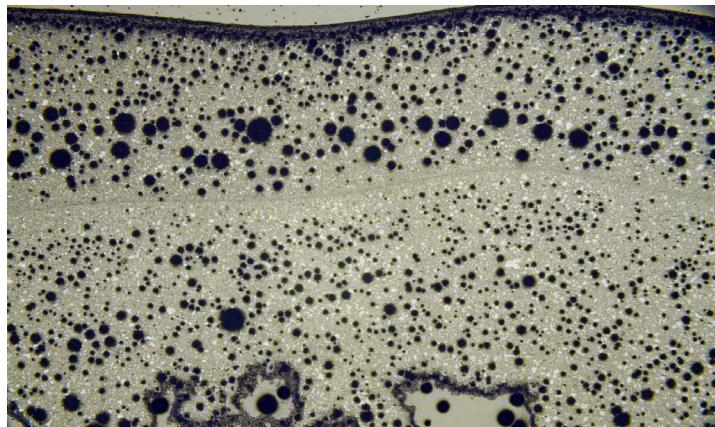
Obr. 2: Detailní pohled na vnitřní stranu vrstvy tmelu Belzona 1511, původně přiléhající k tryskané oceli vnitřního pláště stripovací kolony. Lze nalézt vysoké množství velkých pórů zabudovaných ve vrstvě tmelu na rozhraní tmel / tryskaná ocel. Póry jsou dost velké na to, aby je ani tlustá červenohnědá vrstva korozních produktů železa nepřekryla.



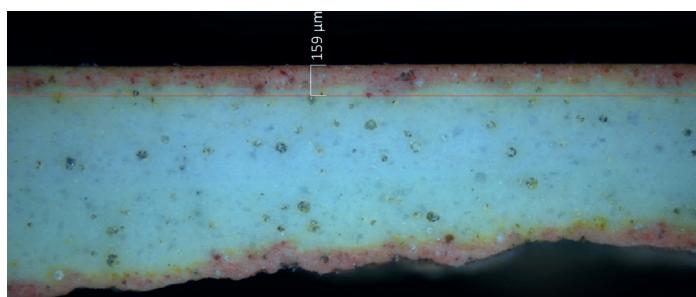
Obr. 3: Fotografie šikmého řezu vrstvami NS. Spodní světlá část NS – vysokosušinový tmel Belzona 1511, zřetelná linie rozhraní, horní část NS s načervenalým odstínem vysokosušinový nátěr Belzona 1593. Co je nepřípustné, je zjištění, že obě vrstvy NS jsou prostoupené vysokým množstvím pórů.



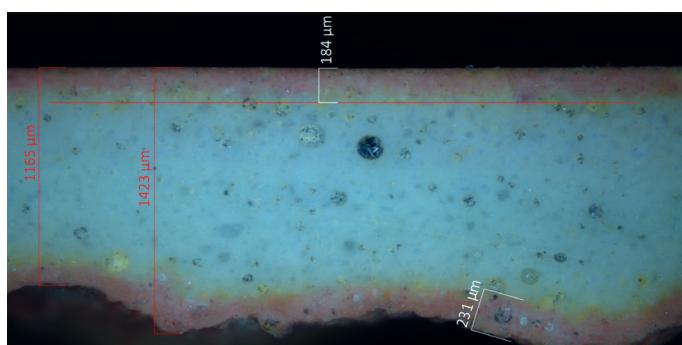
Obr. 4: Mikroskopický pohled na šikmý řez NS. Zvýraznění obrovského množství pórů v celém NS, s jasnou liníí rozhraní mezi spodní vrstvou tmelu Belzona 1511 a vrchním nátěrem Belzona 1593. Při podrobnějším zkoumání lze nalézt množství míst s propojením dvou i více pórů. 25x SP.



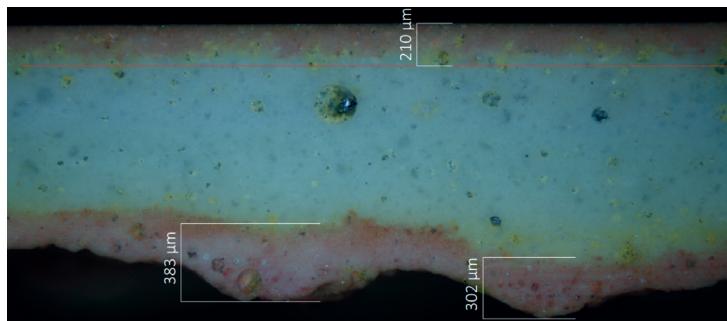
Obr. 5: Zaměření hloubky difúzní fronty 1 % roztoku HCl napříč vrstvami NS, 4 dny / 90 °C.
50x TP.



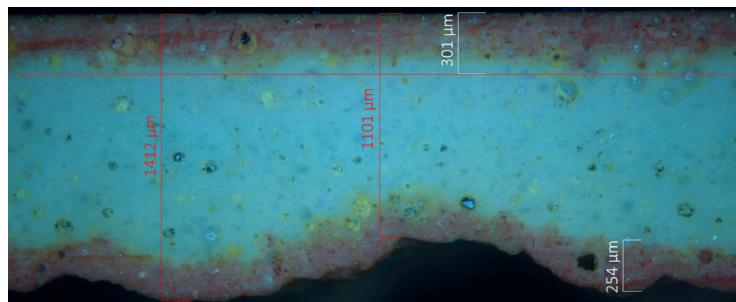
Obr. 6: Zaměření hloubky difúzní fronty 1 % roztoku HCl napříč vrstvami NS, 8 dní / 90 °C.
50x TP.



Obr. 7: Zaměření hloubky difúzní fronty 1 % roztoku HCl napříč vrstvami NS, 12 dní / 90 °C.
50x TP.



Obr. 8: Zaměření hloubky difúzní fronty 1 % roztoku HCl napříč vrstvami NS, 16 dní / 90 °C.
50x TP.

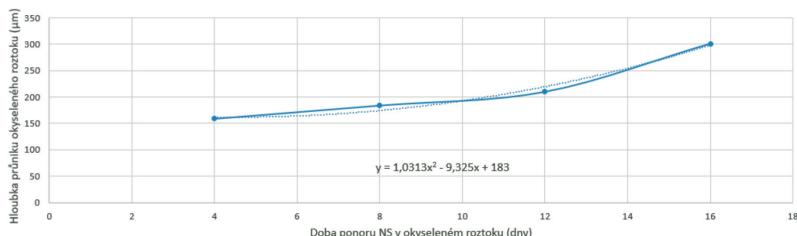


3 VÝSLEDKY A DISKUZE

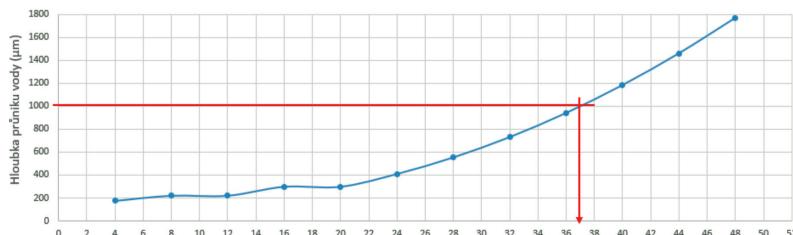
Odhad doby průniku vlhkosti náterovým systémem Belzona při 90 °C:

zaměřené hloubky průniku okyseleného vodného roztoku do nitra vrstev NS byly zpracovány do grafů, provedeno proložení křívkou druhého řádu a zpětně dopočtena data, za kolik dní dojde k průniku vody vrstvou náterového systému 1000 µm tlustou při teplotě 90 °C.

Obr. 8: Postup difúzní fronty vodného roztoku 1% HCl při 90 °C náterovým systémem Belzona
(data z min. zaměřených hloubek průniku)



Obr. 9: Odhad doby průniku vlhkosti celým náterovým systémem Belzona při 90 °C (data ze spojnice trendu pro min. zaměřené hloubky)

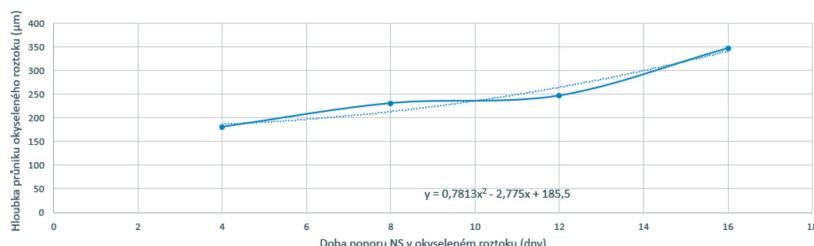


Na základě difúzních dat (minimum) lze odhadnout, že za podmínek stripování 90 °C a vysoké relativní vlhkosti došlo k průniku vody vrstvami NS až k povrchu tryskané oceli přibližně za 37 dní trvalého provozu stripovací kolony. S tím souvisí i ta skutečnost, že vodu, resp. vodní páru doprovázely plynné složky obsažené v kyselých vodách, tedy amoniak a sulfán, z nichž sulfán je z korozního hlediska nebezpečnější, resp. korozně aktivnější složkou než amoniak.

Pozn.: při přípravě vzorků pro laboratorní zkoumání byly kusy delaminovaného NS nejprve čištěny od korozních produktů železa, poté broušeny a nakonec leštěny. Při čištění a broušení vrstev NS byl vždy cítit výrazný, specifický pach po sínových látkách, což nasvědčuje o průniku a zakotvení určitého množství sulfanu v interní porézní struktuře NS.

Na základě difúzních dat (maximum) lze odhadnout, že za podmínek stripování 90 °C a vysoké relativní vlhkosti, došlo k průniku vody s obsahem NH₃ a H₂S vrstvami NS až k povrchu tryskané oceli, již za cca 34 dní trvalého provozu stripovací kolony.

Obr. 10: Postup difúzní fronty vodného roztoku 1% HCl při 90 °C náterovým systémem Belzona (data z min. zaměřených hloubek průniku)



Obr. 11: Odhad doby průniku vlhkosti celým nátěrovým systémem Belzona při 90 °C (data ze spojnice trendu pro min. zaměřené hloubky)



4 ZÁVĚR

Z provedených laboratorních zkoumání dodaných delaminovaných kusů nátěrového systému Belzona 1511 + Belzona 1593 lze za hlavní příčinu předčasného selhání povrchové úpravy prohlásit, že vrstvy zhotoveného nátěrového systému obsahovaly vysoké až velmi vysoké množství pórů, což silně zredukovalo bariérový ochranný mechanismus, a v důsledku toho za podmínek specifického vnitřního korozního prostředí stripovací kolony muselo dojít k intenzivnímu podkorodování ochranného nátěrového systému Belzona a k následnému odtrhávání velkých kusů povrchové úpravy od povrchu vnitřního pláště stripovací kolony.

VLIV DRSNOSTI POVRCHU NA OCHRANNÉ VLASTNOSTI ZINKOVÝCH SHOP PRIMERŮ NA OTRYSKANÉ OCELÍ

EFFECT OF SURFACE ROUGHNESS PROFILE ON THE CORROSION RESISTANCE OF ZINC-RICH SHOP-PRIMERS ON BLASTED STEEL SUBSTRATE

DENK K.

Pragochema spol. s r.o., Praha-Uhříněves

Abstract

Surface abrasive blasting of metallic substrates under some protective paints is a very common practice of surface cleaning which enables to enhance several times their corrosion resistance and lifetime of the paints compared with the ordinary manual/mechanical surface cleaning. Excessive surface roughness might, however, cause a spot corrosion on the peaks of the surface profile not enough covered with the paint in the case of very thin coatings such as prefabrication primers (shop-primers) which are applied on. Two types of commercially available zinc-rich shop-primers applied on steel substrate, on the one hand with organic/epoxies-ter binder and the other zinksilicate one, were tested in an accelerated corrosion test and their corrosion resistance assessed in dependence of increased surface roughness after abrasive blasting. The obtained results proved there is excellent corrosion performance of the zinksilicate type, much superior to the organic one, and irrespective on the substrate roughness profile, even at the roughnesses above 100 µm, while, for the organic type, the corrosion resistance falls strongly with a higher substrate surface roughness.

Abrazivní tryskání kovů pod ochranné nátěry je běžný způsob čištění povrchu ke zvýšení korozní odolnosti a životnosti nátěrů několikanásobně v porovnání s pouhým ručním či mechanizovaným očištěním povrchu. Nadměrná povrchová drsnost podkladu však v případě relativně tenkých povlaků a nátěrů, jako jsou např. shop primery, může způsobovat jejich prokorodování v místě piků drsnosti profilu. Byly testovány 2 typy komerčně dostupných zinkových shop primerů, jednak s organickým pojivem (epoxies-ter) a jednak s anorganickým (zinksilikát) v urychlené korozní zkoušce na ocelovém podkladu s rostoucí povrchovou drsností po tryskání. Zatímco u zinksilikátového typu shop primeru nedošlo k prokorodování nátěru ani při nadměrných drsnostech podkladu nad 100 µm, tak u organického typu byl zaznamenán výrazný nárůst koroze při zvýšené drsnosti.

Key words

Corrosion resistance, abrasive blasting, surface roughness, surface profile, zinc-rich prefabrication/shop primer, accelerated corrosion test.

1. ÚVOD

Dílnské základní nátěry/primery (v dalším textu označované jako DZP), v anglosaských textech někdy označované jako „shop primers“, ale přesněji nazývané „prefabrication primers“ nebo též „preconstruction primers“, vytvářejí skupinu antikorozních nátěrů, které jsou ve velmi tenkých vrstvách nanášeny na čerstvě otryskané ocelové konstrukční prvky (plechy, profily), aby je v časově omezeném intervalu chránily před korozním napadením [1]. V obecném pojetí DZP nenahrazují základní nátěr předepsaného nátěrového systému, ale obvykle se stávají jeho součástí. Využití DZP je především tam, kde je třeba zajistit dočasnou ochranu většího množství otryskaných typizovaných ocelových profilů/plechů při jejich skladování před montáží do větších konstrukčních celků na stavbě, např. v lodním průmyslu (loděnice). Nátěrové hmoty pro DZP musí vykazovat tyto vlastnosti:

- Musí být stříkatelné (obvykle způsobem „airless“) v nominální tloušťce suché vrstvy (dále označované NDFT) 15–25 µm.

- Musí velmi rychle zasychat, protože nanášení této náterové hmoty následuje bezprostředně po odstředivém způsobu tryskání v též automatické lince, ve které se ocelové profily pohybují rychlostí 1–3 m/sek. Časový interval mezi zhotovením náteru a další manipulací s natřenými profily je obvykle 3–10 min, takže náter musí zaschnout do manipulovatelného v této době. Pro urychlení zasychání se někdy DZP nanášeji na ocelové profily/plechy předem vyhřáté v též lince na teplotu 30–35°C.
- DZP nesmí v uvedených nízkých tloušťkách nepříznivě ovlivňovat kvalitu svarů (zejména s ohledem na možné zvýšení jejich porozity) a při pozdějším svařování a řezání plamenem natřených profilů nesmí být překročeny stanovené hygienické normy při uvolňování plynných zplodin. Z těchto důvodů je obvykle vyžadována certifikace použitého DZP od příslušných zkušeben.
- Je vyžadována dostatečná mechanická odolnost DZP při následné manipulaci s natřenými díly, např. doprava na válečkovém dopravníku či magnetickým jeřábem.
- Ochranná funkce DZP po dobu skladování natřených profilů do jejich montáže na stavbě je v atmosférách o stupni korozní agresivity C2–C4 [2] obvykle vyžadována po dobu 3–12 měsíců.
- DZP musí být kompatibilní s následným předepsaným náterovým systémem.

Náterové hmoty pro DZP vykazují snížený obsah netékavého podílu (25–35% obj.) a relativně vysoký obsah VOC (cca 650 g/l). Jako pojiva se používají alkydy, polyvinylbutyral, epoxid, epoxiester, akrylát a silikát s různými antikorozními pigmenty, v případě epoxidů a anorganických silikátů nejčastěji se zinkovým prachem, které rovněž vykazují nejvyšší ochrannou funkci a vzhledem k výšší teplotní odolnosti oproti organickým pojivům i nižší rozsah poškození náteru při svařování či řezání plamenem. V případě zinksilikátů se v poslední době jako DZP uplatňují i vodou ředitelné typy, viz např. Interplate Zero, fy. International/Akzo Nobel [3].

Cílem této práce bylo ověřit a porovnat ochrannou funkci 2 typů komerčně dostupných DZP na otryskaném ocelovém podkladu o různé drsnosti, vytvořeném různými abrazivy, v laboratorní modelové zkoušce imituující vliv průmyslově znečištěné atmosféře studených/velmi studených makroklimatických pásem.

2 VLIV DRSNOSTI PODKLADU NA OCHRANNOU FUNKCI NÁTĚRU OBECNĚ

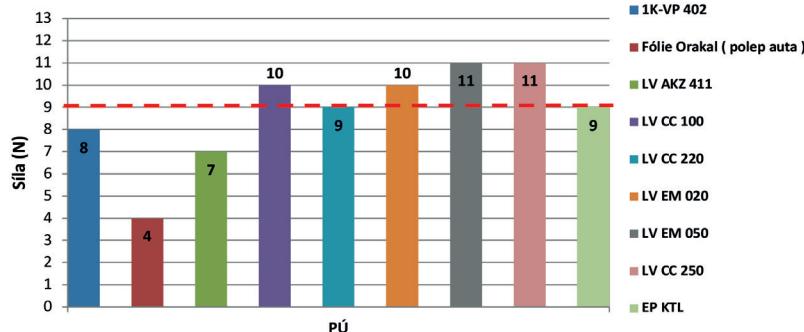
Tryskací materiál (abrazivo) lze obecně podle velikosti částic rozdělit na ostrohranné (typ označovaný G) a zakulacené (typ S), dále podle velikosti častic na jemné (cca 0,2–0,7 mm), střední (0,7–1,2 mm) a hrubé (1,2–2 mm) a podle materiálu jako kovové (ocelové drtě G a granuláty S) a nekovové (dříve nejčastěji křemičitý písek – v současné době z ekologických důvodů pouze podmíněně použitelný, dále hnědý či bílý korund, tavná struska, zirkonoxid, přírodní granát, karbid křemíku aj.). Za jinak stejných podmínek větší částice abraziva o vyšší kinetické energii způsobují vyšší výslednou drsnost povrchu po tryskání, přičemž ostrohranná abraziva (G) vykazují poněkud „ostřejší“ povrch než zakulacená (S). Jako tryskací materiál se pro odstředivé tryskání v lince přednostně uplatňuje zakulacené kovové abrazivo typu S (ocelový granulát) či ocelový sekaný drát, nebo ve směsi s ostrohranným abrazivem, oproti čistě ostrohranným abrazivům typu G (ocelová drť), které více poškozují metací kola tryskacího zařízení, čímž se snižuje jejich životnost.

Výsledný profil drsnosti povrchu po tryskání je charakterizován parametry [4]: R_a - střední aritmetická úchylka profilu, R_{max} - největší výška nerovnosti profilu a R_z - průměrná hodnota výšek nerovnosti z 10 bodů, viz obr. 1. Všechny parametry jsou vztaženy k základní čáře, tj. střední

aritmetické čáre profilu, která rozděluje skutečný profil tak, že součty ploch profilu nad i pod touto čárou, jsou v rozsahu základní délky po obou jejích stranách stejné.

Obr.1: Drsnost povrchu – základní pojmy a definice parametrů R_s , R_z a R_{max} , empirický vztah mezi R_{max} a R_z : $R_{max} \approx (1,2-1,3) \cdot R_z$.

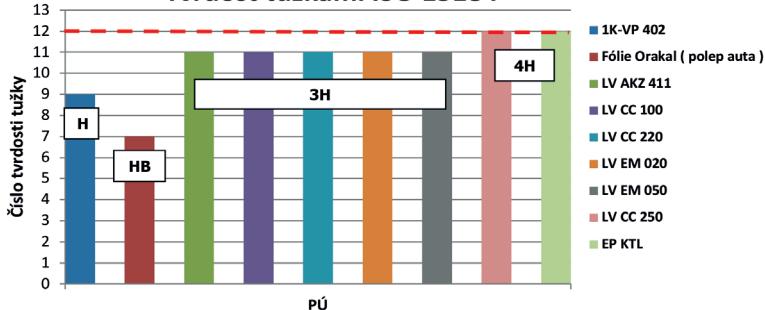
Scratch test ISO 1518-1



Zaplňení profilu po otryskání nátěrovou hmotou je znázorněno na obr. 2 – nejprve je nutno vyrovnat drsný profil (tzv. mrtvý objem nátěru) a teprve nad vrcholky profilu se uvažuje předepsaná nominální tloušťka suché vrstvy nátěru (NDFT). Spotřeba nátěrové hmoty při stejném NDFT bude otryskaném povrchu vždy v závislosti na jeho drsnosti vyšší než na povrchu hladkém (netryskaném) [5].

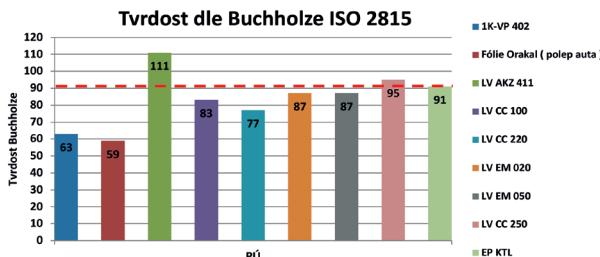
Obr. 2: Znázornění „mrtvého množství/objemu“ nátěru na otryskaném povrchu ocelové konstrukce – vyšrafovovaná plocha značí profil otryskaného podkladu, DFT – nominální tloušťka předepsaného nátěrového systému.

Tvrdoost tužkami ISO 15184



Na hrubě otryskaném povrchu o drsnosti $R_z > \text{cca } 70 \mu\text{m}$ vytvoří teprve druhá až třetí vrstva nátěru (při předpokládané suché tloušťce 1 vrstvy cca 30–40 μm) dostatečnou celkovou tloušťku, která dostatečně překryje vrcholky otryskaného profilu, viz obr. 3. Pokud je tloušťka nižší (1. vrstva) dochází k v místě vrcholků profilu k prokorodování nátěru [6].

Obr. 3: Jednotlivé nátěrové vrstvy (1 vrstva cca 30–40 µm) na otřeskaném povrchu schématicky:
1) (vyšrafována plocha) – otřeskaný podklad, 2) – 1. vrstva, 3) – 2. vrstva, 4) – 3. vrstva, 5) – 4.
vrstva nátěru.



Kdysi dávno (60. léta min. století) vydal SVÚOM G.V. Akimova směrný předpis doporučených hodnot drsnosti podkladu pod různé kovové i nekovové povlaky používaných ve strojirenství. Pro organické povlaky v max. tloušťce 70 µm určené pro PKO ocelových konstrukcí byla doporučena max. drsnost ocelového podkladu $R_a = 6,3 \mu\text{m}$ (odpovídá Rz cca 40–50 µm) [7].

Dále bylo zjištěno, že samotné základní nátěry o tloušťce 30–40 µm tehdy pigmentované zinkchromátem vykazovaly při expozici ve venkovských i městských atmosférách výrazně snížení ochranné funkce na podkladech o vyšší drsnosti ($R_{\max} = 85\text{--}100 \mu\text{m}$) po tryskání ocelovým ostruhanným (G) i zakulaceným abrazivem (S) a v korozní zkoušce neutrální solná mlha byla tato limitní drsnost ještě nižší ($R_{\max} = 50\text{--}60 \mu\text{m}$) [8].

Bыло ověřeno empirické pravidlo, že pro nátěry o celkové NDFT $\leq 80 \mu\text{m}$ by max. drsnost podkladu vyjádřená parametrem Rmax měla přibližně být

$$R_{\max} \leq 2/3 \times \text{NDFT nátěru} \quad (\text{rovnice 1})$$

a opačně při dané drsnosti R_{\max} by min. celková tloušťka nátěru NDFT měla být

$$\text{NDFT nátěru} \geq 3/2 \times \text{drsnost podkladu } "R_{\max}" \quad (\text{rovnice 2})$$

Toto pravidlo se spíše uplatňovalo zejména dříve (do 80. let minulého století), kdy se k ochraně ocelových konstrukcí předepisovaly celkově tenčí nátěrové systémy se základním nátěrem na bázi suříku či zinkchromátu (v současnosti z ekologického hlediska již nepřípustné) o NDTF v závislosti na stupni korozní agresivity atmosféry v rozsahu 60–150 µm a pro jejich předpokládanou ochrannou funkci max. 5 let. Po zavedení systému norem pro korozní ochranu ocelových konstrukcí nátěry dle ČSN EN ISO 12944, kdy se předepisují nátěrové systémy o výrazně vyšší NDFT (160–300 µm) je tato podmínka prakticky vždy splněna. Jedinou výjimkou mohou být právě DZP nanášené v tloušťkách 15–25 µm, jejichž ochranná funkce vzhledem k jejich relativně malé tloušťce může být na drsnosti povrchu značně závislá. V [6] je obecně konstatováno, že pouze v případě DZP s obsahem kovového zinkového pigmentu („zinc-rich“ organické i anorganické – zinksilikátové) je vliv drsnosti vzhledem k jejich předpokládanému elektrochemickému mechanismu ochrany na jejich ochranné vlastnosti zanedbatelný.

3 ZKUŠEBNÍ METODIKA A PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH PANELŮ

Byly testovány 2 rozpouštědlové typy DZP s vysokým obsahem zinkového prachu, jednak jednosložkový s organickým epoxiesterovým pojivem S 2357 (výrobce Barvy a laky), jednak 2-složkový anorganický se silikátovým pojivem (ethylsilikát) Dimetcote 210 (výrobce Ameron/PPG). Oba typy jsou certifikované jako DZP – Dimetcote 210 jako svařovatelný shop-primer

v tloušťkách suché vrstvy 15–25 µm (certifikát Det Norske Veritas a Lloyd Register) a S 2357 se údajně do tloušťky 25 µm dá svářet elektrickým obloukem i bodově (certifikát Českého svářecského ústavu) a v suché tloušťce 25–30 µm poskytuje korozní ochranu jemně otyskané oceli za normálních povětrnostních podmínek po dobu 6 měsíců [10]. Nátěrová hmota S 2357 obsahuje v netekavém podilu nátěru cca 85% váh. zinkového prachu (odpovídá cca 83% váh. kovového zinku) a Dimetcote 210 cca 90% váh. zinkového prachu (odpovídá cca 84–88% kovového Zn).

Zkušební panely testovaných nátěrů rozměrů 100 x 150 x 1,5 mm ze zastudena válcovaného ocelového plechu byly zhotoveny běžným pneumatickým stříkáním v tloušťce suché vrstvy 20–30 µm na povrchu jednak pouze odmaštěném bez další mechanické úpravy, a jednak i ručně otyskaném ocelovou drtí (G), ocelovým granulátem (S), hnědým korundem HK 63 a ocelovým sekáným drátem č. 15 o různé velikosti částic abraziva. Tloušťky suché vrstvy obou nátěrů byly měřeny nedestruktivně magnetickým tloušťkoměrem na hladkém netryskaném ocel. plechu. Výsledné parametry povrchu po tryskání stanovené profilometrem Hommeltest viz tab. 2.

Tab. 2

Tryskací prostředek označení	Parametr profilu povrchu dle [4] v µm			Charakteristika drsnosti povrchu dle [11] pro typ abraziva ostrohranné (G) či zakulacené (S)
	R _a	R _{max}	R _z	
G120 / G200 směs 1 : 1	3	39	31	jemná G
G50	5	65	51	jemná až střední G
G25	14	135	108	hrubá G
S70	4	48	40	střední S
S170	5	53	44	střední S
HK63	5,0	65	50	jemná až střední G
sekáný drát č. 15	18	138	109	hrubá G
povrch netryskaný, pouze odmaštěný	1,5	14,7	11,7	-

K posouzení ochranné funkce obou testovaných DZP v místě poškození byly nátěry opatřeny svislými řezy k podkladu.

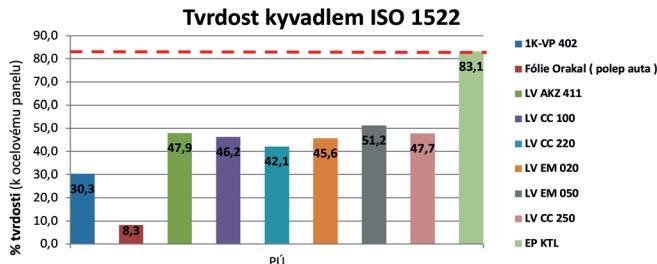
Pro posouzení korozní odolnosti a ochranné funkce byly oba DZP exponovány v modelové cyklické korozní zkoušce imituující účinek velmi studených makroklimatických oblastí s průmylovým znečištěním oxidem siřičitým. Režim jednoho 48hodinového cyklu zkoušky: kondenzace vodní páry s oxidem siřičitým dle [9] po dobu 24 hod + termostat +50°C 8 hod + mrazicí box -15°C 16 hod. Přibližné porovnání této zkoušky ve vztahu k reálné expozici: 10 cyklů zkoušky odpovídá korozní rychlosti zinkového povlaku vzniklého ponorem v tavenině 4 µm/rok, tj. cca ročnímu působení průmyslové atmosféry o stupni korozní agresivity 4 (atmosféra silně agresivní) dle [12]. Bylo provedeno 10 cyklů (480 hod) této zkoušky.

4 VÝSLEDKY ZKOUŠKY A JEJICH ZHODNOCENÍ

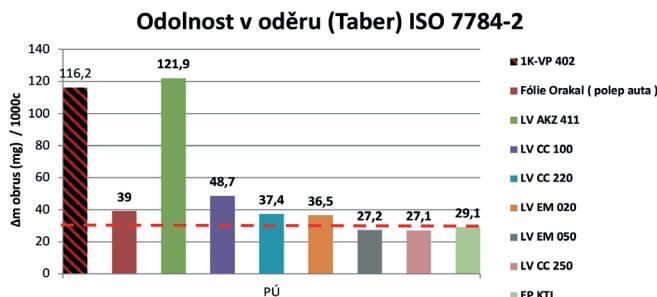
Výsledky po 10 cyklech (480 hod) korozní zkoušky obou DZP s rostoucí drsností povrchu

R_z po tryskání povrchu ostrohrannými abrazivy (G) – ocelovou drtí jsou zdokumentovány na obr. 4 a 5.

Obr. 4: Závislost korozního napadení DZP Dimetcote 210 na rostoucí drsnosti podkladu R_z

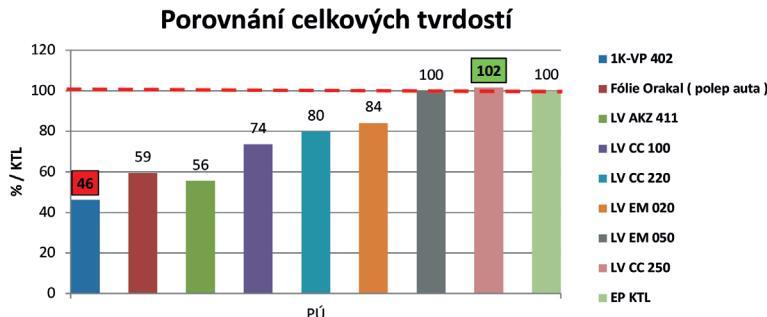


Obr. 5: Závislost korozního napadení DZP S 2357 na rostoucí drsnosti ocelového podkladu R_z



Porovnání korozní odolnosti Dimetcote 210 vs. S 2357 na povrchu tryskaném jednak zakuřeným abrazivem S170 (drsnost podkladu $R_z = 44 \mu\text{m}$), jednak tryskaném korundem HK63 (drsnost podkladu $R_z = 50 \mu\text{m}$), viz obr. 6.

Obr. 6: Porovnání korozní odolnosti Dimetcote 210 (2 levé panely) vs. S 2357 (2 pravé panely) na ocelovém povrchu tryskaném zakulaceným abrazivem – ocelovým granulátem typu S a ostrohranným hnědým korundem HK63



Porovnání korozní odolnosti Dimetcote 210 vs. S 2357 na povrchu otryskaném ocelovým sekaným drátem č.15, o stejné drsnosti podkladu $R_z = 109 \mu\text{m}$, viz obr. 7.

Obr. 7: Porovnání korozní odolnosti Dimetcote 210 (vlevo) vs. S 2357 (vpravo) na povrchu otryskaném sekaným drátem č. 15 typu G



Ze všech snímků je patrné, že S 2357 bez ohledu na drsnost podkladu celkově vykazuje nižší odolnost proti podkorodování v místě řezu než Dimetcote 210. Bělavý nálet vytvořený nerzpustnými korozními produkty kovového zinku, který se vyskytuje výlučně na povrchu Dimetcote 210, je pouze povrchový jev a neproniká dále do hloubky nátěru. Korozní odolnost, resp. doba do prvních příznaků prokorodování obou nátěrů bude kromě drsnosti podkladu rovněž závislá i na korozní agresivitě atmosféry, ve které budou nátěry exponovány, tj. v jakém prostředí budou otryskané ocelové díly opatřené těmito nátěry ve funkci DZP skladovány. Tuto dobu nelze na základě provedené korozní zkoušky přesněji stanovit – ta slouží pouze k porovnání a posouzení obou nátěrů na podkladech o různé drsnosti povrchu vytvořené různými tryskacími prostředky.

Zinksilikátový náter Dimetcote 210 vychází z této zkoušky z hlediska možného prokorodování nátěru v místě vrcholků nerovností profilu jako jednoznačně lepší než epoxiesterový S 2357, a to i při značně vysokých drsnostech R_z nad $100 \mu\text{m}$. U nátěru S 2357 lze jako limitní drsnost, kdy ještě nedojde k prokorodování, přibližně stanovit $R_z 50 \mu\text{m}$. Ačkoli oba nátěry obsahují v netěkavém podílu téměř stejný podíl aktivního kovového zinku, je výrazně vyšší ochranná funkce Dimetcote 210 zřejmě způsobena vyšší mírou působení elektrochemického ochranného mechanismu (katodická ochrana) než je tomu u nátěru S 2357.

5. ZÁVĚR

Na základě provedené korozní zkoušky lze odvodit:

- Zinksilikátový primer Dimetcote 210 ve funkci DZP celkově vykazuje vyšší ochrannou funkci proti prokorodování v ploše i podkorodování v okolí vrypu, a to nezávisle na drsnosti povrchu i použitém tryskacím prostředku, než je tomu u epoxiesterového S 2357.
- Ochranná funkce Dimetcote 210 proti prokorodování v místech vrcholů nerovnosti profilu je zajištěna i při nadměrných drsnostech R_z nad $100 \mu\text{m}$, kdy tento parametr drsnosti je dokonce cca 4x vyšší než vlastní nominální tloušťka suché vrstvy nátěru (NDFT 20 μm) !
- U primeru S 2357 lze za limitní hodnotu drsnosti podkladu, kdy ještě nedojde k prokorodování nátěru, považovat hodnotu R_z cca 50 μm , tj. 2x vyšší než NDFT nátěru 20 μm .

LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO 12944-5 „Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – část 5: Ochranné systémy“.
- [2] ČSN EN ISO 12944-2 „Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – část 2: Klasifikace vnějšího prostředí“.
- [3] Technický list „Interplate Zero – 2-složkový anorganický shop-primer na vodní bázi,“ vydala fa. International/Akzo Nobel, 2016.
- [4] ČSN ISO 4287-1 „Drsnost povrchu Terminologie. Část 1: Povrch a jeho parametry“, platnost do 1.4. 1999.
- [5] Sigmund J., Určení spotřeby nátěrových hmot, *Ocelové konstrukce*, 5, 2000, str. 28–32.
- [6] Svoboda M., *Protikorozní ochrana kovů organickými povlaky*, SNTL Praha, 1985, str. 160.
- [7] Technický předpis SVÚOM G.V. Akimova č. P 069-62 „Doporučené hodnoty drsnosti povrchu pro povrchové úpravy ve strojírenství“, 1962.
- [8] Morcillo M., Bastimas J.M., Simancas J., Galván J.C. „The Effect of the Abrasive Mix on Paint Performance over Blasted Steel“, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, May 1989, str. 4–8.
- [9] ČSN EN ISO 3231 „Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu sířičitého (Kesternichův test)“, platnost do 1.2. 2023.
- [10] Barva epoxiesterové zinkové S 2357 - katalogový list, vydal Barvy a laky Teluria, Skrchov, vydáno 1.4. 2024.
- [11] ČSN EN ISO 8503-1 „Příprava ocelových nátěrů před nanesením nátěrových hmot – charakteristiky drsnosti povrchu otřyskaných ocelových podkladů, Část 1: Specifikace a definice pro hodnocení otřyskaných povrchů pomocí ISO komparátoru profilu povrchu“, platnost od 1.8. 2012.
- [12] ČSN EN ISO 9223 „Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Klasifikace, stanovení a odhad“, platnost od 1.9. 2023.

STUDIUM VLASTNOSTÍ POLYAKRYLÁTOVÝCH LATEXOVÝCH POJV S OBSAHEM POLYPYRROLU PRO PŘÍPRAVU ANTIKOROZNÍCH VODOUŘEDITELNÝCH NÁTĚROVÝCH HMOT

STUDY OF THE PROPERTIES OF POLYACRYLATE LATEX BINDERS CONTAINING POLYPYRROLE FOR THE PREPARATION OF ANTI-CORROSION WATER-BASED COATINGS

BOŠTÍKOVÁ K., KOHL M., MACHOTOVÁ J., KALENDOVÁ A.

Faculty of Chemistry and Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice,
Czech Republic, karolina.bostikova@student.upce.cz

Summary

The subject of this work was the study of the properties of heterogeneous polyacrylate latexes with different polypyrrole (PPy) content, which were prepared by semi-continuous emulsion polymerization using a „one-pot“ synthesis strategy. During this synthesis, both the emulsion polymerization of acrylate monomers and the oxidative polymerization of pyrrole took place simultaneously in one reactor. Polyacrylate latexes were prepared with the content of incorporated PPy particles 0, 0.2, and 0.4 wt. % (based on the theoretical PPy content relative to the acrylate polymer). For the prepared latex binders, a basic characterization of their properties was carried out, and colloidal stability was determined. Furthermore, the effect of the incorporated PPy component on the physical-mechanical properties and corrosion efficiency of the resulting paint films was investigated using a series of standardized tests. The anti-corrosion efficiency of polyacrylate coating films was evaluated using a cyclic corrosion test in an atmosphere containing neutral salt fog and the electrochemical technique of linear polarization. Based on its properties and anti-corrosion effectiveness, polyacrylate latex with a PPy content of 0.2 wt. % was found to be the optimal binder for anti-corrosion water-based systems.

Key words

Polyakrylate latexes, polypyrrole, emulsion polymerization, anti-corrosion water-based coatings

INTRODUCTION

The paints and coatings industry is one of the most regulated industries in the world. In the last 40 years, increasingly higher requirements have been placed on paint manufacturers to introduce such technological procedures and products that would have a minimal effect on both health and the environment. In addition to reducing air emissions, attention is also focused on the sustainability and safety of new products and technologies. For these reasons, water-based paints are a high-quality, sustainable, and ecological option that meets both European (BPD - Biocidal Products Directive) and American (EPA - U.S. Environmental Protection Agency) regulations. [1–3] Binders based on synthetic latexes are widely used nowadays to produce water-soluble ecological paints. Acrylate dispersions are industrially produced on a large scale by the emulsion polymerization technique, representing an environmental and easy-to-implement method of preparing water-soluble latex coatings with favorable properties. [4–6] Polyacrylate latex binders are suitable for a wide range of surfaces. They are also characterized by a low price, excellent resistance to weathering and UV radiation, transparency, chemical resistance, and quick drying at room temperature. [7,8] In addition, polyacrylates usually do not react with pigments and fillers, which allows them to be easily dispersed in a latex binder. [9]

Anti-corrosion protection using organic coatings is ideally based on a synergistic effect between substances slowing the rate of corrosion reactions, i.e., anti-corrosion pigments and other components of protective coatings. One possible way to prepare ecological coatings is by using

conductive polymers, which increase the anti-corrosion resistance of the organic coating by means of passivation reactions in the anodic and cathodic places of the metal surface. [10–12] Undoubtedly, an important representative from the group of conductive polymers is polypyrrole, which is characterized by high intrinsic conductivity, easy preparation, environmental stability, and availability of the starting monomer. Polypyrrole can be prepared by chemical oxidation polymerization in the form of a polycation with delocalized charges, where its resulting conductivity depends primarily on the synthesis conditions (choice of oxidizing agent, reaction temperature, concentration of the starting monomer and surfactant) [13–16].

A significant disadvantage of polypyrrole is its rigid nature caused by the presence of intramolecular and intermolecular bonds, which significantly impair its solubility in common solvents and also its dispersibility in organic paints. [17, 18] In order to improve the processability and utilization of polypyrrole, oxidative polymerization carried out in the emulsion radical polymerization mode was investigated. Very few reports have been made on the use of polypyrrole in latex protective coatings, with a focus on anti-corrosion performance, which was the motivation for this research.

EXPERIMENTAL PART

Synthesis

Heterogeneous polyacrylate latexes with a polypyrrole content of 0; 0.2, and 0.4 wt. % (based on the fraction of acrylate monomers), „one pot“ synthesis strategies were prepared, where both the emulsion radical polymerization of acrylate monomers and the oxidative polymerization of pyrrole took place simultaneously. Methacrylic acid (MAA), methyl methacrylate (MMA), and butyl acrylate (BA) in a ratio of 44/45/51 were used as the starting monomers, and ammonium peroxodisulfate was used as the reaction initiator. The given synthesis took place at a polymerization temperature of 85 °C under an inert nitrogen atmosphere. In the beginning, distilled water and an emulsifier were introduced into the reaction vessel with a stirrer. After heating the filling of the reaction vessel to the polymerization temperature, the reaction initiator was then added to the reaction vessel, and at the same time, the first emulsion of acrylate monomers consisting of distilled water, initiator, emulsifier and MAA, MMA, and BA. Monomers were dosed into the reaction vessel drop by drop for 60 min. Then, the reaction mixture was left to stir at a polymerization temperature of 85 °C for 15 minutes. At the same time, a second emulsion of acrylate monomers (distilled water, initiator, emulsifier and MMA, BA, and MAA) and pyrrole solution (distilled water and pyrrole) was prepared in the emulsification flask. The second monomer emulsion and the pyrrole solution were then simultaneously dosed dropwise into the reaction vessel for a further 60 minutes. Then, the reaction mixture was allowed to stir at a polymerization temperature of 85 °C for 120 min to complete the polymerization process. The resulting latex was then cooled to a temperature of 25 °C under constant stirring and under an inert nitrogen atmosphere and poured into a prepared PE bottle.

Basic characterization of polyacrylate latexes

Immediately after synthesis, the coagulum content of the prepared latexes was determined according to the EN ISO 64 9008 standard, and conversion and solids content according to ISO 3251. Furthermore, the pH was measured using a pH meter FiveEasy FE20 (Mettler-Toledo, Switzerland) according to ISO 787-9 and the minimum film-forming temperature using the MFFT-60 device (Rhopoint Instruments, UK) according to ISO 2115. The glass transition temperature (T_g) was determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a Pyris 1 DSC

instrument (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA). The measurements were performed under an inert (nitrogen) atmosphere at a heating rate of 10 °C/min from -50 °C to 120 °C. The procedure was repeated three times for each latex sample for all determinations, and the resulting value was calculated as an arithmetic mean.

Preparation of paint film samples for testing

The prepared heterogeneous polyacrylate latexes were applied to glass and steel panels according to ISO 1514 using a set of applicators (Zehntner GmbH Testing Instruments, Sissach, Switzerland) with slit sizes of 150 and 200 µm at 23 ±2 °C and humidity 50 ±5% according to ISO 1514 to test their physical-mechanical and anti-corrosion properties. Low-carbon cold-rolled steel panels (Q-Lab Corporation, Cleveland, OH, USA) were used to test the anti-corrosion properties. An S-46 panel was used for the cyclic corrosion test, and a QD-24 panel was used for the electrochemical linear polarization technique. After drying, the dry film thickness (DFT) of the coatings was measured using a three-point thickness gauge (Schut-20, Schut Geometrische Meettechniek BV, Groningen, The Netherlands). To test the morphology and structure of latex films containing different amounts of polypyrrole, free-standing films were prepared by casting and drying the latexes in silicone molds at 23 ±2 °C and a relative humidity of 50 ±5%.

Structure and morphology of coatings

The topography of polyacrylate coating films containing different amounts of polypyrrole was studied using a scanning electron microscope LYRA 3 (Tescan, Brno, Czech Republic) in secondary electron mode. The topographies of the coating films were monitored on fracture surfaces that were prepared in a liquid N₂ environment. Prior to testing, loose coating films were coated with a 20–25 nm thick layer of gold using SCD 050 (Balzers). The chemical structure of the prepared latex polymers was studied using Fourier transform infrared spectroscopy. Infrared spectra were measured using a Thermo Nicolet NEXUS 870 FTIR spectrophotometer with a DTGS TEC detector (ThermoFisher Scientific, USA) with a carbon ATR attachment in the range from 3500 cm⁻¹ to 650 cm⁻¹.

Determination of anti-corrosion properties of coating films

The corrosion resistance of polyacrylate latex paint films was determined using a cyclic corrosion test in an atmosphere with neutral salt fog and the electrochemical method of linear polarization. The cyclic corrosion test procedure was modified and derived according to the ISO 9227 standard, and the measurement was performed in a corrosion test chamber (SKB 400 A-TR-TOUCH, Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG, Bielefeld, Germany). Before testing, all coating films were provided with a test cut according to the ISO 12944-6 standard. The total exposure time was 144 hours. During and after the exposure, the corrosion manifestations of the paint films and steel substrates were evaluated according to the relevant standards (ASTM D 610-85 and ASTM D 714-87). Spontaneous corrosion potential (E_{corr}), slopes of Tafel lines (β_a and β_c), current density (I_{corr}), polarization resistance (R_p), and corrosion rate (v_{corr}) were measured using the linear polarization electrochemical method. Determinations were made on test samples that were placed in an electrochemical cell consisting of a 3.5 M NaCl electrolyte solution, a working electrode (the tested sample), a reference saturated calomel electrode, and a platinum counter electrode. After the stabilization of the spontaneous corrosion potential, the linear regions of the polarization curves were subsequently evaluated, and the values of the polarization resistances and corrosion rates were subsequently calculated.

DISCUSSION AND RESULTS

Basic properties of latexes

The characteristic properties of the heterogeneous polyacrylate latexes are summarized in Table 1. Immediately after synthesis, the coagulant content was determined, the conversion was calculated, and the solids content was determined for all prepared latexes. While for latexes L_{acid_0} and $L_{acid_0.2}$, the values were close, the latex sample $L_{acid_0.4}$ synthesized with the highest dose of pyrrole showed an increase in coagulum content and a decrease in solids, which indicates a decrease in colloidal stability during synthesis. Latex $L_{acid_0.4}$ also showed a significantly lower value of monomers conversion, probably due to the significant consumption of the initiator (ammonium peroxodisulfate) during the oxidative polymerization of pyrrole. The pH values of individual latexes measured immediately after synthesis ranged from 2.1 to 1.6. The decrease in pH was due to the decomposition of ammonium peroxodisulfate in water and its reaction with pyrrole to form sulfuric acid as a by-product, which led to an increase in the ionic strength of the dispersion medium. DSC analysis of the prepared heterogeneous polyacrylate latex loose paint films revealed only one detectable glass transition corresponding to the polyacrylate matrix. The glass transition corresponding to the component of polypyrrole particles was not detected, probably due to the low content of the polypyrrole phase. Tg values increased slightly with increasing polypyrrole content and ranged from 0.5 to 4.4 °C. The MFFT of latexes in both alkaline and acid forms ranged from 7.3 to 11.8 °C, which means that all polyacrylate latexes were able to form a coating film even at room temperature.

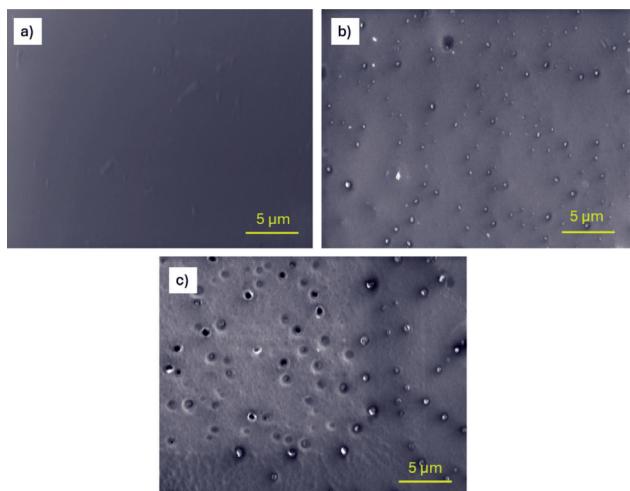
Tab. 1: Basic characteristics of prepared polyacrylate latexes

Latex	Conversion [%]	Coagulum [wt. %]	pH	Solids [wt. %]	Tg [°C]	MFFT1 [°C]	MFFT ² [°C]
L_{acid_0}	99.7	0.3	2.1 ±0.1	39.2	0.5 ±0.2	7.8 ±0.1	7.3 ±0.1
$L_{acid_0.2}$	97.8	0.5	1.8 ±0.1	38.5	3.2 ±0.4	10.2 ±0.2	8.2 ±0.3
$L_{acid_0.4}$	66.5	1.7	1.6 ±0.1	29.7	4.4 ±0.5	11.8 ±0.5	8.4 ±0.4

Morphology and chemical structure of latex paint films

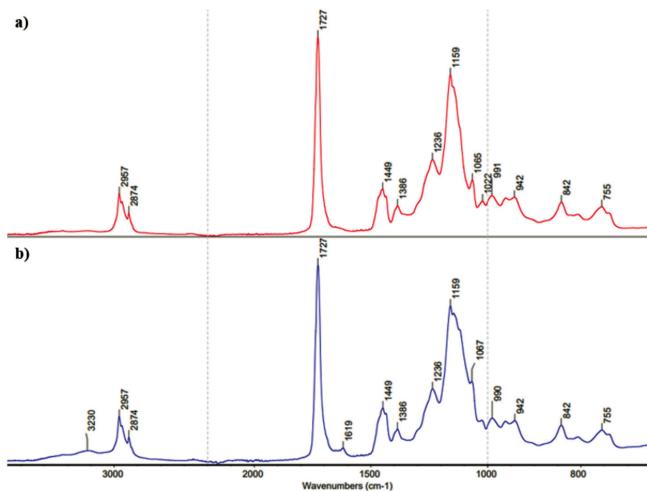
Using scanning electron microscopy, the morphology and distribution of the polypyrrole component in loose paint films were studied. Micrographs of cryofracture of coating films in alkaline form revealed, in the case of coatings $L_{alkali_0.2}$ and $L_{alkali_0.4}$, most likely composite submicron both isolated and aggregated polyacrylate particles coated with a layer of polypyrrole. (Based on the assumption that the initial pyrrole monomer polymerized only in an aqueous solution or on the surface of polyacrylate particles.) The size of these composite particles increased slightly with increasing content of the polypyrrole component in the system.

**Fig. 1: Fracture surface topography of the polyacrylate latex coating films: (a) L_{alkali_0} ,
(b) $L_{alkali_0.2}$, (c) $L_{alkali_0.4}$.**



The structure of loose coating films containing polypyrrole components was studied using FTIR spectroscopy. The infrared spectra of a polyacrylate coating film without polypyrrole content and a coating film prepared from $L_{alkali_0.4}$ latex were compared. Infrared spectra were recorded in the region of 3500 to 650 cm^{-1} . In the spectrum of the paint film prepared from latex $L_{alkali_0.4}$, bands with local maxima at 3226 cm^{-1} (corresponding to the valence vibration of the NH group) and a peak at 1619 cm^{-1} (corresponding to the deformation vibration of the NH group) were observed, indicating the presence of a polypyrrole component, which in the case of a coating film without the polypyrrole component, they were not observed.

Fig. 2: FTIR spectrum of the polyacrylate latex coating films: (a) L_{alkali_0} , (b) $L_{alkali_0.4}$.



Corrosion resistance of latex paint films

Polyacrylate paint films with DFT = 90 ±10 µm applied to steel panels were subjected to a cyclic corrosion test in a neutral salt fog environment for 144 hours, where corrosion manifestations were subsequently evaluated. The results after 144 hours of exposure are summarized in Table 2. The anti-corrosion efficiency of non-pigmented coating films in both alkaline and acidic forms was compared, and the influence of the polypyrrole component was examined. Coating films prepared from latexes in alkaline form showed higher anti-corrosion efficiency compared to coatings prepared from latexes in acidic form. They have been shown to have lower corrosion in test cuts and a lower tendency to corrode on the surface of the paint films. The highest anti-corrosion efficiency was achieved by the coating film made of latex L_{alkali_0.2} which had no blisters either in the area or in the test section, and the corrosion on the surface of the coating film was a minimum of 0.03 %. Comparable results were also achieved by the paint film made from latex L_{acid_0.2}, where no blisters were observed either on the surface of the paint film or in the test section, and the corrosion of the steel substrate was also minimal (1 %).

Tab. 2: Anticorrosion efficiency of non-pigmented coatings determined by cyclic corrosion test in a 5% salt spray atmosphere (DFT = 90 ±10µm) and electrochemical linear polarization technique (DFT = 60 ±5µm).

Latex	Blistering		Corrosion			Rp [MΩ]	v _{corr} [mm/year]
	In the cut [dg.]	On the film area [dg.]	In the cut [mm]	On the film area [%]	Metal base [%]		
L _{acid_0}	8F	8M	2.5–3	1	1	0.18	2.49×10 ⁻⁴
L _{acid_0.2}	-	-	1–1.5	0.3	1	0.85	1.31×10 ⁻⁴
L _{acid_0.4}	8M	8F	1–1.5	10	10	0.24	2.94×10 ⁻⁴
L _{alkali_0}	8M	-	1–1.5	3	1	0.84	1.36×10 ⁻⁴
L _{alkali_0.2}	-	-	0.5–1	0.03	0.03	0.98	1.14×10 ⁻⁴
L _{alkali_0.4}	8F	8F	0.5–1	1	0.3	0.82	1.35×10 ⁻⁴

The corrosion resistance of non-pigmented paint films with DFT = 60 ±5 µm was also evaluated by the electrochemical technique of linear polarization. Using this technique, the polarization curves of individual paint films were measured until the spontaneous corrosion potential (E_{corr}) stabilized. Then, the linear region (Tafel region) on the curves was evaluated, by extrapolation of which the corrosion current density (i_{corr}) was calculated, and then the corrosion potential (R_p) and corrosion rate (v_{corr}) were calculated. The parameters of corrosion potential and corrosion rate are shown in Table 2. The highest value of polarization resistance was achieved by the paint film prepared from latex L_{alkali_0.2}, which reached a value of 0.98 MΩ and also showed the lowest value of corrosion rate (1.14×10⁻⁴ mm /year). Comparable values were also achieved by the coating film prepared from latex L_{cid_0.2} which reached a value of 0.85 MΩ and, at the same time, showed a low value of the corrosion rate (1.35×10⁻⁴ mm/year). The anti-corrosion efficiency of the given systems with built-in polypyrrole components also influenced the proven redox properties and conductivity of polypyrrrole.

CONCLUSION

The text described research focused on the synthesis and testing of new polyacrylate latexes containing electroactive polypyrrole particles using the semi-continuous emulsion radical polymerization technique using the „one pot“ synthesis strategy for the production of stable binders for water-based coatings. Polyacrylate latexes were synthesized in different amounts of polypyrrole, which were obtained by polymerization of pyrrole in dosages of 0, 0.2, and 0.4 wt. % (based on the acrylate monomer fraction). It was found that latexes synthesized using 0.2 wt. % dose of pyrrole showed sufficiently high colloidal stability and favorable basic characteristics, while latexes prepared using 0.4 wt. % doses of pyrrole showed lower colloidal stability based on the determination of conversion, coagulum, and solids. Coating films prepared from latexes containing a polypyrrole component were also tested using FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy. The anti-corrosion properties of heterogeneous polyacrylate latex films were tested using a cyclic corrosion test in a neutral salt fog environment and using a linear polarization electrochemical technique. The results showed that latexes synthesized at 0.2 wt. % dosage of pyrrole had favorable coating properties and protective performance, while latexes synthesized at higher dosages of pyrrole (0.4 wt.%) showed impaired film-forming properties as well as reduced corrosion resistance of coating films.

REFERENCES

- [1] Price, K.; Wu, W.; Wood, K.; Kong, S.; McCormick, A.; Francis, L. Stress development and film formation in multiphase composite latexes. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, 11, 827–839. DOI: 10.1007/s11998-014-9606-7.
- [2] Cseri, L., Razali, M., Pogany, P., et all., Organic Solvents in Sustainable Synthesis and Engineering. *Green Chemistry*, 2018, 513-553. DIO: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00020-0.
- [3] Athawale, V.D., Nimbalkar, R.V., Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2011, 88, 159-185. DOI: 10.1007/s11746-010-1668-9.
- [4] Berce, S.; Skale, M.; Slemnik, M. Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne coatings film formation. *Progess in Organic Coatings*, 2015, 82, 1–6. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.01.006.
- [5] Weldon, D.G. Acrylic latex coating. Failure analysis of paints and coatings, Chichester, UK, Wiley, 2009, pp. 92–95. ISBN: 978-0-470-74466-6.
- [6] Beach, M.; Davey, T.; Subramanian, P.; Such, G. Self-healing organic coatings – Fundamental chemistry to commercial application. *Progess in Organic Coatings*, 2023, 183, 107759. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107759.
- [7] Elhalawany, N.; Saleeb, M.M.; Zahran, M.K. Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles. *Progess in Organic Coatings*. 2014, 77, 548–556. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.11.019.
- [8] Beach, M.; Davey, T.; Subramanian, P.; Such, G. Self-healing organic coatings – Fundamental chemistry to commercial application. *Progess in Organic Coatings*. 2023, 183, 107759. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107759.
- [9] Sari, G.; Hafozah, M.A.E.; Manaf, A. Increased electrical conductivity of polypyrrole through emulsion polymerization assisted emulsifier synthesis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 553, 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/553/1/012042.

- [10] Omastová M., Mravčáková M., Vodivé polymerní kompozity s modifikovanými sazemi, *Chemické listy*, 2003, 97, 723.
- [11] Kalendová, A., Sapurina, I., Stejskal, J., Veselý, D., Anti-corrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corrosion Science*, 2008, 50, 3549–3560. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.08.044.
- [12] Blínová, N.V.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokeš, J.; Omastová, M. Polyaniline and poly-pyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal*, 2007, 43, 2331–2341.
- [13] Vernitskaya, T.V.; Efimov, O.N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties, and applications. *Russian Chemical Reviews*, 1997, 66, 443–457. DOI: 10.1070/RC1997v06n05ABEH000261.
- [14] Liu, C.F.; Maruyama, T.; Yamamoto, T. Conductive blends of π -conjugated polymers and thermoplastic polymers in latex form. *Polymer Journal*, 1993, 25, 363–372. DOI: 10.1295/polymj.25.363.
- [15] Omastová, M.; Micusik, M. Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. *Chemical Papers*, 2012, 66 (5), 392–414. DOI: 10.2478/s11696-011-0120-4.
- [16] Tabaciarová, J.; Mičušík, M.; Fedorko, P.; Omastová, M. Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120, 392–401. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.021.
- [17] Hao, L.; Dong, Ch.; Yu, D.; Polypyrrole Derivatives: Preparation, Properties and Application. *Polymers*, 2024, 16 (16), 2233.
- [18] Khadem, F.; Pishvaei, M.; Salami-Klajahi, M.; Najafi, F. Morphology control of conducting polypyrrole nanostructures via operational conditions in the emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134, 44697. DOI: 10.1002/app.44697.

ZLEPŠENÍ VODĚODOLNOSTI LATEXOVÝCH NÁTĚROVÝCH FILMŮ

IMPROVEMENT OF WATER RESISTANCE OF LATEX COATING FILMS

MACHOTOVÁ J.¹, KNOTEK P², ČERNOŠKOVÁ E.², STEINEROVÁ D.¹, KALENDOVÁ A.¹

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice

2 Katedra obecné a anorganické chemie FCHT, Univerzita Pardubice

Summary

Common latex coatings suffer from poor water resistance, which often limits their practical application. This contribution reports on the preparation of polyacrylate latexes using various approaches to tune the water resistance, wettability, and surface properties of their coating films. The mutual effects of anionic surfactant type (polymerizable and non-polymerizable), fluorinated monomer copolymerization, intra- or interparticle covalent crosslinking (due to allyl methacrylate copolymerization and a keto-hydrazide reaction, respectively), and ionic crosslinking (provided by nanostructured ZnO additive) were studied. The polyacrylate latexes were synthesized through a two-step semicontinuous emulsion polymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, and methacrylic acid as the basic monomers. The fluorinated monomer was incorporated into the second-step polymer (at a content of 30 wt.% based on the second-step monomer feeds). The addition of surface-untreated powdered nanostructured ZnO was performed during the second step of latex synthesis, resulting in stable latexes comprising dispersed nanosized additive in the content of ca 0.9–1.0 wt.% (based on solids). The water resistance, wettability, and surface properties of the coating films were evaluated with a focus on water absorption, water whitening, water contact angle, and surface topography using atomic force microscopy. It was determined that the application of the polymerizable surfactant 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 interparticle crosslinking together with ionic crosslinking were employed in the coating composition, forming densely crosslinked latex films. It was also found that highly water-resistant and hydrophobic coatings that possessed a self-healing ability were prepared, provided that the polymerizable surfactant and the fluorinated monomer were involved in the latex synthesis, along with the intra- and interparticle covalent crosslinking. Moreover, coatings comprising nanostructured ZnO additive displayed significant antibacterial activity and improved solvent resistance.

Key words

Emulsion polymerization, polymerizable surfactant, keto-hydrazide reaction, water whitening, hydrophobicity.

SCREENINGOVÁ METODA ANALÝZY DEGRADACE OCHRANNÝCH ORGANICKÝCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ POMOCÍ METODY SEM-EDS S POTENCIÁLEM POUŽITÍ PŘI OŠETŘOVÁNÍ HISTORICKÝCH BETONOVÝCH KONSTRUKcí

*SCREENING METHOD FOR DEGRADATION ANALYSIS OF PROTECTIVE
ORGANIC COATING SYSTEMS BY SEM-EDS WITH POTENTIAL FOR USE
IN THE TREATMENT OF HISTORIC CONCRETE STRUCTURES*

ZABLOUDIL A., TEJ P.

Klokner Institute, Czech technical university in Prague

Summary

This paper investigates the degradation of coating systems applied to historic concrete bridge structures, utilizing Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) as a key analytical method. Historic concrete bridges are exposed to various environmental stressors, leading to the deterioration of protective coatings over time. Understanding the degradation mechanisms of these coatings is crucial for preserving the structural integrity and extending the lifespan of such bridges

Key words

Historic concrete bridge structures, coating systems, degradation, degradation analysis, SEM, EDS,

1 INTRODUCTION

Historic concrete bridges are invaluable cultural and engineering heritage assets, often representing significant milestones in civil engineering history. However, these structures are subjected to various environmental stresses, including moisture, freeze-thaw cycles, carbonation, and chloride ingress, which can compromise both their durability and aesthetic qualities. Coating systems have emerged as one of the most effective strategies to protect these structures while maintaining their historical significance.

2 CHALLENGES IN PROTECTING HISTORIC CONCRETE STRUCTURES

Concrete bridges, especially those built in the early 20th century, were constructed with materials and techniques that often lack the durability of modern equivalents. Deterioration in historic concrete bridges commonly occurs due to:

- a) Carbonation: The reaction of carbon dioxide in the atmosphere with hydrated cement compounds leads to the lowering of pH, which accelerates steel reinforcement corrosion.
- b) Chloride Attack: The ingress of chlorides, particularly in coastal or de-icing salt environments, leads to corrosion of embedded steel, further damaging the concrete matrix.
- c) Freeze-Thaw Cycles: Water ingress followed by freezing and thawing can cause cracking and spalling in concrete structures.
- d) Moisture Ingress: Water penetration can lead to chemical reactions, such as alkali-silica reactions (ASR), and freeze-thaw damage, further weakening the structure.

These factors contribute to the necessity of protective measures such as coatings to extend the lifespan of historic concrete bridges.

3 TYPES OF COATING SYSTEMS FOR CONCRETE PROTECTION

There are several types of coating systems available for the protection of concrete bridges. These coatings must not only offer physical protection but also preserve the aesthetic and structural qualities of the historic structures.

3.1 Acrylic Coatings [1–4]

Acrylic coatings are widely used due to their excellent UV resistance, breathability, and ease of application. These coatings create a flexible and permeable barrier that allows moisture vapor to escape while preventing liquid water penetration. Acrylic coatings are often chosen for their aesthetic qualities, as they can be pigmented to match historic concrete.

Advantages: Good UV stability, easy to apply, color variety, environmentally friendly.

Disadvantages: Lower chemical and abrasion resistance compared to other systems.

3.2 Epoxy Coatings [5–8]

Epoxy coatings provide high chemical resistance and excellent adhesion to concrete surfaces. They form a hard, impermeable barrier that protects against moisture, chloride ions, and aggressive chemicals. Epoxy coatings are commonly used in industrial applications and areas exposed to high chloride levels, such as coastal bridges.

Advantages: High durability, chemical resistance, strong adhesion.

Disadvantages: Poor UV resistance, leading to potential yellowing or chalking when exposed to sunlight.

3.3 Polyurethane Coatings [9–10]

Polyurethane (PU) coatings offer excellent resistance to abrasion, UV light, and harsh environmental conditions. They are highly elastic, making them suitable for bridges experiencing significant thermal expansion or contraction. Polyurethane coatings also provide a high level of aesthetic finish, which is particularly important for preserving the visual appeal of historic bridges.

Advantages: UV and weather resistance, flexibility, high durability.

Disadvantages: More complex application process, relatively expensive.

3.4 Silane/Siloxane Water Repellents

Silane and siloxane-based coatings are hydrophobic treatments that penetrate the concrete surface and create a water-repellent layer without significantly altering the appearance of the structure. These materials do not form a surface film but reduce water absorption while allowing the concrete to breathe.

Advantages: Non-film-forming, maintain the original appearance, excellent water repellency.

Disadvantages: Limited protection against aggressive chemicals, may require reapplication over time.

3.5 Elastomeric Coatings

Elastomeric coatings are flexible, waterproof coatings designed to bridge cracks and withstand the dynamic movement of structures. These coatings are ideal for protecting historic concrete bridges that may experience shifts due to traffic loads or thermal expansion. They provide long-term protection by preventing moisture ingress into cracked areas.

Advantages: High elasticity, crack-bridging capacity, water resistance.

Disadvantages: Requires precise application, potential for dirt accumulation on the surface.

4 CONSIDERATIONS FOR SELECTING COATING SYSTEMS

When selecting a coating system for historic concrete bridges, several factors must be taken into account:

- a) Historic Preservation Standards: The selected coating should not compromise the aesthetic and historical integrity of the structure. Color, texture, and finish should be chosen to match the original appearance of the bridge.
- b) Environmental Conditions: The local environment plays a key role in determining the most suitable coating. Coastal bridges, for instance, require coatings with high chloride resistance, while bridges in urban areas may need enhanced protection against carbonation.
- c) Compatibility with Existing Materials: The coating should be compatible with the existing concrete and any previous repairs or protective measures. In some cases, testing may be required to ensure the coating adheres properly and does not react negatively with the concrete.
- d) Durability and Maintenance: Long-term durability is a critical consideration. Coating systems should have low maintenance requirements, especially for historic bridges where access may be limited. Some systems may require periodic reapplication to ensure continued protection.

5 DESCRIPTION OF EXPERIMENTAL METHODS

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

EDS is an analytical method based on detecting characteristic X-rays produced by the interaction of an electron beam with the surface of the sample under investigation. From the energies of the photons generated in this way, an EDS spectrum is obtained, from which the individual elements present in the sample and their quantities, i.e., the chemical composition, can be determined. Subsequently, an electron with higher energy from the outer shell enters this location, and the energy difference is released in the form of X-ray radiation. This radiation has a characteristic spectrum based on the atom that generated it, allowing for the analysis of the composition of the sample excited by the energy source. The position of the signal (peak) in the X-ray spectrum identifies the element present, while the signal intensity correlates with the concentration of the given element.

As mentioned, the electron beam provides sufficient energy to eject electrons from the core, causing X-ray emission. Information about the composition down to the atomic level can be obtained by adding an EDS detector to an electron microscope. When scanning the electron probe across the sample, characteristic X-rays are emitted and measured; each recorded EDS spectrum is mapped to a specific location on the sample.

Fig. 1: Overall view of the JEOL JSM-IT200 InTouchScope™ electron microscope setup used in the study.



Fig. 2: Detailed view of the installed EDS detector.



6 RESULTS AND DISCUSSION

A total of 7 samples (D1–D7) taken from the concrete structure were analysed. These samples were analysed for the condition of the coating system using Fourier transform infrared spectrometry.

By this method, it was found that samples D1–D4 were covered with an already significantly degraded layer of the organic binder-based coating system.

For samples D5–D7, the presence of an organic binder-based coating system was confirmed.

The samples were then analysed on a JEOL JSM-IT200 InTouchScope™ scanning electron microscope with an EDS detector from Ray Spec Ltd (Fig. 1 and Fig. 2).

Fig. 3: EDS spectrum of sample D1 (horizontal axis keV)

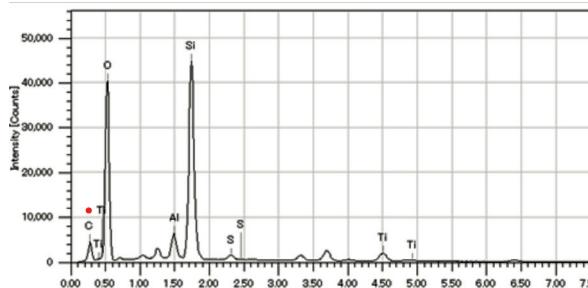


Fig. 4: EDS spectrum of sample D2 (horizontal axis keV)

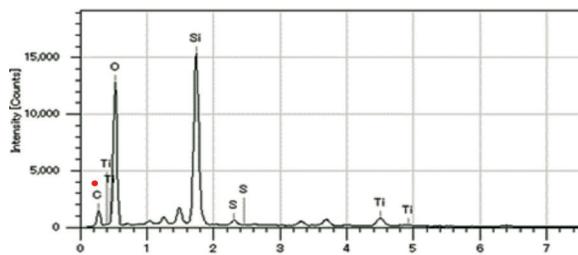


Fig. 5: EDS spectrum of sample D3 (horizontal axis keV)

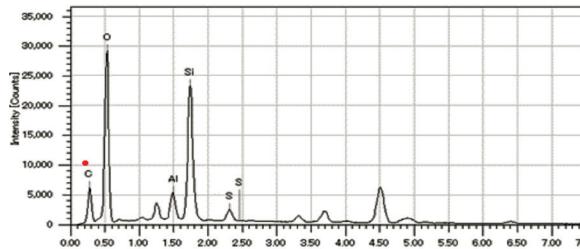


Fig. 6: EDS spectrum of sample D4 (horizontal axis keV)

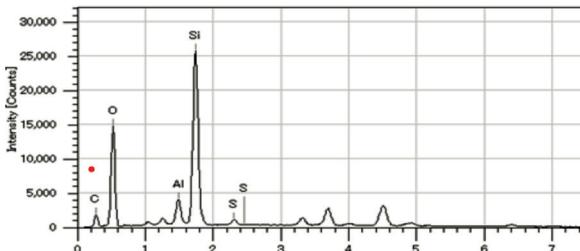


Fig. 7: EDS spectrum of sample D5 (horizontal axis keV)

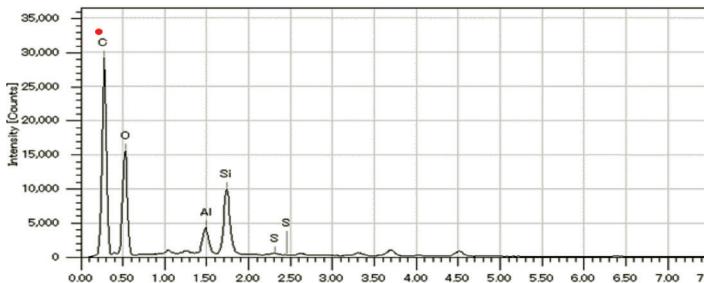


Fig. 8: EDS spectrum of sample D6 (horizontal axis keV)

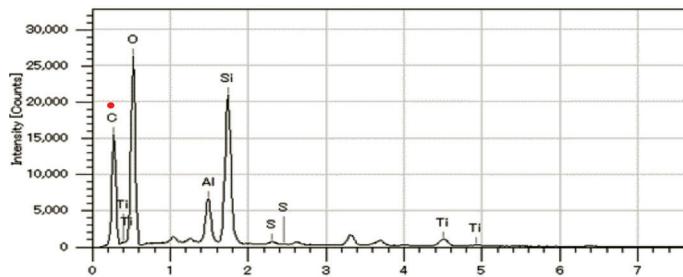
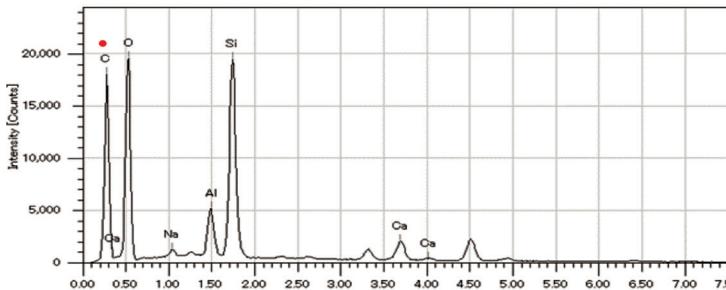


Fig. 9: EDS spectrum of sample D7 (horizontal axis keV)



Interpretation of data measured by SEM-EDS analysis:

- The SEM-EDS method is preferably used to distinguish the nature of the analyzed i.e. it is possible to analyse whether the material contains inorganic organic compounds. A significant marker for assessing the presence of organic molecules is the intensity of the carbon signal in the spectrum (Fig. 3–9, carbon marked in red).
- From the measured data it is possible to observe a low signal intensity belonging to the atom of carbon in samples D1–D4 (Fig. 3–6). This fact implies and confirms the data obtained by FTIR, namely that the coating is present in a residual layer that no longer performs its barrier capacity.
- For the samples labelled D5–D7 (Fig. 7–9), the signals are significantly more intense demonstrating the presence of an organic coating.

7 CONCLUSION

The SEM-EDS method showed the presence of a layer containing organically bound carbon on the face of samples D1–D7. Samples labelled D1–D4 have a significantly lower signal intensity corresponding to carbon atoms than samples D5–D7. On the basis of this fact, it can be stated that the content of binder base is significantly reduced in samples D1–D4. Samples D5–D7 do not show evidence of this absolute degradation. This contribution focuses on the application of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) to evaluate the degradation of coating systems on historic concrete bridges. EDS offers precise elemental analysis of the coating layers, detecting changes in the chemical composition that result from environmental factors and material aging. The study provides insights into the deterioration of organic binders, pigments, and protective coatings. These findings contribute to the development of improved conservation techniques for preserving the structural integrity and appearance of historic concrete infrastructure.

8 ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the programme of the Ministry of Culture of the Czech Republic for the support of applied research in the field of national and cultural identity for the years 2023 to 2030 (NAKI III), project No. DH23P03OVV024.

9 REFERENCES

- [1] CARRETTI, Emiliano a DEI, Luigi. Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2004, roč. 49, č. 3, s. 282–289. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.10.011>.
- [2] TOPÇUOĞLU, Özge; ALTINKAYA, Sacide Alsoy a BALKÖSE, Devrim. Characterization of waterborne acrylic based paint films and measurement of their water vapor permeabilities. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2006, roč. 56, č. 4, s. 269–278. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.02.003>.
- [3] SANGERMANO, Marco; FOIX, David; KORTABERRIA, Galder a MESSORI, Massimo. Multifunctional antistatic and scratch resistant UV-cured acrylic coatings. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2013, roč. 76, č. 9, s. 1191–1196. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.030>.
- [4] KOZAK, Aleksander; FOIX, David; KORTABERRIA, Galder a MESSORI, Massimo. Multi-criteria Assessment of an Acrylic Coating Exposed to Natural and Artificial Weathering. Online. *Procedia Engineering*. 2015, roč. 108, č. 9, s. 664–672. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.197>.
- [5] CHRUŚCIEL, Jerzy J.; LEŚNIAK, Elżbieta; KORTABERRIA, Galder a MESSORI, Massimo. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. Online. *Progress in Polymer Science*. 2015, roč. 41, č. 9, s. 67–121. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.08.001>.
- [6] REDDY, B.; SYKES, J.M.; KORTABERRIA, Galder a MESSORI, Massimo. Degradation of organic coatings in a corrosive environment: a study by scanning Kelvin probe and scanning acoustic microscope. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2005, roč. 52, č. 4, s. 280–287. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.04.004>.
- [7] WETZEL, Bernd; HAUPERT, Frank; QIU ZHANG, Ming a MESSORI, Massimo. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance: a study by

- scanning Kelvin probe and scanning acoustic microscope. Online. *Composites Science and Technology*. 2003, roč. 63, č. 14, s. 2055-2067. ISSN 02663538. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00115-5).
- [8] YAROVSKY, I; HAUPERT, Frank; QIU ZHANG, Ming a MESSORI, Massimo. Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: application to epoxy resins. Online. *Polymer*. 2002, roč. 43, č. 3, s. 963-969. ISSN 00323861. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00634-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00634-6).
- [9] TOUTANJI, H.A.; CHOI, H.; WONG, D.; GILBERT, J.A. a ALLDREDGE, D.J. Applying a polyurea coating to high-performance organic cementitious materials: application to epoxy resins. Online. *Construction and Building Materials*. 2013, roč. 38, č. 3, s. 1170-1179. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.041>.
- [10] AWAD, Walid H.; WILKIE, Charles A.; WONG, D.; GILBERT, J.A. a ALLDREDGE, D.J. Investigation of the thermal degradation of polyurea: The effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite. Online. *Polymer*. 2010, roč. 51, č. 11, s. 2277-2285. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.033>.

POROVNÁNÍ OSVITOVÝCH SIMULACÍ, ROZDÍLY, DOPADY, ANALÝZA KOLAPSU NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU 2K - PUR

*COMPARISON OF THE IRRADIANCE SIMULATIONS, DIFFERENCES,
IMPACTS, ANALYSIS OF COLLAPSE OF PAINT SYSTEM 2K – PUR*

JANČA O., HOLUŠA R.

Zkušební laboratoř č. 1105.2 akreditovaná ČIA o.p.s. dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005; Vývoj formulací PUR barev a QC nátěrových hmot/Akrylmetal; SYNPO akciová společnost, S. K. Neumannova 1316, 532 07 Pardubice- Zelené Předměstí (www.synpo.cz, www.akrylmetal.cz)

SOUHRN

Výklad a celkové porovnání urychlených osvitových zkoušek pomocí ultrafialových a xenonových zářivek doprovázených klimatickými změnami teploty a vlhkosti. Vliv spekter, mechanismy degradačních pochodů doprovázené změnami barevnosti, lesku, křídováním či mechanickým namáháním. Dopady na reálně používané nátěrové systémy. Pojednání o kolapsu nátěrového systému vlivem slunečního záření a navržení adekvátní ochrany.

ÚVOD

Technologie a výzkum nátěrových systémů jde neúprosně kupředu, jsou kladený neustále větší požadavky na odolnost, jak ochranou proti korozi jako takovou, tak proti změnám pohledového rázu.

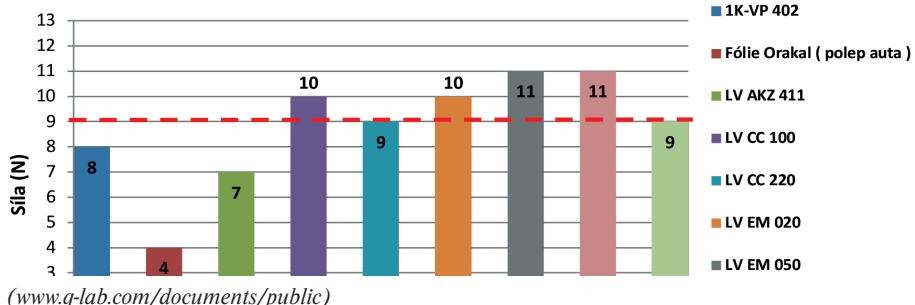
Jak se ale dopracujeme co nejdříve k výsledku, zda námi navržený nátěrový systém (dále NS) obstál ve zkoušce proti neúprosným povětrnostním vlivům, jako je zejména slunce, teplo, dešť? Odpověď jsou zařízení, které dokáží v laboratorních podmínkách urychleně simulovat nejvlivnější faktory degradace povětrnosti s osvitem. Jedná se o simulaci pod UV a XENON zářivkami.

PODSTATA METOD

Zmíněné metody reprezentují určitou část spektra, či soubor spekter, kterým je vystavován zkoušený NS spolu s vlivy teploty a vlhkosti v cyklické podobě.

První z nich je zkouška: **Stanovení odolnosti pod UV lampami** (ČSN EN ISO 4892-3 pro plasty a jiné materiály, ČSN EN ISO 16474-3 pro nátěrové hmoty). Zkoušení je prováděno na zařízení Q - UV (firma Q-LAB). Jedná se o metodu simulace krátké vlnové délky emisního spektra UV záření, která je zodpovědná za notnou část degradačních pochodů NS či obecně polymerních látek. Na UV záření reagují zejména řetězce pojiva, které dodanou energii vibrují, bavíme se zejména o nenasycených či konjugovaných vazbách, což poté způsobuje rozklad a křídování NS. Výbojka je v provedení buď UV-B (313 nm), což je silné degradační záření dopadající na povrch s obsahem 1% (slunečního záření), proto je vhodná pouze pro rychlé ověření stability NS málo odpovídající reálnému prostředí. Nejpoužívanější výbojkou je tedy právě část spektra UV-A (340 nm), která nejvhodněji simuluje reálně slunce s max. intenzitou při 340 nm, viz obr. 1.

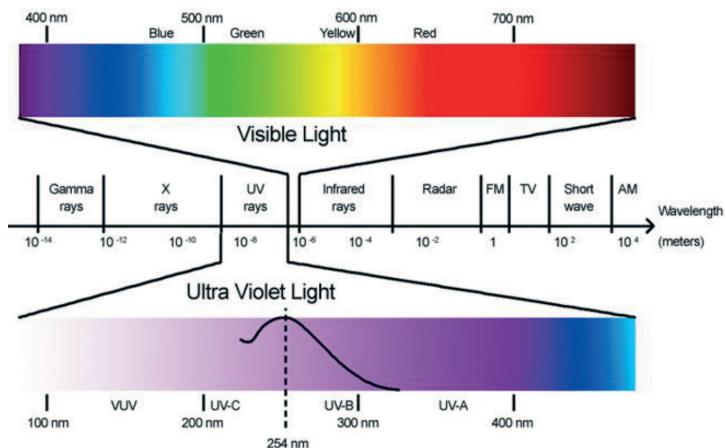
Obr. 1: Porovnání intenzit UV-A a UV-B části spektra se slunečním svitem

Scratch test ISO 1518-1

Při testu však nejsou vzorky vystaveny pouze osvitu, nýbrž dalším degradačním faktorům, které dohromady tvoří velice silný synergický efekt.

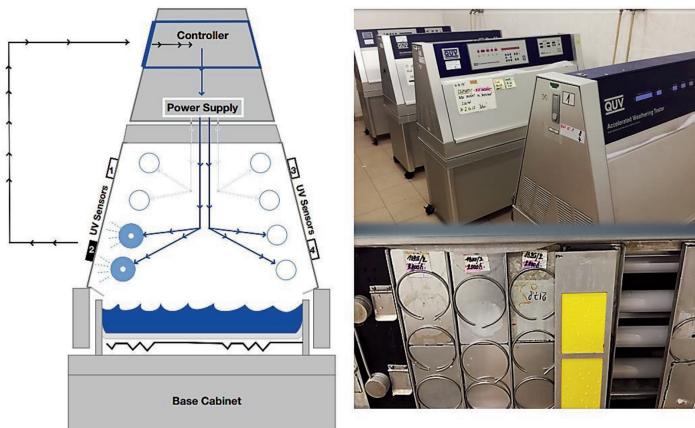
Teplota obecně urychluje veškeré reakce a pochody, včetně těch degradačních, proto je pro věrnou simulaci nutno striktně dodržet teplotu předepsanou. Dalším významným faktorem je samotná vlhkost, napomáhá hydrolyze, vzniku puchýrků a to zejména závisí na době ovlhčení povrchu. Je nutno však brát v potaz, jestli je viníkem vlhkost ve formě deště či např. rosa. Ovlhčení rosou, čili zkondenzování vzdušné vlhkosti při ranních teplotách překročením rosného bodu způsobuje na povrchu předmětu silnou adsorpci a tím dochází k dlouhému ovlhčení podporující degradaci. Na druhou stranu děšť zapříčinuje rovněž ovlhčení, avšak má významnější efekt a tím je termální šok. Mechanická eroze je způsobena čistícím efektem při stékání kapek vody po povrchu.

Obr. 2: Ukázka jednotlivých složek záření



Samotná zkouška pracuje v tzv. denním a nočním cyklu. Pro NS je 4 h osvit při normované intenzitě ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{nm}$) za nízké relativní vlhkosti (RH, bez regulace) při 60°C , poté následuje noční cyklus bez svitu UV lamp s kondenzací vlhkosti (100% RH) při zvýšené teplotě 50°C , popis zařízení viz obr. 3. Expozice vlhkosti v zařízení je možná dvěma způsoby. Kondenzace vlhkosti (simulace rosy) nebo postríkem z trysek (simulace deště), Q-UV s tryskami se používá především pro střešní NS, kde má déšť důležité opodstatnění.

Obr. 3: Schéma zařízení Q-UV, včetně reálné podoby, vzorků a útrob



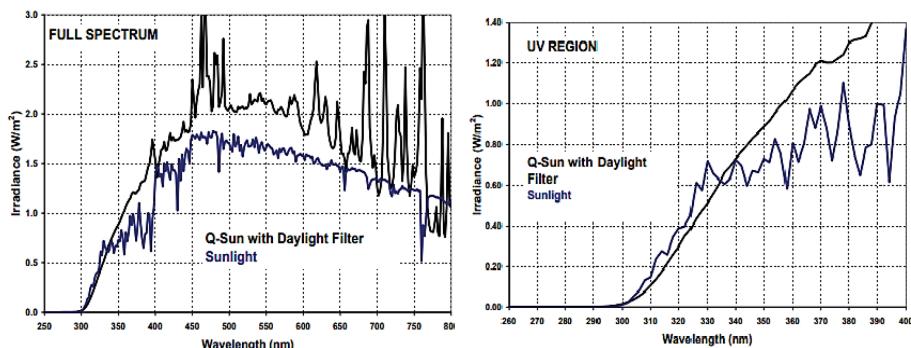
Další zkouškou simulace osvitu je: **Expozice umělému záření xenonové výbojky (dle ČSN EN ISO 4892-2, 16474-2)**. Tato metoda, podstatně mladší než UV zkoušky, je věrnou simulací slunečního svitu. UV zkouška vypoví mnoho, avšak dokáže simulovat věrohodně slunce pouze do horizontu 340 nm potažmo 360 nm (viz obr. 1). Sluneční záření obsahuje ale další části spektra, což je oblast viditelného světla, to co registruje lidské oko (VIS) a také část infracerveného světla - tepla (blízká IČ). Bylo také zjištěno, že VIS + IČ oblast mohou znamenit ovlivňovat degradační pochody a rozklady částí NS, zejména s obsahem světlo-nestabilních pigmentů či jiných složek.

Obr. 4: Schéma a samotné zařízení Q-SUN se vzorky



Zkouška je prováděna na zařízení Q-SUN od stejné firmy. Je možno exponovat i 3D díly, na rozdíl od Q-UV (pouze panely 15 x 7,5 cm). Zařízení má více variací, včetně množství filtrů pro úpravu záření (denní světlo, okenní sklo, extended UV atd.). Nejvíce používaný filtr je právě denní světlo, který nejrealističtěji kopíruje sluneční svit. Metoda má nespočet modulací a norem, od Kalahari testu s nízkou vlhkostí, přes Florida test s vysokou vlhkostí až přes nejpoužívanější test pro střední Evropu, kde cyklus trvá 2 hodiny: 1 h 42 min je osvit při 60% RH a necelých 40 °C (je tedy vhodný i pro citlivé materiály na vlhkost jako barviva, tkaniny atd.) s následnou 18 min fází s osvitem a postříkem vysoce čisté DI vody, simulující jak ovlhčení materiálu, termální šok tak mechanické namáhání deštěm, s následným zahřátím povrchu spojeným s desorpčí vody, což je spojeno s adhezním namáháním povlaku.

Obr. 5: Porovnání Q-SUN záření a slunečního svitu



(www.q-lab.com/documents/public/)

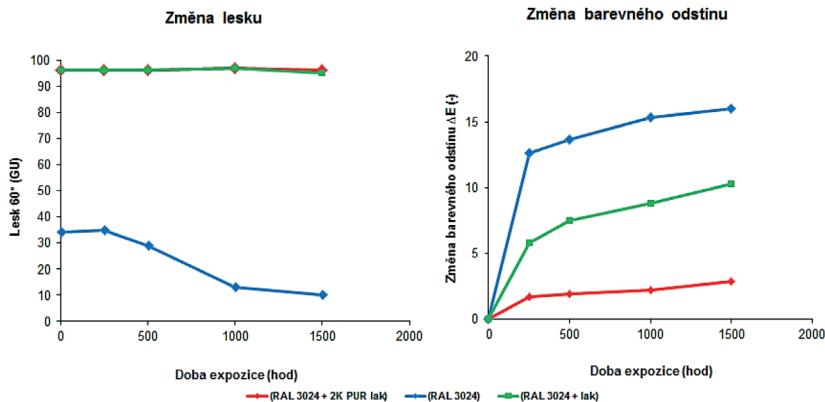
OBECNÉ ZHODNOCENÍ METOD

Zmíněné zkoušky jsou dosti rozdílné, i když to tak na první pohled nevypadá. Q-UV simuluje lépe ovlhčení materiálu (to je spojeno s větším korozním namáháním) a je vhodnější pro NS, kde může být možným kolapsem systému právě UV záření, proto se Q-UV používá hlavně pro prvotní zjištění, zda NS je odolný vlhkosti a UV, je však pravděpodobné, že se venku na slunci bude chovat diametrálně odlišně. Pokud máme NS, u kterých chceme deklarovat například záruku zákazníkovi na světlo-stálost, stabilitu na slunci a povětrnosti nebo naopak jsou v NS obsaženy pigmenty, či jiné složky sensitivní jak na vlhkost tak další složky světla, je xenon test jasnou volbou.

POROVNÁNÍ TESTŮ NA REÁLNÝCH SYSTÉMECH

Názorný příklad rozdílnosti jednotlivých zařízení lze vidět na následujících NS s fluorescenčními pigmenty odstínu RAL 3024. Vzorky byly exponovány v Q-UV po dobu 1500 hodin s následující úpravou povrchů viz obr. 6.

Obr. 6: Odolnosti světlo-nestabilních pigmentů v Q-UV testu



Při neošetření povrchu lakem došlo k rapidní degradaci za velice krátký čas (modrá), při použití komerčně dostupného transparentního laku byla degradace zpomalena avšak stále s neu-spokojivým výsledkem již bez ztráty lesku (zelená), uspokojivý výsledek přineslo až přelakování UV stabilním 2K-PUR lakem řady Akrylmetal ($\Delta E = 2,9$)

Na druhou stranu důkaz jak jsou tyto světlo-nestálé fluorescenční pigmenty rozkládány dalšími složkami slunečního záření, jako VIS a blízká IČ, dokládají hodnoty změn barevnosti $\Delta E = 8,6$ po 3 h v XENON testu, i přes fakt, že byly přelakovány stejným UV stabilním 2K-PUR lakem viz obr. 7.

Obr. 7: Porovnání Q-UV a Q-SUN (XENON) na vzorcích NS s fluorescenčními pigmenty



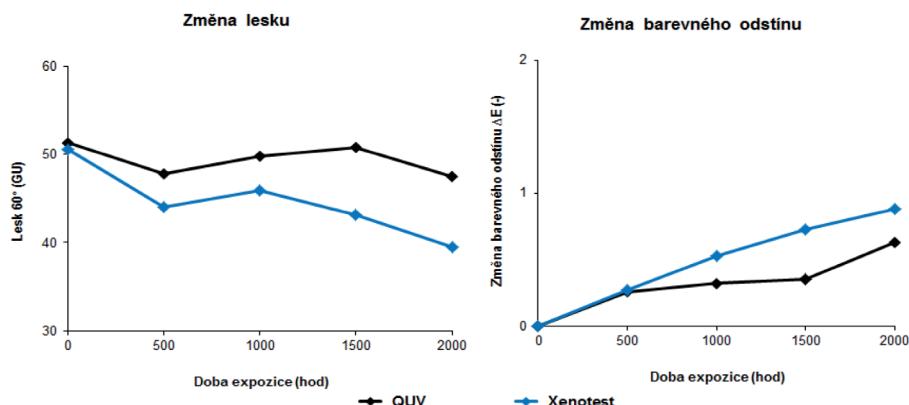
Porovnání metod bylo provedeno také na světlo-stálém NS LV AKZ 421 s odstínem RAL 9005 (produktové řada Akrylmetal), léta prověřeného praxí. Exponování vzorků v obou testech po dobu 2000 h mělo jedinou otázku. Jaká je korelace mezi jednotlivými metodami? Pro světlo-

-stále NS jsou metody zdánlivě podobné, pokud však chceme deklarovat záruku a zjistit opravdovou odolnost „venku“ je nutné zvolit XENON test z důvodu dalších složek záření, teploty a vlhkosti s termálním šokem, který odhalil následně nekvalitu NS či chybku např. v technologii lakování. Exponované vzorky prošly testy s minimální ztrátou lesku (do 10 jednotek) a $\Delta E < 1$, viz obr. 7–8.

Obr. 7: Porovnání Q-UV a Q-SUN (XENON) na vzorcích světlo-stálých NS



Obr. 8: Porovnání hodnot Q-UV a Q-SUN (XENON) na vzorcích světlo-stálého NS LV AKZ 421



ANALÝZA KOLAPSU JEDNOVRSTVÉHO NS 2K-PUR

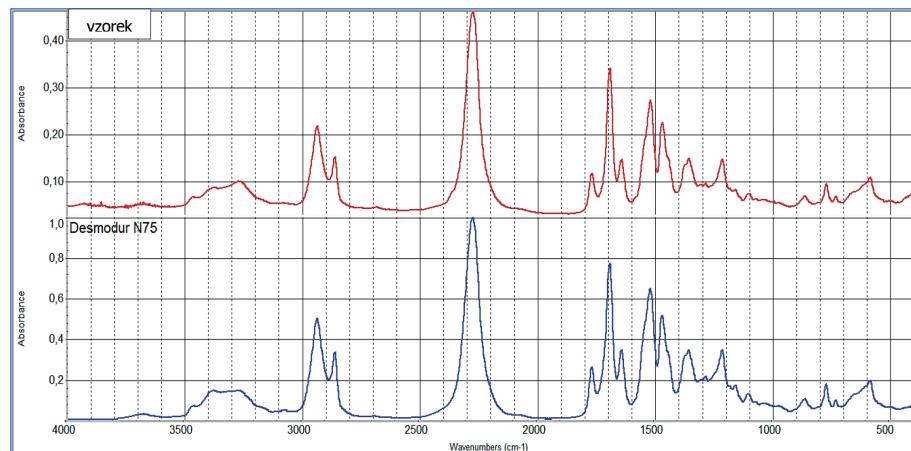
Ke zkoušení NS („jednošichtovky“) 2K – PUR RAL 6019 byla přizvána zkušebna s úkolem zjistit příčinu kolapsu systému, který již po pár týdnech na povětrnosti a slunci vykazoval max. stupeň křídování s absencí lesku, viz obr. 9.

Obr. 9: Několika týdenní vystavení NS (kolaps) na povětrnosti v provozu

Vzorky byly dle přání exponovány v Q-UV testu po dobu 500 hodin s cílem zjistit příčinu. Již po 264 hodinách NS vykazoval neuspokojivé výsledky se ztrátou lesku větší než 80% s $\Delta E > 5$. Po 500 h, kdy byl test ukončen, NS nevykazoval již ani náznak původního RAL odstínu s kompletní ztrátou lesku a $\Delta E > 10$, viz obr. 10.

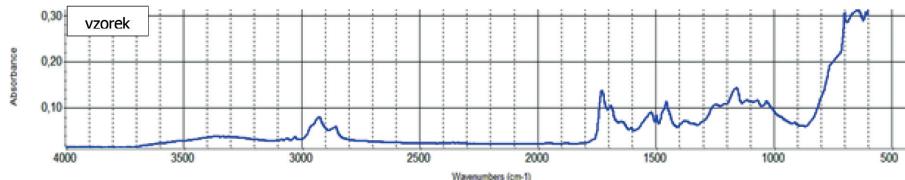
Obr. 10: vzorky analyzovaného NS po 264 h (vlevo) a 500 h (vpravo) Q-UV testu

V další části byla analyzována nátěrová hmota a NCO-tvrdidlo, metodou FT-IR (ATR) a titračně. Byl zjištěn obsah 16,48 % NCO skupin odpovídající běžně používanému komerčnímu tvrdidlu Desmodur N75 viz obr. 11.

Obr. 11: FT-IR analýza použitého tvrdidla

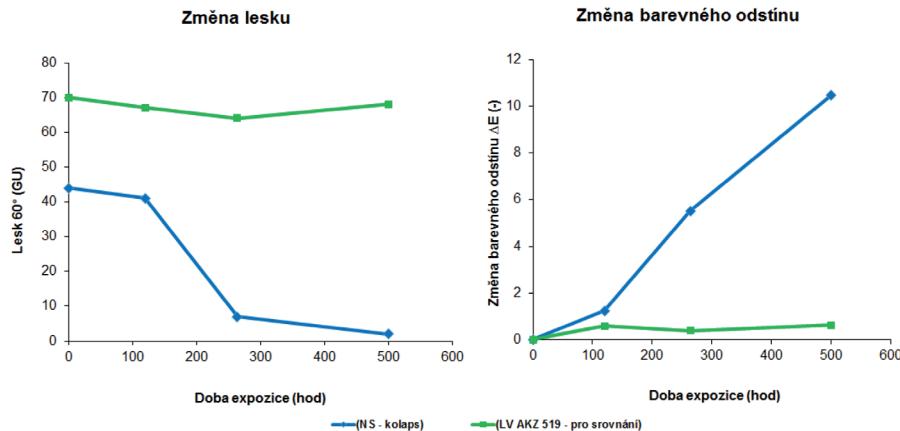
Následně bylo zjištěno, že použité pojivo je na bázi styren-akrylátového polyolu, které s vyším obsahem styrenu není vhodné pro venkovní aplikace. Nenasycené vazby aromatického jádra silně vibrují a způsobují křídování se značnou degradací NS. Právě styren je nejlevnější složkou akrylátových pojiv, a s jeho rostoucím obsahem se rapidně snižuje cena pojiva pro výsledný NS. Takto vzniklý povlak disponuje tvrdostí, ale zároveň výraznou křehkostí povrchu s velice omezenou povětrnostní odolností. FT-IR spektrum NS je zobrazeno na dalším obrázku.

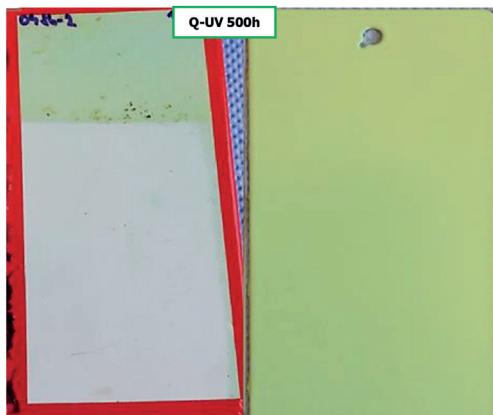
Obr. 12: FT-IR analýza použitého NS



Při objasňování příčiny kolapsu zkoušeného systému byl do UV testu vložen komparační vzorek 2K – PUR barvy určený pro nátěry kovových povrchů s antikorozním, plnícím a dekorativním účinkem („jednošichtovka“) LV AKZ 519 RAL 6019 (produktová řada Akrylmetal). U komparačního NS, po 500 h UV testu, nedocházelo ke ztrátě lesku ani barevnosti s $\Delta E < 0,7$. Porovnání na obr. 13.

Obr. 13: UV test systému kolaps (nahoře) a srovnávacího NS LV AKZ 519 (dole)





ZÁVĚR

Obě porovnané zkoušky UV i XENON mají své opodstatnění, výhody i nevýhody. Pokud je materiál degradován prioritně UV zářením a je citlivý i na ovlhčení povrchu je vhodnější UV test, jelikož dopadové % UV-A záření je vyšší. V případě že chceme NS ozkoušet komplexně a bude exponován na povětrnosti, či potřebujeme vědět odolnost z důvodu doložení záruky na výrobek je XENON test lepší volbou, je komplexnější, věrněji simuluje prostředí „venku“ s možností exponování 3D tvaru dílců (což u UV testu nelze). Je vhodný rovněž pro látky citlivé na vlhkost, jelikož umí regulovat RH uvnitř testovací komory, navíc přítomná postřiková voda simuluje teplné šoky s mechanickým namáháním deště.

Analýza testovaného NS odhalila příčiny kolapsu. Byl úspěšně navržen adekvátní NS splňující požadavky zákazníka na danou odolnost na slunci a povětrnosti. Je to ukázkový příklad toho, že nahlížet pouze na ekonomickou stránku věci při volbě NS se silně nevypláci.

SYNTHESIS OF BIO-INSPIRED HIGH SOLID HYDROXYLATED ACRYLIC CASTOR OIL-MODIFIED RESIN WITH APPLICATIONS TO TWO-COMPONENT POLYURETHANE COATINGS

ORTELLI M.^{1,2}, DUCATI M.¹, BELLOTTI M.S.¹, LUCARELLI C.²

1. Lechler S.p.A., Chemicals Laboratory, Via Cecilio 17, 22100, Como, Italy, moreno.bellotti@lechler.eu

2. Università degli Studi dell'Insubria, Science and High Technology Department, Via Valleggio 9, 22100, Como, Italy, mortelli@uninsubria.it

Key words

Resin, Bio-based, Polyol, Castor oil, Isobornyl derivatives.

In recent years, many efforts have been dedicated to the development of new film forming agents originated partially or totally from renewable resources; acrylic resins are one of the most important classes of such materials and several bio-based monomers are available for their synthesis as well as bio-based solvents for their thinning.

In this study, the development of partially bio-based high solid hydroxylated acrylic oil-modified resin used for two-component polyurethane coatings is presented. Fossil-based raw materials were substituted with bio-based alternatives that are commercially available on a large scale such as castor oil and isobornyl derivatives¹. Properties of polyol and the derived coatings (crosslinked with a PDI bio-based polyisocyanate hardner²) were determined and measured: polyols were characterized by the determination of %Cbio (14C)³, acid number, hydroxyl number, glass transition temperature and refractive index, viscosity (dynamic and kinematic), color and molecular weight. Coatings were characterized by the determination of mechanical properties, such as hardness, elasticity and impact resistance, and the measurement of optical properties such as gloss, haze, distinctness of image (DOI) and weathering resistance. The results showed that the properties of the bio-based polyol and coatings met the requirements and were comparable to the properties of the synthetic counterpart, hence this newly developed partially bio-based and high solid hydroxylated acrylic oil modified resin can replace the synthetic polyol. From this work, it is clear that the actual supply chain already allows the development of bio-based and environmentally benign coatings.

REFERENCES

- [1] Dicks, J.A.; Woolard, C. Biodegradable Polymeric Foams Based on Modified Castor Oil, Styrene, and Isobornyl Methacrylate. *Polymers* 2021, 13, 1872. <https://doi.org/10.3390/polym13111872>.
- [2] Niesiobedzka, J.; Datta, J. Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production. *Green Chem.*, 2023, 25, 2482-2504. <https://doi.org/10.1039/D2GC04644J>.
- [3] Carcione, F.; Defeo, G.A.; Galli, I.; Bartalini, S.; Mazzotti, D. Material Circularity: A Novel Method for Biobased Carbon Quantification of Leather, Artificial Leather, and Trendy Alternatives. *Coatings* 2023, 13, 892. <https://doi.org/10.3390/coatings13050892>.

POROVNÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ OCHRANNÝCH SYSTÉMU RŮZNÝMI ZKUŠEBNÍMI METODAMI

COMPARISON OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE SYSTEMS BY DIFFERENT TEST METHODS

JANČA O., HOLUŠA R.

Zkušební laboratoř č. 1105.2 akreditovaná ČIA o.p.s. dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2018; Vývoj formulací PUR barev a QC nátěrových hmot/Akrylmetal; SYNPO akciová společnost, S. K. Neumannova 1316, 532 07 Pardubice- Zelené Předměstí (www.synpo.cz, www.akrylmetal.cz).

Summary

Practical comparison of the mechanical properties of different types of surface treatments used in reality on a steel substrate. Focusing on hardness and abrasion tests with an effort to find out if there are connections between individual methods.

Key words

Painting system (PS), surface treatment, mechanical tests, hardness, abrasion, scratch, LV CC, KTL, correlation.

SOUHRN

Praktické porovnání mechanických vlastností různých druhů reálně používaných povrchových úprav na ocelovém substrátu. Zaměření na zkoušky tvrdosti a abraze se snahou zjistit zda existují spojitosti mezi jednotlivými metodami.

ÚVOD

Metodika zkoušení povrchových úprav (dále PÚ), jejich vlastností, odolnosti, se neustále rozvíjí, posouvá a zdokonaluje. Mechanické vlastnosti, zejména tvrdost, lze měřit různými postupy s různými výsledky. Existuje ale nějaká spojitost napříč metodami pro daný typ PÚ? Tvrdost dle Buchholze je vysoká, máme jistotu že bude PÚ odolná i ve zkoušce Scratch testem nebo oděru abrazivem? Několik PÚ bylo takto zkoušeno a vyhodnocováno různými metodami s následným porovnáním.

PŘEHLED PÚ A PŘÍPRAVA PRO TESTOVÁNÍ

Pro účel této práce byly vybrány vrchní nátěrové systémy z produktové řady Akrylmetal, které se liší svými vlastnostmi a použitím. Dále byla do testu zahrnuta komerčně dostupná fólie používána k polepu automobilů a kataforézní epoxidový povlak, jenž byl vybrán jako srovnávací standard. Detailní popis testovaných povlaků je uveden v tabulce č.1.

Jako pokladový substrát byl zvolen ocelový plech, typ S-46 (Q-Lab Corporation) o rozměru 150 x 100 x 1 mm. Na ocelový podklad byl aplikován vzduchovým stříkáním plnič LV PL 370 v suché tloušťce (DFT) cca 80–90 m. Po obroušení plniče byla následně aplikována testovaná povrchová úprava v DFT cca 70–80 m. Takto připravené povrchové úpravy byly před vlastním měřením plně vytvrzeny. Pouze kataforézní povlak (dále KTL) byl aplikován přímo na ocelový substrát, na konverzni vrstvičku tri-kation fosfátu (Zn, Ni, Mn), v DFT cca 40 m. Aplikace plniče pod finální povrchovou úpravou byla zvolena z důvodu testování na reálných systémech a potlačení samotného vlivu velmi tvrdého ocelového substrátu.

Tab. 1: Informace o testovaných PÚ

Typ PÚ	Popis	Použití	Výrobce
1K - VP 402	1K fyzikálně zasychající nátěrová hmota, plněná	Pro lakování interiérů plastových dílů	Synpo
Fólie Oracal	Typ Oracal 951, odstín RAL 3000	K polepu dopravních prostředků	Oracal
LV AKZ 411	2K polyuretanová nátěrová hmota, antikorozní, plněná a UV odolná	Antikorozní nátěrová hmota na ocelové podklady, vhodná na stupeň korozní agresivity C3	Synpo
LV CC 100	2K polyuretanový transparentní lak, lesklý, elastický	Jako vrchní transparentní vrstva s vysokou odolností na povětrností a UV stabilitou, průmyslové použití	Synpo
LV CC 220	2K polyuretanový transparentní lak, lesklý, vysoko odolný	Jako vrchní transparentní vrstva s vysokou odolností na povětrností a UV stabilitou, použití v automotive	Synpo
LV CC 250	2K polyuretanový transparentní lak, lesklý, vysoko odolný s Nano úpravou	Jako vrchní transparentní vrstva s velmi vysokou odolností vůči mechanickému poškrábání a vyšší UV stabilitou	Synpo
LV EM 020	2K polyuretanový email, lesklý	Jako vrchní nátěr kovových a plastových předmětů vhodné především pro úpravu karoserií dopravních prostředků a kvalitní průmyslové lakování	Synpo
LV EM 050	2K polyuretanový email s Nano úpravou, lesklý	Jako vrchní nátěr kovových a plastových předmětů s vysokou odolností proti poškrábání a oděru	Synpo
EP KTL	Epoxidový KTL nátěr na vrstvě tri-kation fosfátu, RAL 9005, pololesk	Vysoko odolný antikorozní nátěr s použitím především v automotive průmyslu	Electropoli

METODIKA TESTOVÁNÍ

Pro testování určených PÚ byly voleny nejběžnější zkoušky pro měření tvrdosti s přidanou zkouškou odolnosti v oděru. Provedeny byly následující zkoušky viz. tabulka č. 2.

Tab. 2: Přehled provedených testů

Zkouška	Norma	Popis	Měřená veličina/ jednotka
Scratch test (odolnost proti vrypu)	ČSN EN ISO 1518-1	Zatížení hrotu v N, který „škrábe“ PÚ	povrchová i kohezní tvrdost Newton (N) + poškození
Tvrdost tužkami	ČSN EN ISO 15184	Tužka různé tvrdosti se závažím „škrábe“ PÚ pohybem vpřed	povrchová i kohezní tvrdost, tužka dané tvrdosti + poškození
Tvrdost dle Buchholze	ČSN EN ISO 2815	Vryp pomocí hrany se závažím po dobu 30s	povrchová i kohezní tvrdost, mm délky vrypu převedeny na jednotky tvrdosti
Tvrdost na kyvadle (Persoz)	ČSN EN ISO 1522	Doba útlumu kyvů kyvadla	Povrchová tvrdost v % k referentu
Odolnost v oděru (Taber)	ČSN EN ISO 7784-2	Oděr pomocí abrazivních kol po 1000 cyklech, 1 kg závaží	povrchová i kohezní tvrdost, Δm obroušené PÚ

Zkouška Scratch testem simuluje běžné poškrábání a vznik defektu předmětem s vysokou tvrdostí se špičkou (roh, hrana předmětu, nůž, tyč), ke kterému může dojít ve výrobě, při manipulaci či běžném používání uživatelem. Závaží je volitelné na škále od 50g (0,5 N) až po 2000g (20 N), které zatěžuje 1 mm kuličku z kalené oceli. Pohyb po PÚ je plynulý po celé šířce testovaného panelu. PÚ byly vyhodnocovány okamžitě a následně po 24 hodinách, kdy došlo k určité regeneraci povlaku. Výsledkem je tedy síla závaží v Newtonech (N), která ještě nezpůsobi defekt v PÚ (Scribe - S) trvalý i po regeneraci. Výsledky jsou vyjádřeny \varnothing - bez defektu, \varnothing/S - viditelný defekt, který je vratný regeneraci, S - scribe - trvalý povrchový vryp do PÚ, P - penetrace skrze PÚ na podklad. S rostoucí silou roste i tvrdost PÚ.

Zkouška tvrdosti pomocí tužek má zjistit obdobné vlastnosti PÚ jako Scratch test. Tužka různé tvrdosti (17 tříd tvrdosti od nejměkké (6B) po nejtvrdší (9H)) s kolmou hranou atakuje PÚ, na kterou působí závaží 750 g na kolečkách. Poškození je rovněž hodnoceno ihned a po 24h regeneraci. Výsledkem je označení tužky, kdy ještě nedošlo k S - scribe poškození po regeneraci.

Zkouška tvrdosti dle Buchholze prověruje povrchovou i kohezní tvrdost PÚ. Ocelové kolečko s ostrou hranou (120°) je po dobu 30s zatíženo pod závažím 500g na PÚ. Délka vrypu se měří pod magnifikací v milimetrech. Dané délce vniku odpovídá hodnota tvrdosti dle Buchholze. S rostoucí délkou vrypu klesá tvrdost PÚ.

Zkouška tvrdosti pomocí kyvadla (model Persoz) prověruje zejména povrchovou tvrdost povlaků. Na vzorek PÚ je posazeno kyvadlo na dvou kuličkách z leštěné oceli, které jsou rozkývány s max. úchylkou, a počítá se doba útlumu v sekundách do minimálního výkyvu. Jako standard byl zvolen čistý ocelový substrát, použitý pro aplikace PÚ. Sekundy útlumu jsou v % vztaženy na tvrdost standardu.

Jako poslední zkouška, která striktně neměří tvrdost ale kombinaci různých vlastností, byla použita odolnost v oděru na Taberově přístroji. Dvě abrazivní gumová kola zrnitosti CS-10 se

otáčí proti sobě pod závažím 1000 g a obrúšují tak PÚ, který se rovněž otáčí. Výsledkem je rozdíl v miligramech (Δm) na počátku a po 1000 cyklech oděru.

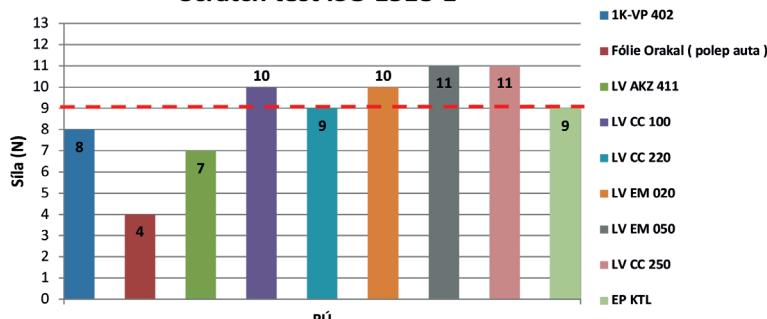
U všech testovaných PÚ byly změřeny jednotlivé vrstvy a celková tloušťka DFT v μm pomocí magnetické indukce viz tabulka č.3.

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Výsledky všech zkoušek byly přepočítány na % vůči referentnímu povlaku KTL. Ve zkoušce Scratch testem dosahovaly nejlepších výsledků PÚ: LV CC 250 a LV EM 050 s hodnotami 11 N, což odpovídá 122,2 % referenčního vzorku KTL. Tyto topcoaty (CC 250 a EM 050) jsou vysoce síťované s obsahem anorganických nanočástic, které přispívají vysoké povrchové tvrdosti a odolnosti proti scratch testu, oděru atd. Naopak nejnižší tvrdost disponovala PÚ: Fólie Oracal s hodnotou 4 N, a tedy tvrdosti 44,4 % vůči referentu. Z grafu je rovněž patrné, že PÚ: LV CC 100, 220, LV EM 020, 050 a LV CC 250 s KTL mají velice podobnou odolnost ve Scratch testu. Odchylky mohou být způsobeny subjektivnosti vyhodnocení ± 1 N.

Obr. 1: Graf č. 1: Výsledky Scratch testu

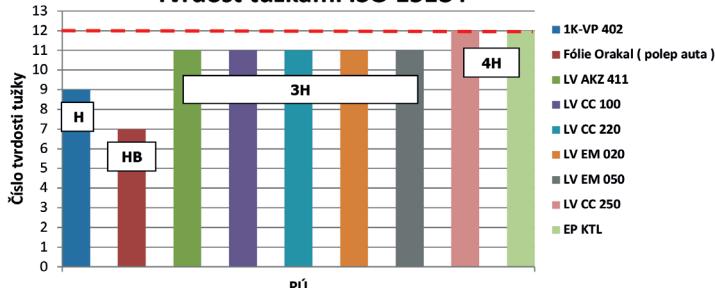
Scratch test ISO 1518-1



Hodnoty tvrdostí zkouškou tužkami ukázaly obdobné výsledky jako v předchozím testu. Nejvyššími hodnotami disponovaly PÚ: LV CC 250 a KTL s tvrdostí 4H, což je 100 % referentu. Porovnatelné hodnoty díky subjektivnosti (± 1 tvrdost) měly i PÚ: LV AKZ 411, LV CC 100, 220 a LV EM 020, 050 s tvrdostí 3H a 91,7 % referentu. Opět nejnižších hodnot dosáhla Fólie Oracal s tvrdostí HB s 58,3 % k referentu.

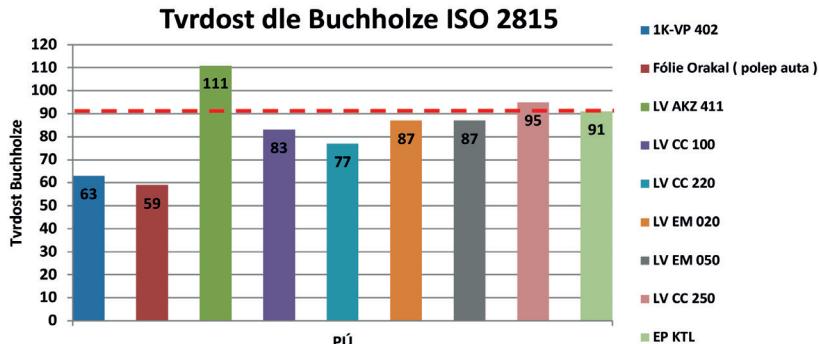
Obr. 2: Graf č. 2: Výsledky tvrdostí tužkami

Tvrdost tužkami ISO 15184



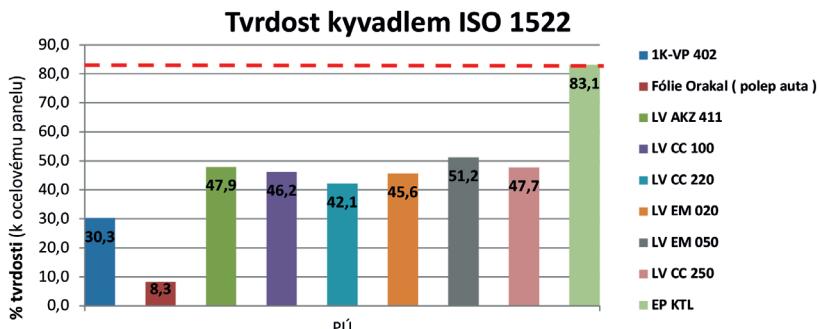
Dalším provedeným testem je tvrdost dle Buchholze, která prověřila povrchovou a hlavně kohezní tvrdost povlaků. Tato zkouška je dost odlišná oproti Scratch testu, či tužkám jelikož se závaží nepohybuje a hrot tak namáhá částice PÚ staticky nikoli dynamicky. Nejvíce se složení nátěrového filmu projevilo u PÚ: LV AKZ 411, která disponovala nejvyšší tvrdostí a to hodnotou 111 což je 122 % tvrdosti k referenčnímu povlaku KTL. Je to zejména způsobeno částicemi plniče, které jsou v tomto povlaku přítomny. Částice na sebe působí směrem dolů a odolávají tak hlubšímu vrypu zkušebního hrotu. Nejnižších tvrdostí dosahovala opět Fólie Oracal s hodnotou < 59, což je < 64,8 % referentu.

Obr. 3: Graf č. 3: Výsledky tvrdostí dle Buchholze



Zkouška tvrdosti kvyadlem prověřuje zejména povrchovou tvrdost a reflektuje také tvrdost substrátu v případě, že se jedná o PÚ s nízkou DFT. Nejvyšší hodnotu tvrdosti měl referenční vzorek PÚ KTL, který je hladký s vysokou tvrdostí. V tomto případě byl do hodnot částečně promítnut i vliv ocelového substrátu, jelikož se KTL aplikuje v praxi rovnou na tvrdý substrát nebo na tvrdou metalizaci Zn, Zn/Ni. Samotné testované PÚ rovněž disponují vyšší tvrdostí při aplikaci rovnou na skleněný panel bez plničové vrstvy. Hodnoty tvrdosti na reálně používaných systémech byly obdobné u PÚ: LV AKZ 411, LV CC 100, 220, LV EM 020, 050 a LV CC 250 s hodnotami 42,1–51,2 % vůči ocelovému podkladu a 50,7–61,6 % vůči KTL referentu.

Obr. 4: Graf č. 4: Výsledky tvrdostí kvyadlem



Poslední zkouškou, která není otázkou pouze tvrdosti, ale kompaktnosti a mechanické odolnosti povlaku, je odolnost proti oděru v Taberově přístroji. PÚ, které disponovaly dobrými tvr-

dostmi v předešlých testech, ukázaly dobrou odolnost i v oděru. Nejnižším hodnotám oděru dospěly PÚ s anorganickými nanočásticemi **LV EM 050** a **LV CC 250** s vysokou hustotou vytvrzené sítě pojiva. Hodnoty Δm 27,2 a 27,1 mg / 1000 cyklů, odpovídají 107 a 107,4 % KTL referentu.

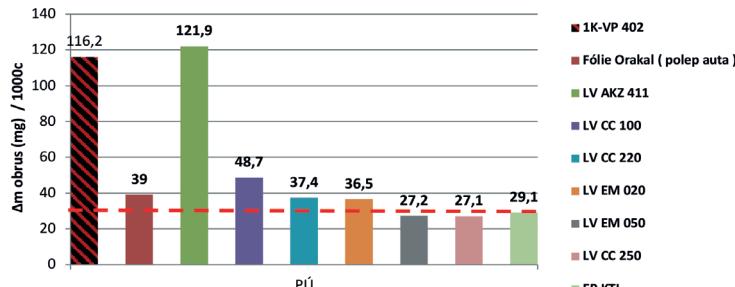
Překvapivou odolnost v oděru měla **Fólie Oracal** s dobrou kohezní pevností a 74,6 % vůči referentu KTL. Naopak nejvyšší probroušení bylo v případě PÚ **1K-VP 402**, která se probrousila na substrát již po 900 cyklech. Hodnota 121,9 mg naměřena u PÚ **LV AKZ 411** byla dokonce vyšší, avšak k probroušení k substrátu nedošlo, majoritní vliv na tuto odolnost měly 2 faktory:

1) Pojivo, které je síťováno tvrdidlem jako 2-komponent, PÚ **1K-VP 402** je, jak název napovídá, 1-komponentní fyzikálně zasychající povlak, s nižší odolností a tvrdostí.

2) Obě PÚ jsou plněny, co znatelně snižuje kompaktnost matrice v oděru. Jakmile je povlak probroušen skrze povrch, rychle ztrácí soudržnost.

Obr. 5: Graf č. 5: Výsledky odolnosti proti oděru

Odolnost v oděru (Taber) ISO 7784-2

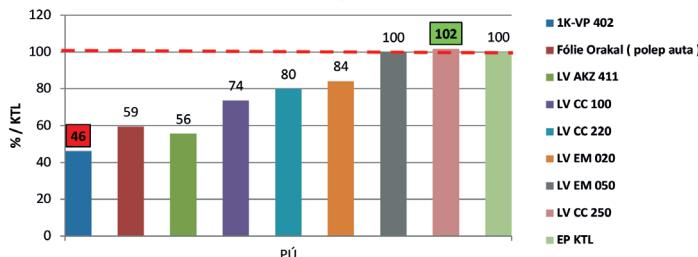


*pozn: PÚ **1K-VP 402** je šrafované z důvodu, že došlo k probroušení k substrátu již po 900 cyklech

Výsledné hodnoty PÚ ve všech testech byly vztaženy ke KTL referentní PÚ a vyjádřeny v procentech. V případě zkoušky tvrdosti pomocí tužek, byla každé tužce přirazena číselná hodnota vzestupně s rostoucí tvrdostí (6B = 1; 9H = 17). Z grafu č.6 je patrné, že obdobnou odolnost jako KTL mají PÚ: LV EM 050 a LV CC 250 a to 100 a 102 % referentu, což je excellentní výsledek i přes fakt, že příspěvek tvrdosti substrátu u KTL ve zkoušce kyvadlem byl dosti vysoký. Nejnižších hodnot dosáhla PÚ **1K-VP 402** z důvodů vysokého plnění, pouze fyzikálního zasychání a nízké hustoty vytvrzené sítě pojiva. Souhrnné výsledky zkoušek PÚ jsou uvedeny v přehledné tabulce č. 3.

Obr. 6: Graf č. 6: Celkové porovnání PÚ / KTL

Porovnání celkových tvrdostí



Tab. 3: Výsledky PÚ jednotlivých testů

PÚ	Scratch (N)	Tužky	Buchholz	Kyvadlo % k oceli	1000c oděr [Δm v mg]	DFT - plnič [μm]	DFT - lak [μm]	DFT - celková [μm]
1K VP 402	8	H	63	30,3	116,2 (900c)	88	55	143
Fólie Oracal	4	HB	< 59	8,3	39	80	71	151
LV AKZ 411	7	3H	111	47,9	121,9	79	71	150
LV CC 100	10	3H	83	46,2	48,7	81	81	162
LV CC 220	9	3H	77	42,1	37,4	84	75	159
LV EM 020	10	3H	87	45,6	36,5	84	62	146
LV EM 050	11	3H	87	51,2	27,2	73	82	155
LV CC 250	11	4H	95	47,7	27,1	87	73	160
EP KTL	9	4H	91	83,1	29,1	-	42	42

ZÁVĚR

Byly připraveny reálně používané PÚ na identické plničové vrstvě (právě kvůli simulaci reálného systému) a ty následně testovány různými metodami tvrdosti a odolnosti v oděru. Výsledky byly vztaženy na komerčně používaný epoxidový povlak KTL. Cílem bylo predikovat vlastnosti z jednotlivých zkoušek mezi sebou. Hodnoty tvrdostí, zejména pomocí kyvadla, reflekují však tvrdost substrátu, pokud se jedná o PÚ s nízkou DFT jako bylo v případě KTL referentu. Výsledky zkoušek pro obdobné 2K-PUR povlaky jsou korelovatelné, což zřetelně výsledky měření dokazují. Problém nastává u plněných systémů s nižší hustotou vytvrzené sítě matrice, jako je v případě 1K-VP 402 a LV AKZ 411, a také jestli se jedná o 1K či 2K systém. Zvláštním případem byla Fólie Oracal, která disponovala nízkou tvrdostí ve všech testech, avšak odolnost proti oděru měla díky elastičnosti a kompaktnosti polymerního filmu uspokojivou až překvapivou.

Predikovat vlastnosti nelze napříč vsemi druhy PÚ, avšak u podobných systémů to lze. Pokud bude známá hodnota např. z technického listu či od zákazníka, že tvrdost tužkou je 4H, systém bude 2K-PUR a neplněný na úkor hustoty pojivové sítě, můžeme s dostatečnou jistotou předpokládat, že i hodnoty dalších testů obdobných vlastností budou obdobné.

LITERATURE

- [1] ČSN EN ISO 2808: Coatings - Determination of coating thickness, method 7C, issued 10/2007.
- [2] ČSN EN ISO 1518-1: Coatings - Determination of scratch resistance - Part 1: Test under constant load, issued 12/2011.

- [3] ČSN EN ISO 15184: Coatings - Determination of coating hardness by pencil test, issued 5/2013.
- [4] ČSN EN ISO 2815: Coatings - Buchholz scratch test, issued 12/2003.
- [5] ČSN EN ISO 1522: Coatings - Test of coating hardness by pendulum damping, issued 9/2007.
- [6] ČSN EN ISO 7784-2: Coatings - Determination of abrasion resistance - Part 2: Method with rubber grinding wheels and rotating test sample, issued 10/2016.
- [7] www.synpo.cz, www.akrylmetal.cz – test procedures, technical data sheets of tested PUs.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the Czech Science Foundation
(GACR No. 22-05244S).

POROVNÁNÍ ÚČINNOSTI ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ NA BÁZI AMINO-FOSFÁTOVÝCH A FOSFÁTOVÝCH KOMPLEXŮ

*COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF ANTI-CORROSION PIGMENTS BASED
ON AMINO-PHOSPHATE AND PHOSPHATE COMPLEXES*

MAREK J., KUCHTA P.

Radka spol. s. r. o. Pardubice, jiri.marek@radka.eu, petr.kuchta@radka.eu

Summary

In the field of protection of metal surfaces from corrosion, a number of different pigments are used, which differ in their effectiveness and ecological properties. One of major anti-corrosion pigment groups are phosphates. This presentation focuses on the comparison of three different phosphate anti-corrosion pigments: magnesium oxy-amino phosphate, calcium-strontium phosphate and zinc molybdenum phosphate.

The aim is to compare their differences in anti-corrosion efficiency and environmental impacts.

Key words

Corrosion protection, Zinc phosphate, Anti-corrosion pigments, Ecological pigments, Greeen chemistry.

POVRCHOVÁ ÚPRAVA KOMPOZITNÍCH DÍLCŮ VZNIKLÝCH SPOJENÍM MASIVNÍHO DŘEVA A LICÍ EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

*SURFACE TREATMENT OF COMPOSITE PARTS CREATED BY JOINING SOLID
WOOD AND CASTING EPOXY RESIN*

PACAS P.¹, TESAŘOVÁ D.¹

1 Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav designu a nábytku, Brno

Summary

This paper focuses on surface preparation prior to surface finishing for finishing appropriate surface finishes on composite epoxy resin and solid wood materials to enhance their aesthetic and functional value.

The effect of sanding, the effect of plasma, and the effect of dry snow spraying on the quality of finishes finished with different binder-based coatings were verified by examining different surface preparation methods.

Key words

Surface finishing, solid wood and epoxy resin bonding, surface preparation, FTIR analysis, dry ice/snow, oak, olive, walnut, ash, dry snow.

INTRODUCTION

In recent years, composite materials based on epoxy casting resins and solid wood have become an important subject of research in the field of materials engineering due to their unique combination of aesthetic and mechanical properties. This work focuses on the development and optimization of surface treatments for these composite materials to improve their resistance to external influences such as mechanical damage, water vapor and temperature variations. The research includes the study of the physical-mechanical, aesthetic, durability and chemical properties that affect the application of these materials, especially in the furniture industry.

Specifically, the paper will focus on the effect of the variation of the cured surface when using different surface preparations before finishing on the effect of different surface treatments on increasing the utility and aesthetic properties of products made of this material.

Epoxy resins in the furniture industry

This material allows you to create a strong and stable connection with solid wood with unique properties that traditional materials cannot provide.

Although epoxy resins are becoming increasingly popular in the furniture industry, their application also presents challenges, namely:

- the strength of joints with solid wood can decrease as the width of the joint layer increases, especially when the material is exposed to temperature fluctuations. Better results are often achieved by using softer and more porous woods, which allow the resin to penetrate the wood structure better,
- furniture production using epoxy resin tends to be more time and cost intensive. [1] [2] [3]

Effect of surface preparation on joint strength

Proper wood surface preparation is key to achieving a strong and durable joint solid wood to epoxy resin bond. It contributes significantly to the strength properties of the joint, and the quality is influenced not only by the type of wood or resin, but also by the consistency of the

preparation steps. First, the surface must be thoroughly cleaned of dust, oils and other impurities that could interfere with adhesion. [1] [2] [3] [4]

Surface roughness is also an important consideration - a surface that is too smooth will limit the adhesion of the resin, while one that is too rough can lead to a weakened bond. Research has shown that roughness around P80 gives the best results in joint shear strength. [5] [6] [7]

Another factor is the time that elapses between grinding and resin application; the longer the delay, the lower the strength of the resulting joint. The moisture content of the wood also plays an important role - wood that is too wet can impair adhesion. The recommended moisture content for this type of joint is in the range of 8–10% [8].

An innovative approach to increase adhesion is plasma surface preparation, which promotes the formation of functional groups and improves resin adhesion by chemical reactions on the wood surface. This process also removes any dirt or moisture from the wood surface, which can further strengthen the strength of the joint. [9]

Another innovative method of surface preparation is the use of dry ice, which is proving to be an effective alternative to traditional cleaning techniques. Dry ice, created by the desublimation of carbon dioxide (CO_2) at temperatures below -80°C , has unique properties that make it ideal for effective cleaning. Unlike conventional ice, dry ice does not melt but directly sublimes, which means that it transforms back into a gas on contact with the surface. This property significantly reduces the formation of waste material, as it does not leave a liquid residue after application. Another benefit of dry ice is its bacteriostatic properties, which inhibit the growth of microorganisms. [10]

As part of the cleaning process, dry ice is applied using a nozzle where the cleaning medium is blown in at high air velocities, often exceeding the speed of sound. The impact of the dry ice particles at -80°C causes the dirt on the surface to cool rapidly, causing it to become brittle and reduce adhesion to the substrate. This phenomenon, known as thermal shock, facilitates the removal of dirt without the need for abrasive action. Simultaneously with the rapid cooling, intense sublimation of dry ice also occurs, causing an increase in the volume of CO_2 and the creation of high internal tension. This combination of processes effectively removes contamination without creating abrasive waste, which is particularly advantageous for surface-sensitive materials. [11]

Surface treatment of epoxy resin and solid wood composite

Surface treatment of epoxy resin composite materials and solid wood plays a vital role in ensuring the quality and durability of the surface of these products. This finish not only protects the material from environmental influences, but also serves an aesthetic function, contributing to prolonging the life of furniture and joinery products [12].

A suitably selected surface treatment promotes the long-term durability of the composite, which leads to higher durability of the epoxy resin and the wood. This treatment is tailored to specific appearance and protection requirements, ensuring that the quality of the products is maintained and increasing their resistance to adverse environmental influences. To achieve this, a variety of materials and processes are, used to match the conditions to which the product will be exposed. [13]

METHODOLOGY

Materials used

The experiments were conducted with two types of casting epoxy resins from a foreign manufacturer, which are designed for casting larger volumes and are mixed in the ratio of 1 part epoxy resin (A) and 2 parts hardener (B). The preparation instructions for both systems are similar for the preparation of the casting compound and its subsequent application, where the manufacturer's instructions were followed exactly. The curing time for both systems is 5 days at 23 °C.

Oak, Ash, Olive and Walnut were also used for the test specimens. All the woods worked with had a moisture content between 8 and 10%.

The selection of coatings included a large range of systems from leading European manufacturers, representing waterborne, solventborne, oilborne and UV-cured coatings.

Samples

The samples were prepared to a size of 33 x 150 x 300 mm and cast in a PP mould. After curing, the moulds were exaggerated and sanded successively with P180 and P240 roughness. The selected coatings were then applied.

In the case of dry ice or snow coating, sanding was omitted. When the most suitable conditions were first verified on the individual samples, a combination of dry snow spraying at 6 bar at a volume of 30 kg per 1 hour was selected.

Measurement methodology

A series of tests were chosen to determine the quality of the coatings themselves or the effect of surface preparation on the surface quality of the cured casting epoxy resin. These were carried out according to the principles of the relevant standards. The physical and mechanical properties of the epoxy casting resin surface and surface treatments were examined:

- Measurement of surface roughness according to EN ISO 4287 (014450).
- Determination of the hardness of the coating by micro hardness tester according to EN ISO 2815 (673072).
- Determination of adhesion by grid test according to EN ISO 2409.
- Artificial ageing test EN 927-6 (672010).
- Analysis of the effect of surface preparation with dry snow. [14] [15] [16] [17]

RESULTS AND DISCUSSION

Surface roughness measurement resultss

The test examined the surface roughness after application of the coatings on individual trees and the cured epoxy casting resin itself.

Tab. 1: Surface roughness of surface finish to substrate - wood

Paint marking	Material	Ra [µm]	Rz [µm]	Rq [µm]	Material	Ra [µm]	Rz [µm]	Rq [µm]
Oil-wax_01	Olive	1,48	9,78	1,81	Walnut	1,18	7,37	1,48
Water-driven_01	Olive	0,93	5,01	1,15	Walnut	3,94	21,66	5,02
Water-driven_02	Olive	0,73	4,51	0,92	Walnut	1,95	11,36	2,34
Water-driven_03	Olive	3,19	19,8	4,21	Walnut	2,57	17,29	3,28
Water-driven_04	Olive	<u>0,53</u>	<u>3,4</u>	<u>0,67</u>	Walnut	1,58	9,05	1,98
Solventborne polyurethane_01	Olive	0,74	4,71	0,95	Walnut	1,03	22,9	1,76
Solventborne polyurethane_02	Olive	1,43	9,78	1,81	Walnut	1,03	<u>6,12</u>	1,31
Solventborne polyurethane_03	Olive	0,9	4,04	1,07	Walnut	1,63	8,58	1,98
Solventborne polyurethane_04	Olive	1,43	8,33	1,81	Walnut	1,82	17,03	2,37
Solventborne polyurethane_05	Olive	1,26	7,74	1,59	Walnut	<u>1,03</u>	22,9	1,76
Solventborne polyurethane_06	Olive	1,4	9,82	1,79	Walnut	<u>0,81</u>	<u>0,835</u>	<u>1,05</u>
UV cured_01	Olive	0,56	3,73	0,76	Walnut	0,57	2,48	0,67
UV cured_02	Olive	0,55	2,28	0,67	Walnut	1,62	8,85	1,96

The table presents the results of the surface roughness of the different coatings on the tested wood species. We observe the highest values of roughness on the sample Water-driven_03, then the lowest on Water-driven_04 and Solventborne polyurethane_06.

Tab. 2: Surface roughness of surface finish to substrate – wood

Paint marking	Material	Ra [µm]	Rz [µm]	Rq [µm]	Material	Ra [µm]	Rz [µm]	Rq [µm]
Oil-wax_01	Oak	1,48	9,78	1,81	Ash	1,01	6,09	1,29
Water-driven_01	Oak	1,2	6,23	1,47	Ash	0,73	5,13	0,95
Water-driven_02	Oak	2,11	9,76	2,49	Ash	1,63	7,36	1,97
Water-driven_03	Oak	3,19	19,8	4,91	Ash	3,21	15,79	3,91
Water-driven_04	Oak	<u>0,53</u>	<u>3,4</u>	<u>0,67</u>	Ash	<u>0,46</u>	2,85	<u>0,57</u>
Solventborne polyurethane_01	Oak	0,9	4,9	1,09	Ash	0,8	5,16	1,06
Solventborne polyurethane_02	Oak	1,2	6,23	1,47	Ash	0,73	5,13	0,95
Solventborne polyurethane_03	Oak	0,75	3,64	0,89	Ash	<u>0,47</u>	1,76	0,53
Solventborne polyurethane_04	Oak	0,75	3,64	0,89	Ash	<u>0,47</u>	<u>1,76</u>	<u>0,53</u>
Solventborne polyurethane_05	Oak	1,34	9,37	1,78	Ash	1,84	13,57	2,57
Solventborne polyurethane_06	Oak	0,51	3,05	0,63	Ash	1,89	11,21	2,34
UV cured_01	Oak	<u>0,49</u>	<u>2,47</u>	<u>0,6</u>	Ash	1,68	6,28	1,97
UV cured_02	Oak	1,39	5,26	1,6	Ash	0,89	3,5	1,06

As in the previous table, we observe the highest roughness values for Water-driven_03. The lowest values are then observed for UV cured_01 and Solventborne polyurethane_04.

Tab. 3: Surface roughness of surface finish to substrate – epoxy

Paint marking	Material	Ra [µm]	Rz [µm]	Rq [µm]
Oil-wax_01	Epoxy	0,84	3,87	1,02
Water-driven_01	Epoxy	0,71	5,35	0,93
Water-driven_02	Epoxy	0,61	3,93	0,75
Water-driven_03	Epoxy	1,79	11,28	2,22
Water-driven_04	Epoxy	0,53	3,43	0,68
Solventborne polyurethane_01	Epoxy	0,63	3,66	0,77
Solventborne polyurethane_02	Epoxy	0,73	4,22	0,93
Solventborne polyurethane_03	Epoxy	0,71	4,96	0,92
Solventborne polyurethane_04	Epoxy	0,48	2,8	0,59
Solventborne polyurethane_05	Epoxy	0,63	3,66	0,77
Solventborne polyurethane_06	Epoxy	-	-	-
UV cured_01	Epoxy	0,62	3,28	0,76
UV cured_02	Epoxy	1,97	5,73	2,22

In terms of surface roughness of the coatings on cured epoxy resin, we observe the same trend as for wood, namely that the Water-born_03 sample reaches the highest roughness. The lowest then and Solventborne polyurethane_04.

Results of the determination of the hardness of the paint with a micro hardness tester

This chapter presents the results of measuring the hardness of the paint with a micro hardness tester.

Tab. 3: Determination of hardness of surface treatments on solid wood and epoxy - Buchholz

Paint marking	Depth of deflection of the surface finish to the substrate [mm]								
	Oak		Ash		Walnut		Olive		Epoy
	Along	Across	Along	Across	Along	Across	Along	Across	-
Oil-wax_01	0,021	0,017	0,027	0,019	0,029	0,011	0,015	0,015	0,009
Water-driven_01	0,016	0,026	0,017	0,024	0,017	0,025	0,015	0,014	0,006
Water-driven_02	0,019	0,014	0,023	0,041	0,017	0,014	0,016	0,016	0,007
Water-driven_03	0,03	0,029	0,031	0,039	0,02	0,028	0,018	0,02	0,012
Water-driven_04	0,014	0,009	0,01	0,012	0,01	0,01	0,005	0,009	0,006
Solventborne polyurethane_01	0,008	0,01	0,014	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	-
Solventborne polyurethane_02	0,011	0,03	0,01	0,009	0,01	0,009	0,009	0,008	0,012
Solventborne polyurethane_03	0,015	0,013	0,013	0,01	0,01	0,009	0,01	0,008	0,006
Solventborne polyurethane_04	0,009	0,01	0,011	0,009	0,0012	0,009	0,009	0,007	-
Solventborne polyurethane_05	0,023	0,014	0,025	0,013	0,009	0,053	0,008	0,008	0,005
Solventborne polyurethane_06	0,021	0,013	0,015	0,013	0,012	0,009	0,008	0,01	0,006
UV cured_01	0,013	0,011	0,011	0,011	0,011	0,014	0,009	0,009	0,014
UV cured_02	0,025	0,015	0,013	0,011	0,016	0,014	0,014	0,014	-

From the results in Table 3 we can conclude that the epoxy resin as a substrate has a positive effect on the hardening of the coatings. Furthermore, as in the previous tests, we observe the worst results for the Water-borne_03 coating.

Results of adhesion determination by grid test

The following chapter will describe the results of the adhesion determination by the grid test for individual coatings and surfaces..

Tab. 3: Determination of the adhesion of the surface treatment to the substrate

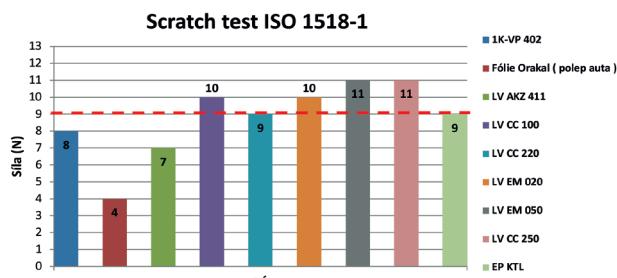
Paint marking	Rating level based on the standard									
	Oak		Ash		Walnut		Olive		Epoxy	
	1. deposition	2. deposition	1. deposition	2. deposition	1. deposition	2. deposition	1. deposition	2. deposition	1. deposition	2. deposition
Oil-wax_01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Water-driven_01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Water-driven_02	0	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1	0	0
Water-driven_03	0-1	0	0-1	0	0	0	0	0	0-1	0-1
Water-driven_04	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1
Solventborne polyurethane_01	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0
Solventborne polyurethane_02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solventborne polyurethane_03	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0
Solventborne polyurethane_04	0	0	0-1	0	0	0	0	0	0	0
Solventborne polyurethane_05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solventborne polyurethane_06	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0
UV cured_01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UV cured_02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

According to the table, the Water-driven_03 coating is again the worst. We can also say that the selected coatings have worse adhesion to ash in the first coat, a similar trend is observed with the adhesion of the coatings to epoxy resin.

Artificial ageing test results

In this test, the UV resistance of the cured epoxy resin was verified before the surface treatment was applied.

Fig. 1: Surface roughness of epoxy resin before and after artificial ageing



The picture shows that aging affects the surface roughness of the cured casting epoxy resin.

Analysis of the effect of surface preparation with dry snow

The chapter focuses on the analysis of the results of dry snow surface preparation, where the results from FTIR analysis and microscopic images will be described and presented.

Fig. 2: FTIR analysis of the cured casting resin surface (blue - no surface preparation, green - dry snow)

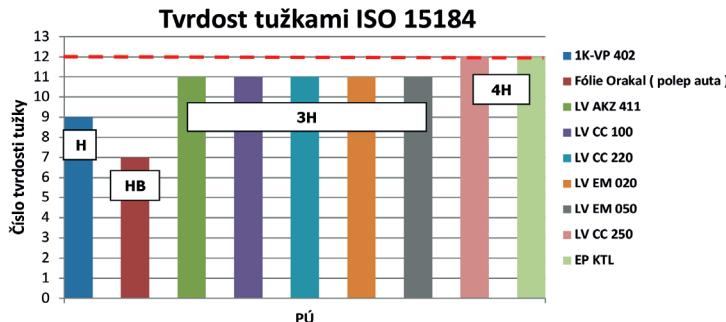


Figure 2 shows that surface preparation with dry snow has an effect on the final surface properties of the cured epoxy resin.

Fig. 3: Microspot view of the surface of cured casting epoxy resin after exposure to dry snow

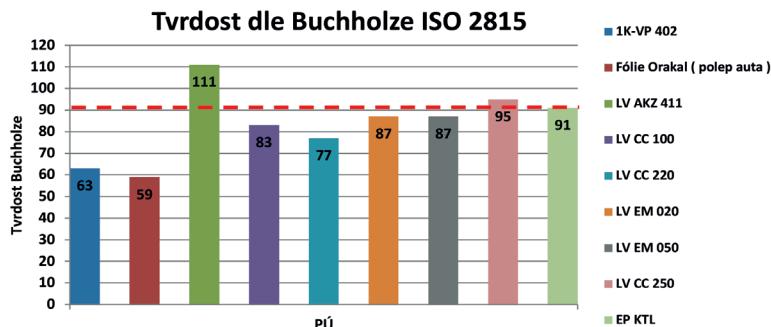


Figure 3 presents a view of the cured casting epoxy resin after surface preparation with dry snow, where significant changes in surface texture can be seen.

CONCLUSION

The results of this study show that the aging process significantly affects the surface of cured casting epoxy resin, which has an impact on its aesthetic and protective properties. Of the coatings tested, Water-borne_03 showed the worst results, while the cured epoxy resin made an overall positive contribution to the hardness of the coatings. Surface preparation using dry ice showed a significant effect on the resulting structure of the cured resin, particularly in changes in surface roughness, which can be of major importance for subsequent coating applications. These findings may contribute to the optimisation of procedures for the preparation and treatment of materials resulting from the joining of epoxy resin and wood.

REFERENCE

- [1] PACAS, P. 2020. *Spojování masivního dřeva epoxidovými pryskyřicemi*. Bakalářská práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Lesnická a dřevařská fakulta.
- [2] PACAS, P. 2022. *Vliv střídání klimatických podmínek a mechanického namáhání na pevnostní vlastnosti spojů lících pryskyřic a masivního dřeva*. Diplomová práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Lesnická a dřevařská fakulta.
- [3] KOVARÍK, R. 2020. *Povrchová úprava jídelních stolů a stolků licími pryskyřicemi*. Diplomová práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Lesnická a dřevařská fakulta.
- [4] LIDAŘÍK, M. 1983. *Epoxidové pryskyřice*. 3., přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL, Makromolekulární látky.
- [5] MLEZIVA, J. 1993. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, ISBN 80-901570-4-1.
- [6] PHAM, H.Q. a MARKS, M.J. 2002. Epoxy Resins. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. ISBN 9781118633892.
- [7] KULJICH, S., COOL, J. HERNÁNDEZ, R.E. 2013. Evaluation of two surfacing methods on black spruce wood in relation to gluing performance. *J Wood Sci* 59, 185–194. <https://doi.org/10.1007/s10086-012-1318-y>
- [8] LEGGATE, W., MCGAVIN, R., MIAO, Ch., OUTHWAITE, A., Chandra, K., DORRIES, J., KUMAR, Ch., KNACKSTEDT, M. 2020. The influence of mechanical surface preparation methods on southern pine and spotted gum wood properties: Wettability and permeability. *Bioresources*. 15. 8554-8576. 10.15376/biores.15.4.8554-8576.
- [9] KLÉBERT, S., MOHAI, M., CSISZÁR, E. 2022. Can Plasma Surface Treatment Replace Traditional Wood Modification Methods?. *Coatings*. 12. 487. 10.3390/coatings12040487.
- [10] ROSOVÁ, A. 2016. *Terminologická pojmenování triviálních názvů vybraných chemických sloučenin v historickém kontextu*, Diplomová práce. Masarykova univerzita, Brno.
- [11] ŠMÍRA, P., NASSWETTROVÁ, A., KÚDELA, J. 2014. B: Testovanie technológií čistenia a reliéfovania povrchu dreva suchým ľadom. In.: *Trieskové a beztrieskové obrábanie dreva* 2014. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene,
- [12] TESAŘOVA, D., CHLADIL, J., ČECH, P. 2010. *Ekologicke povrchove upravy*. 1. vyd. Brno: Ediční středisko Mendelovy univerzity v Brně. 126 s. ISBN 978-80-7375-388-7.
- [13] TESAŘOVÁ, D., HLAVATÝ, J., ČECH, P. 2014. *Povrchové úpravy dřeva*, Grada Publishing, a.s., 136 s. ISBN: 978-80-247-4715-6.
- [14] ČSN EN ISO 4287 (014450), 1999. Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Termíny, definice a parametry struktury povrchu.
- [15] ČSN EN ISO 2815 (673072), 2004. Nátěrové hmoty - Buchholzova vrypová zkouška.
- [16] ČSN EN ISO 2409 (673085), 2007. Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška.
- [17] ČSN EN 927-6 (672010), 2019. Nátěrové hmoty - Nátěrové hmoty a nátěrové systémy pro dřevo ve vnějším prostředí - Část 6: Expozice povlaků dřeva umělému stárnutí s použitím fluorescenčních UV lamp a vody.

MEDZIVRSTVA S MIKROKAPSULAMI A JEJ VPLYV NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI A PRIĽNAVOSŤ POVRCHOVEJ ÚPRAVY SMREKOVÉHO DREVA

*INTERLAYER WITH MICROCAPSULES AND ITS INFLUENCE
ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND ADHESION OF SURFACE FINISH
OF SPRUCE WOOD*

SLABEJOVÁ G.¹, VIDHOLDOVÁ Z.², ŠMIDRIAKOVÁ, M.¹, SVOCÁK J.³

¹ Katedra nábytku a drevárskych výrobkov, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, SR

² Katedra drevárskych technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, SR

³ Remmers s.r.o., Kynčelovská cesta 1011/3, 974 01 Kynčlová, SR

Summary

The paper deals with the mechanical properties and adhesion of standard and modified surface finishes on spruce wood, intended into exterior. Modified surface finish was created by the same coating materials as a standard surface finish, but it contained an interlayer with microcapsules. The mechanical properties of the surface finishes was assessed according to the film hardness and impact resistance. The adhesion of surface finishes was assessed according to the tests, the Cross-cut test, and the Pull-off test before and after two years of exposure. The interlayer with microcapsules had no impact on the surface hardness of the surface finishes on spruce wood. The modified surface finish on spruce wood showed low impact resistance at a low drop height. It was more fragile and under the impact resistance test the cracks were formed in it. The adhesion of the standard and modified surface finishes to wood, tested according to the Cross-cut test, was the same or minimally different. On spruce wood, the Pull-off test for adhesion determined cohesion of wood surface layers. The adhesion of the standard and modified surface finishes to spruce wood, tested according to the Pull-off test, after exposure in exterior showed lower adhesion than to be before exposure.

Key words

Adhesion, hardness, impact resistance, modified surface finish, spruce.

Drevo sa používa na výrobu nábytku a iných stavebno-stolárskych výrobkov. Určité výrobky sú používané v interiéri, niektoré v exteriéri. Exteriérový nábytok sa vyrába z rôznych drevín, mäkkých (ihličnatých) alebo tvrdých (listnatých). Obvykle z ihličnatých sa používa smrekové a borovicové drevo, z listnatých drevín sa do exteriéru najviac používa teakové alebo dubové drevo. Spomenuté ihličnaté dreviny sú menej odolné v exteriéri ako tvrdé listnaté dreviny, preto potrebujú väčšiu starostlivosť. Dôležité je dbať o ich povrchovú úpravu, ktorá zabezpečí ochranu dreva [1]. V exteriéri je vhodnejšie používať povrchové úpravy s pigmentom (pigmentované alebo lazúry).

Vonkajšia pigmentovaná povrchová úprava je určená na ochranu dreva, estetické zvýraznenie produktu a prekrytie podkladu. Požiadavky na vonkajšiu úpravu dreva sú kladené hlavne na odolnosť voči poveternostným vplyvom. Vo svete sa výskum realizuje pomocou transparentných a pigmentovaných povrchových úprav. „Pre predĺženie životnosti dreva a zachovanie jeho prirozeného vzhľadu sa stal veľmi dôležitý výskum a vývoj transparentných náterov s minimálnym množstvom škodlivých látok“ [2].

Odolnosť povrchovej úpravy voči poveternostným vplyvom nie je jedinou vlastnosťou, ktorá rozhoduje o kvalite. Mnohé vlastnosti – vizuálne, chemické, odolnostné, fyzikálno-mechanické – informujú o tom, ako sa bude povrchová úprava správať počas používania. Dôležitou fyzikálno-mechanickou vlastnosťou exteriérových povrchových úprav je priľnavosť. Vo viacerých prácach sa skúmali vplyvy typu povrchovej úpravy, časti dreva, vlhkosti, drevokazných húb, starnutia

a predúpravy povrchu na prílnavosť [1,3–14]. Povrchové úpravy vytvorené náterovými látkami boli hodnotené podľa vzhladu a fyzikálno-mechanických vlastností [3,5,15–22]. Na zvýšenie ochrany dreva a povrchovej úpravy je možné nátery modifikovať. Náterové látky, alebo samotné nátery môžu byť modifikované nano-technologickými produktmi [2,23–28].

Predložená práca sa zaobrá bielou pigmentovanou povrchovou úpravou určenou do exteriéru. Povrchová úprava obsahovala modifikovanú medzivrstvu s mikrokapsulami. Sledoval sa vplyv modifikovanej medzivrstvy na vybrané mechanické vlastnosti a adhéziu povrchovej úpravy na smrekovom dreve po dvojročnej expozícii starnutia.

POPIS EXPERIMENTÁLNYCH METÓD

Podkladový materiál

V experimente bolo použité smrekové drevo (*Picea abies L.*). Rozmery skúšobných telies boli 250 mm × 80 mm × 20 mm a obsah vlhkosti bol 8 % ± 2 %.

Povrch skúšobných telies bol brúsený podľa odporúčaní uvedených v technických listoch náterových látok. Skúšobné telesá boli povrchovo upravené zo všetkých strán nízkotlakovým striekaním.

Náterové látky

Boli vybrané nasledovné biele pigmentované náterové látky na vodnej báze, na povrchovú úpravu rozmerovo stabilných prvkov, okien, exteriérových dverí a nábytku do zimných záhrad aj exteriéru:

- **Základná náterová látka** – ochranná impregnácia na báze zmesi alkydových a akrylátových živíc s dobrou krycou schopnosťou; s účinnou látkou (B,P,W) – 0,8 % (0,8 g/100 g) jód-propinylbutylcarbamat (IPBC) a 0,4 % (0,4 g/100 g) tebuconazol.
- **Modifikovaná náterová látka** – vytvárajúca medzivrstvu na báze akrylátových disperzií s nízkym obsahom rozpúšťadiel, obohatená o mikrokapsule na uzavretie trhlin spôsobených poveternostnými vplyvmi alebo poškodením.
- **Pigmentovaná vrchná náterová látka** – na báze akrylátových disperzií s vynikajúcou odolnosťou voči poveternostným vplyvom.

Boli vytvorené dva typy povrchovej úpravy:

- **Štandardná povrchová úprava** – 1 náter biely základný (priemerná hrúbka náterového filmu 100 µm v mokrom stave) a 1 náter vytvorený bielou pigmentovanou vrchnou náterovou látkou (150–180 µm v mokrom stave).
- **Modifikovaná povrchová úprava** – 1 náter biely základný (100 µm v mokrom stave), 1 náter vytvorený modifikovanou medzivrstvou (150–180 µm v mokrom stave) a 1 náter vytvorený bielou pigmentovanou vrchnou náterovou látkou (150–180 µm v mokrom stave).

Mechanické vlastnosti povrchových úprav boli stanovené pred expozíciou (K) a prílnavosť bola stanovená pred aj po dvoch rokoch expozície (2) v exteriéri.

Hrúbka náterového filmu

Hrúbka náterového filmu sa stanovila po jeho vytvrdení a klimatizovaní (20 ± 2 °C, 60 ± 5 %) počas 7 dní. Na stanovenie hrúbky náterového filmu boli použité dve metódy:

- Deštruktívna metóda – pomocou prístroja SuperPig SP 1100.
- Nedeštruktívna metóda – pomocou ultrazvukového prístroja PosiTector 200.

Tvrdosť filmu

Tvrdosť náterového filmu bola stanovená ceruzkovým testom podľa normy STN EN ISO 15184 (2012) [29]. Vo výsledkoch testu bola tvrdosť náterového filmu uvedená číslom ceruzky, ktorá poškriabala povrch (tab. 1). Testovanie povrchu sa začínalo najmäksou ceruzkou – č. 1.

Tab. 1: Stupeň tvrdosti náterového filmu

Číslo ceruzky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tvrdosť ceruzky	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

Odolnosť proti nárazu

Odolnosť proti nárazu povrchových úprav bola stanovená podľa normy STN EN ISO 6272-2 (2011) [30]. Merala sa stopa po náraze a poškodenie povrchovej úpravy v mieste stopy po náraze. Poškodenie sa hodnotilo subjektívne podľa tab. 2.

Tab. 2: Odolnosť proti nárazu: stupeň a vizuálne hodnotenie

Stupeň	Vizuálne hodnotenie
1	Žiadne viditeľné zmeny
2	Žiadne trhliny v povrchu a stopa po náraze je za ideálnych podmienok pozorovania nepatrne viditeľná
3	Lahké trhliny na povrchu, obvykle jedna alebo dve kruhové trhliny okolo miesta nárazu, trhliny nemusia vytvárať úplnú kružnicu len obvodové úseky
4	Ťažké trhliny obmedzené na stopu po náraze
5	Trhliny siahajú mimo stopu po náraze, odprsknutie náteru

Testy príľnavosti

Priľnavosť náterových filmov k drevu bola stanovená odtrhovou skúškou (Pull-off) podľa normy STN EN ISO 4624 (2016) [31] a skúškou mriežkovým rezom (Cross-cut) podľa normy STN EN ISO 2409 (2013) [32].

Na odtrhovú skúšku bol použitý testovací stroj PosiTTest AT-M (Qualitest, Kanada). Malé kovové terčíky s priemerom 20 mm boli prilepené na povrchovú úpravu pomocou dvojzložkovej epoxidovej živice (Pattex Repair Epoxy). Po 24 hodinách vytvrdzovania pri teplote 20 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 60 % boli okolo prilepených terčíkov ručnou frézou narezané kružnice, aby sa zabránilo šíreniu porušenia mimo testovanú plochu. Rýchlosť fahu bola 1 mm/min až do oddelenia terčíka od povrchu. Po každom teste bolo porušenie plochy pod terčíkom vyhodnotené vizuálne pomocou stereo-mikroskopu LEICA MZ 9,5 so zväčšením 4×.

Skúška mriežkovým rezom bola vykonaná nasledovne: mriežka bola prerezaná cez náterový film na smrekovom dreve pod 45° uhlom k drevným vláknam. Priľnavosť náterového filmu bola klasifikovaná podľa tabuľky 3. Obrázky (tab. 3) sú príkladmi priečneho rezu v rámci každého kroku klasifikácie. Uvedené percentá vychádzajú z vizuálneho hodnotenia podľa obrázkov.

Tab. 3: Vyhodnotenie plochy s mriežkovým rezom

Klasifikácia	0	1	2	3	4	5
Povrch plochy priečneho rezu, z ktorej došlo k odlupovaniu.						
	žiadne	< 5%	5% – 15%	15% – 35%	35% – 65%	> 65%

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hrubka náterového filmu

Hrubka náterového filmu bola stanovená dvomi metódami (deštruktívna, nedeštruktívna, tabuľka 4.) a výsledky boli veľmi podobné. Výraznejší rozdiel bol zaznamenaný len pri štandardnej povrchovej úprave (deštruktívna metóda 138 µm; nedeštruktívna metóda 108 µm). Tento rozdiel môže byť spôsobený tým, že ak sa meria deštrukčnou metódou, impregnovaná časť dreva je zahrnutá do hrúbky náterového filmu. Pri ultrazvukovej nedeštruktívnej metóde sa tieto povrchové vrstvy pravdepodobne nezapočítavajú do hrúbky filmu, ale sú stále súčasťou podkladu.

Poznať hrúbku náterového filmu nie je potrebné len na určenie príľavosti mriežkovým rezom, ale hrúbka ovplyvňuje aj kvalitu povrchovej úpravy. Autori [33,34] sa zamerali na faktovery, ktoré ovplyvňujú hrúbku náterového filmu v priemyselnej výrobe; pretože vplyv hrúbky na kvalitu je významný.

Tvrdosť filmu

Tvrdosť povrchu náterového filmu je vyjadrená stupňom, ktorý zodpovedá ceruzke, ktorá poškriabala povrch ako prvá (tab. 4).

Tab. 4: Hrubka a stupeň tvrdosti náterového filmu

Povrchová úprava	Hrubka náterového filmu [µm]		Stupeň tvrdosti náterového filmu	
	Metóda			
	Deštruktívna	Nedeštruktívna		
Štandardná	138	108	6	
Modifikovaná	218	206	6	

Oba typy povrchovej úpravy na dreve vykazovali tvrdosť filmu 6, z čoho môžeme usúdiť, že tvrdosť povrchovej úpravy modifikovaná medzivrstva neovplyvnila. Výsledky v tejto práci sú podobné tvrdeniam [3], že vyššia tvrdosť povrchu nemusí poskytovať vyššiu odolnosť proti nárazu, ale tvrdší povrch môže byť krehkejší.

Odolnosť povrchovej úpravy proti nárazu

Bol zmeraný priemer stopy po náraze a poškodenie povrchovej úpravy bolo subjektívne hodnotené podľa tabuľky 5. Modifikáciou povrchovej úpravy sa nezvýšila odolnosť proti nárazu v porovnaní so štandardnou povrchovou úpravou. Na smrekovom dreve vykazovala modifikovaná povrchová úprava odolnosť proti nárazu, ktorá bola rovnaká ako u štandardnej povrchovej úpravy.

vaná povrchová úprava nízku odolnosť proti nárazu už pri výške pádu 50 mm. Môžeme konštatovať, že modifikovaná povrchová úprava je menej odolná ako štandardná povrchová úprava. Je krehkejšia a preto na nej skôr vznikajú trhliny.

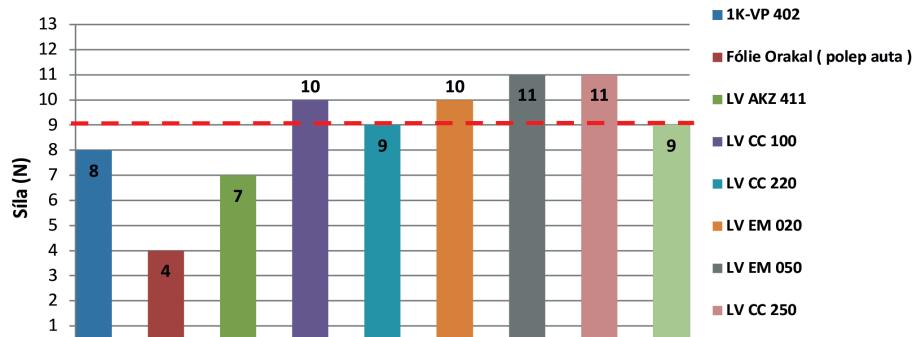
Oba typy povrchovej úpravy pri maximálnej výške pádu 400 mm mali odolnosť proti nárazu stupeň 5. Trhliny sa vytvorili v povrchovej úprave mimo stopy po náraze. (obr.1) Toto zistenie ukazuje, že štandardná aj modifikovaná povrchová úprava na smrekovom dreve sú náchylné na tvorbu trhlín pri krupobití alebo pri mechanickom poškodení skalkami. Účelom medzivrstvy je užavrieť mikrotrhliny vzniknuté pri starnutí povrchovej úpravy v exteriéri.

Tab. 5: Stupeň poškodenia a priemer stopy po náraze

Povrchová úprava	Pádová výška [mm] a stupeň poškodenia					
	10	25	50	100	200	400
Štandardná Ø mm	1	2	2	3	3	5
	0	1	3	4	5	5.5
Modifikovaná Ø mm	1	2	3	3	4	5
	0	2	4	4.5	5	6

Obr. 1: Povrchové úpravy: a) štandardná, b) modifikovaná; po skúške odolnosti proti nárazu pri pádovej výške 400 mm vykonanej pred expozičiou; vyhodnotenie vizuálne pomocou stereo-mikroskopu (so zväčšením 4 ×)

Scratch test ISO 1518-1



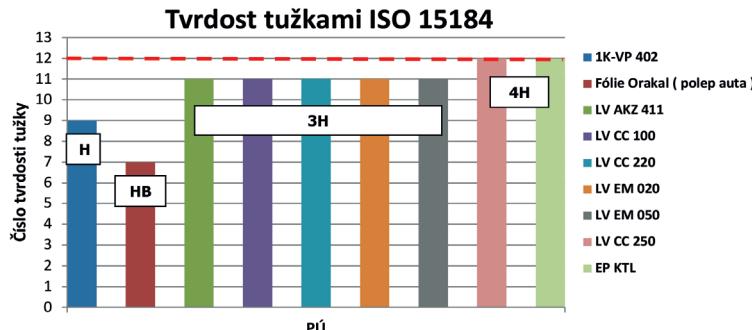
Odolnosť náterového filmu proti nárazu do určitej miery stúpa s jeho zvyšujúcou sa hrúbkou [15,35]. V našom prípade mal náterový film modifikovanej povrchovej úpravy väčšiu hrúbku ako štandardná povrchová úprava a táto skutočnosť tiež potvrdzuje vyššie uvedené tvrdenie. Autori [3] tvrdia, že odolnosť povrchovej úpravy proti nárazu je výrazne ovplyvnená typom povrchovej úpravy. To znamená, že je ovplyvnená všetkými zložkami prítomnými v náterovom filme. Potvrdili to aj naše výsledky; modifikovaná medzivrstva mala vplyv na odolnosť povrchovej úpravy proti nárazu.

Príľnavosť náterového filmu stanovená mriežkovým rezom

Príľnavosť stanovená mriežkovým rezom bola vyhodnotená podľa tab. 3. Príľnavosť modi-

fikovanej aj štandardnej povrchovej úpravy k smrekovému drevu bola pred expozíciou stupeň 2 (obr. 2). Po dvojročnej expozícii v exteriéri príľavosť stanovená mriežkovým rezom dosahovala na modifikovanej povrchovej úprave stupeň 2, ale na štandardnej povrchovej úprave už stupeň 3.

Obr. 2: Povrchové úpravy: a) štandardná, b) modifikovaná; po skúške mriežkovým rezom pred expozíciou; c) štandardná, d) modifikovaná; po skúške mriežkovým rezom po dvojročnej expozícii v exteriéri; vyhodnotené vizuálne pomocou stereo-mikroskopu (so zväčšením 4 ×)

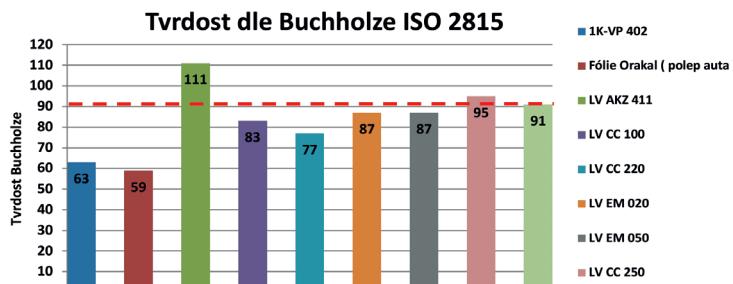


Príľavosť náterového filmu stanovená odtrhovou skúškou

Pri stanovení príľavosti odtrhovou skúškou dochádza k poškodeniu v systéme „drevo – náterový film – kovový terčík“. Vyhodnotenie poškodenia bolo vykonané vizuálne pomocou mikroskopu pri 4-násobnom zväčšení. Na obr. 3 a) je znázornené poškodenie na štandardnej povrchovej úprave a na obr. 3 b) na modifikovanej povrchovej úprave pred expozíciou. Vo všetkých prípadoch (pred aj po expozícii) poškodenie možno považovať za kohézny zlom v povrchových vrstvach dreva. Odtrhnutie drevných vláken od povrchu v niektorých prípadoch dosahovalo viac ako 45 % plochy pod terčíkom.

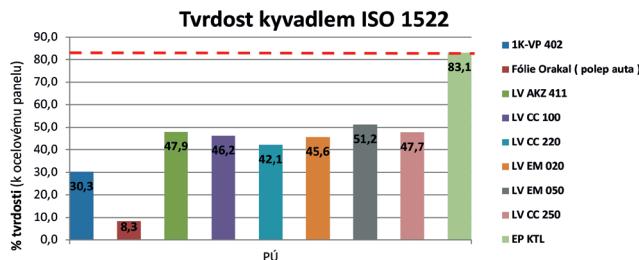
Veľký význam vplyvu povrchovej úpravy na príľavosť uvádzajú [2,3,5,13]. Podľa výsledkov práce [3] bol typ náterovej látky dôležitým faktorom, ktorý vplýva na príľavosť, hrúbku a iné mechanické vlastnosti náterového filmu. Výsledky príľavosti povrchovej úpravy na smrekovom dreve nedokázali tvrdenia potvrdiť ani vyvrátiť, lebo pri odtrhovej skúške došlo k poškodeniu povrchových vrstiev dreva, teda ku kohéznemu zlomu dreva, nie k adhéznomu zlomu.

Obr. 3: Povrchové úpravy: a) štandardná, b) modifikovaná; po odtrhovej skúške pred expozíciou; vyhodnotené vizuálne pomocou stereo-mikroskopu (so zväčšením 4 ×)



Odtrhovou skúškou boli namerané hodnoty, ktoré nemôžeme vnímať ako adhéziu náterového filmu. Je to pravdepodobnejšie kohézia impregnovej povrchovej vrstvy dreva. Predpokladáme, že adhézia je väčšia ako nameraná kohézia povrchových vrstiev dreva. Podľa normy namerané hodnoty budeme naďalej nazývať prílnavosťou. Na obr. 4 vidíme, že menšia prílnavosť pred expozíciou bola nameraná na modifikovanej povrchovej úprave ako na štandardnej povrchovej úprave.

Obr. 4: Prílnavosť náterového filmu stanovená odtrhovou skúškou štandardnej aj modifikovanej povrchovej úpravy (K – pred expozíciou, 2 – po dvoch rokoch expozície v exteriéri)



Modifikovaná povrchová úprava mala v porovnaní so štandardnou menší rozptyl hodnôt prílnavosti, načo poukazuje smerodajná odchýlka 1,08 (tab. 6) štandardnej povrchovej úpravy. Po dvoch rokoch expozície v exteriéri sa prílnavosť oboch povrchových úprav významne zmenšila. Na modifikovanej povrchovej úprave prílnavosť klesla o 37 % a na štandardnej o 28 %.

Tab. 6: Prílnavosť pred a po expozícii

Prílnavosť [MPa]	Povrchová úprava			
	Modifikovaná		Štandardná	
Čas expozície [rok]	0 (K)	2	0 (K)	2
Priemerná hodnota	4,86	3,06	5,57	4,00
Smerodajná odchýlka	0,18	0,68	1,08	0,18

ZÁVER

Z výsledkov vlastností testovaných povrchových úprav možno vyvodíť nasledovné závery:

- Tvrdosť povrchu náterového filmu bola rovnaká na modifikovanej aj štandardnej bielej pigmentovanej povrchovej úprave. Modifikovaná medzivrstva nezvýšila povrchovú tvrdosť náterového filmu.
- Odolnosť náterového filmu proti nárazu pri maximálnej výške pádu 400 mm bola rovnaká na modifikovanej aj štandardnej povrchovej úprave. Pri výške pádu 200 mm bola modifikovaná povrchová úprava porovnaním so štandardnou menej odolná a bola krehkejšia.
- Modifikovaná povrchová úprava mala podobnú prílnavosť ako štandardná povrchová úprava a po dvojročnej expozícii v exteriéri prílnavosť oboch povrchových úprav významne klesla.

REFERENCES

- [1] Slabejová, G., Vidholdová, Z., Kaloč, J. *The colour changes of pinewood after weathering.* *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW*, 2016, 96, p125–129.
- [2] Miklečić, J., Turkulin, H., Jirouš-Rajković, V. 2017. Weathering performance of surface of thermally modified wood finished with nanoparticles-modified waterborne polyacrylate coatings. *Applied Surface Science*, 408: p103–109.
- [3] Hazir, E., Koc, K. H. 2019. Evaluation of wood surface coating performance using water based, solvent based and powder coating. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 21(4), ISSN 0718-221X [online] <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000404>.
- [4] Slabejová, G., Vidholdová, Z. 2019a. Adhézia náterových filmov na poveternostne starnutom dreve. tzbinfo, Online: <https://stavba.tzb-info.cz/drevostavby/19533-adhezia-naterovych-filmov-na-poveternostne-starnutom-dreve>
- [5] Slabejová, G., Vidholdová, Z. 2019b. Vplyv vybraných faktorov na adhéziu náterových filmov. *Dřevostavby*. p57–68. ISBN 978-80-86837-93-2
- [6] Vidholdová, Z., Slabejová, G., Kaloč, J. 2017. Influence of wood pre-weathering on selected surface properties of the system wood - coating film. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty*, 2, p67–77. ISSN 1336-3824
- [7] Cool, J., Hernández, R. E. 2016. Impact of three alternative surfacing processes on weathering performance of an exterior water-based coating. *Wood and Fiber Science*, 48(1): p43–53.
- [8] Ugulino, B., Hernández, R.E. 2016. Analysis of sanding parameters on surfacproperties and coating performance of red oak wood. *Wood Material Science and Engineering*, p1–9.
- [9] Šomšák, M., Reinprecht, L. (2015): Vplyv palzmy, fungicidov, UV-aditív a starnutia na adhéziu náterov k drevu. *eConference of Doctoral Students and Young Researcher ISeC 2015 - Interdisciplinary Scientific eConference*, 20-24 July 2015, NEXSYS, Ltd. Bratislava, 7 p. ISBN 978-80-972051-0-2
- [10] Tolvaj, L., Molnar, Z., &Magoss, E. 2014. Measurement of photo degradation-cause droughness of wood using a new optical method. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 134, p23–26.
- [11] Podgorski, L., Grüll, G., Truskaller, M., Jean-Denis Lanvin, J.- D., Georges, V., Bollmus, S. 2010. *Wet and dry adhesion of coatings on modified and unmodified wood: comparison of the cross-cut test and the pull-off test*. IRG 41, Biarritz, France 9-13. máj 2010.
- [12] Bulian F., Graystone J. 2009. *Wood coatings: Theory and practice*. Elsevier. p319.
- [13] Delpech, M. C., Coutinho, F. M. B. 2000. Water borne anionic polyurethanes and poly(urethaneurea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing*, 19(8): p939–952.
- [14] De Meijer, M., Militz, N. 1998. Wet adhesion measurements of wood coatings. *European Journal of Wood and Wood Products*, 56(5): p306.
- [15] Slabejová, G., Šmidriaková, M., Pánis, D. 2018. Quality of silicone coating on the veneer surfaces. *BioResources*, (13)1: p776–788.
- [16] Slabejová, G., Šmidriaková, M. 2018. Quality of pigmented gloss and matte surface finish. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 60(2): p105–113.
- [17] Tesařová, D., Čech, P., Hlavatý, J. 2017. Influence of coating formulation on physical-me-

- chanical properties. In *Wood Science and Engineering in the Third Millenium: Proceedings of the International Conference (ICWSE 2017)*. Brasov: Universitatea Transilvania din Brasov, p486–493. ISSN 1843-2689. URL:<http://www.unitbv.ro/il/Conferinte/ICWSE2017.aspx>
- [18] Salca, E. A., Krystofiak, T., Lis, B. 2017. *Evaluation of Selected Properties of AlderWood as Functions of Sanding and Coating. Coatings.* ISSN 2079-6412. 2017, vol. 7, no. 10, art. no. 176.
 - [19] Yong, Q.W., Nian, F.W., Liao, B., Guo, Y., Huang, L.P., Wang, L., And Pang, H. 2017. Synthesis and surface analysis of self-matte coating based on waterborne polyurethane resin and study on the matte mechanism. *Polymer Bulletin* 74(4), p1061-1076. DOI: 10.1007/s00289-016-1763-7
 - [20] Bekhta, P., Proszky, S., Lis, B., And Krystofiak, T. 2014. Gloss of thermally densified alder (*Alnusglutinosa Goertn.*), beech (*Fagus sylvatica L.*), birch (*Betula verrucosa Ehrh.*), and pine (*Pinussylvestris L.*) wood veneers. *European Journal of Wood and Wood Products* 72(6), p799-808. DOI: 10.1007/s00107-014-0843-3
 - [21] Modrák, V., Mandulák, J. 2013. Exploration of Impact of Technological Parameters on Surface Gloss of Plastic Parts. *Eighth CIRP Conference on Intelligent Computation in Manufacturing Engineering* [online], 2013, 12: p504–509. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827113007270>.
 - [22] Scrinzi, E., Rossi, S., Deflorian, F., Zanella, C. 2011. *Evaluation of aesthetic durability of waterborne polyurethane coatings applied on wood for interior applications.* [online], 2011, 72(1-2): p81–87. [online] www.sciencedirect.com.
 - [23] Cataldi, A., Corcione, C.E., Frigione, M., And Pegoretti, A. 2017. Photocurable resin / nanocellulose composite coatings for wood protection. *Progress in Organic Coatings* 106, p128-136, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.01.019
 - [24] Reinprecht, L., Vidholdová, Z. 2017. Growth inhibition of moulds on wood surfaces in presence of nano-zinc oxide and its combinations with polyacrylate and essential oils. *Wood research.* 1, p37–43. ISSN 1336-4561.
 - [25] Weththimuni, M. L., Capsoni, D., Malagodi, M., Milanese, C., And Licchelli, M. 2016. Shellac/nanoparticles dispersions ad protective materials for wood. *Applied Physics a-Materials Science&Processing* 122(12), p1058. DOI: 10.1007/s00339-016-0577-7
 - [26] Kumar, A., Petrič, M., Kričej, B., Žigon, J., Tywoniak, J., Hajek, P., Škapin, A.S., Pavlič, M. 2015. Liquefied-wood-based polyurethane-nanosilica hybrid coatings and hydrophobization by self-assembled monolayers of orthotrichlorosilane (OTS). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* [online] 3(10), p2533-2541. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00723
 - [27] Lee, S. S., Koo, J. H., Lee, S. S., Chai, S. G., Lim, J. Ch. 2003. Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings. *Progress in Organic Coatings* [online] 46(4), p266–272. Online: <http://thirdworld.nl/gloss-reduction-in-low-temperature-curable-hybrid-powder-coatings>.
 - [28] Kaygin, B., Akgun, E. 2009. A nano-technological product: An innovative varnish type for wooden surfaces. *Scientific Research and Essays*, 4(1): p1–7.
 - [29] STN EN ISO 15184 (2012). Paints and varnishes. Determination of film hardness by pencil test. Slovak Office of Standards, *Metrology and Testing*, Bratislava, Slovakia.
 - [30] STN EN ISO 6272-2 (2011). Paints and varnishes - Rapid-deformation (impact resistance)

- ce) tests - Part 2: Falling-weight test, small-area indenter. Slovak Office of Standards, *Metrology and Testing*, Bratislava, Slovakia.
- [31] STN EN ISO 4624 (2016). Paints and varnishes. Pull-off test for adhesion. Slovak Office of Standards, *Metrology and Testing*, Bratislava, Slovakia.
 - [32] STN EN ISO 2409 (2013). Paints and varnishes. Cross-cut test. Slovak Office of Standards, *Metrology and Testing*, Bratislava, Slovakia.
 - [33] Hundhausen, U., Slabohm, M., Meinlschmidt, P. 2018. Industrial coating of wood cladding: In line control of board temperature, film thickness, and microfoam. Conference: *PRA's 11th International Woodcoatings Congress At: Amsterdam*. p10.
 - [34] Palija, T., Jaić, M., Džinčić, I., Šućur, A., Dobić, J. 2018. Variability of dry film thickness of a coating applied by roller coater on wood in a real industrial process. *Drewno*, 61(201), p153–164. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.251.13.
 - [35] Slabejová, G. 2012. Vplyv vybraných faktorov na stabilitu systému drevo – tuhý náterový film. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 54(2): p57–65.

POĎAKOVANIE

Túto prácu podporila vedecká grantová agentúra Ministerstvo školstva, výskumu, vývoja a mládeže Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied – grant VEGA 1/0264/22 a grant VEGA 1/0656/23.

STABILITA BIELÝCH PIGMENTOVÝCH NÁTEROV APLIKOVANÝCH NA SMREKOVOM DREVE (PICEA ABIES) POČAS PRIRODZENÉHO STARNUTIA

*STABILITY OF WHITE PIGMENT COATINGS APPLIED TO NORWAY SPRUCE
(*PICEA ABIES*) DURING NATURAL WEATHERING*

VIDHOLDOVÁ Z., SLABEJOVÁ G., SVOCÁK J.

Technical university in Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology, zuzana.vidholdova@tuzvo.sk

Summary

*This paper compares the resistance of pigment coatings applied to Norway spruce (*Picea abies*) during 5 years natural weathering. The white pigment coating system for wood was used in the form of a standard surface treatment (as a two-layer system) or in a modified form with a special middle layer that contains microcapsules with a self-healing effect (as a three-layer system). The change in colour and gloss was measured and visual changes at the top surface of wood samples were evaluated. The colour values (lightness L*, redness +a*, yellowness +b*) were expressed in the CIELAB system. Overall, the colour stability of modified surface finish on Norway spruce was higher than that on standard surface finish.*

The colour and gloss of the coating changed most significantly during the first year of exposure to the weather. The results point to the practical possibility of increasing the service life of the wood-coating system by using a system with microcapsules with self-healing action.

Key words

Colour, gloss, self-healing coating, spruce, surface finish, weathering.

PŘÍPRAVA NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC Z KYSELINY 2,5-FURANDIKARBOXYLOVÉ

*PREPARATION OF UNSATURATED POLYESTER RESINS FROM
2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID*

FOLTÝN T., HONZÍČEK J., PODZIMEK Š., RUBEŠ D.

*Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice*

Summary

This study is focused on using more environmentally friendly chemicals in synthesis of unsaturated polyester resins. Current resins are prepared from petroleum-based chemicals like malein anhydride, phthalic acid and styrene as reactive diluent. In this study new resins were prepared using 2,5-furandicarboxylic acid as replacement for phthalic acid with itaconic acid and dimethylester of itaconic acid used as binding agents. Viscosity testing on Höppler rheo viscometr was performed on resin as well as gel permeation chromatography on undiluted polyester. Testing specimens were prepared from these resins and its mechanical properties were tested using universal testing machine.

Key words

Unsaturated polyester resin, itaconic acid, GPC, universal testing machine.

Acknowledgements

We are grateful to Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic for support through project No. SGS_2024_006.

KATALYZÁTORY KOPOLYMERACE CYKlickÝCH MONOMERÙ NA BÁZI IONTOVÉ KAPALIN S OBSAHEM VANADU

CATALYSTS OF RING-OPENING COPOLYMERIZATION BASED ON VANADIUM CONTAINING IONIC LIQUIDS

HONZÍČEK J.¹, HANZL L.², VINKLÁREK J.², BENEŠ H.³

*1 Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic.*

*2 Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of
Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic.*

*3 Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Heyrovského nám. 2, Prague 6,
162 00, Czech Republic.*

Summary

This study deals with ionic liquids consisting of organic cations and anionic oxidovanadium(IV) complex stabilized by ethylenediaminetetraacetate (edta) and its congeners. They were characterized by analytical methods including elemental analysis, mass spectrometry and ICP-OES spectroscopy. Their catalytic activity was established on ring-opening copolymerization of epoxy resin with cyclic anhydride. The curing process was followed at elevated temperature by NIR spectroscopy and electron paramagnetic resonance.

Key words

Vanadium-based catalyst, epoxy resin, cyclic anhydride.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the Czech Science Foundation
(GACR No. 22-05244S).

ITAKONÁTOVANÝ LNIČKOVÝ OLEJ JAKO EKOLOGICKY ŠETRNÝ MONOMER PRO EMULZNÍ POLYMERACI

ITACONATED CAMELINA OIL AS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY MONOMER FOR EMULSION POLYMERISATION

KOLÁŘ M.¹, MACHOTOVÁ J.¹, PODZIMEK Š.¹, HONZÍČEK J.¹, HÁJEK M.², KOCIÁN D.²

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice

2 Katedra fyzikální chemie FCHT, Univerzita Pardubice

Summary

Emulsion polymerisation is a widely used technique for various applications, such as the synthesis of bulk polymers and latex coatings. A plethora of monomers can be used in emulsion polymerisation, but the vast majority are petroleum-based. The ongoing search for more environmentally friendly options has yielded several promising alternatives. Acrylated oils and their derivatives are one of them; however, this option involves the use of acrylic acid, which is also petroleum-based. Furthermore, acrylic acid is highly corrosive and harmful. In this work, our objective is to replace acrylic acid in the synthesis of plant oil derivatives to make this procedure more ecological and also to remove the disadvantages arising from its harmful potential. Monomethyl itaconate was synthesised by esterification of itaconic acid with methanol.

Epoxidised camelina oil was prepared using transesterification and epoxidation of camelina oil.

The epoxidised camelina oil and monomethyl itaconate reaction was further performed, yielding a camelina oil derivative, named the itaconated methyl ester of camelina oil. Methyl methacrylate, butyl acrylate, and methacrylic acid were copolymerised with various amounts of itaconated methyl ester of camelina oil (5–30 wt. % in the total monomer mixture) to obtain polymeric latexes. Successful emulsion polymerisation with high monomer conversion and low coagulum content was performed. The incorporation of the itaconated methyl ester of camelina oil into the polymer backbone was proven by infrared spectroscopy. Furthermore, molar mass analysis was performed using asymmetric flow-field flow fractionation coupled with a multiangle light scattering detector. The formation of high-molar-mass nanogel fractions was revealed as the result of the presence of multiitaconated fractions, derived from polyunsaturated fatty acids from camelina oil. The coating properties of the prepared latex copolymers were further studied. It was revealed that the latexes comprising the itaconated methyl ester of camelina oil have increased resistance to water whitening; thus, the incorporation of the oil derivative makes the coatings not only more environmentally friendly, but also has a positive effect on their properties. These findings suggest that itaconated derivatives of plant oils may be an attractive alternative to petroleum-based monomers in the synthesis of water-resistant latex coating binders.

Key words

Camelina oil, emulsion polymerisation, molar mass, water whitening, itaconic acid, coating binder.