



SBORNÍK

CONFERENCE PROCEEDINGS

**VII. KONFERENCE
PIGMENTY A POJIVA**

*7TH CONFERENCE ON PIGMENTS
AND BINDERS*

**10.–11. listopad 2014
November 10–11, 2014**

Kongres hotel Jezerka, Seč, Česká republika
Congress hotel Jezerka, Seč, Czech Republic

ORGANIZÁTOR/ORGANISER:

CHEMAGAZÍN s.r.o.

**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek,
Fakulty chemicko-technologické,
Univerzity Pardubice**

www.pigmentyapojiva.cz



VII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA
10.–11. listopad 2014 • Kongres Hotel Jezerka, Seč

7TH CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS
November 10–11, 2014 • Congress Hotel Jezerka, Seč, Czech Republic

Sborník/Conference proceedings

VII. konference pigmenty a pojiva 7th conference on pigments and binders

Vydavatel/Editor:

CHEMAGAZÍN s.r.o.

Vědecký výbor/Scientific committee:

Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EURING, EurChem – předseda

Prof. Ing. Pavla ROVNANÍKOVÁ, CSc.

Prof. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Ph.D.

Prof. Ing. Petr KALENDA, CSc.

Ing. David VESELÝ, Ph.D.

Ing. Adolf GOEBEL, Ph.D.

Ing. Michal POLEDNO, Ph.D.

Mgr. Petr RYŠÁNEK

Organizátor/Organiser:

CHEMAGAZÍN s.r.o.,

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek,

Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Kontakt/Contact:

CHEMAGAZÍN s.r.o., Gorkého 2573, 530 02 Pardubice

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

ISBN 978-80-260-7210-2

© CHEMAGAZÍN s.r.o., 2014

Obsah/Content

PRETIOX A FEPREN – PIGMENTY PRO TRADIČNÍ I NEVŠEDNÍ POUŽITÍ

PRETIOX AND FEPREN – PIGMENTS FOR TRADITIONAL AND UNUSUAL USE

Jehlářová E., Příkryl J. 8

MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC, VÝSLEDKY RŮZNÝCH METOD VE VZTAHU K OPTICKÝM

VLASTNOSTEM TiO_2

PARTICLE SIZE MEASUREMENT, RESULTS OF VARIOUS METHODS IN RESPECT WITH OPTICAL PROPERTIES OF TiO_2

Pikal P., Ostrčil M. 15

OBJEKTIVNÍ METODA HODNOCENÍ DISPERGOVATELNOSTI PIGMENTŮ

AN OBJECTIVE METHOD FOR ASSESSMENT PIGMENT DISPERSIBILITY

Ostrčil M., Pinková B., Pikal P. 21

VÝVOJ UNIVERZÁLNÍCH PIGMENTOVÝCH DISPERZÍ PRO BARVENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT

THE DEVELOPMENT OF UNIVERSAL PIGMENT DISPERSIONS FOR COLORING PAINTS

Kosinová V., Hromádka M. 25

ANTIKOROZNÍ PIGMENTY SE SNÍŽENÝM NEBO NULOVÝM OBSAHEM

ZINKU JAKO SOUČÁST EKOLOGICKY PŘÍZNIVÝCH NÁTĚROVÝCH HMOT

ANTICORROSIVE PIGMENTS WITH REDUCED OR ZERO ZINC CONTENT AS A PART OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COATINGS

Kukačková H., Vraštilová A. 28

TECHNOLOGIE PRO ZPRACOVÁNÍ BAREV, PIGMENTŮ A POJIV: MLETÍ, DISPERGACE,

EMULGACE

TECHNOLOGY FOR PROCESSING OF PAINTS, PIGMENTS AND BINDERS: GRINDING, DISPERSING, EMULSING

Resch P. 36

HIGH PERFORMANCE INORGANIC COLOR PIGMENTS WITH ADDITIONAL FUNCTIONS:

SIMPLY MORE THAN JUST A COLOR

Leberzipf W. 39

TESTOVÁNÍ ÚČINNOSTI ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ JAKO NÁHRADA ZA FOSFOREČNAN

ZINEČNATÝ

TESTING THE EFFECTIVENESS OF CORROSION INHIBITING PIGMENT AS A REPLACEMENT FOR ZINC PHOSPHATE

Hejdová M., Kalendová A., Černošková E. 40

VODIVÉ POLYMERY A KOMPOZITNÍ PIGMENTY V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

CONDUCTING POLYMERS AND COMPOSITE PIGMENTS IN COATINGS

Hájková T., Kalendová A. 45

SLOUČENINY V(IV) JAKO SIKATIVY OXOPOLYMERAČNĚ

ZASÝCHAJÍCÍCH NÁTĚROVÝCH HMOT

COMPOUNDS OF V(IV) AS A DRIERS THE AIR-DRYING PAINTS

Preininger O., Honzíček J., Vinklárík J., Erben M. 52

STANOVENÍ PŘÍČIN SELHÁNÍ PROTIKOROZNÍ OCHRANY PŘEDEPSANÉ POVRCHOVÉ

ÚPRAVY SPODKŮ OCELOVÝCH KONTEJNERŮ NÁTĚROVOU HMOTOU NA BÁZI

MODIFIKOVANÝCH ASFALTOVÝCH POJIV

DETERMINATION OF REASONS OF PRESCRIBED CORROSION PROTECTION FAILURE FOR STEEL CONTAINER BOTTOMS' SURFACE TREATMENTS BY PAINT BASED ON MODIFIED ASPHALT BINDERS

Mindoš M. 57

NETOXICKÁ ADITIVA VHODNÁ PRO VYSOKOSUŠINOVÉ ALKYDOVÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

NON-TOXIC ADDITIVES SUITABLE FOR HIGH SOLIDS ALKYD PAINTS

Násadová J. 65

UŽITÍ FUNKČNÍCH ADITIV PRO MODELOVÁNÍ PŘILNAVOSTI NA NEŽELEZNÉ**KOVOVÉ POVRCHY**

UŽITÍ FUNKČNÍCH ADITIV PRO MODELOVÁNÍ PŘILNAVOSTI NA NEŽELEZNÉ KOVOVÉ POVRCHY

Sliž J. 70

AKTUÁLNÍ SMĚRY VE VÝVOJI NOVÝCH TYPŮ NÁTĚROVÝCH HMOT A POJIV PRO JEJICH VÝROBU

CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF NEW TYPES OF COATINGS AND BINDERS FOR THEIR PREPARATION

Bandžuch J. 75

APLIKAČNÍ MOŽNOSTI NANOČÁSTIC OXIDU ZINEČNATÉHO PŘEDEVŠÍM V SEGMENTU NÁTĚROVÝCH HMOT

APPLICATION POSSIBILITIES OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ESPECIALLY IN THE COATINGS SEGMENT

Zetková K., Švrček J., Štengl V. 80

ADITIVA SCHWEGMANN, JEJICH SPECIFIKACE A UPLATNĚNÍ

SCHWEGMANN ADDITIVES, THEIR SPECIFICATIONS AND APPLICATION

Schmidt S. 83

OCHRANA POVRCHŮ I ČISTÝ VZDUCH-FOTOKATALÝZA-NANOTECHNOLOGIE**S UPLATNĚNÍM V 21. STOLETÍ**PROTECTION OF SURFACES AND CLEAN AIR PHOTOCATALYSIS-NANOTECHNOLOGY WITH APPLICATION IN THE 21ST CENTURY

Procházka J. 87

FOTOAKTIVNÍ MATERIÁLY JAKO ALTERNATIVNÍ ANTIMIKROBIÁLNÍ SYSTÉMY

ALTERNATIVE ANTIMICROBIAL SYSTEMS BASED ON PHOTOACTIVE MATERIALS

Kubáč L., Karásková M., Kořínková R., Horálek J., Zetková K., Syrový T. 90

ŠTÚDIUM ADHÉZIE POVLAKOV S VYSOKÝM OBSAHEM ZINKU

STUDY OF THE ZINC-RICH COATING ADHESION

Guzanová A., Brezinová J., Draganovská D. 88

INFORMACE NEJEN O NANOMATERIÁLECH V DATABÁZOVÉ SÍTI STN INTERNATIONAL

INFORMATION NOT ONLY ON NANOMATERIALS IN THE DATABASE NETWORK

STN INTERNATIONAL

Franklová M. 98

ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST ZINKEM PLNĚNÝCH EPOXYESTEROVÝCH POVLAKŮ**OBSAHUJÍCÍCH POLYANILIN FOSFÁT**

ANTICORROSION EFFICIENCY OF ZINC-FILLED EPOXY-ESTER COATINGS CONTAINING POLYANILINE PHOSPHATE

Kohl M., Kalendová A. 99

STUDIUM EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE VYTVRZENÉ DERIVÁTY**HEXACHLORO-CYKLO-TRIFOSFAZENU**

STUDY OF EPOXY RESIN CURED BY DERIVATES OF HEXACHLORO-CYCLO-TRIPHOSPHAZENE

Zárybnická L., Večeřa M., Bačovská R., Alberti M., Kincel M. 105

STABILIZACE KOVALENTNĚ VÁZANÝMI STABILIZÁTORY

STABILIZATION COVALENTLY BONDED STABILIZERS

Nádvorníková Z., Zárybnická L., Večeřa M., Almonasy N. 107

FLUORESCENČNÍ ZNAČENÍ POLYMERU

FLUORESCENT LABELING OF SELECTED POLYMERS

Nádvorníková Z., Zárybnická L., Večeřa M., Almonasy N. 110

CHARAKTERIZACE AKRYLÁTOVÝCH KOPOLYMERŮ METODOU A4F-MALS

CHARACTERIZATION OF ACRYLIC COPOLYMERS BY A4F-MALS METHOD

Zgoni H., Podzimek Š., Machotová J. 113

HODNOTENIE KVALITY NÁTEROV APLIKOVANÝCH NA SÚKOLESIACH PODVOZKOV

ASSESSMENT OF QUALITY PAINT APPLIED ON BOGIE-WHEEL

Brezinová J., Guzanová A., Draganovská D. 118

ZKOUMÁNÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ VŮČI NITKOVÉ KOROZI

TESTING OF DURABILITY OF ORGANIC COATINGS AGAINST FILIFORM CORROSION

Maceček J., Kalendová A. 122

VLASTNOSTI POLYMERNÍCH FILMŮ S OBSAHEM SILIKÁTŮ V ZÁVISLOSTI NA PORVCHOVÉ**ÚPRAVĚ VRSTVOU VODIVÉHO POLYMERU A ZINKFERITU**

PROPERTIES OF POLYMER FILMS WITH THE CONTENT SILICATES ACCORDING TO THE PVC AND THE SURFACE TREATMENT LAYER OF A CONDUCTIVE POLYMER AND ZINC FERRITE

Nechvilová K., Kalendová A. 128

CHARAKTERIZACE GEOPOLYMERNÍCH POJIV METODAMI RENTGENOVÉ ANALÝZY

CHARACTERIZATION OF GEOPOLYMER BINDERS BY X-RAY ANALYSIS

Ryšánek P., PAntoš P., Kalendová A., Koutník P. 132

SILIKÁTOVÉ POVLAKY S VYSOKÝM OBSAHEM ZINKU

SILICATE ZINC RICH PAINTS

Antošová B., Kalendová A., Hájková P., Antoš P. 140

INZERCE VYSTAVUJÍCÍCH FIREM

ADVERTISEMENTS OF EXHIBITING COMPANIES

..... 146-157

PRETIOX A FEPREN – PIGMENTY PRO TRADIČNÍ I NEVŠEDNÍ POUŽITÍ**PRETIOX A FEPREN – PIGMENTS FOR TRADITIONAL
AND REMARKABLE APPLICATION**JEHLÁŘOVÁ E., PŘÍKRYL J.
PRECHEZA A.S.**Summary**

Titanium dioxide grades PRETIOX and iron oxide grades FEPREN manufactured by the company PRECHEZA a.s., represent today's top sulphate pigment technology. PRECHEZA a.s., would like to present traditional and new directions in its development with focus on main benefit, overall titanium dioxide properties and application possibilities.

Key words: PRETIOX, FEPREN, PRECHEZA, photocatalytic titanium dioxide, catalytic titanium dioxide

•

1 Úvod

Precheza a.s., člen koncernu Agrofert, jako moderní evropský výrobce se 120 letou historií nabízí pod obchodními značkami PRETIOX a FEPREN přes tři desítky titanových bělob a železitých pigmentů určených do nejrůznějších aplikací – nátěrové hmoty, plasty, stavebnictví, pryž, papírenský průmysl, speciální aplikace (potravinářský a farmaceutický průmysl). Vývoj a produkce jednotlivých druhů je strategicky plánována dle marketingových analýz a vývoje celosvětové poptávky. 85 % produkce je exportováno, přičemž 50 % exportu jde do zemí západní Evropy.

Tab. 1 – Kapacita hlavní produkce Precheza a.s.

Název výrobku	Kapacita r. 2014 [t]
Titanová běloba Pretiox	53 000
Železité pigmenty FEPREN	9 600
Monohydrát síranu železnatého MONOSAL	19 000

2 Tradiční použití titanové běloby

Řada Pretiox nachází využití ve všech tradičních oblastech, kde jsou vítány její pigmentové vlastnosti. V téměř 50% se používá do nátěrových hmot, druhou nejpodstatnější oblastí je aplikace do plastů (v 30 %), následuje probarvování papíru (10 %) a užití v potravinách a farmacii (8 %).

Pro výrobu nátěrových hmot jsou používány jemně mleté a mikronizované typy titanové běloby PRETIOX, a to anatasového i rutilového druhu s různou kombinací a výší anorganických a organických povrchových úprav a modifikacemi krystalové mřížky. Použití v různých typech nátěrových hmot uvádí tabulky 2 a 3.

Tab. 2 – Tradiční použití titanových bělob PRETIOX – dekorativní barvy

Dekorativní nátěrové hmoty		AV01SF	R200M	RGU	RG18	RGZW
Vodou ředitelné	venkovní – lesklé			○	●	●
	venkovní – pololesklé			●	●	○
	vnitřní – lesklé	○	○	○	○	●
	vnitřní – matné	●	●	●	●	○
	základní	●	●	●	●	●
	universální		○	●	●	●
Rozpouštědlové	venkovní – lesklé			○	○	●
	venkovní – pololesklé				○	●
	vnitřní – lesklé			○	○	●
	vnitřní – matné			●	●	○
	základní	●	●	●	●	●
	universální			●	●	●

(Legenda : ○ může se použít; ● přednostní použití)

Tab. 3 – Tradiční použití titanových bělob PRETIOX – průmyslové barvy

Průmyslové nátěrové hmoty	AV01SF	R200M	R200H	RGU	RG18	RGZW
práškové nátěrové hmoty				○	●	●
navalovací emaily (coil coatings)					○	●
kovové obaly (can coatings)				○		●
elektrické přístroje pro domácnost				●	●	●
běžná údržba				●	●	●
ocelové konstrukce				○	●	●
epoxidové nátěrové hmoty			●			
nátěry na dřevo, venkovní				●	●	●
nátěry na dřevo, vnitřní (nábytek)				●	●	●
silniční nátěry	○	●	○	●	○	○
stavební a zemědělské stroje				●	●	●

(Legenda : ○ může se použít; ● přednostní použití)

3 Železité pigmenty v běžných aplikacích

Železité pigmenty jsou v největší míře používány k barvení stavebních materiálů a nátěrových hmot. V segmentu nátěrových hmot převládá uplatnění v základních a práškových barvách. Vzhledem k objemům spotřeby dominuje stavebnictví, konkrétně beton, následován asfaltovými betony a nátěry, omítkovinami a plasty. Dle statistik až 60% celosvětové produkce anorganických pigmentů končí právě v betonu. Těmi tradičními aplikacemi jsou pak barevné dlažby, betonové střešní krytiny, obkladové či zdící prvky.

Tab. 4 – Tradiční použití železitých pigmentů FEPREN

FEPREN	Barevný odstín/forma	Stavební průmysl	Nátěrové hmoty	Plasty
TP200	červený/ prášek	•	•	•
TP303	červený/ prášek	•	•	•
TP303G, TP303GA, TP200G	červený/ granulát	•		
TP333	červený/ prášek	•	•	•
TD202	červený/ prášek	•	•	•
SHD430	hnědý/ prášek	•	•	
HM470A	hnědý/ prášek	•		
B630	černý/prášek	•	•	•
B650	černý/prášek	•		
BP600A	černý/prášek	•		
Y710	žlutý/prášek	•	•	
OG975	oranžový/prášek	•	•	
G820	zelený/ prášek	•	•	
CB840	modrý/ prášek	•		

4 TiO₂ pro speciální aplikace

4.1 Katalýza

TiO₂ je používán v katalýze vzhledem k jeho inertnosti, chemické stabilitě a schopnosti zvyšovat účinek katalyzátorů v určitých aplikacích. Pigmentové vlastnosti nejsou požadovány, naopak je vhodné, aby TiO₂ měl stanovený měrný povrch, porozitu a chemickou čistotu. Při výrobě katalyzátorů je uplatňována řada keramických materiálů jako nosičů vlastní katalyticky aktivní složky. Jedná se vesměs o oxid hlinitý, oxid křemičitý, případně o jejich sloučeniny. Přestože hlavními požadavky na materiál nosiče jsou pevnostní charakteristiky, ukazuje se, že v některých aplikacích materiál nosiče ovlivňuje katalytický proces, a ten se tak stává aktivní součástí výsledného katalyzátoru. To je případ použití TiO₂ jako nosiče pro SCR-DENOX katalyzátory. Materiál musí mít anatasovou strukturu a je vyžadována jeho fázová čistota. Hodnota měrného povrchu se obvykle pohybuje v rozmezí 50 až 120 m²/g. Striktní požadavky jsou kladeny i na chemické složení a to v závislosti na konkrétní aplikaci. Je nutná regulace vázaných sloučenin síry, obvykle na hodnoty pod 0,8 % S. Dalšími sledovanými prvky jsou zejména Na, K a Fe. Jejich obsah je vyžadován na úrovních desítek ppm. Z výrobního pohledu Prechezy tyto požadavky naplňuje výrobek PRETIOX CG100.

Navýšení obsahu vybraných příměsí je pro některé aplikace naopak žádoucí. Pro zlepšení termické stability je tak při výrobě navýšován obsah SiO₂, obvykle na úroveň kolem 5 %. Pro zlepšení katalytické efektivity je navýšován obsah WO₃, většinou v mezích od 5 do 10 %. Jako výchozí materiál je využíván výrobek PRETIOX CG300. Jedná se o TiO₂ anatasové krystalové struktury s velikostí primárních částic pod 10 nm, hodnotami měrného povrchu v rozmezí 250 až 350 m²/g a řízeným obsahem sloučenin S, Na, K a Fe.

4.2. Fotokatalýza a její uplatnění ve stavebnictví

Fotokatalytická aktivita je u oxidu titaničitého historicky sledovanou vlastností a to zejména z důvodu „křídování“. U částic je proto prováděna anorganická povrchová úprava, která projevy fotokatalytické aktivity značně omezí. Pokud je ale proces fotokatalýzy řízen a zasazen do odolných matric, může být naopak přínosným nikoliv k jejich odbourávání, ale k odbourávání nežádoucích organických látek.

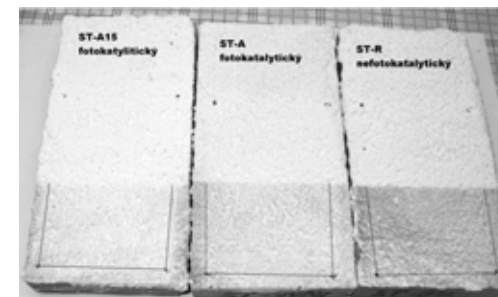
Současné trendy ve všech oblastech jsou orientovány na snižování nákladů na údržbu, ale i na ekologickou prospěšnost staveb, potažmo vlastních stavebních hmot. Jedním z případů řešení mohou být úpravy povrchů stavebních hmot fotokatalyticky aktivním oxidem titaničitým, jenž je přidáván jako přímá příměs do hmoty (matrice). Fotokatalytické vlastnosti přispívají jak k dlouhodobě zlepšenému vzhledu povrchových vrstev, tak k eliminaci škodlivých polutantů z ovzduší.

4.2.1 Dekorativní nátěry a minerální omítkoviny

V rámci dlouholetého výzkumu v aplikační oblasti omítkovin byly selektovány zejména silikátové matrice jako nejlepší aplikační prostředí. Pojiva s organickými základy (akryláty a silikony) se ukázala jako nevhodná z důvodu postupného odbourávání vlastní matrice [1]. Silikátové matrice s fotokatalyzátory vykazaly i po dlouhodobém vystavení UV záření nezhoršené vlastnosti ve srovnání s nefotokatalytickou omítkovinou [2]. Užité vlastnosti fotokatalýzy byly pak prokázány částečným samočištěním omítkovin a schopností degradace polutantů z ovzduší.

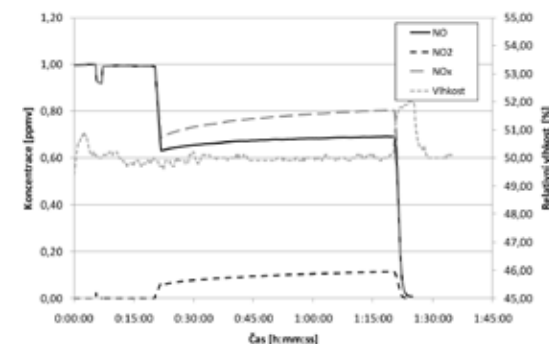
Částečně samočišticí efekt byl experimentálně pozorován na úbytku černého akrylátového nástriku po osvětlení UV zářením (QUV panel) již po tisících hodinách provozu. Tato dávka koresponduje s vystavením v běžných podmínkách po dobu cca 2,5 roku (Obr.1).

Obr. 1 – Rozdíl v ušpinění omítkoviny s fotokatalytickým (dávka 15%: ST-A15 a 4%: ST-A) a nefotokatalytickým (4%: ST-R) typem TiO₂ po expozici v QUV panelu (1 002 hod)



Poměrně zajímavých výsledků s fotokatalytickými omítkovinami bylo dosaženo v případě odstraňování vzdušných polutantů při testování za využití části postupu dle ISO 22197-1. Omítkovina modifikovaná příměsí 2% hm. fotokatalyzátoru prokázala pokles NO o více než o 30%, analogicky doprovozeno tvorbou NO₂ v sumě vyjádřeno jako NO_x. Reliéfní struktura omítky se zrnem 1,5mm přispívá k fotokatalytické aktivitě. V záznamu na Obr. 2. je patrné, jak ustálená koncentrace NO klesá z 1,0 ppm na hodnotu 0,63 ppm ihned po zahájení expozice vzorku UV záření. Vlhkost v systému je udržována na 50 rel. %.

Obr. 2 – Záznam z analyzátoru – schopnost degradace NO – minerální omítkovina s příměsí 2% fotokatalyzátoru PRETIOX PK20A



4.2.2 Beton

Nejvhodnějším pojivovým systémem pro fotokatalyzátory jsou cementové kompozity z důvodů jejich čistě anorganického prostředí. Toto odolává silným oxidativním reakcím, jež na povrchu zakomponovaného fotokatalyzátoru probíhají. V rámci výzkumu možností snižování obsahu znečišťujících látek v ovzduší pomocí fotokatalýzy byly analyzovány základní používané druhy betonů. Ty obsahovaly oxid titaničitý PRETIOX PK20A ve stejné dávce přepočtené na objem použitého vzorku. Byla vyrobena: betonová malta, připravena dle cementářské ČSN EN 196-1 (A), nášlap dlažebního kamene (B), malta z lehkého kameniva (C), mezerovitý beton (D), lehký mezerovitý beton (E). Užití receptury jsou vyobrazeny na Obr. 3.

Obr. 3 – Detail povrchů testovaných betonů (zleva A,B,C,D, E)



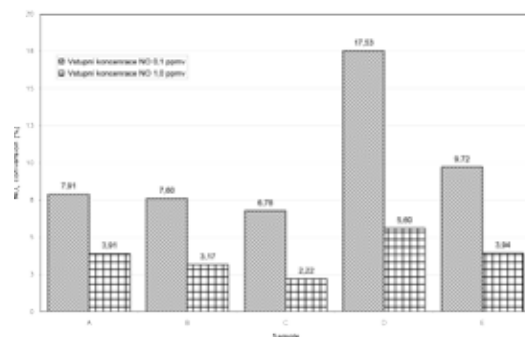
Fotokatalytická aktivita výše uvedených vzorků byla testována s využitím části postupu dle ISO 22197-1:2007 „Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -- Part 1: Removal of nitric oxide.“ Výsledný stupeň konverze byl kalkulován dle následující rovnice. Graficky jsou jednotlivé stupně konverze uvedeny v grafu na Obr. 4.

$$NO_x(\text{conversion}) = \frac{cNO_x(1) - cNO_x(2)}{cNO_x(1)} \cdot 100 \quad [\%]$$

$cNO_x(1)$... průměrná koncentrace NO_x před expozicí UV zářením,
 $cNO_x(2)$... průměrná koncentrace NO_x v době expozice UV.

Jako testovací medium sloužil plyn o průtokové koncentraci 1,0 (resp. 0,1) ppm v NO . Ten byl připraven směřováním stlačeného vzduchu a N_2 obohaceného o NO . Vlhkostní poměry v aparatuře byly udržovány na hodnotě 50% R.H.

Obr. 4 – Konverze NO_x v průběhu expozice betonových vzorků UV zářením



Srovnáním vypočtených konverzí lze konstatovat, že účinnost fotokatalýzy je odvislá od charakteru povrchu betonového vzorku, kdy reliéfně hrubý vzorek (D) prokazoval nejvyšší aktivitu. Účinnost fotokatalýzy je rovněž závislá na množství NO v testovacím plynu. S rostoucím podílem koncentrace NO tato hodnota klesá [3].

5 Železité pigmenty nejen pro běžné aplikace

5.1 Oxidy železa pro krmiva

Důležitým kritériem je splnění legislativních požadavků (nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1831/2003 na chemickou čistotu. U výrobku FEPREN TP303, případně TP200 je připravována registrace u Ministerstva zemědělství ČR (UKZUS).

5.2 Barvení transparentních pojiv asfaltových směsí

Tradiční asfaltové živice pokládáné za horka v několikacentimetrových tloušťkách nově doplňují subtilní, zastudena pokládáné mikrokoberce či kalové vrstvy. Pomocí nich se efektivně prodlouží životnost koberce, překryjí poruchy nebo obnoví povrchové vlastnosti vozovky. Právě tyto tenké, řádově milimetrové vrstvy jsou i ekonomicky předurčeny k barvení anorganickými pigmenty. Pojivový základ může tvořit standardně černá asfaltová emulze, jež umožňuje barvení pouze pigmentovými červeněmi v dávkách až 10% z celku. I tak je výsledek v černém pojivu odstínově laděn spíše do hněda. Oproti tomu transparentní pryskyřice umožňují dosáhnout pestrých tónů, k jejichž dosažení lze užít téměř celé palety vyráběných anorganických pigmentů včetně titanové běloby. Dávky pigmentů oproti standardním černým pojivům klesají až na 25% úroveň, což je příznivé především pro investory. Tyto snížené dávky přispívají i k velmi dobrým reologickým a mechanicko-fyzikálním vlastnostem výsledných směsí, což podporuje jejich bezproblémové zavádění do praxe.

V rámci kooperované spolupráce a.s. Precheza a Paramo byly připraveny barevné varianty transparentních směsí, zpracované do kalových vrstev. Tyto vrstvy obsahují především kal, tedy specificky selektované frakce kameniv, stabilizátory a pomalu se štěpící emulzi pojiva ve vodě. V kompozici nechybějí anorganické pigmenty Fepren i Pretiox. Výsledné vrstvy vykazují dobré vlastnosti při procesu štěpení a konsolidace. Pozitivního výsledku bylo dosaženo i při zátěžovém testu, kdy základní zkouška Wet Track Abrasion Testing (WTAT) prokázala vysokou abrazivzdornost.

Segment asfaltu je dlouhodobě sledován z pohledu možného uplatnění železitých pigmentů a v současnosti není radno barevný asfalt podceňovat. To zejména díky připravovaným legislativním opatřením v oblasti omezení hluku v centrech měst, kdy lze předpokládat, že postupně nahradí doposud užívaný barevný beton. Asfalt má oproti betonu lepší parametry z hlediska akustického útluhu. Vyhотовené barevné asfalty jsou nástrojem pro zvýšení bezpečnosti v silničním provozu při rozlišení kritických míst, ale jsou také vhodné pro realizaci cyklostezek, chodníků, parků či dětských hřišť.

5.4 Barevný beton i ve světě designu i módy

Například betonový nábytek nemusí být jen noční můrou pro stěhovací firmy, ale v kombinaci s vybranými kontrastními materiály naopak příjemným oživením prostoru. Hmotnost lze řešit v návrhu lehčenými plnivými, vysokopevnostním složením betonu či speciální rozptýlenou výztuží, jež umožňuje při stejném zatížení subtilnější průřez. Současná architektura i design využívá možností tohoto surového materiálu v interiérech čím dál častěji, neboť i beton umožňuje docílení architektonické svéráznosti a potlačuje monotónnost a uniformitu u některých řešení. Nejčastější uplatnění je v podobě kancelářského nábytku, kdy především velké leštěné svrchní plochy stolů umocňují význačnost zasedacích místností v prestižních společnostech. Většinou tmavě zbarvené betonové plochy doprovází materiálové kombinace dřeva, skla a nerez.

Obr. 5 – Betonová křesla, osvětlení



Obr. 6 – Návrh lehkého betonu s černí FEPREN



6 Závěr a seznam citované literatury

Veškeré informace o portfoliu a aplikacích je možno získat na www.precheza.cz, respektive od pracovníků Technického servisu a.s. Precheza.

Literatura

- [1] Přikryl J., Valenta J., výzkumná zpráva „*Vliv fotoaktivní TiO_2 na odstín omítkovin*“ Technická knihovna Precheza a.s. 501518, **09/2008**.
- [2] Přikryl J., Melichar T., Basic mechanical properties of paste facade render mixes when incorporating with photocatalytic titanium dioxide, *Materials, Methods & Technologies*, Volume 3, Part 1. Burgas, Bulgaria: Info Invest, **2009**, s. 442–454. ISSN: 1313-2539.
- [3] Kovář P., Lacný Z., Přikryl J., Matějka V., The route for the decreasing of air pollutants using photocatalysis over titanium dioxide incorporated in to different kinds of concrete surfaces, *Transport, Health and Environment*, Tribun EU s.r.o., **2010**, s. 133–13, 978-80-7399-141-8.

MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC, VÝSLEDKY RŮZNÝCH METOD VE VZTAHU K OPTICKÝM VLASTNOSTEM TiO_2

PARTICLE SIZE MEASUREMENT, RESULTS OF VARIOUS METHODS IN RESPECT WITH OPTICAL PROPERTIES OF TiO_2

PIKAL P., OSTRČIL M.

Precheza a.s., Nábrž Dr. E. Beneše 24, 750 02 Přerov, petr.pikal@precheza.cz

Summary

It is known that in non absorbing pigments the main parameter influencing scattering power is particle size. Multitude methods used for particle size measurement can provide quite variable results and only some are directly related to optical properties of pigments.

Keywords: Particle size measurement, optical properties, titanium dioxide

•

1 Úvod

Průmyslová výroba titanové běloby zanedlouho oslaví 100leté jubileum a za tu dobu výroba i poznání urazilo notný kus cesty. Dvě základní technologie, sulfátová a chloridová, umožňují výrobu anatasové i rutilové struktury pigmentu. Starším sulfátovým postupem je možné připravit jak rutil, tak anatas, zatímco chloridový postup neumožňuje přípravu čistého anatasu. Jedním ze základních kroků při výrobě TiO_2 pigmentů je kalcinace. Ta se samozřejmě u obou technologií zásadně liší, byť v principu je cílem to samé – připravit materiál s optimální velikostí částic.

2 Měření optických parametrů

Tři základní optické vlastnosti bílého pigmentu jsou bělost, barvivost a podtón. K měření se v současné době využívá různých typů spektrofotometrů umožňujících měření tzv. remisních spekter. Měření spočívá v tom, že se připraví vhodný povrch (tableta, nátěr, olejová pasta) a tento povrch je ozářen vhodným světlem (obvykle D65), a změří se spektrum odraženého světla. Ideálně bílý povrch by měl odrážet světlo rovnoměrně ve všech vlnových délkách mezi 400 a 700 nm. Z tohoto změřeného spektra je možné vypočítat hodnoty L^* (jas), a^* (polohu na ose červená zelená) a b^* (polohu na ose žlutá modrá). Zjednodušeně je možné říci, že barvivost odpovídá hodnotě L^* a podtón odpovídá hodnotě b^* .

V Precheze se pro měření barvivosti a podtónu používá postup, kdy se titanová běloba smísí s daným množstvím standardní černé pasty a definovaným způsobem rozetře pomocí přístroje Automatic Muller. Nanášecím pravítkem se štěrbinou 240 μm se nanese vrstva pasty na podložní sklo a provede se změření barvy ještě vlhké vrstvy.

3 Měření velikosti částic

Metod měření velikosti částic je celá řada a jsou založeny na několika principech. V současné době je nejobvyklejší metoda založená na rozptylu laserového záření (LS) případně na dynamickém rozptylu světla (DLS). V podstatě již částečně historické, ale stále rozšířené jsou metody založené na sedimentaci částic v kapalině, přičemž pro urychlení analýzy se používá centrifugace. Dalším, pro průmysl exotičtějším, postupem je rozšíření difrakčních piků RTG záření. Časové a přístrojově náročné je měření velikosti částic ze snímků z elektronového mikroskopu.

Jednotlivé metody poskytují obvykle vzájemně nesouměřitelné výsledky, které ne za všech okolností odpovídají optickým vlastnostem materiálů.

3.1 Statický rozptyl světla

Měří se intenzita vzorkem odraženého/rozptýleného světla v různých úhlech. Metody fungují pouze ve velmi zředěných suspenzích a výpočet je založen na řadě předpokladů. Pro vyhodnocení se využívají 3 teorie – Rayleighova, Fraunhoferova a Mieho. První dvě jsou výpočetně poměrně jednoduché, ale mohou být použity pouze pro velmi malé nebo velmi velké částice. Pokud je velikost měřených částic obdobná vlnové délce použitého světla, je nutné využít Mieho teorii.

Měření vzorek je rozdispergován pomocí ultrazvuku a okamžitě poté změřen, některé přístroje dokonce mají cirkulační okruh se zabudovaným ultrazvukovým dispergátorem. Vyhodnocení vzorku je prováděno iteračním způsobem, kdy je porovnávána naměřená intenzita světla rozptýleného v určitých úhlech od dopadajícího paprsku s teoretickou intenzitou dle teorie a mění se iterativně velikost částic tak, aby výsledný rozdíl mezi naměřenou a vypočtenou hodnotou byl malý.

3.2 Dynamický rozptyl světla

Dynamický nebo také kvasielestický rozptyl světla je založen na sledování změn v rozptylu světla způsobených pohybem částic. Tento pohyb částic (Brownův pohyb) je způsobován nárazy molekul kapaliny na jednotlivé částice. Pohyb částic způsobuje dekoherenci laserového paprsku. Aniž bychom zacházeli do detailů, čím větší je částice, tím méně se v důsledku Brownova pohybu mění její poloha a tím déle zůstává laserový paprsek koherentní. Pokud jsou částice malé, dojde k dekoherenci paprsku velice rychle. Měří se tzv. korelační funkce $g(\tau)$

$$g(\tau) = \exp\left(\frac{-\tau}{DQ^2}\right),$$

kteřá je závislá na čase τ , difuzním koeficientu D a konstantě Q , závislé na vlnové délce světla a uspořádání přístroje.

Z korelační funkce je možné vypočítat difuzní koeficient, který je třeba k výpočtu velikosti částic dle Stokes-Einsteinovy rovnice

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D},$$

kde $d(H)$ je hydrodynamický průměr částice, k je Boltzmanova konstanta, T je absolutní teplota a η je viskozita. Předpokládá se kulový tvar částic.

Výhodou obou metod založených na rozptylu světla je rychlé měření, relativně snadná příprava vzorku a dobrá reprodukovatelnost. Jejich nevýhodami jsou závislost na šesté mocnině velikosti částic a tedy zvýhodnění velkých částic proti malým, nutnost použití velmi zředěných suspenzí, problematické výsledky při široké distribuci velikostí částic či multimodalitě rozdělení. Obě metody jsou nepřímé s poměrně značně komplikovaným výpočetním aparátem.

3.3 Sedimentace

Částice o hustotě větší než je hustota kapaliny klesají v gravitačním poli s rychlostí, úměrnou jejich velikosti a hustotě. Sedimentační rychlost závisí na velikosti částic dle Stokesova zákona (za předpokladu laminární sedimentace)

$$U = \frac{((\rho_s - \rho_L)D^2 g)}{18 \eta},$$

kde U je rychlost sedimentujících částic, ρ_s je hustota částic, ρ_L je hustota kapaliny, D je průměr ekvivalentní koule, g je gravitační konstanta η je viskozita kapaliny. Měřeným parametrem je zeslabení signálu (optického, RTG) způsobené částicemi rozptýlenými v médiu. S časem se tento signál mění v důsledku sedimentace částic.

Z naměřených výsledků pak lze zpětně odvodit velikost (objem, hmotnost) klesajících částic. Obvykle se předpokládá kulový tvar a shodná hustota částic. Dále nesmí být suspenze příliš koncentrovaná, protože jinak dochází k ovlivnění pádové rychlosti interakcemi mezi částicemi.

Nevýhodou sedimentačních metod je nižší rozsah měření velikostí a delší doba měření než v případě metod založených na rozptylu světla. Na druhé straně z měřených hodnot lze vypočítat přímo velikost částic, respektive měřený signál je přímo úměrný velikosti částic.

3.4 Rozšíření šířky difrakčních linií

Velikost krystalu je možné určit z Scherrerovy rovnice

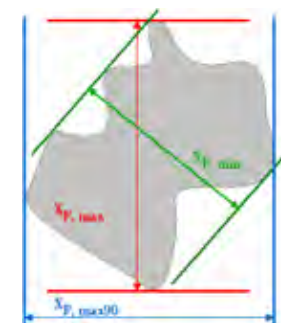
$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta},$$

kde D je efektivní velikost krystalů λ je vlnová délka RTG záření, B je šířka píku, θ je Braggův úhel a K je Scherrerova konstanta (obvykle blízko 1). Touto metodou lze měřit pouze krystalické látky a lze získat pouze průměrnou hodnotu velikosti krystalů. Velikost krystalů je úměrná velikosti částic pouze, pokud je každá částice tvořená jediným krystalem.

3.5 Elektronová mikroskopie (SEM/TEM)

Měření částic vyhodnocením snímků z elektronového mikroskopu je sice poměrně snadné ale časově velice náročné. Elektronový mikroskop také obvykle nepatří k běžnému vybavení průmyslových laboratoří. V případě široké distribuce částic je také problematická volba vhodného zvětšení. Pokud zvolíme zvětšení, při kterém jsou dobře měřitelné malé částice, mohou se velké částice ocitnout mimo měřicí rozsah. Naopak v případě zobrazení mikronových částic nemusí být malé částice měřitelné. Příprava vzorku je poměrně náročná a lze měřit pouze pevné suché vzorky. Metoda ale nezávisí na krystalovém stavu a je tak možné měřit i amorfní látky. Určitým problémem může být vyjadřování rozměrů částic. Zde se používá řada postupů, z nichž je asi nejobvyklejší tzv. Feretův průměr a ECD (průměr ekvivalentního kruhu, ekvivalent circular diameter). Feretův průměr je vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými tečnami kolem částice a obvykle se užívá minimální Feretův průměr.

Obr. 1 – Jednotlivé typy Feretových průměrů (https://www.sympatec.com/EN/Science/Characterisation/05_ParticleShape.html)



Hodnota ECD, kterou budeme užívat pro vyjádření rozměrů částic je vypočtena z plochy průmětu částice.

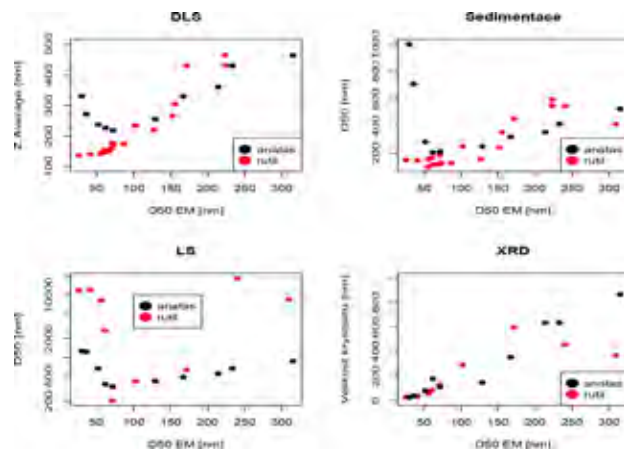
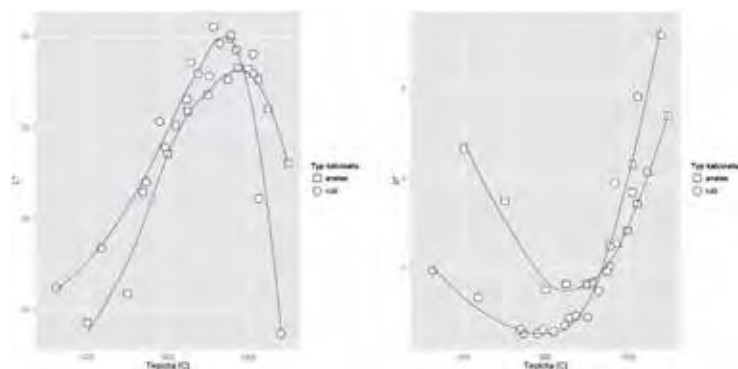
$$ECD = 2\sqrt{S/\pi},$$

kde S je plocha průmětu částice. Z naměřených hodnot ploch pro jednotlivé částice bylo vypočteno ECD a při proměření asi 300–400 částic byla získána distribuce velikosti ECD. Z této distribuce velikosti byl spočten medián tedy D50 EM.

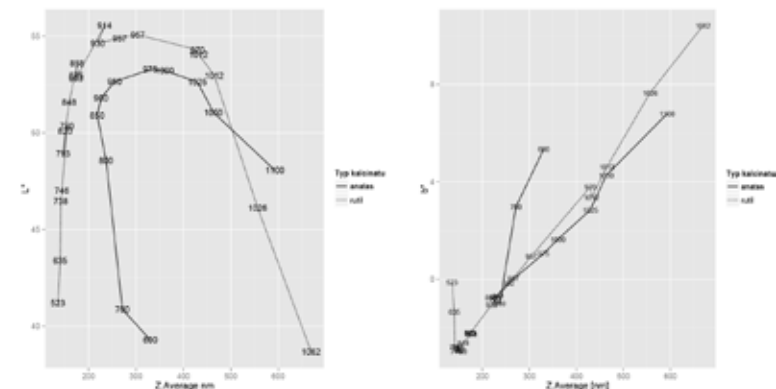
Experimentální část

Pro ověření různých postupů měření velikosti částic jsme připravili rutilový a anatasový materiál při kalcinačních teplotách 500–1100 °C (1 hodina kalcinace) a očekávali jsme jednak odlišné optické vlastnosti kalcinátu a tím také rozdílnou velikost částic. Kalcinát byl pomlet standardním a vždy stejným způsobem a změřili jsme optické parametry barvivost a podtón (L^* a b^*) a velikost částic metodou statického rozptylu světla (Malvern Mastersizer 2000), dynamického rozptylu světla (Malvern ZetaSizer), sedimentací (Brookhaven BI XDC Particle Sizer), vyhodnocením snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu a rozšířením XRD linií. Je patrné, že jednotlivé metody mají oblasti velikosti částic, ve kterých jsou schopny poskytovat dobré výsledky ale mimo tuto optimální oblast jsou naměřené hodnoty výrazně odlišné od reality respektive od výsledků naměřených pomocí elektronového mikroskopu (Obr. 2).

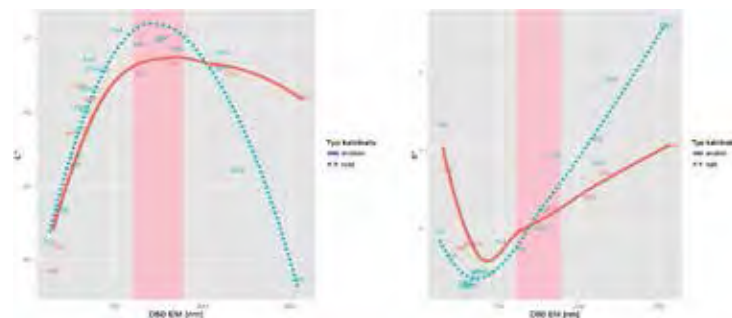
Vliv kalcinační teploty na optické parametry je vcelku očekávaný. Nízká a vysoká kalcinační teplota vede k nízkým hodnotám L^* (nízké barvivosti) a vysokým hodnotám b^* (nízkému podtónu, pigment je nažloutlý). Existuje tedy kalcinační teplota při které se dosahuje optimálních optických parametrů (Obr. 3). Lze očekávat, že by měla existovat také optimální velikost částic pro dosažení těchto optických parametrů. Zvýšení kalcinační teploty totiž v našem případě může vést pouze ke zvětšení velikosti částic.

Obr. 2 – Porovnání jednotlivých metod měření velikosti částic**Obr. 3 – Vliv teploty na optické parametry titanové běloby**

Co se týče měření velikosti částic, tak kromě elektronového mikroskopu, se jako nejspolehlivější ukázal dynamický rozptyl světla, který poskytl pro rutil odpovídající výsledky v podstatě v celém rozsahu velikosti částic. U anatasu však malé částice (<100 nm) nesprávně vyhodnotil jako velké. U malých částic anatasu jsou zřejmě přitažlivé síly mezi nimi natolik velké, že nedošlo k jejich dostatečné dispergaci a aglomeráty či agregáty tak byly charakterizovány nesprávně jako částice větší. Opticky se však tyto aglomeráty malých částic chovají jako jednotlivé malé a výsledkem je nižší rozptyl světla (Obr. 4).

Obr. 4 – Závislost optických parametrů L^* a b^* na střední velikosti částic naměřené pomocí dynamického rozptylu světla. Jednotlivé body jsou charakterizovány kalcinační teplotou

Jedinou metodou měření velikosti částic, která jednoznačně odpovídá naměřeným optickým parametrům je tak měření vyhodnocením snímků z elektronového mikroskopu (Obr. 5).

Obr. 5 – Vztah střední velikosti částic D50 naměřených elektronovým mikroskopem k optickým parametrům titanové běloby. Jednotlivé body jsou charakterizovány kalcinační teplotou.

Jak pro anatas, tak pro rutil je tedy optimální velikost částic z hlediska barvivosti přibližně okolo 150 nm, přičemž pro anatas je pokles barvivosti z důvodu větší než optimální velikosti menší než pro rutil. Ze závislosti b^* na velikosti částic je zřejmé, že velikost částic, při které je nejvyšší hodnota b^* (nejvyšší modrý podtón), je pro anatas a rutil opět zhruba stejná, ale je v oblasti výrazně pod 100 nm, přibližně mezi 50–70 nm. Od této hodnoty velikosti částic tak dochází ke zvyšování b^* , a tedy ke snižování modrého podtónu. U anatasu se hodnota b^* nezvyšuje tak rychle jako u rutilu, takže pigmentový anatas má pak obvykle vyšší modrý podtón než rutil.

Závěr

Velikost částic titanové běloby zásadně rozhoduje o jejich optických parametrech a je možné ji ovlivnit, kromě jiného, způsobem kalcinace, kalcinační dobou a teplotou. Při měření velikosti částic různými metodami je nutné mít na paměti, že pro daný materiál může existovat vhodné rozmezí velikosti částic, ve kterém daná metoda poskytuje správné výsledky. Mimo toto rozmezí však výsledky dané metody mohou být zatíženy poměrně značnou chybou a mohou tak poskytnout zkreslené a nesprávné informace.

Zjistili jsme, že z hlediska titanové běloby nejspolehlivěji koreluje s optickými parametry měření velikosti částic vyhodnocením snímků elektronového mikroskopu. Poměrně spolehlivé výsledky dává

princip měření dynamickým rozptylem světla a sedimentační metoda. Jako nepřiliš vhodné se ukazuje měření pomocí statického rozptylu světla, jehož výsledky jsou patrně silně ovlivněny přítomností nerozdispergovaných aglomerátů, a to více u rutilu než u anatasu. Metoda měření velikosti krystalitů pomocí rozšíření difrakčních linií poskytuje spolehlivé výsledky v oblasti subpigmentové velikosti pod 100 nm, ale u částic pigmentové velikosti a větších je patrně značně nepřesná.

Poděkování

Práce byla vypracována za podpory TAČR v rámci projektu TA 01010613.

OBJEKTIVNÍ METODA HODNOCENÍ DISPERGOVATELNOSTI PIGMENTŮ AN OBJECTIVE METHOD FOR ASSESSMENT PIGMENT DISPERSIBILITY

OSTRČIL M., PINKOVÁ B., PIKAL P.

Precheza a.s., Přerov

Summary

Dispersibility is one of pigment attributes which is characteristic for its use in paint. Dispersibility is usually assessed on the Hegman grind gauge. Accuracy of this method is mainly affected by visual sensation. In this article company Precheza a.s. presents new method assessment of dispersibility using unit TIDAS by Labman Automation Ltd. from UK. This unit automatically performs preparing drawdown grind gauge, scanning drawdown by camera and evaluation degree of dispersion.

Key words: paint, dispersibility, TIDAS

•

Úvod

Precheza a.s. je výrobcem titanové běloby, v současnosti nejpoužívanějšího bílého pigmentu. Titanová běloba se vyznačuje především výbornými optickými vlastnostmi a chemickou stabilitou. Při výrobě titanové běloby se sleduje široký komplex vlastností, které pak ovlivňují kvalitu finálního produktu. Pro zpracovatele pigmentů je klíčovou vlastností zpracovatelnost pigmentu do pojivového systému (vodného či organického). Jedním z parametrů, který charakterizuje zpracovatelnost pigmentu do nátěrové hmoty, je jemnost tření – dispergovatelnost.

Nátěrové hmoty, proces dispergace

Jednou z možných aplikací pigmentů je příprava nátěrových hmot. Ty po nanesení na povrch předmětu vytvoří nátěr požadovaných vlastností [1, 2].

Při formulaci nátěrové hmoty je nutné znát chemismus, složení a funkčnost jednotlivých složek, ale také způsoby aplikace a cenové faktory. Obecně se nátěrová hmota skládá z následujících složek:

- kapalné pojivo nátěrové hmoty (jedná se o roztok pojiva a rozpouštědla, např. alkyd ředěný lakovým benzínem),
- pigment a plnivo,
- další aditiva (sikativa, surfaktanty, odpěňovače, konzervanty, dispergační činidla, aj.).

Dispergace je proces, jehož účelem je včlenění pigmentu, plniva a dalších aditiv do pojiva (roztoku pojiva) tak, aby konečný produkt (nátěrová hmota) byl tvořen jemnými částicemi rozptýlenými v pojivu. Částice pigmentu (popř. plniva) se běžně vyskytují ve formě primárních částic (krystalitů), agregátů, aglomerátů a flokulí. Dispergace zahrnuje smáčení pigmentu, rozrušení agregovaných a aglomerovaných částic a stabilizaci disperze tak, aby nedocházelo k opětovné reagregaci, reaglomeraci, flokulaci a sedimentaci částic.

Kvalitní rozdispergování všech složek nátěrové hmoty má vliv na její kvalitu. Příliš velké částice pigmentu nebo plniva mohou vystupovat z vrstvy filmu nátěrové hmoty. Nátěr tak není hladký a jednotlivé vystupující částice mohou být pozorovatelné i pouhým okem. Tím se snižuje celkový estetický dojem nátěru.

Při přípravě nátěrové hmoty se dnes klade důraz na snižování celkové energetické náročnosti všech operací. To vede k upouštění od náročných způsobů dispergace a mletí na perlových mlýnech. Snahou výrobců nátěrových hmot je používat co nejjednodušší dispergační zařízení. To klade velké nároky i na výrobce pigmentů, protože jejich zboží by mělo být velmi snadno dispergovatelné za použití co nejmenších sil.

Hodnocení dispergovatelnosti

Hodnocení dispergovatelnosti titanové běloby v Precheze a.s. spočívá v provedení rychlého testu jejího rozdispergování ve zvoleném typu dispergačního systému a stanovení míry rozdispergování.

Dispergovatelnost pigmentů se v Precheze a.s. hodnotí v několika systémech – alkydovém, olejovém, epoxidovém a vodném. Míra rozdispergování titanové běloby v alkydovém a olejovém systému se stanovuje na základě odečtu jemnosti tření na grindometru – metodika „Cowles“.

Metodika Cowles

Současná metodika Cowles k hodnocení dispergovatelnosti titanové běloby v alkydu nebo oleji vychází z normy EN ISO 1524:2013. Připraví se suspenze titanové běloby a ta se natáhne pomocí stěrky na celou délku grindometru. Oproti normě byla metodika Cowles modifikována tak, že okamžitě po nanesení se na grindometru označí místo, kde vystupuje prvních asi 10 částic = hodnota dispergovatelnosti.

Uvedená norma popisuje, že hodnota dispergovatelnosti odpovídá místu, kde ve žlábků grindometru převládá tečkování, tj. kde pás o šířce 3 mm napříč žlábků obsahuje 5–10 viditelných teček.

Odečet dispergovatelnosti je silně ovlivněn stavem zraku hodnotitele, kvalitou osvětlení grindometru a zachováním úhlu odečítání (zdroj světla – grindometr – oko hodnotitele).

Odečítání dispergovatelnosti pomocí přístroje TIDAS

Za účelem zpřesnění hodnocení dispergovatelnosti titanové běloby Precheza a.s. zakoupila přístroj TIDAS společnosti LABMAN Automation Ltd. ze Spojeného království (UK), který automaticky provádí natažení filmu, jeho nasnímání citlivou optikou za standardních podmínek osvětlení a vyhodnocení dispergovatelnosti. Odečet dispergovatelnosti vychází zcela z normy EN ISO 1524:2013.

Obr. 1 – Přístroj TIDAS společnosti LABMAN Automation Ltd.



Na obrázku 1 je přístroj TIDAS. Jedná se o již čtvrtou verzi tohoto přístroje, na jehož vývoji se podílela firma Huntsman, která je významným výrobcem pigmentů, včetně titanové běloby.

Přístroj TIDAS je kompaktním zařízením, jehož vnější díly jsou vyrobeny převážně z nerezové oceli. Odsunutím posuvných dveří získává obsluha přístup k posuvnému stolku, na který se umísťuje grindometr se vzorkem. Film se natahuje pomocí stěrky umístěné v držáku.

Obr. 2 – Vnitřní komponenty přístroje TIDAS



Samotná příprava měření spočívá v nanesení vzorku suspenze na grindometr do míst, kde je žlábek nejhlubší. Grindometr se umístí na posuvný stolek a stěrka do držáku. Po zahájení nového měření se stolek posune do krajní polohy, stěrka dosedne na okraj grindometru a posouváním stolku dojde k natažení nátěrového filmu po celé délce žlábků grindometru. Následně se stěrka zvedne a po uplynutí stanovené časové prodlevy se stolek začne pohybovat v opačném směru, rozsvítí se osvětlení, které dopadá na nátaž štěrbinou, a zároveň je zahájeno snímání kamerou. Po nasnímání nátahu software na

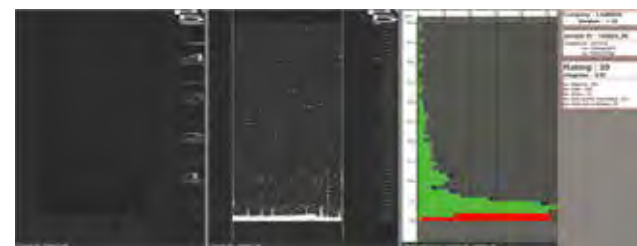
obrazovce počítače zobrazí vyhodnocení.

Obr. 3 – Geometrie uspořádání během snímání [3]



Software k přístroji TIDAS po nasnímání nátahu provede analýzu snímku, matematicky ho zpracuje a následně vyhodnotí. Grafický výstup je tvořen několika poli (obrázek 4). První pole zleva představuje nasnímaný nátaž na grindometru 0–50 μm . Druhé pole představuje nátaž po matematickém zpracování. Ve třetím poli je graf zachycující četnost defektů (teček a bublin) na nasnímaném nátahu a zcela vpravo jsou uvedeny identifikační údaje snímku a výsledné hodnocení dispergovatelnosti v μm (včetně hodnocení dle Hegmana). Dále jsou pod hodnocením uvedeny následující údaje: celkový počet defektů v nátahu, počet teček, počet bublin a počet teček nad satureovanou oblastí nátahu (v praxi se jedná o oblast, kde je nátaž prakticky zcela zaplněn „krupicí“). Posledním údajem je hodnota uvádějící počet teček nad odečtenou dispergovatelností.

Obr. 4 – Příklad vyhodnocení dispergovatelnosti přístrojem TIDAS



Způsob vyhodnocení se řídí algoritmem, který je možné zvolit pro každý typ grindometru zvlášť. Typ algoritmu pro daný grindometr je nutné nastavit ještě před samotným měřením. Program umožňuje zvolit ze tří druhů algoritmů:

- Algorithm 1 – jedná se o standardní hodnocení (algoritmus vychází z normy EN ISO 1524:2013)
- Algorithm 2 – program postupuje od 0 μm směrem ke 100 μm (pro grindometr 0–100 μm) a hledá pás o šířce 1 μm , ve kterém počet defektů (teček) klesne pod zvolenou mez.
- Algorithm 3 – program postupuje od 100 μm směrem k 0 μm (pro grindometr 0–100 μm) a hledá pás o šířce 1 μm , ve kterém počet defektů (teček) stoupne nad zvolenou mez.

Vyhodnocený snímek je možné exportovat jako obrázek JPG nebo BMP. Samotné snímky je možné kdykoliv zpětně vyvolat.

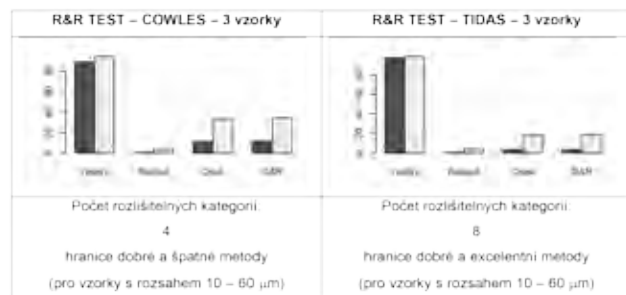
Srovnání metodiky Cowles a odečet dispergovatelnosti přístrojem TIDAS

Pro test opakovatelnosti a reprodukovatelnosti (R&R test) byly vybrány 3 vzorky titanové běloby, které pokryly rozsah dispergovatelnosti od 10 μm do 60 μm [4, 5]. Testu se zúčastnili čtyři laboranti, jejichž úkolem bylo ze vzorků připravit alkydové suspenze a ty pak hodnotit standardně podle metodiky Cowles a poté pomocí přístroje TIDAS.

Výsledky ukázaly, že rozptýly hodnot dispergovatelnosti jednotlivých vzorků jsou u přístroje TIDAS nižší. Na základě výsledků bylo dále spočítáno, že v oblasti 10–60 μm je možné pomocí výsledků přístroje TIDAS rozlišit až 8 kategorií, kdežto u klasické metody Cowles pouze 4. Jinak řečeno, na

základě hodnocení dispergovatelnosti pomocí přístroje TIDAS lze mnohem přesněji řídit proces výroby pigmentu.

Obr. 5 – R&R test metodiky Cowles a přístroje TIDAS



Závěr

Hodnocení jemnosti tření – dispergovatelnosti pigmentů pomocí přístroje TIDAS poskytuje spolehlivější výsledky než klasický odečet očima laboranta. Výsledky R&R testu ukázaly, že na základě odečtu dispergovatelnosti pomocí přístroje TIDAS je možné přesněji řídit technologický proces. Výhodou přístroje TIDAS je standardizace způsobu nasnímání filmu nátěrové hmoty na grindometru citlivou optikou, vyhodnocení nasnímaného filmu a možnost archivace snímků, popř. jejich export v grafickém formátu.

Precheza a.s. dokončuje přípravu přechodu na hodnocení dispergovatelnosti pomocí přístroje TIDAS a v dohledné době zahájí informační kampaň s cílem obeznámit zákazníky s novou metodikou.

Literatura

- [1] Kalendová, A., Kalenda, P., *Technologie nátěrových hmot I.* Pardubice: Univerzita Pardubice, **2004**. ISBN 9788071946915.
- [2] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení.* Pardubice: Univerzita Pardubice, **2008**. ISBN 9788073950576.
- [3] TIDAS PAINT DISPERSION ASSESSMENT SYSTEM USING A HEGMAN GAUGE. <http://www.labman.co.uk/portfolio-type/tidas-paint-dispersion-assessment-system-using-a-hegman-gauge/> (accessed Sept 29, 2014).
- [4] Ostrčil, M.; Pinková, B. *Vyhodnocení testů na přístroji TIDAS*; Precheza a.s.: Přerov, **2013**.
- [5] Goebel, A.; Konvička, Z.; Pinková, B. Objektivní posouzení reprodukovatelnosti a opakovatelnosti vyhodnocovacích metodik. In 34. *Mezinárodní konference o nátěrových hmotách*; Kalendová, A., Ed.; **2003**; pp 287–296.

VÝVOJ UNIVERZÁLNÍCH PIGMENTOVÝCH DISPERZÍ PRO BARVENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT

THE DEVELOPMENT OF UNIVERSAL PIGMENT DISPERSIONS FOR COLORING PAINTS

KOSINOVÁ V., HROMÁDKO M.

Synthesia, a.s., Semtín 103, 530 02 Pardubice

Souhrn

Práce pojednává o vývoji nové palety univerzálních pigmentových disperzí na bázi organických i anorganických pigmentů, které jsou určeny pro tónování vodných i rozpouštědlových dekorativních nátěrových hmot. Pro dispergaci byly použity práškové pigmenty s vyhovující světlostí a stálostí v povětrnosti. Vzhledem k použitým pigmentům a aditivům byly připraveny pigmentové disperze, které díky minimálnímu obsahu VOC, minimálnímu obsahu kovů a nulovému obsahu nebezpečných látek vyhovují platné ekologické legislativě.

Klíčová slova: Pigment, pigmentové disperze, nátěrové hmoty, barvení nátěrových hmot

Summary

This thesis deals with the development of new pallet of universal pigment dispersions based on the organic and inorganic pigments which are used for tinting of aqueous and solvent-based decorative paints. Powder pigments with excellent light and weather fastness were used. There were selected pigments and additives with low VOC content, heavy metal-free and non-hazardous substances. Final pigment dispersions comply with the current ecological legislation.

Key words: Pigment, pigment dispersions, paints, coloring of paints

1 Úvod

Synthesia, a.s. Pardubice je firma s dlouhodobou tradicí výroby organických pigmentů a jejich finálních aplikačních forem jako jsou vodné pigmentové disperze.

Pigmentové disperze jsou disperzemi organických nebo anorganických pigmentů v nosném systému aditiv. Základními složkami nosného systému jsou dispergační činidlo, popř. smáčedlo, odpěňovač, činidlo proti vysychání a konzervační přípravek. Příprava disperzí je prováděna na perlovém mlýnu. Velmi důležitým krokem před samotnou dispergací je tzv. předdispergace prováděna na disolveru. V případě zpracování anorganických pigmentů je možno dosáhnout požadovaných vlastností již při předdispergaci.

Tato práce se zabývá vývojem nové palety univerzálních disperzí na bázi organických a anorganických práškových pigmentů. Pod pojmem univerzální je chápána možnost aplikace těchto disperzí jak pro vodné, tak pro syntetické dekorativní nátěrové hmoty. Vzhledem ke stále se zpřisňujícím ekologickým limitům byly k vývoji palety zvoleny takové práškové pigmenty a aditiva, která umožňují pigmentovým disperzím vyhovět současné legislativě chemických látek a směsí. Je reálné, že budou schopny vyhovět i dalším zpřisňeným požadavkům, které jsou plánovány pro oblast nátěrových hmot v nejbližším období. Výsledkem vývoje jsou disperze, které neobsahují etoxylované alkylenoly (APEO), ani žádné jiné endokrinní disruptory. Disperze mají minimální obsah těkavých organických látek (VOC), neobsahují nebezpečné organické sloučeniny a také vyhovují požadavkům na minimální obsah těžkých kovů pro určené cílové aplikace. Vzhledem k velmi nízkým hodnotám VOC umožňují tyto disperze formulaci nátěrových hmot, které splňují podmínky pro udělení ekologických certifikátů. Pro přípravu pigmentových koncentrátů byly zvoleny práškové pigmenty následujících color indexů: Pigment yellow PY 74, Pigment red 112, Pigment red 254, Pigment blue 15:3, Pigment yellow 42, Pigment red 101.

Základ nově vyvíjené palety představuje rozšíření sortimentu Synthesia a.s. v segmentu finálních aplikačních forem. Na rozdíl od stávající palety byly zvoleny pigmenty s vyššími stálostmi, dispergační systém umožňuje aplikaci disperzí v širším spektru dekorativních nátěrových hmot, jak vodných, tak i rozpouštědlových na bázi syntetických alkydů.

2 Experimentální část

2.1 Příprava pigmentového koncentrátu

Příprava pigmentových disperzí probíhá ve dvou krocích:

Příprava premixu – do nádoby vhodného průměru se naváží vypočítané množství jednotlivých kapalných komponentů (voda, dispergační činidlo, odpěňovač, činidlo proti vysychání a konzervační přípravek). Do zhomogenizované kapalné směsi je vnášeno vypočtené množství práškového pigmentu. Po nadávkování a dokonalém smočení pigmentu je upravena obvodová rychlost kotouče míchadla na požadovanou hodnotu. Doba homogenizace premixu je 30 minut.

Mikronizace na perlovém mlýnu – připravený premix se zpracovává na perlovém mlýně s náplní mlecích kuliček na bázi ZrO_2 , stabilizovaného CeO_2 . Účinnost mletí je možné ovlivnit kombinací nebo změnou některých parametrů (velikost mlecích tělísek, obvodová rychlost mlecího rotoru).

2.2 Barevnost

Připravené pigmentové disperze byly aplikovány do těchto nátěrovýchází:

- akrylátová vodou ředitelná barva pro nátěry stavebních konstrukcí,
- uretanizovaný alkydový syntetický email,
- akrylátová fasádní barva,
- vodná latexová plněná báze.

Barevné vlastnosti připravených aplikací byly měřeny ve viditelném světle v rozmezí vlnových délek v rozmezí 400–700 nm. Měření bylo provedeno přístrojem MACBETH CE 7000. Měřicí otvor spektrofotometru je 25 mm. Geometrie měření je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo je využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo D65.

2.3 Aplikační vlastnosti

U připravených vzorků byly testovány aplikační vlastnosti. Po aplikaci do výše uvedených povíj byla hodnocena tvrdost pomocí kyvadla (kyvadlo Persoz), lesk dle normy ČSN ISO 2813 pomocí leskoměru Micro-TRI-Gloss (BYK), zasychání bylo hodnoceno dle ČSN 67 3052, adheze na ocelový panel (mřížkový test a hodnocení odtahovým panelem), kompatibilita a vzhled nátěrů byla hodnocena vizuálně na připravených nátěrech na skleněných deskách a vliv přídavku pigmentového koncentrátu na viskozitu nátěrové hmoty.

2.4 Stanovení VOC

Byla provedena headspace GC/MS analýza uvedeného vzorku za standardních podmínek na hmotnostním spektrometru GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu) vybaveného HS automatickým dávkovačem Combi PAL (CTC Analytics). Pro separaci složek byla využita kapilární kolona HP-5MS (HP) – 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m film. Hmotnostní spektra byla snímána v režimu elektronové ionizace (EI, 70 eV) technikou fullscan. HS probíhala při 75°C a na chromatografickou kolonu bylo dávkováno 250 μ l plynu.

2.5 Stanovení kovů

Stanovení kovů bylo provedeno pomocí emisní spektrální analýzy (ESA) za standardních podmínek na ICP spektrometru CIROS^{CD}.

3 Výsledky a diskuze

V rámci vývoje byl sledován vliv složení systému, podmínek přípravy premixu a změny jednotlivých parametrů vlastní mikronizace na koloristické a aplikační vlastnosti připravených disperzí. Připravené vzorky vyvíjených disperzí byly vyhodnoceny proti konkurenčním standardům, které jsou běžně průmyslově používány.

Tab. 1 – Vyhodnocení aplikačních vlastností a koloristiky pigmentových disperzí

Koncentrát	Aplikační vlastnosti	Koloristika
MDDECO PY 74	Srovnatelné se standardem	Vyhovující
MDDECO PR 112	Srovnatelné se standardem	Vyhovující
MDDECO PR 254	Srovnatelné se standardem	Vyhovující
MDDECO PB 15:3	Srovnatelné se standardem	Mezní odchylka
MDDECO PY 42	Srovnatelné se standardem	Vyhovující
MDDECO PR 101	Srovnatelné se standardem	Vyhovující

Z hlediska obsahu VOC jsou vyvinuté pigmentové disperze srovnatelné s odpovídajícím konkurenčním standardem. Disperze svým prakticky nulovým obsahem VOC dávají předpoklad úspěšné formulace finálních nátěrových hmot s nízkým obsahem VOC.

Vyvinuté pigmentové disperze nepřekračují povolené limity obsahu těžkých kovů pro zamýšlené aplikace. Výjimkou je samozřejmě disperze na bázi základního typu PB 15:3, který má ve své struktuře zabudovaný atom mědi.

4 Závěr

Vyvinuté pigmentové disperze vykazují velice dobré aplikační vlastnosti po zamísení do testovaných nátěrovýchází. Jejich koloristické vlastnosti odpovídají v mezích tolerance zvoleným konkurenčním standardům. Z hlediska ekologických parametrů (nízký obsah VOC, těžkých kovů a bez obsahu nebezpečných látek) dávají disperze předpoklad pro přípravu nátěrových hmot, vyhovujících kritériím ekologických certifikátů v EU.

Nově vyvinuté pigmentové disperze rozšíří výrobové portfolio Synthesia a.s. Oproti stávající paletě nové disperze vykazují vyšší stálosti základních pigmentů a rozšiřují aplikační možnosti, včetně možnosti jejich použití v tónovacích automatech. Dále probíhají práce na rozšíření palety o disperze dalších základních pigmentů tak, aby bylo dosaženo pokrytí barevného prostoru srovnatelného se standardně používanými paletami.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České Republiky v rámci řešení projektu FR-TI3/455 „Moderní pigmentové mikrodisperze pro ekologické programy barvení“ v programu TIP.

Literatura

- [1] Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A.: *Organic coatings: science and technology*, **2007**
- [2] Lambourne R., Strivens T.A., *Paint and surface coatings: Theory and Practise*, **1999**
- [3] Tractor A.A.: *Coatings Technology: Fundamentals, testing and processing technique*, **2007**
- [4] Herbst W., Hunger K.: *Industrial Organic Pigments*, **2004**
- [5] Interní výzkumné zprávy Synthesia, a.s.

ANTIKOROZNÍ PIGMENTY SE SNÍŽENÝM NEBO NULOVÝM OBSAHEM ZINKU JAKO SOUČÁST EKOLOGICKY PŘÍZNIVÝCH NÁTĚROVÝCH HMOT

ANTICORROSIVE PIGMENTS WITH REDUCED OR ZERO ZINC CONTENT AS A PART OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COATINGS

KUKAČKOVÁ H., VRAŠTILOVÁ A.

Synpo, akciová společnost, Pardubice, Česká republika

Summary

In 2004 according to the European Directive 2004/73/EC pigments based on zinc phosphate were classified as dangerous for the environment. Pigment manufacturers began to focus on the development of new types of corrosion inhibitors with reduced and zero zinc content, which are able equivalently replace these pigments and do not require labeling warning symbol N. Selected types of pigments with reduced or zero zinc content were tested in waterborne and high-solid coatings. Coatings were tested for mechanical properties and particularly anticorrosion efficiency in the environment of salt chamber and condensation chamber containing SO₂. Properties of coatings were compared with coatings containing pigments based on zinc phosphates.

Key words: anticorrosive pigments; reduced and zero zinc content; zinc phosphate; waterborne and high-solid coatings

Úvod

V posledních letech roste legislativní tlak Evropské Unie na využití ekologických technologií, a tak se i oblast antikorozních nátěrových hmot posouvá stále více k ekologicky příznivým nátěrovým hmotám. V souvislosti s existencí směrnice 2004/42/EC byli výrobci nátěrových hmot nuceni zaměřit své úsilí na vývoj a využití nátěrových hmot s nízkým obsahem VOC. Nezbytnou součástí vysoce účinných základních nátěrových hmot jsou antikorozní pigmenty. Také jejich výrobci byli nuceni reagovat na rychle rostoucí požadavky Evropské Unie. Mezi antikorozní pigmenty vyhovující ekologickým požadavkům a vhodné pro formulace ekologických nátěrových hmot se řadí pigmenty na bázi iontoměničů, směsných oxidů kovů, boritanů, molybdenanů, fosfokřemičitanů a fosforečnanů. Z pigmentů na bázi fosforečnanů měl do nedávné doby pro aplikace v antikorozních nátěrových hmotách největší význam fosforečnan zinečnatý, který se svými antikorozními vlastnostmi nejvíce blíží inhibičně působícím chromanovým pigmentům. V roce 2004 však byly fosforečnany zinečnaté na základě Evropské směrnice 2004/73/EC klasifikovány jako nebezpečné pro životní prostředí. Výrobci se tak začaly soustředit na vývoj nových typů antikorozních pigmentů se sníženým nebo nulovým obsahem zinku, které by nevyžadovaly klasifikaci a značení výstražným symbolem N, tedy nebezpečný pro životní prostředí. Objevují se tak první vysoce účinné „zelené pigmenty“ na bázi fosforečnanů, které neobsahují zinek ani jiné těžké kovy, a které jsou z hlediska antikorozní ochrany schopny ekvivalentně nahradit jak chromany, tak i fosforečnany zinečnaté.

Popis experimentálních metod

V rámci projektu byly připraveny a hodnoceny vodou ředitelné a vysokosušinné nátěrové hmoty (NH). Pro přípravu vodou ředitelných systémů byla použita vodná disperze středně molekulární epoxidové pryskyřice vytvrzovaná aduktem na bázi epoxidové pryskyřice a směsi aminů (Spolchemie, CR). Vysokosušinné systémy byly připraveny s využitím alkydové pryskyřice střední olejové délky modifikované TOFA (Scott Bader, Velká Británie) určené pro formulace rychle zasychajících povlaků na kovové podklady. K urychlení zasychání byl použit směsný sikativ na bázi kobaltu, vápníku a zirkonu.

V první fázi byly formulovány modelové nátěrové hmoty obsahující vhodné typy antikorozních pigmentů se sníženým nebo nulovým obsahem zinku. Jako plnivo byl použit inertní síran barnatý, bylo tedy možno vzájemně porovnat inhibiční působení testovaných antikorozních pigmentů v obou pojivových systémech. Pro srovnání byly připraveny nátěrové hmoty na bázi tradičního fosforečnanu zinečnatého a jeho modifikovaných forem (Zn-Al polyfosforečnan pro vodou ředitelné NH a organicky upravený fosforečnan zinečnatý pro vysokosušinné NH).

V další fázi byl inertní síran barnatý nahrazen speciálním typem plniva na bázi křemeliny, kombinujícím ve své struktuře korpuskulární částice oxidu křemičitého a lamelární částice kaolinitu, modifikovaným aminosilanem a jeho kombinací s mikronizovaným talkem. V nátěrových hmotách byl studován vliv této kombinace na mechanickou odolnost a antikorozní účinnost nátěrových filmů během zrychlených korozních testů.

U nátěrů byly hodnoceny lakařsko-technologické vlastnosti a antikorozní účinnost nátěrových hmot na základě dostupných ISO norem:

- Zkouška povrchového zasychání – metoda s balotinou (ČSN EN ISO 9117-3),
- Zkouška zasychání do stavu bez otisku (ČSN EN ISO 3678),
- Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla (ČSN EN ISO 1522) – kyvadlo typ Persoz,
- Přilnavost nátěrů – mřížková metoda (ČSN EN ISO 2409),
- Stanovení odolnosti kapalinám – metoda s použitím savého materiálu (ČSN EN ISO 2812),
- Stanovení odolnosti v neutrální solné mlze (ČSN EN ISO 7253),
- Stanovení odolnosti vlhkým atmosféram s obsahem oxidu siřičitého (ČSN EN ISO 3231).

Výsledky a diskuze

Hodnocení vodou ředitelných nátěrových hmot s vybranými antikorozními pigmenty

Pro formulace vodou ředitelných NH byly jako antikorozní pigmenty vybrány Sr-Zn fosfokřemičitan, Ca fosfokřemičitan a pigment na bázi iontoměniče. Jako srovnávací pigmenty byly použity Zn orthofosforečnan a Zn-Al polyfosforečnan, jako plnivo inertní síran barnatý. Sušina NH se pohybovala v rozmezí 63–65 % hm, DFT nátěrových filmů byla 70–90 µm.

Připravené nátěry byly hodnoceny z hlediska rychlosti zasychání, tvrdosti, přilnavosti k ocelovému podkladu a mechanické odolnosti vůči ohybu, úderu a hloubení. Podrobně jsou výsledky hodnocení uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1 – Základní lakařsko-technologické hodnocení vodou ředitelných epoxidových nátěrů s obsahem síranu barnatého jako plniva

Antikorozní pigment (AP)	% hm. v sušině NH	Povrchové zasychání [h]	Tvrdost [%]	Úder rub/lic [cm]	Ohyb [mm]	Hloubení [mm]	Přilnavost [st.]
Sr-Zn fosfokřemičitan	2	1,8	44	<5/10	>25	0,2	2
Ca/SiO₂ iontoměnič	4	1,9	43	<5/15	>25	0,2	2
Ca fosfokřemičitan	6	1,7	42	<5/15	>25	0,3	1
Zn orthofosforečnan	2	2,3	36	<5/15	>25	0,3	2
	4	2,3	36	<5/15	>25	0,3	1
	6	2,2	36	<5/15	>25	0,3	0
Zn-Al polyfosforečnan	2	1,2	41	<5/15	>25	0,3	1
	4	1,2	38	<5/15	>25	0,3	0
	6	1,2	34	<5/15	20	0,3	0

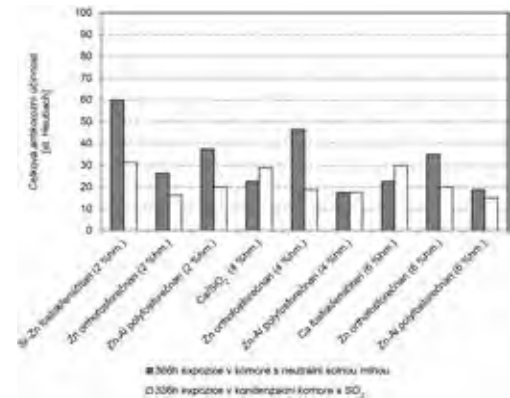
Vzorky nátěrových hmot byly po dobu 336 h exponovány ve dvou typech korozního prostředí – v komoře s neutrální solnou mlhou a kondenzační komoře s SO₂. Výsledky jsou znázorněny na obrázku 1. Nejúčinnějším antikorozním pigmentem v obou korozních komorách byl Sr-Zn fosfokřemičitan použitý v koncentraci 2 % hm. v sušině NH. Nátěr obsahující tento pigment poskytl dostatečnou ochranu

jak v oblasti zkušebního řezu, tak i v ploše ocelového podkladu. Antikorozní účinnost po 336 hodinové expozici v prostředí solné komory byla 60 st. Heubach. Nátěry na bázi srovnávacích fosforečnanových pigmentů poskytovaly nižší úroveň ochrany, zejména v důsledku vysokého stupně podkorodování. V korozním prostředí kondenzační komory s SO₂ byla antikorozní účinnost nátěru s Sr-Zn fosfokřemičitanem ve srovnání se solnou komorou nižší (cca 30 st. Heubach). Ve srovnání s fosforečnany zinečnatými byl zjištěn nižší stupeň podkorodování, stejně jako nižší míra tvorby osmotických puchýřků. Oproti srovnávacím nátěrům však byl pozorována vyšší stupeň koroze v řezu.

Nátěr obsahující 6 % hm. Ca fosfokřemičitanu v prostředí solné komory disponoval nízkou mírou ochrany ocelového substrátu, zejména vlivem vysokého stupně podkorodování. V obou typech korozního prostředí se dá hovořit o srovnatelné antikorozní účinnosti jako v případě nátěrů s Zn fosforečnany. Rozdíl byl ve stupni puchýřkování nátěrů, nátěr s obsahem Ca fosfokřemičitanu projevoval nižší tendenci k osmotickému puchýřkování.

Posledním hodnoceným antikorozním pigmentem byl iontoměničový typ na bázi oxidu křemičitého. Po expozici nátěru s obsahem 4 % hm. tohoto pigmentu v solné komoře byl sledován výrazný stupeň podkorodování i koroze v místě řezu. Účinnost nátěru byla nízká (cca 20 st. Heubach). V prostředí korozní komory s SO₂ tento nátěr disponoval vyšší antikorozní účinností ve srovnání s nátěry s obsahem Zn fosforečnanů, především v důsledku nižšího stupně puchýřkování. Z hlediska míry ochrany v řezu a povrchu ocelového panelu byl vliv typu AP v podstatě srovnatelný.

Obr. 1 – Antikorozní účinnost vodou ředitelných epoxidových NH po expozici v obou typech korozního prostředí



Hodnocení vysokosušinných nátěrových hmot s vybranými antikorozními pigmenty

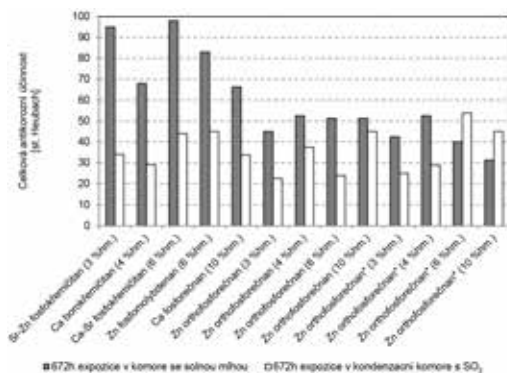
Pro formulace vysokosušinných NH byly jako antikorozní pigmenty se sníženým nebo nulovým obsahem Zn vybrány Sr-Zn fosfokřemičitan, Ca-Sr fosfokřemičitan v kombinaci s organickým inhibítorem koroze, Ca borokřemičitan, Ca fosforečnan spolu s iontoměničovým pigmentem na bázi SiO₂ a Zn fosfomolybdenan. Jako srovnávací pigmenty byly použity Zn ortofosforečnan a jeho organicky modifikovaná forma, jako plnivo inertní síran barnatý. Sušina nátěrových hmot se pohybovala v rozmezí 75–80 % hm., DFT dosahovala v průměru 45–60 µm. Výsledky základního lakařsko-technologického hodnocení nátěrů jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2 – Základní lakařsko-technologické hodnocení vysokosušinných alkydových nátěrů s obsahem síranu barnatého jako plniva

Antikorozní pigment (AP)	% hm. v sušině NH	Povrchové zasychání [h]	Tvrdost [%]	Úder rub/lic [cm]	Ohyb [mm]	Hloubení [mm]	Přilnavost [st.]
Sr-Zn fosfokřemičitan	3	15	39	<5/5	>25	0,6	5
Ca-Sr fosfokřemičitan	6	20	37	<5/15	6	2,2	2
Ca borokřemičitan	4	19	30	<5/10	6	2,9	3
Ca fosforečnan	10	33	34	<5/15	<3	3,7	2
Zn fosfomolybdenan	6	16	24	<5/10	12	3,6	2
Zn ortofosforečnan	3	16	36	<5/10	10	2,8	4
	4	17	32	<5/15	8	3,1	3
	6	13	35	<5/10	8	3,6	4
	10	12	33	<5/15	8	2,8	5
Organicky modifikovaný Zn ortofosforečnan	3	17	41	<5/10	10	3,1	5
	4	17	41	<5/10	10	3,0	5
	6	12	42	<5/5	10	2,8	5
	10	10	40	<5/10	>25	2,8	5

Z hlediska antikorozní účinnosti v prostředí neutrální solné mlhy lze hodnocené nátěrové systémy rozdělit do tří skupin. Nátěrové systémy zahrnující ve formulaci Sr-Zn fosfokřemičitan a Ca-Sr fosfokřemičitan, které poskytovaly vysoký stupeň ochrany, tj. míra inhibice koroze v místě řezu i na povrchu oceli byla vynikající a nedocházelo k osmotickému puchýřkování ani po 672 hodinové expozici v tomto korozním prostředí. Antikorozní účinnost těchto vzorků přesahovala 90 st. Heubach a ve srovnání s nátěry na bázi fosforečnanů zinečnatých byla tato hodnota zhruba dvojnásobná. Druhou řadou byly nátěry s antikorozní účinností 60–80 st. Heubach, konkrétně se jednalo o nátěry obsahující jako AP Zn fosfomolybdenan a Ca borokřemičitan. Tyto nátěry poskytovaly, stejně jako výše zmíněné systémy, vynikající ochranu jak v místě zkušebního řezu, tak i ocelového podkladu, pozorován byl však sklon nátěrů k tvorbě osmotických puchýřků. Nátěry s Ca fosforečnanem poskytovaly antikorozní ochranu okolo 60 st. Heubach, účinnost z hlediska ochrany vůči podkorodování byla vynikající, průběh koroze v řezu a sklon k tvorbě osmotických puchýřků byl však výraznější. Po expozici v solné mlze bylo provedeno hodnocení přilnavosti ke zkušebnímu podkladu, v případě nátěrů na bázi Ca-Sr fosfokřemičitanu byla adheze k podkladu na st. 3–4, u ostatních nátěrů došlo k úplné ztrátě adheze k oceli.

V prostředí kondenzační korozní komory s SO₂ byla celková antikorozní účinnost zhruba poloviční než v případě solné komory. Pro všechny nátěry byla zjištěna antikorozní účinnost okolo 30–40 st. Heubach. Z hlediska podkorodování byla nejvyšší míra ochrany zjištěna pro nátěry obsahující Ca-Sr fosfokřemičitan v kombinaci s organickým inhibítorem koroze, dobrých výsledků dosahovaly také filmy na bázi Sr-Zn fosfokřemičitanu, Zn fosfomolybdenanu a Ca borokřemičitanu. Nejnižší stupeň koroze v místě mechanického poškození byl pozorován u nátěrů na bázi Zn fosfomolybdenanu a Ca borokřemičitanu. Obecně byla antikorozní účinnost testovaných nátěrů v tomto typu korozního prostředí srovnatelná s alkydovými systémy na bázi fosforečnanů zinečnatých. U všech nátěrů došlo po expozici v kondenzační komoře s SO₂ ke ztrátě adheze. Výsledky hodnocení antikorozní účinnosti jsou znázorněny na obrázku 2.

Obr. 2 – Antikoroziční účinnost vysokosušivových alkydových NH po expozici v obou typech korozního prostředí

Nátěrové hmoty s vybranými antikorozičními pigmenty a kombinací plniv na bázi přírodní křemeliny a talku

Pro další hodnocení byl na základě výsledků lakařsko-technologických zkoušek a zrychlených korozních testů pro vodou ředitelný epoxidový systém jako nejvhodnější antikoroziční pigment vybrán Sr-Zn fosfokřemičitan s obsahem 2 % hm. v sušině NH. V případě vysokosušivového alkydu byl dále testován organicky modifikovaný Ca-Sr fosfokřemičitan v koncentraci 6 % hm. v sušině NH.

V další fázi byla provedena modifikace složení původních formulací z hlediska obsahu plniv, inertní síran barnatý byl nahrazen plnivem na bázi přírodní křemeliny modifikované aminosilanem a lamelárního talku, resp. jejich kombinací v poměru OKP přírodní křemelina:talk – 1:2, 1:1 a 2:1. Hodnoceny byly také systémy obsahující samotnou křemelinu.

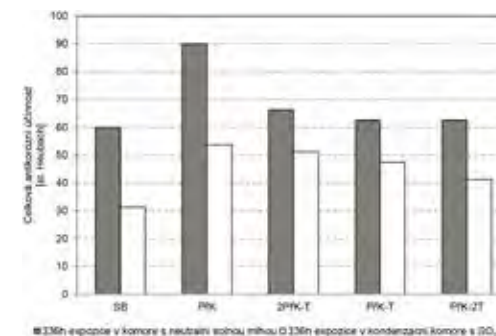
Vodou ředitelný epoxidový nátěr s obsahem 2 % hm. Sr-Zn fosfokřemičitanu

Výsledky lakařsko-technologického hodnocení jsou shrnuty v tabulce 3. Obecně lze konstatovat, že nátěrové filmy obsahující plnivo na bázi přírodní křemeliny nebo jeho kombinace s talkem zasychaly kratší dobu, než tomu bylo při použití síranu barnatého. Aplikace plniv s lamelárním tvarem částic vedla ke snížení tvrdosti nátěrů a s tím spojenému zvýšení mechanické odolnosti nátěrů při úderu, hloubení i ohybu. Náhradou síranu barnatého speciálními plnivami však došlo zejména ke zvýšení přilnavosti nátěrů k chráněnému ocelovému podkladu.

Tab. 3 – Základní lakařsko-technologické hodnocení vodou ředitelných epoxidových nátěrů s obsahem Sr-Zn fosfokřemičitanu a vybraných plniv

Typ plniva	Povrchové zasychání [h]	Tvrdost [%]	Úder rub/líc [cm]	Ohyb [mm]	Hloubení [mm]	Přilnavost [st.]
Síran barnatý (SB)	1,8	44	<5/10	>25	0,2	2
Přírodní křemelina (PřK)	0,6	43	<5/40	6	2,7	0
Přírodní křemelina/talek 2:1 (2PřK-T)	0,7	38	<5/35	6	2,5	0
Přírodní křemelina/talek 1:1 (PřK-T)	0,5	37	<5/25	6	2,5	0
Přírodní křemelina/talek 1:2 (PřK-2T)	0,6	36	<5/25	6	2,5	0

Po expozici nátěrů v prostředí neutrální solné mlhy bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem plniva na bázi přírodní křemeliny docházelo ke snižování stupně puchýřkování nátěrových filmů, přičemž v případě samotné křemeliny nebyl tento korozní jev pozorován vůbec. Stejný trend lze sledovat, pokud jde o ochranu ocelového podkladu proti podkorodování, kdy v případě nátěru na bázi samotné křemeliny bylo dosaženo vynikající inhibice koroze pod nátěrovým filmem. Celková antikoroziční účinnost tohoto systému byla i po 336 hodinové expozici 90 st. Heubach. V komoře s obsahem SO₂ docházelo vlivem kondenzace k výraznějšímu puchýřkování nátěrových filmů než v případě nátěrů obsahujících jako plnivo síran barnatý. U nátěrů však došlo také k výraznému snížení koroze ocelového podkladu a koroze v místě mechanického poškození. Antikorozně nejúčinnějším byl v tomto prostředí opět nátěr obsahující samotnou přírodní křemelinu, jehož antikoroziční účinnost po 336 hodinové expozice přesáhla hodnotu 50 st. Heubach. Výsledky hodnocení antikoroziční účinnosti po expozici v obou typech korozního prostředí jsou na obrázku 3.

Obr. 3 – Antikoroziční účinnost vodou ředitelných epoxidových NH s obsahem Sr-Zn fosfokřemičitanu a vybraných plniv po expozici v obou typech korozního prostředí

Vysokosušivový alkydový nátěr s obsahem 6 %hm. Ca-Sr fosfokřemičitanu

Výsledky lakařsko-technologického hodnocení jsou uvedeny v tabulce 4. Z hlediska povrchového zasychání docházelo v důsledku rostoucího podílu lamelárního talku ve formulaci k mírnému urychlení, co se týče zasychání obecně, byly výsledky srovnatelné s původním nátěrem s obsahem inertního síranu barnatého.

Tab. 4 – Základní lakařsko-technologické hodnocení vysokosušivového alkydového nátěru s obsahem Ca-Sr fosfokřemičitanu a vybraných plniv

Typ plniva	Povrchové zasychání [min]	Tvrdost [%]	Úder rub/líc [cm]	Ohyb [mm]	Hloubení [mm]	Přilnavost [st.]
Síran barnatý (SB)	20	44	<5/10	6	2,2	2
Přírodní křemelina (PřK)	21	29	<5/45	<3	4,4	2
Přírodní křemelina/talek 2:1 (2PřK-T)	17	25	<5/40	<3	4,7	0
Přírodní křemelina/talek 1:1 (PřK-T)	15	29	<5/40	<3	4,7	0
Přírodní křemelina/talek 1:2 (PřK-2T)	12	30	<5/40	<3	4,8	0

Ve srovnání s tímto nátěrem došlo náhradou plnivy na bázi křemeliny a talku ke snížení tvrdosti nátěrů. Výrazné zlepšení bylo pozorováno v případě mechanické odolnosti nátěrů při ohybové zkoušce

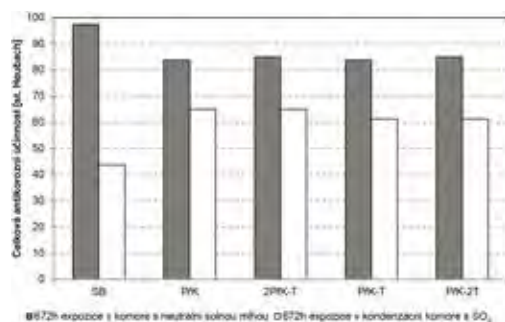
a hloubení. Rovněž došlo i ke zvýšení odolnosti vůči úderu padajícími závažími z lícové strany vzorku, tj. při dopadu na stranu ocelového panelu s nátěrovým filmem.

Během expozice v korozní komoře s neutrální solnou mlhou docházelo u všech vzorků ve srovnání s původní formulací se síranem barnatým k tvorbě osmotických puchýřků. Míra inhibice koroze ocelového podkladu pod nátěrem byla, stejně jako v případě původního nátěrového filmu, vynikající. Celková antikoroziční účinnost modifikovaných nátěrů byla sice nižší než u nátěru obsahujícího jako plnivo syntetický síran barnatý, tj. okolo 85 st. Heubach, kombinací plniv na bázi talku a přírodní křemeliny však bylo dosaženo vynikající přilnavosti nátěrů, a to i po expozici v tomto korozním prostředí.

Po expozici v prostředí kondenzační komory s SO_2 byl zjištěn pozitivní vliv na antikoroziční účinnosti při použití plniv s lamelárním tvarem částic, zejména pokud jde o sklon k tvorbě osmotických puchýřků a schopnost nátěrů chránit ocelový podklad vůči podkorodování. Adheze modifikovaných nátěrových filmů byla po expozici v tomto korozním prostředí srovnatelná jako v případě původní nátěrové hmoty s obsahem síranu barnatého.

Výsledky hodnocení antikoroziční účinnosti po expozici v obou typech korozního prostředí jsou graficky znázorněny na obrázku 4.

Obr. 4 – Antikoroziční účinnost vysokosušinných alkydových NH s obsahem Ca-Sr fosfokřemičitanu a vybraných plniv po expozici v obou typech korozního prostředí



Závěr

Aplikací vybraných pigmentů se sníženým nebo nulovým obsahem zinku lze v některých případech, ve srovnání s tradičními fosforečnany zinečnatými, dosáhnout srovnatelné nebo dokonce vyšší antikoroziční účinnosti nátěrů. V průběhu řešení projektu se podařilo formulovat účinné vodou ředitelné i vysokosušinnové nátěrové systémy, jak z hlediska odolnosti vůči mechanickému namáhání, tak i vůči koroznímu napadení. Vyvinuté nátěrové hmoty vyhovují směrnici 2004/73/EC, nejsou klasifikovány jako produkty nebezpečné pro životní prostředí a jako takové nevyžadují značení výstražným symbolem N.

Poděkování

Tato práce byla realizována díky podpoře Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci projektu MPO FR-TI3/175.

Literatura

- [1] United States Environmental Protection Agency: *Guide to Cleaner Technologies – Organic Coating Replacements*, EPA/625/R-94/006 (1994).
- [2] E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu, Corrosion performance of waterborne Coatings for structural steel, *Prog. Org. Coat.* **37** (1999), s. 131–140.
- [3] M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya, Inhibitor properties of „green“ pigments for paints, *Prog. Org. Coat.* **46** (2003), s. 280–287.
- [4] G. Blustein, M.C. Deya, R. Romagnoli, B. del Amo, Zhree genrations of inorganic phosphates in

solvent and water-borne paints: A synergism case, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005), s. 1386–1397.

- [5] Amirudin a, C. Barreau b, R. Hellouin, D. Thierry, Rvaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.* **25** (1995), s. 339–355.
- [6] F. Galliano, D. Landolt, Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy Coatings on steel, *Prog. Org. Coat.* **44** (2002), s. 217–225.
- [7] P. de Lima-Neto, A. P. de Araujo, W.S. Araujo, A.N. Correia, Stucy of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments, *Prog. Org. Coat.* **62** (2008), s. 344–350.

TECHNOLOGIE PRO ZPRACOVÁNÍ BAREV, PIGMENTŮ A POJIV: MLETÍ, DISPERGACE, EMULGACE

TECHNOLOGY FOR PROCESSING OF PAINTS, PIGMENTS AND BINDERS: GRINDING, DISPERSING, EMULSING

RESCH P.

Fryauf Filmix s.r.o., zastoupení firmy NETZSCH Feinmahltechnik GmbH

V oboru pigmentů a pojiv se často setkáváme s pojmem „disperze“. Disperze mohou mít celou řadu podob (viz tabulka 1), při práci s pigmenty či pojivy se setkáváme se dvěma druhy disperzí: suspenzemi a emulzemi. Klíčovým parametrem pro kvalitu produktu je způsob smísení disperzní a trvalé (okolní) fáze a stabilizace výsledné disperze.

Tab. 1 – Druhy disperzí

Disperzní fáze	Pevná látka	Kapalina	Plyn
Trvalá (okolní) fáze			
Pevná látka	směs krystalů žula	pevná emulze máslo	pevná pěna houba na mytí
Kapalina	suspenze barvy, pigmentové preparace	emulze vodou ředitelný bezbarvý lak	pěna mýdlová pěna
Plyn	aerosol kouř	aerosol mlha	není disperze

Vlastnosti výsledné disperze ovlivňují vedle chemického složení v nemenší míře zvolené technologie a způsob jejich užití.

Firma Netzsch vyvíjí, konstruuje a vyrábí celou řadu technologií, které se uplatňují při zpracování suspenzí a emulzí. Nelze je představit všechny, zaměříme se proto na základní typy, které se výrazně liší svým primárním určením.

DISSOLVERY

Obr. 1 – Dissolver MasterMix



Dissolvery slouží pro smáčení pigmentů, homogenizaci a dispergaci suspenzí. Jsou zařazeny jako předstupeň před další technologií mletí popř. dispergace nebo v případě výroby jednodušších produktů jako zařízení pro získání požadované finální kvality. Pro zajištění dostatečné kvality produktu v obou těchto případech pracují s obvodovou rychlostí minimálně 25 m/s.

HOMOGENIZÁTOR ROTOR / STATOR

Obr. 2 – Homogenizátor KappaVita, typ HM



Homogenizátory se systémem rotor/stator se uplatňují zejména při homogenizaci a stabilizaci emulzí. Díky vysokým obvodovým rychlostem (až 100 m/s) velmi často docilují požadovaných výsledných vlastností produktu.

PERLOVÉ MLÝNY

Obr. 3 – Perlový mlýn typ Zeta



Perlové mlýny jsou velmi univerzálními zařízeními v oblasti mletí či jemné dispergace suspenzí (až do oblastí nanočástic). Jejich univerzálnost je dána velikou flexibilitou z hlediska množství, ale i způsobu vkládání energie do mlecího/dispergačního procesu.

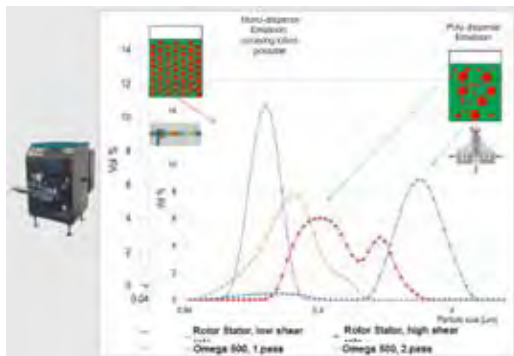
TLAKOVÝ HOMOGENIZÁTOR OMEGA

Obr. 4 – Tlakový homogenizátor Omega

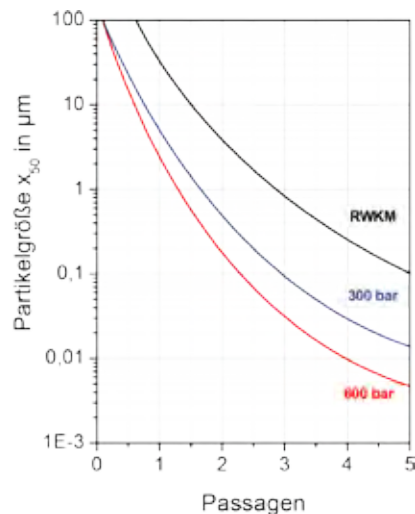


Tlakový homogenizátor Omega je novinkou na poli dispergace suspenzí (není určen pro mletí) a stabilizace a homogenizace emulzí. To vše i v oblasti nanočástic. Při dispergaci suspenzí dokáže u některých produktů výrazně předčít svou efektivitou perlové mlýny, zatímco jiné materiály je možné zpracovávat jen velmi obtížně. Při zpracování emulzí je schopen docílit nejvyšších kvalit prakticky u všech produktů.

Obr. 5 – Příklad srovnání emulgace na homogenizátoru stator/rotor s tlakovým homogenizátorem Omega



Obr. 6 – Příklad srovnání dispergace na perlovém mlýnu (RWKM) a na tlakovém homogenizátoru Omega při různých tlacích, produktem je vodní suspenze sazí.



HIGH PERFORMANCE INORGANIC COLOR PIGMENTS WITH ADDITIONAL FUNCTIONS: SIMPLY MORE THAN JUST A COLOR

LEBERZIPF W.

Shepherd Color International Austria GmbH, Bad Hofgastein

Summary

We are surrounded by colors, which became a very important part in our world. Pigment producers are forced to develop color shades for many different applications in high durable quality. But more and more, you expect more from a pigment than just the color. Additional functions are requested. As a producer of high performance inorganic color pigments, we are asked frequently to offer here a solution. The main focus in our development is to meet the requirements on the market. The last few years we learned that optimizing the production process is a very important issue in the industry. The perfect incorporation of pigments into a coating system is still a very time – and therefore – cost intensive process. New modifications can give here astonishing dispersing properties with outstanding compatibility.

Another important subject is the creation of cooler surfaces. It's the pigment which is the driver for this effect. Thorough understanding of reflection, scattering, and absorbance is mandatory for any development. The selection of the right chemical composition and the control of the production process make the difference in performance.

Key words: Infrared reflectivity, total solar reflectance, heat built up, stir-in, easy dispersibility, complex inorganic color pigments

TESTOVÁNÍ ÚČINNOSTI ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ JAKO NÁHRADA ZA FOSFOREČNAN ZINEČNATÝ

TESTING THE EFFECTIVENESS OF CORROSION INHIBITING PIGMENT AS A REPLACEMENT FOR ZINC PHOSPHATE

HEJDOVÁ M.¹, KALEDOVÁ A.¹, ČERNOŠKOVÁ E.²

¹ Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Pardubice

² Společná laboratoř chemie pevných látek ÚMCH AV ČR, v.v.i. a Univerzity Pardubice,
Fakulta chemicko-technologická, Pardubice

Summary

The most commonly used pigment for anticorrosive coatings are currently zinc phosphate, which can be classify as relatively effective anticorrosion pigments. Zinc phosphate is, however, recently known also as dangerous environment and with high toxicity for water organism which can give long-term results with negative effects in the water environment. The work deals with the testing of anticorrosive pigments, same like pigments based on modified phosphosilicate, borates and core pigments. The aim was to find a replacement for zinc phosphate environmentally unsatisfactory. Pigments were tested in paints based of epoxy-ester solvent type resin (EPOXY 101X60). Coating compositions were subjected to physical and corrosion tests.

Key words: zinc phosphate, epoxy-ester resin, anticorrosive coatings

1 Úvod

Fosforečnan zinečnatý (ZP) řadíme mezi inhibiční antikorozi pigmenty. Kvůli rozpustnosti ve vodě uvolňují inhibiční ionty, které na povrchu chráněného kovu vytvářejí ochranný film, a tím zabraňují přístupu agresivních složek prostředí. Inhibiční účinek fosforečnanu zinečnatého vůči korozi mají hlavně anionty. Zinečnaté kationty tvorbou směsných hydroxidů s korodujícím kovem blokují katodický proces koroze. Fosforečnan zinečnatý jako antikorozi pigment se používá do základních nátěrových hmot na kov, zvláště pak na ocelové povrchy, které mají poskytovat dlouhodobou ochranu proti korozi. Nicméně, použití tohoto pigmentu má značné omezení kvůli jeho toxicitě a nepříznivému dopadu na životní prostředí, proto byly testovány možné náhrady.[1-8]

2 Experimentální část

Experimentální práce byla zaměřena na hledání adekvátní náhrady za fosforečnan zinečnatý (Zinkfosfát ZP10, Heubach GmbH&Co). Jako vhodné pigmenty byly zvoleny Halox BW111 (hydratovaný fosfosilikát barnato-vápenatý, Halox Pigments), Heucophos ZMP (bazický hydratovaný fosfo-molybdenan zinečnatý, Heubach GmbH&Co), Butrol 9102 (metaboritan vápenatý), Corton U501 (fosfo-molybdenan zinečnatý, Silchem) a jako srovnávací byl zvolen suřík (Pb₃O₄). Zvolené pigmenty byly nejprve charakterizovány pomocí olejového čísla a hustoty (Tab.1). Jako pojivo byla zvolena epoxysterová pryskyřice rozpouštědlového typu Epoxy 101X60 (modifikovaná sojovým a ricinovým olejem), u které byla stanovena sušina. Formulace nátěrových hmot byla doplněna o plnivo omyacarb (uhlíčitán vápenatý, Omya a.s.).

Tab. 1 – Charakterizace pigmentů

Parametr	Zinkfosfát	Halox	Butrol	Corton	Heucophos	Suřík
Hustota [g.cm ⁻³]	3,3747	2,9724	2,4666	2,8625	2,6919	9,0282
Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	18,15	23,03	10,94	23,24	22,72	6
KOKP	60,30	57,60	77,51	58,29	60,39	63,19
pH (21. den)	6,17	8,74	9,09	8,02	8,37	9,82
Měrná vodivost [μS.cm ⁻¹]	81,9	129,1	854	214	152,8	33,9
Zinkfosfát ZP10 = fosforečnan zinečnatý Halox BW111 = hydratovaný fosfosilikát barnato-vápenatý Butrol 9102 = metaboritan vápenatý Corton U501 = fosfo-molybdenan zinečnatý Heucophos ZMP = bazický hydratovaný fosfo-molybdenan zinečnatý Suřík = oxid olovnat-olovičitý						

2.1 Formulace a příprava nátěrové hmoty

Formulace nátěrové hmoty byla provedena v programu Formul pro formulaci nátěrových hmot. Objemové koncentrace pigmentů (OKP) byly u všech zvoleny 3% a 10% a doplněny plnivem omyacarb na kritickou objemovou koncentraci (KOKP) 60. Dispergace pigmentů a pojiva byla prováděna na přístroji disolver Dispermat. Směs pigmentu, plniva a pojiva byla dispergována po dobu 30 minut při otáčkách 3 000 ot./min.

2.2 Příprava zkušebních vzorků

Nátěrové hmoty byly nanášeny na ocelové panely o rozměrech 153x76x1 mm a 153x102x1 mm. Ocelové panely byly nejprve zbaveny nečistot očištěním za pomoci chloroformu. Na očištěné ocelové panely byly poté nanášeny nátěrové hmoty krabicovým nanášecím pravitkem a velikosti štěrbiny 200 μm a 250 μm dle normy ISO 1514. Nanášená vrstva nátěrové hmoty byla ponechána potřebnou dobu schnout za laboratorních podmínek (20°C ± 2°C, relativní vlhkost 50 %). Byly změřeny tloušťky suchých nátěrů (DFT) magnetickým tloušťkoměrem.

2.3 Laboratorní korozní zkoušky

Zkouška s povšechnou kondenzací vody (ČSN 03 8131)

Při této zkoušce byly vzorky nátěrových hmot na ocelových panelech vystaveny nepřetržitě expozici (24 hodin) vůči 100% relativní vlhkosti vzduchu v komoře při teplotě 38 °C. Vzorky byly vyhodnoceny po expozici 500 hodin.

Zrychlená korozní zkouška v mlze chloridu sodného (ČSN ISO 9227)

Vzorky nátěrových hmot byly podrobeny expozici 48 hodin (5% roztok NaCl) a poté byly vyhodnoceny.

Zrychlená korozní zkouška v atmosféře SO₂ s kondenzací vodní páry (ČSN ISO 6988)

Korozní proces je zde urychlován kondenzující vlhkostí a SO₂ při teplotě 36 °C. Vzorky nátěrových hmot byly vystaveny nepřetržitě expozici 24 hodin. Vzorky byly hodnoceny po expozici 24 hodin.

Po ukončení korozních testů byly ocelové panely vyhodnoceny dle norem ASTM D 714-87, ASTM D 610 a ASTM D 1654-92. Byla posouzena tvorba puchýřů na filmu (jejich počet a velikost) a koroze v ploše nátěrového filmu (Tab. 2). Celková antikorozi účinnost byla vypočtena dle následujícího vztahu (Rovnice 1):

$$\text{Antikorozi účinnost} = (A+B+C+D)/4, \quad (1)$$

kde A – stupeň puchýřkovatění v ploše nátěrového filmu; B – stupeň puchýřkovatění v řezu na ploše nátěrového filmu; C – koroze kovového podkladu; D – koroze v řezu na kovovém podkladu.

Tab. 2 – Laboratorní korozní zkoušky

Pigment	Koroze v ploše [%]	Puchýře	Koroze podkladu [%]	Celková antikorozní účinnost	Celková odolnost
3% Zinkfosfát	3	2F	1	75	99
10% Zinkfosfát	3	4F	10	70	99,75
3% Halox	0,3	4F	0,3	86,7	98,63
10% Halox	0,1	2F	0,1	86,7	99,88
3% Butrol	0,1	–	0,01	97,8	100
10% Butrol	0,3	–	0,1	98,3	100
3% Corton	0,1	6F	0,01	90,8	95,25
10% Corton	0,01	0	0,01	100	100
3% Heucophos	0,03	8F	0,3	91,2	99,75
10% Heucophos	10	8F	3	73,3	98,5
3% Suřík	0,03	–	0,03	99	100
10% Suřík	0,01	–	0,01	100	100

2.4 Mechanické vlastnosti nátěrů

Stupeň adheze povlaků metodou mřížkové (ISO 2409)

Stanovení bylo prováděno řezacím nožem s břity, které měly rozstup 2 mm, a s jeho použitím byla vytvořena mřížka, která je utvořena dvěma na sebe kolmými řezy. Vzhled vytvořené mřížky určujeme dle stupnice 0 až 5 na základě porovnáním se standardy (Tab. 3).

Odolnost proti nárazu (ISO 6272)

Tento test určuje největší výšku volného pádu závaží o hmotnosti 1000 g, při které nátěrový film stále odolává poškození (Tab. 3).

Stanovení odolnosti nátěru hloubením (ISO1520)

Cílem tohoto testu je stanovit odolnost nátěru proti deformaci způsobenou vnikáním ocelové kuželky konstantní rychlostí do nátěru. Výsledek testu se udává v mm. Sledována je nejmenší hloubka, která způsobuje první narušení nátěrového filmu (Tab.3).

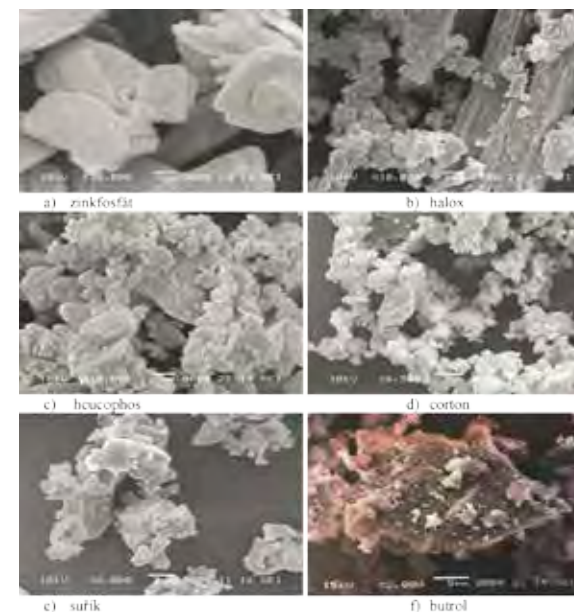
Odolnost povlaku při ohýbání přes válcový trn (ISO 1519)

Výsledek tohoto testu ukazuje největší průměr trnu (v mm), kolem kterého lze ohnout ocelový panel, kdy je soudržnost nátěrového filmu narušena (Tab. 3).

Tab. 3 – Mechanické vlastnosti

Pigment	Hloubení [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Ohyb [mm]	Celková odolnost
3% Zinkfosfát	3	2F	1	75	99
10% Zinkfosfát	3	4F	10	70	99,75
3% Halox	0,3	4F	0,3	86,7	98,63
10% Halox	0,1	2F	0,1	86,7	99,88
3% Butrol	0,1	–	0,01	97,8	100
10% Butrol	0,3	–	0,1	98,3	100
3% Corton	0,1	6F	0,01	90,8	95,25
10% Corton	0,01	0	0,01	100	100
3% Heucophos	0,03	8F	0,3	91,2	99,75
10% Heucophos	10	8F	3	73,3	98,5
3% Suřík	0,03	–	0,03	99	100
10% Suřík	0,01	–	0,01	100	100

Obr. 1 – Snímky SEM použitých pigmentů



3 Výsledky a diskuze

Nátěrové hmoty byly podrobeny zrychleným korozním testům a byla zjišťována mechanická odolnost nátěrových filmů. Jako referentní nátěr byl zvolen nátěr s obsahem suříku, který vykazoval vynikající antikorozní účinnost i mechanickou odolnost. Z výsledků lze usuzovat, že jako nejvhodnější náhrada za toxický fosforečnan zinečnatý je butrol, vhodnost ostatních pigmentů byla posuzována

podle obsahu antikoroziho pigmentu a výsledků celkové antikorozi účinnosti (Tab. 4). Nutno však podotknout, že jako vhodné můžeme považovat i ostatní zvolené pigmenty. Předmětem dalšího experimentu bude záměna pojiva.

Tab. 4 – Seřazení pigmentů dle vhodnosti

Pigment	3% Butrol	10% Butrol	3% Heucophos	3% Halox	10% Halox	10% Corton	10% Heucophos	3% Corton
Celková odolnost	100	100	99,75	98,63	99,88	100	98,5	95,25

4 Poděkování

Projekt je řešen díky finanční spoluúčasti MPO v rámci projektu FR-TI3/175.

5 Litetratura

- [1] F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Mechanistic approach for evaluation of the corrosion inhibition of potassium zinc phosphate pigment on the steel surface: Application of surface analysis and electrochemical techniques, *Dyes and Pigments*, **2014**, 109, p. 189–199.
- [2] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell: Anticorrosive coatings: a Review, *J Coat Technol Res* **2009**; 6, p. 135–176.
- [3] M.A. Abd El-Ghaffar, N.M Ahmed, E.A. Youssef: A method for preparation and application of micronized ferrite pigments in anticorrosive solvent-based paints, *J Coat Technol Res* **2010**; 7, p. 703–713.
- [4] S.Y. Arman, B. Ramezanzadeh, S. Farghadani, M. Mehdipour, A. Rajabi: Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaceous iron oxide particles, *Corros Sci* **2013**; 77, p. 118–127.
- [5] F.B. Diniz, G.F. De Andrade, C.R. Martins, W.M. De Azevedo: A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel, *Prog Org Coat* **2013**; 76, p. 912–926.
- [6] R. Naderi, M. Mahdavian, A. Darvish: Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment, *Prog Org Coat* **2013**; 76, p. 302–306.
- [7] P. De Lima-Neto, A. De Araujo, W. Araujo, A. Correia: Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments, *Prog Org Coat* **2008**; 62, p. 344–350.
- [8] J. Sinko: Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Prog Org Coat* **2001**; 42, p. 267–282.

VODIVÉ POLYMERY A KOMPOZITNÍ PIGMENTY V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

CONDUCTING POLYMERS AND COMPOSITE PIGMENTS IN COATINGS

HÁJKOVÁ T., KALEDOVÁ A.

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

Summary

This work deals with the study of conductive polymers and anticorrosion pigments, focusing on a group of pigments based on mixed oxides. The conductive polymer polyaniline phosphate was chosen and prepared by oxidative polymerization. As pigments based mixed oxides were synthesized pigments TiO_2 and CaTiO_3 . Properties pigments were compared with coating and without coating in ascending series of concentrations in polymer films. Composite materials have been prepared by chemical polymerization of selected pigments conductive polyaniline-based polymer phosphate. To study the effectiveness of corrosion films were prepared by a model based on modified alkyd resins. Corrosion films efficacy was evaluated on the basis of corrosion resistance tests of coatings to the atmosphere with sulfur dioxide SO_2 . Further mechanical tests were carried out: adhesion test, test excavation, impact test and bending test film. The results obtained show good corrosion efficiency in low concentrations tested composites and excellent mechanical properties.

Key words: anticorrosive pigment, conductive polymers, coating particles, anti-corrosion protection

1 Úvod

Jednou z možností ochrany kovových materiálů pomocí antikorozičních nátěrových hmot je použití vodivých polymerů, jako jsou například polyanilin, polypyrrol, polyfenylen, polythiofen a další. Tyto látky jsou stále intenzivně zkoumány a nacházejí se pro ně stále nová využití. Polyanilin patří mezi nejzkoumanější vodivé polymery vůbec. V mnoha studiích je řešen jeho vliv na antikorozi ochranu. [1–5]

Pro syntézu antikorozičních pigmentů se jako jedno z možných řešení nabízí využití sloučenin se strukturou perovskitu, jehož obecný vzorec je ABX_3 . Jejich vynikající vlastnosti pro aplikaci do nátěrových hmot jsou především fyzikální a chemická stabilita, nerozpustnost a termická stabilita. [6,7]

Pigmenty, které jsou záměrně potažené tenkou vrstvou polyanilinu byly rovněž použity v mnoha studiích zaměřených na vytváření nových antikorozičních pigmentů, které by byly schopny zajistit nejvyšší úroveň ochrany povrchové upravených kovů. [8,9]

Využití vodivých polymerů spočívá v dobrých vlastnostech, jako je plastičnost a pevnost. Výhodou je i nízká cena, snadnost výroby a vysoká elektrická odolnost. Funkční vlastnosti vodivých polymerů pro řadu aplikací lze rozšířit přípravou kompozitů a to využitím nejrůznějších plniv. Polyanilin je pravděpodobně nejstarší vodivý polymer [10] a nejčastěji se používá v práškové formě jako pigment. Připravuje se chemickou polymerizační oxidací anilinu. [11]

V nátěrových hmotách je výhodné použít kompozity vytvořené z vrstvy vodivého polymeru a anorganické částice jako ochranu proti korozi kovových materiálů. Musí být však zachována vodivá vlastnost polymeru. Polyanilin fosfát musí vykazovat kyselé pH, aby si zachoval vodivý charakter. [12,13] Možnost povrchové úpravy pigmentů pomocí polyanilinu byla prověřována i v této práci.

Polyanilin nalezneme v pěti základních formách. Jednotlivé formy se od sebe liší chemickou strukturou, stabilitou, elektrochemickými vlastnosti, zbarvením, stupněm oxidace či stupněm protonace. [14,15]

2 Experimentální část

2.1 Příprava pigmentu a jejich povrchová úprava vrstvou polyanilinu

Pro hodnocení antikorozi ochrany kovu byly vybrány dva směsné pigmenty s obsahem Ti. Jedním z pigmentů byl perovskit CaTiO_3 , který byl připraven vysokoteplotní syntézou z TiO_2 a CaCO_3 . Velmi důležitá je úprava pigmentových částic na vhodnou velikost pro aplikaci do nátěrových hmot, proto další fází bylo mokré mletí. Mokré mletí bylo provedeno v kulovém v planetárním mlýnu (Pulverisette 6,

Netsch, Německo) v mlecí nádobě ze zirkonsilikátové keramiky, jako mlecí tělíska byly používány válečky rovněž ze zirkonsilikátové keramiky. Doba mletí produktů činila 5 hodin při 400 ot./min. Roze-mleté pigmenty byly znovu promyty vodou a sušeny v laboratorní elektrické sušárně při teplotě 105 °C. Druhým pigmentem byl TiO₂ rutilového typu vyrobený průmyslově (výrobce Precheza Přerov).

Pro získání povrchové úpravy se pigment 20 g suspenduje v 250 ml 0,2 M anilinu (Fluka, Švýcar-sko) roztoku 0,4 M kyseliny o-fosforečné (Lachema, Česká republika) a 0,5 M peroxidisíranu amon-ném (Lachema, Česká republika). Reakce probíhá při pokojové teplotě za stálého míchání po dobu 1 hodiny. Po 24 hodinách následuje promytí 0,2 M kyselinou o-fosforečnou a acetonem. Sušení probíhá v sušárně při 60 °C. V tabulce 1 jsou uvedeny fyzikálně-chemické vlastnosti testovaných pigmentů a kompozitních pigmentů.

Tab. 1 – Hodnoty použitých pigmentů

Pigment	CaTiO ₃	TiO ₂	CaTiO ₃ /PANI	TiO ₂ /PANI
Hustota [g/cm ³]	3,613	3,8539	2,9881	2,94
Olej. číslo [g ol./ 100 g pigm.]	26,55	18,37	24,33	21,68
KOKP	49,22	56,78	56,13	59,33
pH (21.den)	11,52	6,58	5,02	6,84
Měrná vodivost [μS/cm]	5620	190	3050	1640

2.2 Formulace a příprava modelových nátěrových hmot

Nátěrové hmoty byly formulovány na bázi modifikované alkydové pryskyřice sojovým olejem. Testované nátěry bez povrchové úpravy byly formulovány na objemovou koncentraci (OKP) 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 a 50 a na kritickou objemovou koncentraci jednotlivých pigmentů (KOKP). Povr-chově upravené pigmenty tenkou vrstvou polyanilinu byly formulovány na OKP 1, 3, 5, 10 a 30 a na OKP =KOKP. Konstantní poměr objemové koncentrace pigmentu na kritickou objemovou koncentraci pigmentu (OKP/KOKP=0,5) byl upraven pomocí plniva (obchodní název Plastorit). Plastorit-micro je směs slídy, křemene a chloridu. Použité plnivo má lamelární tvar částic a spolu s použitou alkydovou pryskyřicí tvoří bariéru v nátěrovém filmu.

2.3 Příprava kkušebních vzorků na ocelových panelech

Připravené nátěrové hmoty byly naneseny na dva druhy ocelových panelů třídy 11. Rozměry pa-nelů pro korozní zkoušky byly 150 x 100 x 0,9 mm a pro mechanické zkoušky 150 x 75 x 0,9 mm. Oce-lové panely pro korozní zkoušky byly opatřeny jednou vrstvou nátěrového filmu pomocí krabicového nanášecího pravítka se šterbinou 200 μm, pro ocelové panely určené na mechanické zkoušky byly využity nanášecí pravítka se šterbinou 250 μm. Na nátěrových filmech byl uprostřed proveden svislý řez v délce 10 cm, čímž došlo k porušení nátěru až na ocelový panel. Řez byl proveden pro srovnání chování neporušeného nátěrového filmu.

3 Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlené korozní zkoušky

Urychlené korozní zkoušky jsou založeny na zintenzivnění těch faktorů, které v přírodních podmín-kách ovlivňují životnost nátěrů. Ochranný účinek organických povlaků je založen především na bariéro-vých vlastnostech a korozně-inhibiční funkci antikorozních pigmentů. Získané výsledky z urychlených korozních zkoušek byly zpracovány dle norem ASTM D 714-87, ASTM D 610-85 a ASTM D 1654-92.

3.1 Zrychlená cyklická zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO₂

Zkouška byla provedena dle ČSN ISO 32 31. Při této zkoušce je zjišťována odolnost organické-ho povlaku a zamezení šíření koroze od řezu vůči korozním vlivům oxidu siřičitého a působení vody. V komoře byla téměř 100% relativní vlhkost.

Celý cyklus testu byl ukončen po 100 hodinách. Po vyhodnocení korozních projevů na nátěru byl nátěrový film odstraněn pomocí 20% roztoku hydroxidu sodného. Po jeho odstranění byly opět vyhodnoceny korozní projevy v ploše korozních panelů. Nakonec byla vypočítána hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů (viz vzorec 1).

4 Metody hodnocení korozních zkoušek

Hodnocení výsledků korozních zkoušek bylo provedeno vyhodnocením stavu povrchu nátěru, dle míst nerovnoměrného napadení, zasažené plochy a dalších. Následně byl nátěrový film odstraněn a povrch kovového panelu znovu vyhodnocen. Obě vyhodnocení se řídily normami ASTM.

4.1 Metoda pro hodnocení stupně tvorby puchýřků v ploše nátěru a puchýře v řezu nátěru

Hodnocení je založeno na zjištění odolnosti organického povlaku vůči defektům, které vznikají při difuzi okolního prostředí nátěrem ke kovovému panelu. Vyhodnocení zkoušky probíhá dle foto-grafických standardů (pomocí ISO 4628 – 2). Puchýř se tvoří tehdy, pokud dojde k místnímu porušení ochranné funkce organického povlaku. Definici puchýře lze uvést například jako lokální oblast ztráty adheze ke kovovému panelu.

Hodnocení metodou dle ASTM D 714 – 87 začalo okamžitě po ukončení expozice. Vyhodnoco-vané povrchy byly subjektivně porovnávány s fotografiemi vzorových příkladů, které je součástí normy ASTM D 1654 – 92.

4.2 Hodnocení koroze kovu v řezu

Hodnocení tohoto korozního projevu bylo provedeno dle normy ASTM D 1654 – 92. Provádí se pro posouzení inhibiční schopnosti aktivních složek nátěru. Podstatou metody je určení rozsahu koroze v okolí uměle vytvořeného řezu. Vzorek byl vyhodnocen a následně ponořen do 10% roztoku NaOH, čímž došlo k odstranění nátěrového filmu. Po omytí byl ocelový panel opět vyhodnocen a výsledky byly zaneseny do tabulky a zpracovány.

4.3 Metoda hodnocení stupně koroze v ploše podkladu

Korozní projevy byly stanoveny metodou dle ASTM D 610 – 85. Po vyhodnocení byly nátěry dány na 24 hodin do 10% roztoku NaOH. Tím došlo k odstranění nátěrů z plochy. Panely byly poté opláchnuty destilovanou vodou, ořeny chloroformem a znovu stejným způsobem vyhodnoceny.

4.4 Celkové hodnocení urychlených korozních zkoušek

Výše uvedené metody hodnocení projevů korozních napadení podkladu a samotného filmu byly spojeny. Díky nim byla získána jedna hodnota celkové ochranné účinnosti.

Pro její výpočet byl odvozen vzorec:

$$\text{Celková antikoroziční účinnost} = (A+B+C+D)/4, \quad (1)$$

kde *A* – stupeň puchýřkovatění v ploše nátěrového filmu, *B* stupeň puchýřkovatění v řezu nátěro-vého filmu, *C* – koroze kovového podkladu, *D* – koroze v řezu na kovovém podkladu.

4.5 Hodnocení fyzikálně-mechanických zkoušek nátěrových filmů

Mezi fyzikálně-mechanické zkoušky nátěrů na ocelových panelech se řadí odolnost proti úderu, hloubení, přilnavosti a ohybu. Stanovení odolnosti nátěru při deformaci úderem vypovídá o přilnavosti filmu při deformaci k podkladu a to z lícové strany plechu s nátěrem dle ČSN ISO 67 72. Stanovení odolnosti filmu při ohybu dává informaci o schopnosti odolávat deformaci, neodlupovat se a bylo provedeno dle ČSN ISO 15 19. Ze stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení vyplývá míra tažnosti nátěru a bylo provedeno dle ČSN ISO 24 09. Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou dává informace o zakotvení nátěru k povrchu natřeného podkladu dle ČSN ISO 24 09.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Vyhodnocení vlastností nátěrových hmot na základě nepřímých korozních zkoušek

5.1.1 Tloušťka nátěrového filmu

Byla zvolena jedna vrstva nátěrového filmu na ocelový panel tak, aby došlo k přísnějším podmín-kám při vystavení nátěru jednotlivým zkouškám. Průměrná tloušťka nátěrového filmu byla 75 ± 10 μm.

5.1.2 Fyzikálně-mechanické zkoušky nátěrových filmů

Všechny připravené nátěrové filmy vykazovaly velmi dobré fyzikálně – mechanické vlastnosti. Dle naměřených výsledků lze konstatovat, že povrchová úprava přispěla ke zlepšení mechanické odolnosti, přičemž nejvíce mechanicky odolné byly nátěry s nižší koncentrací perovskitového pigmentu.

5.2 Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky

5.2.1 Výsledky zrychlené korozní zkoušky nátěrů se svislým řezem po expozici v komoře s obsahem SO₂

Výsledky korozní zkoušky nátěrů neprokázaly ani v jednom případě tvorbu puchýřků ve svislém řezu nátěru. V ploše nátěru se osmotické puchýře vyskytly v menší míře u TiO₂, CaTiO₃/PANI a TiO₂/PANI. Po expozici v komoře se koroze v řezu jevila u všech testovaných nátěrů. Koroze v řezu u CaTiO₃ byla nižší od hodnot OKP = 20 %, zatímco u TiO₂ byla nižší hodnota koroze do OKP = 20 %. U povrchově upraveného pigmentu byla koroze v řezu nízká u všech OKP.

Puchýřky v ploše nátěru vykazovaly u povrchově upravených i neupravených pigmentů podobné hodnoty a to v rozmezí 8F až 6M.

Koroze v podkladu nátěrového filmu byla u povrchově neupraveného pigmentu nízká při OKP = KOKP. U CaTiO₃ to bylo 1 % při (OKP = KOKP = 49 %). Nejnížší hodnota koroze v podkladu u TiO₂ byla 10 % (OKP = 50 %). Zatímco u CaTiO₃/PANI byla hodnota koroze podkladu 16 % (OKP = 3 %) a u TiO₂/PANI 16 % (OKP = 3–50 %). Nejvyšší celková antikoroziční účinnost byla vyhodnocena u CaTiO₃ 90 % (OKP = 40 %) a 93 % (OKP = 49 %).

Důležité je podotknout, že povrchově upravené pigmenty mají v rámci jedné řady nátěru velmi podobné hodnoty antikoroziční účinnosti. Nejúčinnější koncentrace vodivého polymeru se však pohybovaly především při nižším OKP = 3, 5 a 10 % u obou upravovaných pigmentů. Hodnoty celkové antikoroziční účinnosti dosahovaly u povrchově upravených pigmentů 60–70 %. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 2–5.

Vyhodnocení korozní zkoušky nátěrových filmů s řezem v kondenzační komoře s SO₂ po 100 hodinách

Tab. 2 – Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře pro nátěry s řezem a s obsahem CaTiO₃

OKP _{CaTiO₃} [%]	Stupeň koroze v řezu	Koroze podkladu [%]	Celková antikoroziční účinnost
1	2	50	71
3	2	50	71
5	1	50	74
10	2	33	75
15	2	33	75
20	1	33	78
30	1	33	78
40	1	3	90
49	1	1	93
* u těchto nátěrů nebyly zjištěny puchýřky v ploše			

Tab. 3 – Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře pro nátěry s řezem a s obsahem TiO₂

OKP _{CaTiO₂} [%]	Puchýřky v ploše	Stupeň koroze v řezu	Koroze podkladu [%]	Celková antikoroziční účinnost
1	8D	1	33	58
3	8D	1	33	58
5	8MD	1	50	59
10	8MD	1	50	59
15	6MD	1	33	61
20	8M	2	33	65
30	8M	2	33	65
40	8M	1	33	68
50	6M	2	10	74
56	6MD	2	16	69
60	8MD	1	16	68

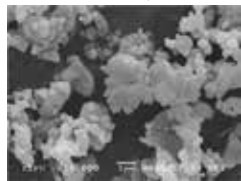
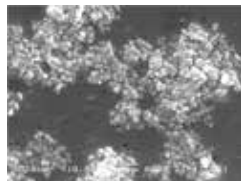
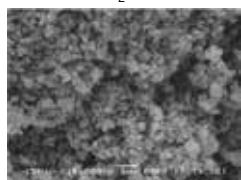
Tab. 4 – Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře pro nátěry s řezem a s obsahem CaTiO₃/PANI

OKP _{CaTiO₃/PANI} [%]	Puchýřky v ploše	Stupeň koroze v řezu	Koroze podkladu [%]	Celková antikoroziční účinnost
1	8MD	1	50	59
3	6M	1	16	71
5	8M	1	33	68
10	8M	1	33	68
30	8D	1	33	58
56	8MD	1	50	58

Tab. 5 – Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře pro nátěry s řezem a s obsahem TiO₂/PANI

OKP _{CaTiO₂/PANI} [%]	Puchýřky v ploše	Stupeň koroze v řezu	Koroze podkladu [%]	Celková antikoroziční účinnost
1	8D	1	33	58
3	8D	1	16	63
5	8D	1	16	63
10	8M	1	50	64
30	8D	1	33	58
56	8D	2	>50	50

Pořadí celkové antikoroziční účinnosti nátěrů a jejich průměrné hodnoty tedy jsou: nátěr s obsahem CaTiO₃ (79 %) > nátěr s obsahem TiO₂ (64 %) > nátěr s obsahem CaTiO₃/PANI (63 %) = nátěr s obsahem TiO₂/PANI (60 %).

Obr. 1 – Morfologie částic 10 000x zvětšených na elektronovém mikroskopuČástice CaTiO_3 Částice TiO_2 Částice $\text{CaTiO}_3/\text{PANI}$ Částice TiO_2/PANI **Závěr**

V této práci byly zkoumány vlastnosti povrchově upravených pigmentů pomocí polyanilinu fosfátu (PANI). Byly testovány perovskit CaTiO_3 a pigment TiO_2 , které jsou strukturně odlišné. Jako plnivo bylo ve všech případech použito křemičitanové plnivo, pojivem nátěrových hmot byla alkydová pryskyřice rozpouštědlového typu. Byly testovány povrchově upravené pigmenty vrstvou PANI a povrchově neupravené při různých koncentracích (OKP). Perovskit CaTiO_3 je považován za antikorozi pigment, vycházel při korozních zkouškách lépe než rutil TiO_2 , který je řazen mezi bílé pigmenty.

Byly připraveny modelové nátěry s obsahem testovaných pigmentů v těchto koncentračních řadách:

- Nátěry s obsahem CaTiO_3 při OKP = 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 49, 55.
- Nátěry s obsahem TiO_2 při OKP = 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 56, 60.
- Nátěry s obsahem $\text{CaTiO}_3/\text{PANI}$ při OKP = 1, 3, 5, 10, 30, 56.
- Nátěry s obsahem TiO_2/PANI při OKP = 1, 3, 5, 10, 30, 59.

Všechny nátěry byly podrobeny mechanickým zkouškám a zrychleným korozním testům v SO_2 komoře.

Z výsledků fyzikálně – mechanické zkoušky nátěrových filmů je zřejmé, že povrchová úprava jednoznačně přispěla ke zlepšení mechanické odolnosti. Z toho vyplývá větší odolnost narušení filmu při průniku tělesa, než u povrchově neupravených pigmentů.

U zrychlené zkoušky v kondenzační komoře s obsahem SO_2 stojí za zmínění, že korozní projev puchýřky v řezu se neprojevil u žádného ze zkoumaných filmů. Puchýřky v ploše podkladu nebyly identifikovány u povrchově neupraveného CaTiO_3 .

Bylo zjištěno, že nejúčinnější nátěr s povrchově upraveným pigmentem byl nátěr v nízkých koncentracích pigmentu a to v rozsahu OKP = 1–5. Ze zkoumaných nátěrů byl odolnější nátěr s obsahem pigmentu CaTiO_3 než s obsahem TiO_2 a to povrchově v případě jak upraveného tak i neupraveného pigmentu. Nátěr s obsahem $\text{CaTiO}_3/\text{PANI}$ při OKP=3 % dosahoval vysokou antikorozi účinnost, stejnou jako CaTiO_3 .

Na závěr lze konstatovat, že je účelný další výzkum těchto vodivých polymerů v souvislosti s použitím jiných koncentrací či jiného pojiva.

Literatura

- [1] K. Saravanan, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment, *Progress in Organic Coatings*, **2007**, 59, p160–167.

- [2] M.M. Popović, B.N. Grgur, V.B. Mišković–Stanković, Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution, *Progress in Organic Coatings*, **2005**, 52, p359–365.
- [3] A. Kalendová, D.Veselý, J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 62, p105–116.
- [4] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T. Wen, Y. Wei, One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36, p671–712.
- [5] P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D.J. Irvin, J.A. Irvin, A. Guenther, J.D. Stenger-Smith, Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings, *Radiation Physics and Chemistry*, **2003**, 68, p387–394.
- [6] L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.B. Liu, X. Zhou, C.H. Li, Formability of ABO₃ cubic perovskites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2008**, 69, p967–974.
- [7] V.R. Choudhary, S. Banerjee, B.S. Uphade, Activation by hydrothermal treatment of low surface area ABO₃-type perovskite oxide catalysts, *Applied Catalysis A*, **2000**, 197, p183–186.
- [8] S. Sathiyarayanan, S.Syed Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection of magnesium ZM 21 alloy with polyaniline–TiO₂ composite containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, **2007**, 59, p291–296.
- [9] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection coating containing polyaniline glass flake composite for steel, *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, p2087–2094.
- [10] T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbil, A new multilayer coating for mild steel protection, *Progress in Organic Coatings*, **2004**, 50, p115–122.
- [11] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, *Journal on Environmental Degradation of Materials and its Control*, **2008**, 50, p721–728.
- [12] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, A new corrosion protection coating with polyaniline–TiO₂ composite for steel, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, p2068–2074.
- [13] J. Brodinová, J. Stejskal, A. Kalendová, Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**, 68, p1091–1095.
- [14] Y.F. Jiang, X.W. Guo, Y.H. Wei, C.Q. Zhai, W.J. Ding, Corrosion protection of polypyrrole electrodeposited on AZ91 magnesium alloys in alkaline solutions, *The Journal of Electronic Polymers and Electronic Molecular Metals*, **2003**, 139, p335–339.
- [15] N. E. Kazantseva, J. Vilčáková, V. Křesálek, P. Sába, I. Sapurina, J. Stejskal, Magnetic behaviour of composites containing polyaniline-coated manganese-zinc ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, 269, p30–37.

SLOUČENINY V(IV) JAKO SIKATIVY OXOPOLYMERACNĚ ZASYCHAJÍCÍCH NÁTĚROVÝCH HMOT

COMPOUNDS OF V(IV) AS A DRIERS THE AIR-DRYING PAINTS

PREININGER O.¹, HONZÍČEK J.¹, VINKLÁREK J.², ERBEN M.²

¹ Univerzita Pardubice, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Pardubice, ondrej.preininger@seznam.cz

² Univerzita Pardubice, Katedra obecné a anorganické chemie, Pardubice

Summary

Komplexy některých přechodných kovů jsou v současné době využívány jako sikativy pro nátěrové hmoty. Nejčastěji používaným kovem je v současné době kobalt, ale pro jeho cytotoxicitu je snaha tento kov v nátěrových hmotách nahradit za netoxické alternativy. Jako vhodná náhrada se jeví sloučeniny vanadu. Sikativační vlastnosti vanadu jsou již poměrně dlouhou dobu známy, ale jedná se o málo používaný sikativ. Tato práce se zaměřila na studium sikativačních vlastností a mechanismus působení sloučenin vanadu(IV) v oxopolymeračně zasychající nátěrové hmotě. Pro stanovení sikativační aktivity byla použita: měření tvrdosti na kyvadle Persoz, měření doby zasychání na B. K. drying recorder. Pro studium mechanismu působení vanadu(IV) v alkydové pryskyřici byla použita měření kinetiky pomocí FTIR spektroskopie přímo v alkydové pryskyřici a EPR spektroskopie. Jako pojivo byl použit alkyd modifikovaný sojovým olejem, střední olejové délky. Ze získaných výsledků je patrné, že studované sloučeniny mají velmi dobrou sikativační aktivitu. V porovnání s komerčním Co-sikativem (Co-Nuodex) dosahovaly studované látky velmi dobrých výsledků i při velmi nízkých koncentracích. Všechny modelové filmy s obsahem V dosahovaly dobrých časů zasychání a poměrně vysokých relativních tvrdostí, které byly srovnatelné s komerčním Co-sikativem. Z měření IR spektroskopie bylo zjištěno, že největší rozdíl v zasychání alkydové pryskyřice sikativované Co a sikativované V je na začátku autooxidačního procesu. Kdy modelové filmy s obsahem Co mají poměrně dlouhou inhibiční periodu, zatímco modelové filmy s obsahem vanadu tuto inhibiční periodu nemají. Výsledky z EPR spektroskopie potvrdily přítomnost komplexu vanadu(IV) po celou dobu sikativačního procesu.

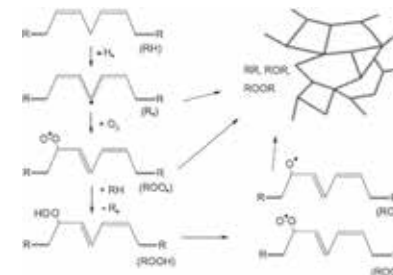
Key words: vanad, sikativy, alkyd

1 Úvod

Nátěrové hmoty nalézají v současné době široké uplatnění v celé škále průmyslových odvětví. V poslední době díky zvyšujícím se cenám fosilních zdrojů roste poptávka po materiálech z obnovitelných zdrojů. V oboru nátěrových hmot mají velké zastoupení oxidačně zasychající nátěrové hmoty, jejichž pojivová složka je schopna reagovat se vzdušným kyslíkem a bez přídavku tvrdidel tak vytvářet pevný a nerozpustný film (obr. 1) [1]. Velkou výhodou tohoto typu nátěrových hmot je kromě samovolné polymerace pojiva také dobrá dostupnost výchozích surovin. Tyto suroviny jsou z velké části tvořeny rostlinnými oleji. Tyto oleje obsahují ve svých molekulách dvojně vazby. Právě díky těmto dvojným vazbám je pojivová složka schopná reagovat se vzdušným kyslíkem a následné reakce vedou k vytvoření trojrozměrné polymerní struktury. Aby tato reakce proběhla dostatečně rychle a v požadovaném rozsahu, je nutné do oxidačně zasychajících nátěrových hmot přidávat katalyzátory této reakce, tzv. sikativy nebo také sušidla. Sušidlo (sikativ) je definováno jako aditivum (katalyzátor) urychlující zasychání některých druhů nátěrových hmot, zejména na bázi vysychavých olejů. Jsou to kovová mýdla (naftanáty, rezináty, oktoáty s kationty Pb, Co, Mn, Zn, Ca aj.) nebo jejich roztoky v organických rozpouštědlech.

Látky urychlující příjem kyslíku, se nazývají prooxidanty. Můžeme je dělit na přírodní a syntetické. Tyto látky jsou složeny buď z látek, které obsahují vázaný kovový komplex nebo sloučeniny, které se velmi snadno oxidují a tvoří přitom lehce radikály. Mezi přírodní prooxidanty patří chlorofyl, hemoglobin a hemin. Syntetické prooxidanty se dělí na několik skupin: Radikály, organokovové sloučeniny, peroxidy a hyperperoxidy a organické soli (mýdla vícemocných kovů)

Obr. 1 – Mechanismus zasychání na vzduchu schnoucích nátěrových hmot [1]



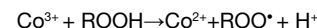
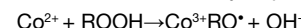
Sikativy by se daly rozdělit do tří hlavních skupin. Na povrchová nebo také primární sikativy, sekundární a na pomocné sikativy.

Povrchové sikativy:

Povrchové sikativy jsou také známé pod pojmem vrchní sikativy nebo oxidační sikativy. Tyto sikativy urychlují zasychání od shora dolů. Neovlivňují však zasychání pouze na povrchu, jak by se mohlo podle názvu zdát. Jsou používány do nátěru v množstvích od 0,005 % až do 0,2 % a to v závislosti na jejich aktivitě a na množství olejové složky. Nejčastěji používanými primárními povrchovými sikativy jsou soli kovů: kobalt, mangan, železo a vanad. Z těchto sikativ se nejčastěji v komerčním užití používají sikativy na bázi kobaltu a manganu. Aby se kov mohl považovat za povrchový sikativ, musí být centrum tohoto sikativu, což je přechodný kov, schopné měnit oxidační stavy v jednotlivých redox reakcích z nižšího do vyššího stavu. Povrchové sikativy se mohou účastnit více reakcí v autooxidačním procesu než jen rozkladu hydroperoxidů [2].

Nejčastěji používané primární sikativy jsou na bázi kobaltu. Mají největší aktivitu jak ve vodou ředitelných, tak v rozpouštědlových nátěrových hmotách, které zasychají oxopolymeračním mechanismem. Nejčastěji používanou formou jsou oktoáty nebo naftanáty. Jestliže se použije samotný kobalt, nebo v relativně velkém množství, tak v první fázi vzniká na povrchu pevný film, který pak brání prostupování kyslíku i pod povrch filmu. Díky tomu může dojít ke zvlnění povrchu. Toto zvlnění je důsledkem toho, že pevný film snižuje schopnost přizpůsobit se ztrátě volného objemu při přechodu z kapaliny na pevnou fázi. Tento problém se řeší rovnoměrnějším prosycháním filmu. Toho můžeme docílit tím, že se zkombinují různé sikativy. Abychom dosáhli, co nejmenšího zbarvení vzniklého filmu je důležité, aby bylo použito co nejméně sikativu. Struktura aktivního kobaltu při procesu zasychání není dosud přesně známa. Nicméně už byly navrženy některé komplexy. Kobalt katalyzuje několik reakcí, které vedou k urychlení autooxidačního procesu. Nejdůležitější z nich je urychlení rozpadu hydroperoxidů na volné radikály. Ty pak reagují v procesu síťování (Rovnice 1).

Rovnice 1 – Rozklad hydroperoxidů pomocí kobaltových sikativ:



Biologické studie se sloučeninami kobaltu prokázaly jeho karcinogenní a genotoxické účinky [3], a proto je v současné době vyvíjeno velké úsilí při hledání plnohodnotné náhrady kobaltnatých sikativů.

Dalšími často používanými sikativy jsou na bázi manganu. Typickým zástupcem manganatých sikativ je komplex s acetylacetone. Jsou – li použity samostatně, vytváří tvrdé, ale křehké filmy. Nicméně vysoká vzdušná vlhkost může snižovat vytvrzovací schopnost manganu. Proto jsou používána hlavně v kombinaci s kobaltnatými sikativy, a to hlavně proto, aby vylepšily prosychání filmu. Manganaté sikativy jsou méně účinné než kobaltnaté, avšak jejich účinek může být vylepšen přidáním vhodného ligandu jako je 2,2 – bipyridin. Tento ligand zlepšuje účinek manganu hlavně na začátku autooxidačního procesu. Pro zlepšení účinnosti manganatých sikativ v pozdějších fázích zasychání je vhodné použít sekundárních sikativ [4–8].

Sikativy na bázi vanadu se mohou řadit jak do povrchových tak i do sekundárních sikativ. Mohou být brána jako alternativa kobaltnatých sikativ. K dosažení lepšího prosychání filmu se mohou použít

kombinace vanadu se stronciem, zinkem nebo zirkoniem. Vanad jako sikativ se používá hlavně pro nátěrové hmoty s vysokým obsahem sušiny a pro rozpouštědlové nátěrové hmoty. Stejně tak jako tomu je u jiných sikativ s přechodným kovem i zde dochází k zabarvení filmu.

Sekundární sikativy:

Tyto sikativy mohou být klasifikovány jako polymerizační sikativy v tom, že kontrolují anizotropii zesíťování v závislosti na hloubce. Nemohou zahájit autooxidační proces a tím i prosychání bez přidání povrchového sikativu. Nemají žádný vliv na oxidačně-redukční procesy (mimo inhibice) povrchových sikativ. Tyto sikativy by mohly fungovat jako co – katalyzátory, stejně jako Lewisova kyselina. V současné době existuje 8 komerčně dostupných sikativ, které umožňují zasychání nátěrového filmu v celé jeho tloušťce. Jsou to: olovo, zirkonium, neodymium, bismut, stroncium, lanthan, hliník a baryum. Některé z nich se však pro své toxické vlastnosti nemohou používat v Evropské unii a Severní Americe.

2 Experimentální metody

Jako pojivo byl použit Spolchemie CHS - ALKYD S471X60. Jako komerční sikativ byl použit Borchers Octa – Soligen Kobalt 10 in D60.

2.1 Měření doby zasychání pomocí hrotu

Sikativační aktivita studovaných komplexů byla stanovována použitím přístroje BYK Drying Time Recorder. Zařízení je vybaveno jehlami s kulovitým hrotem. Tato jehla je tažena po celé délce testovacího skla (zatížena 5g) za standardních laboratorních podmínek (teplota 23 °C a relativní vzdušná vlhkost 50 %). Modelové filmy byly připraveny pomocí krabicového pravítka (tloušťka mokrého filmu byla 76 µm). Stopa, kterou jehly zanechávaly na modelovém filmu, byla použita pro stanovení doby zaschnutí podle metodiky publikované Bielemanem [8].

2.2 Měření relativní tvrdosti nátěrových filmů

Vývoj tvrdosti modelového filmu poskytuje informace o sikativační aktivitě v delším časovém horizontu. Měření bylo prováděno na kyvadle Persoz (Elcometer Pendulum Hardness Tester) v souladu s normou ISO 1522. Principem metody je měření počtu kyvů kyvadla do doby, než je amplituda utlumená z 12° na 4°. Čím je modelový film tvrdší, je zaznamenáván vyšší počet kyvů. Na očištěné a odmaštěné skleněné desky (20 x 10 cm) byl nanesen film pomocí krabicového pravítka se štěrbinou 150 µm (tloušťka mokrého filmu). Tvrdost filmu byla měřena po dobu 50 dní. Naměřené hodnoty byly vztaženy k počtu kyvů na skleněném standardu a vyjádřeny jako relativní tvrdost v procentech.

2.3 Měření kinetiky autooxidace pomocí FTIR spektroskopie

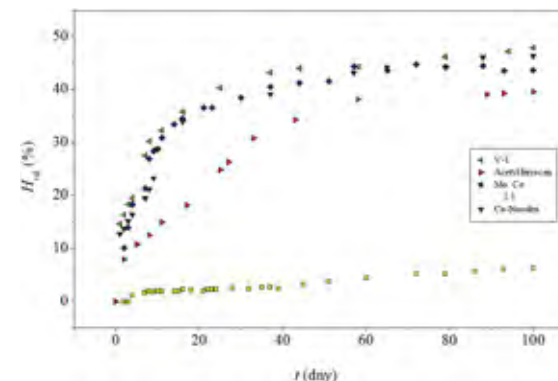
Toto měření se provádí pomocí FTIR spektrometru. Modelový nátěrový film se pomocí speciálního pravítka, se štěrbinou 100 µm, nanese na krystal chloridu sodného. Ten se vloží do přístroje a měří se IČ spektrum každých 5 minut. Pro měření kinetiky autooxidačních procesů jsou zajímavé oblasti 3650–3125 cm⁻¹ což odpovídá valenčním vibracím přítomných –OH skupin, což můžou být hydroperoxy, alkohol, voda nebo karboxylové kyseliny, které mohou být v alkydech přítomny z neúplné esterifikace anhydridu kyseliny ftalové. Oblast v rozmezí 3014–2997 cm⁻¹ odpovídá valenční vibraci vazby C–H na α uhlíku v sousedství dvojné vazby. Pásky v oblasti 1011–947 cm⁻¹ odpovídají vibracím cis–trans a trans–trans konjugovaných dvojných vazeb. Z hlediska zasychání alkydů je nejdůležitější oblast 3015–2997 cm⁻¹. A to proto, že v prvním kroku radikálové autooxidační reakce dochází k odtržení α – vodíku na aktivované methylenové skupině. Touto reakcí zaniká C–H vazba projevující se vibračním pásem při vlně 3010 cm⁻¹. Pokles intenzity absorpčního pásu je tedy přímo spojen s prvním krokem oxopolymerační reakce. Integrací absorpčního pásu při vlně 3010 cm⁻¹ v mezích od 2992 cm⁻¹ do 3025 cm⁻¹ získáme jeho plochu, která je přímo úměrná koncentraci aktivních CH vazeb v zasychajícím filmu. Změna plochy absorpčního pásu pak indikuje časovou změnu substrátu při jeho autooxidaci. Vynesením hodnot přirozeného logaritmu plochy pásu při 3010 cm⁻¹ proti času, získáme graf, ze kterého lze odečíst inhibiční periodu, tj. dobu potřebná k zahájení autooxidační reakce. Směrnice lineární závislosti pak udává rychlostní konstantu reakce. Tento případ lze ale využít pouze při použití modelových sloučenin jako je např. ethyl linoleát, které zůstávají během celé doby autooxidace kapalné. Při použití alkydu nemá křivka lineární průběh, protože zde rychlost reakce významně ovlivňuje i rychlost difúze molekul kyslíku do zasychajícího nátěru. V tomto případě lze z grafu odečíst

maximální hodnotu rychlostní konstanty ($k_{CH,max}$) z úseku, kde je křivka nejstrmější a také čas (t_{max}), kdy má k_{CH} největší hodnotu. Pomocí této metody se tak dají porovnávat různé systémy a studovat tak jaké účinky mají na zasychání alkydů jednotlivé sikativy nebo antioxidanty [9].

3 Výsledky a diskuze

Experimenty byly prováděny při různých koncentracích kovu a to 0,1; 0,03; 0,01 a 0,005 hm.% na sušinu pojiva. Získané výsledky byly porovnány s komerčním kobaltnatým sikativem **Co-Nuodex**.

Obr. 2 – Vývoj relativní tvrdosti různých sikativačních systémů



Z výsledků je patrné, že komplexy vanadu mají dobré sikativační vlastnosti a to i při tak nízkých koncentracích, kdy samotný kobaltnatý sikativ má již jen nízkou aktivitu. Tyto rozdíly jsou patrné především v počátečních fázích zasychání. Jako nejlepší se jeví koncentrace pohybující se v intervalu 0,01–0,005 hm.% kovu na sušinu pojiva. Při této koncentraci dosahují všechny tři studované látky kratších nebo podobných časů potřebných k celkovému zaschnutí nátěrového filmu jako u kobaltnatého sikativu v běžně používané koncentraci. Z výsledků získaných pomocí EPR je patrné, že komplexy vanadu(IV) zůstávají v nátěrovém filmu ve stejné koncentraci po celou dobu oxopolymeračního zasychání. Z toho je dobře patrné, že komplexy vanadu fungují jako pravé katalyzátory. Také v porovnání s dalšími testovanými sikativy (acetylferrocen a směsný sikativ Mo-Co) publikovaných naší skupinou, dosáhl vanad výrazně lepších výsledků (obr. 2) [10]. Všechny experimentální výsledky budou diskutovány.

4 Závěr

Komplexy vanadu(IV) vykazují vysokou sikativační aktivitu. Jsou použitelné ve velmi nízkých koncentracích (0,01 až 0,005 hm.%) oproti kobaltnatému sikativu, který měl již při takto nízkých koncentracích nedostatečnou sikativační aktivitu. Při takto nízkých koncentracích komplexy vanadu již neovlivňují výslednou barvu nátěrového filmu. Největší rozdíly byly zaznamenány na začátku zasychání, kdy u kobaltnatého sikativu byla zaznamenána poměrně dlouhá inhibiční perioda, kdežto vanad zasychal hned od začátku velkou rychlostí. Z těchto výsledků je patrné, že vanad je slibným primárním sikativem.

5 Literatura:

- [1] V. Stava, M. Erben, D. Vesely, P. Kalenda, Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 799–802
- [2] M.D. Soucek, T. Khattab, J. Wu, Review of autooxidation and driers, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 435–454
- [3] D. Lison, M. De Boeck, V. Verougstraete, M. Kirsch-Volders, Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds, *Environmental and Occupational Medicine* 58 (2001) 619–625.

- [4] R. van Gorkum, J. Berding, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. Reedijk, E. Bouwman, The autoxidation activity of new mixed-ligand manganese and iron complexes with tripodal ligands, *Journal of Catalysis* 252 (2007) 110–118
- [5] J.-Z. Wu, E. Bouwman, J. Reedijk, Chelating ligands as powerful additives to manganese driers for solvent-borne and water-borne alkyd paints, *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 103–108
- [6] E. Bouwman, R. van Gorkum, A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints, *Journal of Coatings Technology and Research*, 4 (2007) 491503.
- [7] Z. O. Oyman, W. Ming, F. Micciche, E. Oostveen, J. van Haveren, R. van der Linde, A promising Environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings, *Polymer* 45 (2004) 7431–7436
- [8] J. H. Bieleman, Progress in the Development of Cobalt – free Driers Systems, *Macromolecular Symposia* 187 (2002) 811–821
- [9] M. Erben, D. Veselý, J. Vinklár, J. Honzíček, Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353–354 (2012) 13.
- [10] O. Preininger, J. Honzíček, J. Vinklár, M. Erben, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 292–297

STANOVENÍ PŘÍČIN SELHÁNÍ PROTIKOROZNÍ OCHRANY PŘEDEPSANÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY SPODKŮ OCELOVÝCH KONTEJNERŮ NÁTĚROVOU HMOTOU NA BÁZI MODIFIKOVANÝCH ASFALTOVÝCH POJIV

DETERMINATION OF REASONS OF PRESCRIBED CORROSION PROTECTION FAILURE FOR STEEL CONTAINER BOTTOMS' SURFACE TREATMENTS BY PAINT BASED ON MODIFIED ASPHALT BINDERS

MINDOŠ M.

SVÚOM s.r.o.

Summary

The case study deals with the explanation of the reasons of premature failure of the steel structures' corrosion protection by prescribed coating based on modified asphalt binders, despite the fact that the paint passed in accelerated corrosion tests.

Key words: asphalt coatings, corrosion protection, premature failure of finishes

•

Úvod

Investorem byla předepsána specifická protikorozní ochrana spodků skladovacích ocelových kontejnerů nátěrovou hmotou na bázi modifikovaných asfaltových pojiv. Podle výrobce byla asfaltová nátěrová hmota výhodná jako protikorozní ochrana z důvodů jak ekonomických, zahrnujících nižší cenu NH, nižší nároky na přípravu podkladu, tedy i nižší pracnost a velmi dobrou odolnost deklarovanou urychlenými korozními testy.

Skladovací kontejnery jsou využívány různými uživateli a z tohoto důvodu jsou přepravovány a umístovány v daných provozních lokalitách. Většinou je povrch kontejnerů před každým transportem, ale často i po každém transportu, v závislosti na ročním období, čištěn. Čištění povrchu kontejnerů je prováděno výhradně tlakovou vodou, která je často aditivována různými povrchově aktivními látkami (dále jen PAL) za účelem efektivnějšího mycího procesu.

V průběhu záruční doby, tedy kratší než 2 roky používání kontejnerů byla vznesena reklamace na jakost protikorozní ochrany spodků kontejnerů, které byly opatřeny předepsanou povrchovou úpravou na bázi asfaltové nátěrové hmoty. Zhotovitel předepsané specifické povrchové úpravy se obrátil na naši společnost SVÚOM s.r.o. a zadal přezkoumat a stanovit příčiny předčasného selhání zhotovené povrchové úpravy.

Popis experimentálních metod

K objasnění hlavních příčin předčasného selhání povrchové úpravy spodků skladovacích kontejnerů byly zhotovitelem dle zadání SVÚOM s.r.o. připraveny zkušební vzorky v dostatečném počtu, velikosti a s důrazem na úplnou shodu z hlediska všech procesů, které byly uplatněny při povrchové úpravě spodků kontejnerů. Zkušební vzorky byly zhotoveny ze stejného ocelového plechu, aplikována stejná příprava povrchu abrazivním tryskáním, shodným abrazivním médiem a nanášení nátěrové hmoty na bázi modifikovaného asfaltového pojiva prováděl tentýž pracovník shodnou airless technikou a ve stejných prostorách jako při reálné produkci.

V první fázi byla stanovena tloušťka nanesené vrstvy asfaltové nátěrové hmoty (dále jen ANH) za snížené teploty a pomocí fólie známé tloušťky a vizuálně ověřena odolnost vrstvy mycímu procesu při použití vody za různé teploty a různého mycího tlaku. Za tím účelem bylo sjednáno provedení ověřovacích tlakových mycích zkoušek ve společnosti INTE-KÄRCHER, která disponuje velkým výběrem tlakových mycích zařízení. V ověřovacích mycích experimentech byla použita jednak studená voda, tak i voda předehřívána na cca 40 °C. Při mycích experimentech nebyly do vody přidávány žádné PAL ani alkalická činidla, která se často používají při současném mytí a odmašťování. Vrstva ANH byla na zkušebních vzorcích vystavena 30x tlakovému mycímu procesu, tlak vody na trysce byl odstupňován od 80, 140 až po 210 bar.

Ve druhé fázi byly vzorky již vystavené opakovanému tlakovému mytí exponovány dlouhodobě v urychlené korozní zkoušce v neutrální solné mlze (dále jen NSS) po dobu 240 a 500 hodin, přičemž po každé expozici byla ANH odstraněna vhodným rozpouštědlem a přezkoumán stav otryskané podkladové oceli na výskyt korozního napadení. Bylo zjištěno, že povrch tryskané oceli je pod vrstvou ANH v bezvadném stavu a ani po předchozím kombinovaném namáhání opakovaného tlakového mytí + 500 h expozice v NSS nedošlo k průniku korozního média ochrannou asfaltovou vrstvou.

První dvě fáze experimentů potvrdily, že tvrzení výrobce o ochranných vlastnostech ANH nejsou v rozporu s námi provedenými ověřovacími experimenty. Bylo nutné přikročit ke třetí, nejobsáhlejší experimentální fázi, která byla zaměřena na sledování difúze vody do vrstvy ANH v závislosti na fyzikálně-chemických parametrech mycí kapaliny.

Postupně byly vzorky s ochrannou vrstvou ANH podrobeny různým vlivům, které mohou nastávat při běžném užívání skladovacích kontejnerů. Důraz byl zaměřen na střídání teplot od minusových teplot, tedy simulace cyklických teplotních změn v zimním období až do plusových teplot, tedy simulace v letním období a v podmínkách používání teplých, resp. horkých mycích roztoků bez a s přidavkem PAL. Pro verifikaci změn probíhajících ve zkoušených asfaltových vrstvách byla použita sestava pro měření elektrických veličin, zejména reálné složky elektrické impedance vrstvy asfaltového nátěru a reálné složky elektrické kapacity vrstvy asfaltového nátěru v podmínkách vystavení ochranné vrstvy ANH vodným roztokům s různým pH a obsahem PAL jednak při konstantní laboratorní teplotě a také při cyklických změnách teploty jak směrem do minusových, tak i směrem do plusových hodnot.

Výsledky a diskuze

Obr. 1, 2 – Stav zkušebních vzorků po tlakovém mytí (pod šipkami) a po expozici 500 h v NSS, celkově velmi dobrý stav asfaltové ochranné vrstvy



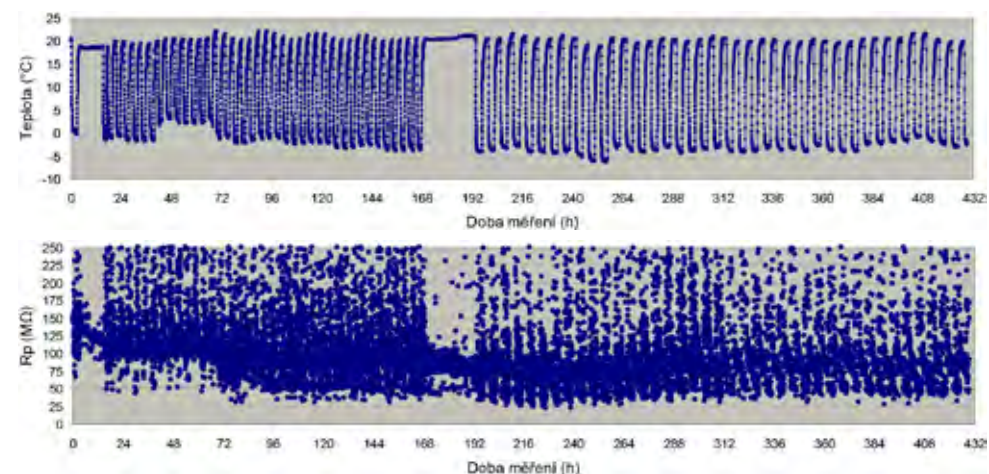
Obr. 3 – DFT 206±16 µm, bez koroze tryskané oceli



Obr. 4 – DFT 224±26 µm, bez koroze tryskané oceli



Grafy 1, 2 – Znázorění výrazně se měnícího elektrického odporu vrstvy ANH s měnící se teplotou

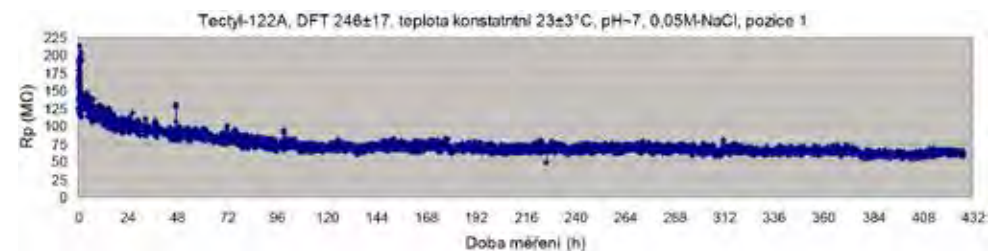


Obr. 5, 6 – Po 80 cyklech -5 °C až +20 °C, čistá voda, pH~7, podkladová ocel bez korozního napadení

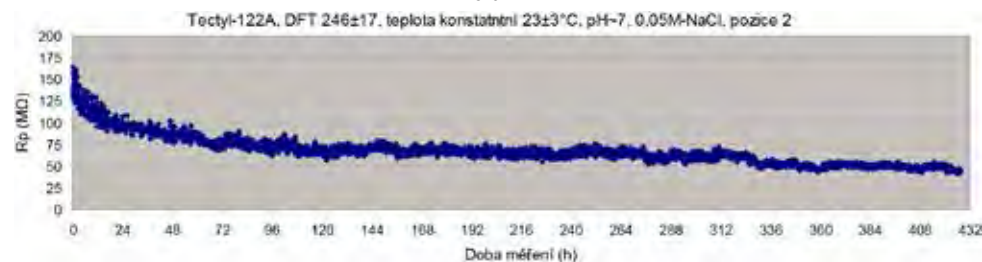


Grafy 3 a 4 ukazují, že průnik vody vrstvou ANH za mírných expozičních podmínek je pozvolnější.

Graf 3



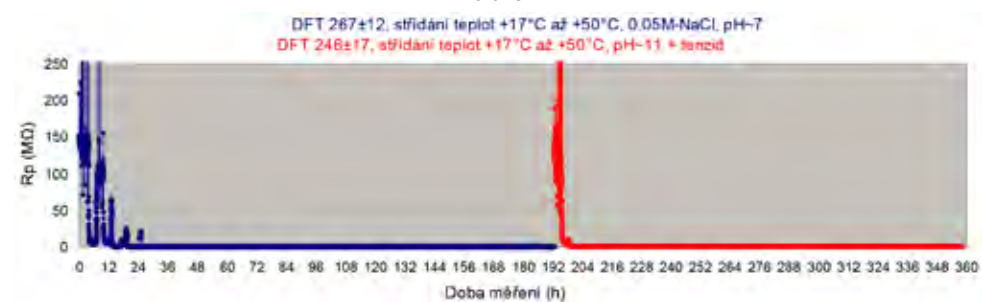
Graf 4



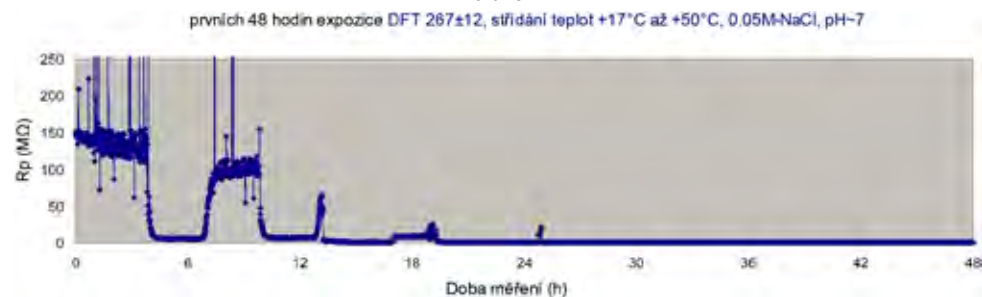
Zcela jiná situace z hlediska odolnosti vrstvy ANH nastává, je-li vrstva vystavena vyšším teplotám než cca 40 °C, změnám pH mycí kapaliny a přidavku PAL do mycí kapaliny. Kombinace různých možných vlivů při mytí kontejnerů ukazují grafické závislosti v grafech č. 5 až 10. V případě elektrického odporu vrstvy ANH platí, čím rychlejší pokles hodnot odporu, tím snazší a rychlejší průnik mycí kapaliny vrstvou ANH.

V případě elektrické kapacity vrstvy ANH platí opačné tvrzení, čím vyšší nárůst hodnot kapacity, tím snazší a rychlejší průnik mycí kapaliny vrstvou ANH. Pro detailnější porovnání jsou kromě celkových expozic uvedeny i průběhy v prvních 48 h, resp. 96 h expozice v mycím roztoku.

Graf 5



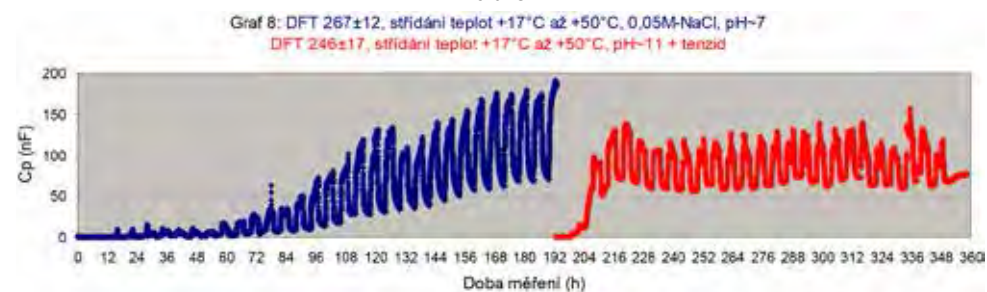
Graf 6



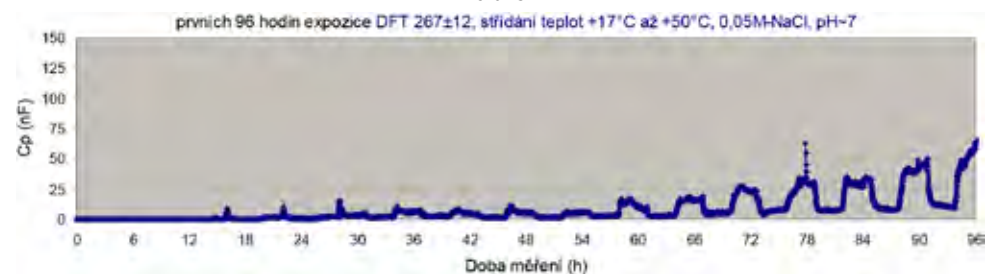
Graf 7



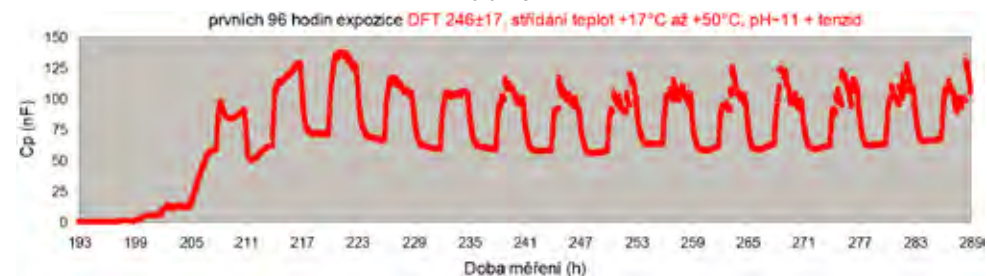
Graf 8



Graf 9



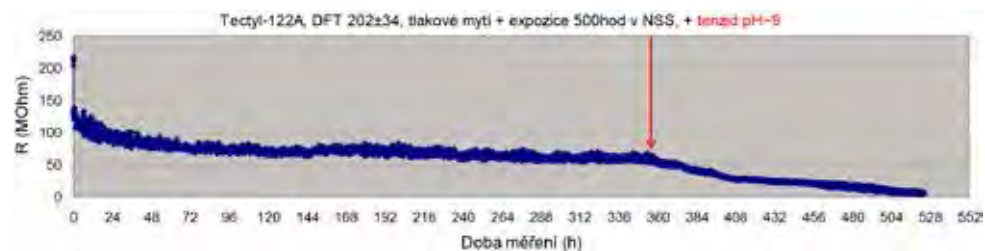
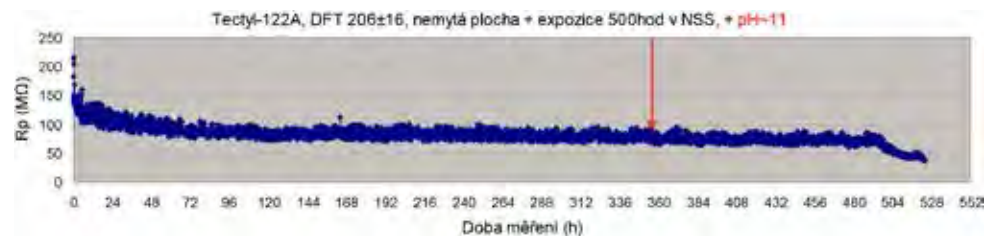
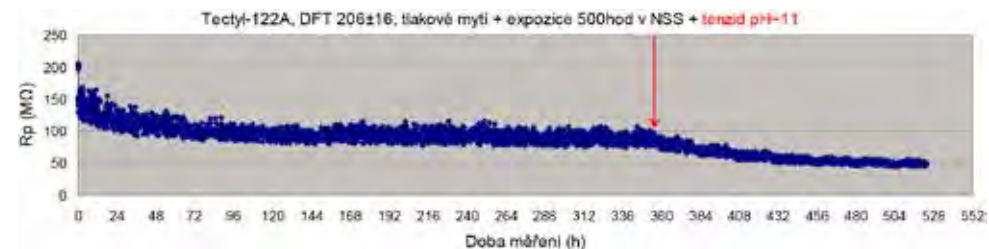
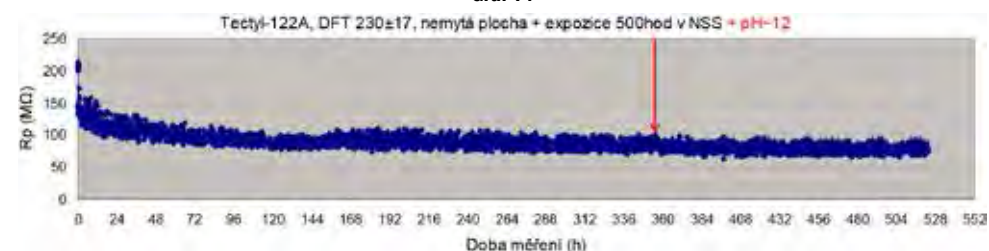
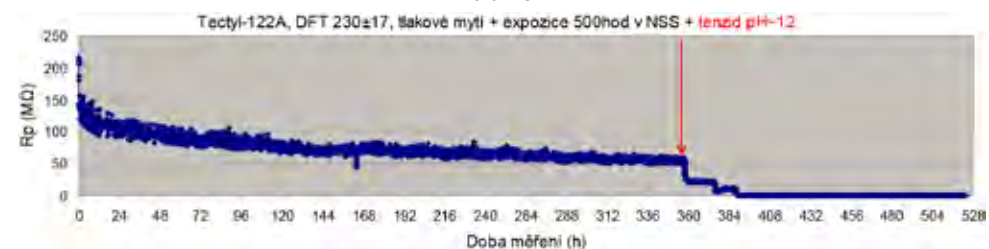
Graf 10



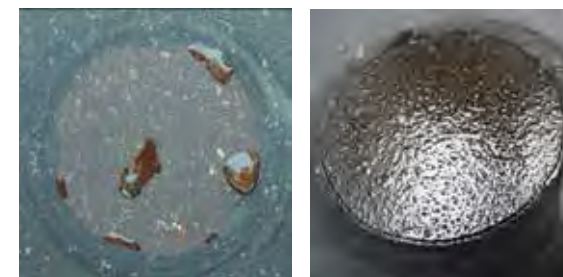
Na obr. 7 až 10 je dokumentováno, že expozice vrstvy ANH v mycí kapalině, která dosáhla teploty 50 °C, je pro asfaltovou pojivovou bázi teplotou kritickou a průnik mycí kapaliny vrstvou ANH a koroze podkladu nastává vždy, ať je mycí kapalina čistá voda nebo je do ní přidána PAL, či pozměněno pH.

Obr. 7, 8 – Střídání teplot 17 až 50 °C, čistá voda, degradace ochranné vrstvy a koroze oceli**Obr. 9, 10 – Střídání teplot 17 až 50 °C, pH~11 + PAL, degradace ochranné vrstvy a koroze oceli**

V grafech č. 11, 13 a 15 je oproti grafům č. 12, 14 a 16 dokumentován zcela zásadní a destruktivní účinek přídavku PAL do mycí kapaliny bez ohledu na hodnotu pH a bez ohledu na to, zda byla plocha vystavena tlakovému mytí či nikoliv. Červenou šipkou je znázorněna změna parametrů mycí kapaliny, změnou pH anebo přídavkem PAL. Výrazný pokles hodnot elektrického odporu vrstvy ANH vidíme pouze v případech, kdy byla do mycí kapaliny přidána PAL.

Graf 11**Graf 12****Graf 13****Graf 14****Graf 15**

Na obr. 11 až 16 je dokumentován stav povrchu vrstvy ANH ihned po ukončení expozice mycí kapalinou s různými parametry, přičemž je viditelný výrazný rozdíl ve smáčivosti povrchu vrstvy ANH a tedy i zásadní vliv přídavku PAL do mycí kapaliny.

Obr. 11 – pH~7, bez PAL, hydrofobní povrch Obr. 12 – pH~9 + PAL, smáčivý, hydrofilní povrch

Obr. 13 – pH~11, bez PAL, hydrofobní povrch Obr. 14 – pH~11 + PAL, smáčivý, hydrofilní povrch



Obr. 15 – pH~12, bez PAL, hydrofobní povrch Obr. 16 – pH~12 + PAL, smáčivý, hydrofilní povrch



Závěr

Asfaltový ochranný nátěr je velmi citlivý na kolísání teploty, jeho soudržnost, resp. kohezni pevnost vrstvy s rostoucí teplotou výrazně klesá, zároveň je snadno atakován povrchově aktivními látkami obsaženými v mycím roztoku. Lze s maximální pravděpodobností předvídat, že v zájmu dosažení čistoty povrchu skladovacích kontejnerů je jejich povrch omýván tlakovou vodou o různé teplotě a s přídavkem povrchově aktivních látek. Kombinace vlivů zvýšené teploty mycího roztoku a přídavek povrchově aktivních látek do mycího roztoku má za následek velmi rychlou degradaci ochranné asfaltové vrstvy. Prokorodování asfaltové vrstvy v místech, která jsou opakovaně omývána, resp. kontaminována mycím roztokem s přídavkem povrchově aktivních látek, je velmi pravděpodobné.

Na základě laboratorních zkoumání ochranné vrstvy na bázi asfaltového pojiva nanesené na otryskaném ocelovém plechu docházíme k závěru, že tato povrchová úprava je nevhodná pro ochranu spodků ocelových skladovacích kontejnerů v případě, že tento povrch bude čištěn tlakovou vodou s přídavkem povrchově aktivních látek.

Poděkování

Tato studie byla zpracována s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České Republiky v rámci projektu MPO – IF 9/2014.

NETOXICKÁ ADITIVA VHDNÁ PRO VYSOKOSUŠINOVÉ ALKYDOVÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

NON-TOXIC ADDITIVES SUITABLE FOR HIGH SOLIDS ALKYD PAINTS

NÁSADOVÁ J.

Synpo, akciová společnost, Pardubice

Summary

Coatings containing drying oils and their fatty acid derivatives, as alkyds, dry by oxidative cross-linking. Cobalt carboxylates are the most widely used driers in solvent-based alkyd paints. They are used for their high efficiency but the toxicity of cobalt is their disadvantage. In the context of new legislative provisions, alternative Co-free driers are searched.

In addition, conventional solvent borne alkyds don't correspond with recommendations of European institutions with regard to the content of volatile compounds due to high content of organic solvents. This problem can be solved by the use of high solids alkyds. However, many of these binders have insufficient properties such as long drying, bad surface and also very low hardness. In recent years, new types of driers for high solids coatings have been developed. The newest type of Mn or Fe based driers in combination with secondary driers based on Ca, Zr, Sr and Al was used as suitable drier's systems for high solids alkyds.

Key words: VOC, high solids alkyd, cobalt drier, manganese drier, iron drier

•

Souhrn

Vysokosušinové nátěrové hmoty jsou upřednostňovány z důvodu stále většího důrazu, který je kladen na obsah organických těkavých látek (VOC), uvolňujících se z nátěru během aplikace a vytvrzování. Při uvolňování organických těkavých látek z nátěrového povlaku dochází vlivem ultrafialového záření k jejich rozkladu. Rozštěpené molekuly těchto látek jsou velmi reaktivní a snadno reagují s průmyslovými exhalacemi a výfukovými plyny. O snížení množství VOC v nátěrových hmotách se snaží všichni čeští i zahraniční výrobci, neboť je v zájmu nejen ekologie ale i v ekonomických záměrech firem nezaostát za ostatními. Ačkoliv vysokosušinové alkydy jsou obdobné běžným rozpouštědlovým pojivům, vzhledem k jejich částečně odlišné chemické a fyzikální povaze vyžadují vysokosušinové nátěrové hmoty odlišný typ sikativu pro dosažení požadovaných lakařsko-technologických vlastností. Hlavními problémy typických vysokosušinových pojiv je dlouhé zasychání, špatný povrch – vrásknění a nízká tvrdost. Optimalizací dávkování primárních a sekundárních sikativů, které vyhovují požadavkům legislativy, bude možné naformulovat nátěrové hmoty na bázi vysokosušinových alkydových pojiv s požadovanými lakařsko-technologickými vlastnostmi.

Metody hodnocení nátěrů

Prakticky každý organický povlak musí kromě dalších parametrů vykazovat soubor čtyř hlavních technologických vlastností povlaku. Jedná se o tloušťku, tvrdost, vláčnost povlaku a jeho přilnavost k podkladu. Příprava nátěrových hmot a jejich hodnocení bylo prováděno podle ČSN EN ISO norem a pracovních postupů SYNPO (viz tab. 1).

Tab. 1

Zhotovení zkušebních nátěrů nanášecím pravitkem	Pracovní postup SYNPO, vypracovaný na základě zrušené normy ČSN 67 3049
Zkouška povrchového zasychání	ČSN EN ISO 1517
Zkouška zasychání nátěrů	Pracovní postup SYNPO, úprava ČSN EN ISO 3678
Ohybová zkouška (na válcovém trnu)	ČSN EN ISO 1519
Zkouška hloubením	ČSN EN ISO 1520
Zkouška rychlou deformací	ČSN EN ISO 6272-1:2004
Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla	ČSN EN ISO 1522:2006
Mřížková zkouška	ČSN EN ISO 2409:2007
Stanovení tloušťky nátěru	ČSN EN ISO 2808

Hodnocené systémyLak HSA:

Vysokosušinnový lak připravený z bezrozpuštědlové alkydové pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi mastných kyselin talového oleje a dehydratovaného ricinového oleje. Dodávána jako středně viskózní 100% tekutina. Olejová délka zhruba 84%.

Primární sikativy:

Co-sikativ – karboxylát, směs Co (obsah kovu 1 %) + Zr+Ca

Mn-sikativ – sikativ na bázi manganu (obsah kovu 1 %)

Fe-sikativ – sikativ na bázi železa, pro rozpouštědlové systémy

Fe₂-sikativ- sikativ na bázi železa, pro rozpouštědlové i vodou ředitelné systémy

Sekundární sikativy:

Ca-sikativ – sikativ na bázi vápníku (obsah kovu 10 %)

Sr-sikativ – sikativ na bázi stroncia (obsah kovu 10 %)

Zr-sikativ – sikativ na bázi zirkonu (obsah kovu 12 %)

Výsledky experimentů a diskuse

Byl sledován vliv náhrady Co-sikativu na průběh zasychání, hodnoty tvrdosti kyvadlem, mechanické vlastnosti a stabilitu laků připravených na bázi vysokosušinnového alkydového pojiva. Standardem pro hodnocení byl systém s doporučeným množstvím Co-sikativu (0,04 % kovu/sušinu pojiva) a antioxidantu MEKO (0,4 % hm./formulaci laku). Tloušťka suchého filmu se pohybovala kolem 40 μm (Tabulka 2).

Tab. 2 – Lakařsko-technologické vlastnosti laku HSA obsahující Co-sikativ

Zasychání nátěrů do stupně (doba)				Tvrdost kyvadlem po dnech			
I	II	III	IV	1d	7d	14d	28d
4h	7,5h	>28d	>28d	7,8	6,8	6,9	7,8

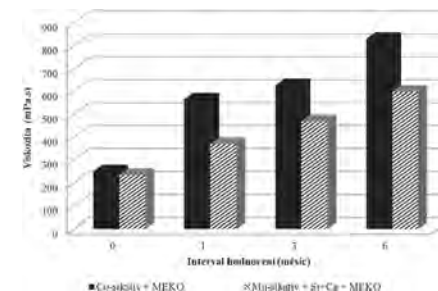
Alternativy za kobaltnatý sikativ

Šest sikativů na bázi manganu, dva na bázi železa a jeden na bázi vanadu byly využity jako vhodné alternativy kobaltnatého sikativu. V-sikativ nelze pro tento typ pojiva doporučit, hodnoty tvrdosti kyvadlem byly srovnatelné se standardem, ale zasychání bylo velmi pomalé, stupeň II byl dosažen až po dvou dnech a na rozdíl od ostatních alternativ, stupeň III nebylo dosaženo ani po 28 dnech.

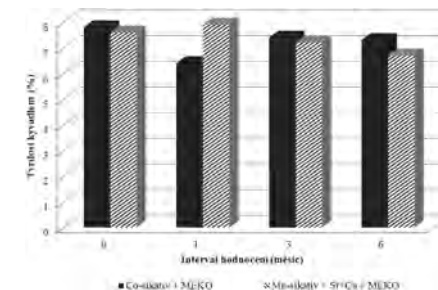
Vybrané systémy pro dlouhodobé hodnoceníMn-sikativ

Pouze s jedním Mn-sikativem byly dosaženy srovnatelné výsledky jako se standardem. Ostatní typy Mn-sikativů měly negativní vliv na zasychání. Stupeň I byl dosažen po více než 7 hodinách, také zasychání do stupně II bylo významně pomalejší než s kobaltnatým sikativem. Byla provedena optimalizace dávkování vytipovaného Mn-sikativu. Koncentrace sikativu měla významný vliv na zasychání do stupně I. Pro komplexní lakařsko-technologické hodnocení byla vybrána střední koncentrace Mn-sikativu (0,5 %hm. /sušinu pojiva). Sikativ byl dále testován v kombinaci se sekundárními sikativy. Přídavek jednoho sekundárního sikativu (Sr nebo Zr) neměl na hodnocené veličiny (zasychání, tvrdost) žádný vliv. Pozitivní vliv na zasychání měl přídavek dalšího sekundárního sikativu na bázi vápníku, stupeň I byl dosažen během pěti hodin. Tvrdost kyvadlem nebyla přídavkem sekundárních sikativů ovlivněna. Systém obsahující primární Mn-sikativ v kombinaci se sekundárními sikativy Sr a Ca byl doporučen jako optimální alternativa za kobaltnatý sikativ. Z výsledků dlouhodobého hodnocení je patrné, že stabilita laku s netoxickým sikativem je výrazně lepší než s kobaltnatým sikativem (Obr. 1). Tvrdost laku s Mn-sikativem je nepatrně nižší než s kobaltnatým sikativem (Obr. 2). Mechanické vlastnosti (odolnost ohybu, úderu a hloubení) jsou vynikající, srovnatelné se standardem obsahujícím kobaltnatý sikativ.

Obr. 1 – Vliv sikativů na stabilitu laků

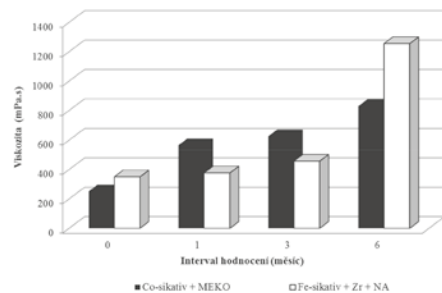


Obr. 2 – Vliv sikativů na tvrdost kyvadlem po 28 dnech

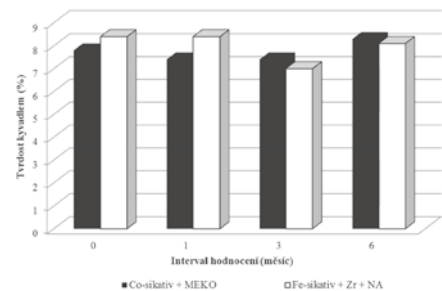
Fe-sikativy

Další možnou alternativou kobaltnatého sikativu je Fe-sikativ. Přídavek sikativu činil 0,7 %hm./sušinu pojiva, byl testován v kombinaci se sekundárními sikativy na bázi Sr, Zr a Ca. Nejlepší výsledky byly dosaženy se sekundárním Zr-sikativem. Také tento systém byl hodnocen po 1, 3 a 6 měsíčním uskladnění. Viskozita laků s časem uskladnění postupně narůstala. První tři měsíce měl lepší stabilitu lak obsahující Fe-sikativ. Po půlročním uskladnění však došlo nejen k prudkému nárůstu viskozity (Obr. 3), ale také ke zpomalení zasychání, především do stupňů I a II. Ty byly dosaženy až po dvou dnech od přípravy filmů. Pouze hodnoty tvrdosti kyvadlem byly srovnatelné se standardem po celou dobu hodnocení (Obr. 4). Mechanické vlastnosti (odolnost ohybu, úderu a hloubení) byly vynikající, srovnatelné se standardem.

Obr. 3 – Vliv sikativů na stabilitu laků

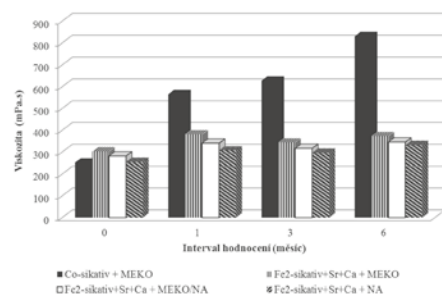


Obr. 4 – Vliv sikativů na tvrdost kyvadlem po 28 dnech

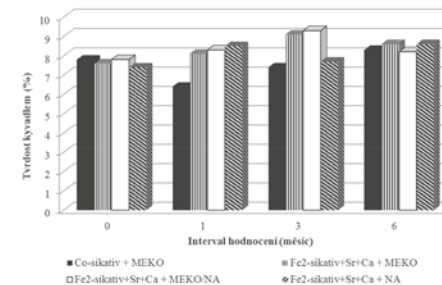


Také druhý typ sikativu na bázi železa Fe2-sikativ byl testován ve třech koncentracích. Zvyšování množství přídavku sikativu mělo vliv na průběh zasychání, bylo však velmi pomalé. Stupně I bylo dosaženo nejdříve po pěti dnech při koncentraci 0,7 % hm. /sušinu pojiva. Slibné výsledky byly dosaženy díky kombinaci Fe2-sikativu se sekundárními sikativy. Přídavek Sr-sikativu pozitivně ovlivnil zasychání hodnoceného laku do stupňů I a II, které bylo srovnatelné se standardem. Přídavkem dalšího sekundárního sikativu na bázi vápníku došlo ke zvýšení hodnoty tvrdosti kyvadlem po 28 dnech, zlepšena byla také přilnavost na kovový podklad, dosáhla stupně 1. Současně byl sledován vliv použitého antioxidantu. Byl testován jak doposud používaný MEKO, tak netoxický antioxidant NA, ale i jejich směs. Z obrázku 5 je patrné, že systémy obsahující Fe2-sikativ měly významně lepší stabilitu než standard. S vybraným netoxickým antioxidantem byla dosažena srovnatelná stabilita jako s doposud používaným MEKO antioxidantem. Hodnoty tvrdosti kyvadlem byly srovnatelné se standardem po celou dobu hodnocení (Obr. 6). Mechanické vlastnosti (odolnost ohybu, úderu a hloubení) byly vynikající, srovnatelné se standardem.

Obr. 5 – Vliv sikativů na stabilitu laků



Obr. 6 – Vliv sikativů na tvrdost kyvadlem po 28 dnech



Závěr

Pro vysokosušinnový alkyd HSA byl jako standard pro hodnocení vybrán kobaltnatý sikativ a antioxidant MEKO. Jako optimální netoxická alternativa pro tento typ pojiva se jeví kombinace sikativu na bázi manganu se sekundárními sikativy na bázi Sr a Ca. Další možností jsou sikativy na bázi železa, první typ v kombinaci se sekundárním sikativem na bázi Zr, druhý v kombinaci se sekundárními sikativy na bázi Sr a Ca v systému s netoxickým antioxidantem NA.

Poděkování

Projekt je řešen díky finanční spoluúčasti MPO v rámci projektu FR-TI3/175.

Literatura

- [1] Pilemand Ch. et col., Substitution of Cobalt Driers and Methyl ethyl ketoxime in oxidative drying systems, *XXVII FATIPEC*, **2004**, 649–665.
- [2] Van Gorkum R., Bouwman E.: The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, Volume 249, Issues 17–18, 1709–1728.
- [3] Bieleman J.H.: Progress on the Development of Cobalt-free Drier Systems, *2002, Macromol. Symposium* 187, 811–821.
- [4] Steinert A.: Modern alternatives to common antioxidants and cobalt driers in oxidatively dryink ink systems, *XXVII FATIPEC Congress*, **2004**, 857–867.
- [5] Kaesier K.H.: 7th Internat. Congress „Environmental Friendly Coatings Technologies“ Istanbul, **2008**.

UŽITÍ FUNKČNÍCH ADITIV PRO MODELOVÁNÍ PŘILNAVOSTI NA NEŽELEZNÉ KOVOVÉ POVRCHY

UŽITÍ FUNKČNÍCH ADITIV PRO MODELOVÁNÍ PŘILNAVOSTI NA NEŽELEZNÉ KOVOVÉ POVRCHY

SLIŽ J.

Lankwitzer ČR, spol. s r. o.

Summary

The use of functional additives for modeling of adhesion on non-ferrous metal surfaces.

Summary: silane adhesion, water absorption, two component coatings

Povrchová úprava kovů je jednou z cest, která umožňuje modelovat vlastnosti daného produktu. Technologie povrchových úprav představuje široký technický obor, jednou z významných metod je aplikace nátěrových hmot. Nátěrové hmoty propůjčují konečnému produktu důležité vlastnosti, současně je na ně kladena řada požadavků, spojených s aplikací při vlastním procesu povrchové úpravy. Jednou ze základních vlastností, která je požadována, je přilnavost. Dá se obecně popsat jako povaha interakce mezi lakovaným předmětem (povrchem předmětu) a vlastní nátěrovou hmotou, jako míra splynutí těchto dvou předmětů v jeden.

Přilnavost je komplexní vlastnost, závislá na řadě parametrů:

- druhu podkladu,
- **druh a formulace nátěrové hmoty,**
- způsobu úpravy povrchu podkladu před aplikací nátěrové hmoty,
- technice a technologii aplikace nátěrové hmoty,
- časovém a teplotním profilu při aplikaci a zrání nátěrové hmoty.

Výše uvedený přehled je obecný a nepochybně neúplný.

V technické praxi je užíváno široké spektrum kovů železných i neželezných kovů. Některé z nich jsou tradičně označovány jako obtížně lakovatelné, typické příklady jsou zinek a hliník.

Cílem práce je ověřit možnost modifikace vlastností dvousložkových nátěrových hmot (lak – tužidlo) zabudováním vhodných funkčních aditiv. K modifikaci vlastností byla využita aditiva na bázi silanů. Silany byly do systému zvoleny tak, aby bylo možno je zapracovat do receptury laku nebo tužidla.

K prvotnímu posouzení vlivu aditiv na bázi silanů byly zvoleny modelové nátěrové hmoty, dvousložkové, rozpouštědlové. Formulace byla zvolena tak, že modelové receptury obsahovaly minimální – nulové množství jiných aditiv, obecně byla volena co nejjednodušší receptura. Byly připraveny dvě receptury – epoxid (EP) a polyuretan (PUR). Vedle přilnavosti byla sledována nasákavost, vlastnost, kterou aditiva na bázi obvykle silně ovlivňují. Jako podklad byly zvoleny ocel a hliník.

Modelové receptury

Pro test funkčních aditiv byly formulovány modelové laky (viz tab. 1).

Tab. 1 – Modelové laky formulované pro test funkčních aditiv

Položka	PUR lak	EP lak
Pryskyřice	76,7	80
Směs rozpouštědel	23,3	20
tužidlo	17	60
Celkem	117	160

Laky byly formulovány tak, že reakční skupiny pryskyřic a tužidel byly v molárním poměru 1:1. Ve formulacích jsou použity pouze pryskyřice, tužidla a rozpouštědla, nejsou použity žádné další přísady nebo aditiva.

Pro testování byla zvolena skupina aditiv na bázi silanů. Uvedená aditiva mohou v systému změnit řadu vlastností. Zvoleny byly jednak silany s funkčními skupinami, které umožňují chemické zabudování molekul silanu do matrice laku = reaktivní, jednak silany bez takových skupin = inertní. Jedná se celkem o čtyři druhy silanů – označeny S1, S2, S3, S4 – lišící se strukturou a funkčními skupinami.

V následující tabulce jsou uvedeny testované modifikované laky. Modifikace byla provedena ve složce lak nebo ve složce tužidlo.

Tab. 2 – Testované modifikované laky

Číslo vzorku	Úprava	Lak	Tužidlo
1	nemodifikovaný	EP-lak	EP-tužidlo
2	reaktivní	EP-lak	EP-tužidlo-S3
3	inertní	EP-lak-S1	EP-tužidlo
4	reaktivní	EP-lak-S2	EP-tužidlo
5	nemodifikovaný	PUR-lak	PUR-tužidlo
6	reaktivní	PUR-lak	PUR-tužidlo-S3
7	reaktivní	PUR-lak	PUR-tužidlo-S4
8	inertní	EP-lak-S1	PUR-tužidlo
9	inertní	EP-lak-S2	PUR-tužidlo

Modifikace je provedena tak, že v systému je 1 hm. % aditiva ve směsi lak-tužidlo.

Přehled testů a výsledků

Stanovení přilnavosti – odtrhová zkouška ČSN EN ISO4624, mřížková zkouška ČSN EN ISO2409:

Laky byly aplikovány stříkáním, na hliníkové a tryskané ocelové plechy, tloušťka plechů 2 mm (viz tab. 3).

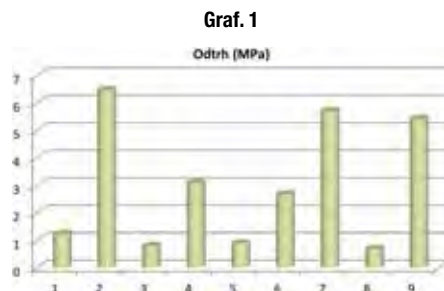
Tab. 3

Číslo vzorku	Ocel			Hliník		
	Tloušťka	M. řez	Odtrh	Tloušťka	M. řez	Odtrh
1	39	4	13,4	56	5	1,23
2	67	0	13,6	48	0	6,47
3	62	5	14,8	42	5	0,80
4	49	2	13,3	39	0	3,10
5	37	0	13,4	31	0	0,90
6	48	0	14,7	42	0	2,68
7	64	0	12,4	53	0	5,71
8	68	0	13,7	48	5	0,70
9	49	0	13,0	43	0	5,44

Výsledky testů jsou zřetelně odlišné podle druhu lakovaného kovu. Lakované ocelové plechy vykazují srovnatelné hodnoty odtrhu, nezávislé na modifikaci laku. Současně se ukazuje, že test mřížkovým řezem a hodnota odtrhu na sobě nemusí záviset.

Lakované hliníkové plechy vykazují naproti tomu zřetelně odlišné hodnoty odtrhu, s výjimkou vzorku 5 pak laky s nízkou hodnotou odtrhu vykazují i negativní výsledek mřížkové zkoušky.

Srovnání hodnot odtrhu na hliníkovém plechu ukazuje graf 1.



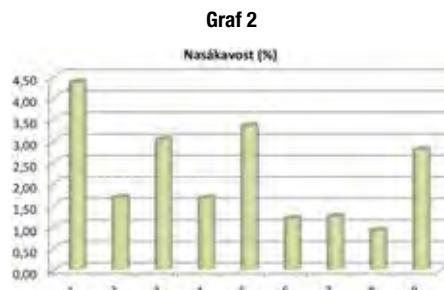
Nasákavost filmu

Aditiva na bázi silanů vykazují obvykle efekt hydrofobizace v nátěrovém filmu. V tabulce č. 4 a grafu č. 2 je srovnána hodnota nasákavosti pro jednotlivé vzorky.

Tab. 4 – Hodnoty nasákavosti

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hodnota nasákavosti [hm.%]	4,37	1,68	3,04	1,67	3,35	1,20	1,24	0,92	2,80

Na základě uvedených výsledků byla pro další testy zvolena aditiva S2 a S3. Aditiva byla aplikována do komerčních nátěrových hmot, do polyuretanového plniče a epoxidové základní barvy. Množství aditiva bylo ve formulaci zvoleno tak, aby v namíchané směsi lak – tužidlo bylo 1 hm. %.



Tab. 5 – Popis zvolených nátěrových systémů

Číslo vzorku	Úprava	Lak	Tužidlo
1	nemodifikovaný	EP-lak	EP-tužidlo
2	reaktivní	EP-lak-S4	EP-tužidlo
3	reaktivní	EP-lak-S1	EP-tužidlo-S3
4	nemodifikovaný	PUR-lak	PUR-tužidlo
5	inertní	PUR-lak-S4	PUR-tužidlo
6	reaktivní	PUR-lak	PUR-tužidlo-S3

Přehled testů a výsledků

Stanovení přilnavosti – odtrhová zkouška ČSN EN ISO4624, mřížková zkouška ČSN EN ISO2409:

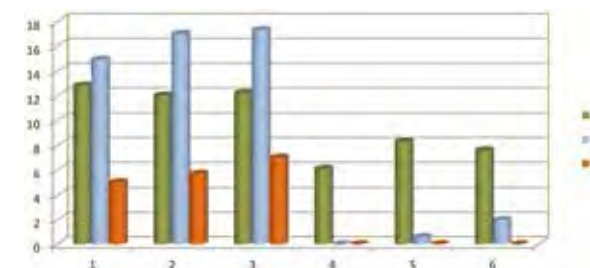
Laky byly aplikovány stříkáním, na pozinkované (Zn), hliníkové (Al) a tryskané ocelové plechy (Fe), tloušťka plechů 2 mm (viz tab. 6).

Tab. 6

Číslo vzorku	Fe			Zn			Al		
	Tloušťka	Mř. řez	Odtrh	Tloušťka	Mř. řez	Odtrh	Tloušťka	Mř. řez	Odtrh
1	88	0	12,8	74	0	14,9	63	0	5,0
2	102	0	12,0	113	0	17,0	93	0	5,7
3	110	0	12,2	105	0	17,3	88	0	7,0
4	64	1	6,1	66	5	0,0	62	5	0,0
5	75	0	8,3	78	5	0,6	70	5	0,0
6	73	1	7,6	56	5	2,0	72	5	0,0

V grafu č. 3 jsou přehledně uvedeny hodnoty odtrhu jednotlivých nátěrových hmot.

Graf 3

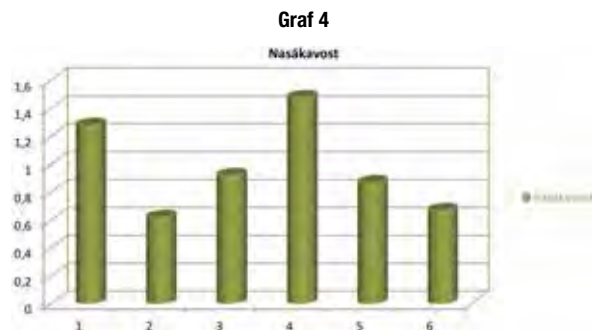


Nasákavost filmu

Aditiva na bázi silanů vykazují obvykle efekt hydrofobizace v nátěrovém filmu. V tabulce č. 7 a grafu č. 4 je srovnána hodnota nasákavosti pro jednotlivé vzorky.

Tab. 7 – Hodnoty nasákavosti

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6
Hodnota nasákavosti [hm.%]	1,28	0,62	0,92	1,48	0,87	0,67



Závěr

Aditiva na bázi silanů jsou významně účinná aditiva pro nátěrové hmoty, ovlivňují vlastnosti nátěrových filmů – přilnavost, nasákavost. Jejich působení je specifické – při jejich využití pro modelování vlastností nátěrových hmot je nanejvýš vhodné testovat a najít vhodnou kombinaci nátěrová hmota – silan. Jako vhodné vodítko se jeví využití vhodných reaktivních skupin – takových, které obsahují pojivo nátěrové hmoty (včetně tužidla) nebo které s danými skupinami vhodným způsobem reagují.

AKTUÁLNÍ SMĚRY VE VÝVOJI NOVÝCH TYPŮ NÁTĚROVÝCH HMOT A POJIV PRO JEJICH VÝROBU

CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF NEW TYPES OF COATINGS AND BINDERS FOR THEIR PREPARATION

BANDŽUCH J.

Synpo, akciová společnost, Pardubice

Summary

The paper describes the situation on the field of lacquer industry. There are discussed the future trends in research of paint binders and paints based on them. Main field are utilization of renewable raw materials and development of smart coatings.

Key words: coating, binder, trends, smart coatings, renewable raw materials

Situace v oboru

Celková velikost celosvětového trhu s nátěrovými hmotami se v současné době odhaduje na cca 38 milionů tun s hodnotou cca 90 miliard Euro a v nejbližších letech se očekává jeho růst přibližně tempem 4,1 % ročně, tudíž v roce 2020 by měl dosáhnout hodnoty 116,3 mld. Euro. Obecně se očekává posun výroby z Evropy a USA směrem k asijskému regionu z důvodu daleko menších regulačních opatření, než jakými jsou výrobci zasaženi v Evropě a v USA a zároveň z důvodu očekávaného silného nárůstu spotřeby v této oblasti. Očekává se, že asijský region se stane v roce 2020 největším spotřebitelem nátěrových hmot (nejrychleji rostoucími trhy je Čína a Indie).

Největší podíl z celosvětové výroby zaujímá segment architektonických nátěrových hmot (cca 60 %). V tomto segmentu je největší spotřeba v oblasti EMEA (Evropa, Střední východ a Afrika) – cca 9 milionů tun, následována asijským regionem – cca 7,5 milionů tun a severní a jižní Amerikou – cca 6,2 milionů tun. Asijský region dominuje v segmentu průmyslových nátěrových hmot – cca 8 milionů tun. Ekologické trendy se dlouhodobě projevují růstem podílu nerostných materiálů až na současné cca 50 %, ovšem zde je situace v jednotlivých segmentech velmi odlišná. Přes tento trend uvádí CERESANA celosvětově stále rostoucí poptávku po rozpouštědlech. Její odhady hovoří o růstu cca 4 % ročně. (Jedná se o celkovou spotřebu, tedy nejen v oboru nátěrových hmot). Nejvýznamnějším spotřebitelem rozpouštědel je Asio-pacifická oblast s podílem cca 45 %. Nicméně největší růst v celosvětovém trhu s nátěrovými hmotami se očekává v segmentech práškových nátěrových hmot (7,2 %), vodouředitelných nátěrových hmot (5,3 %) a UV tvrditelných nátěrových hmot.

Globálně dochází díky konkurenčnímu boji k stále větší koncentraci v oboru, tedy růstu objemu výroby největších výrobců nátěrových hmot. Situace se ovšem liší v rámci jednotlivých segmentů. Velmi vysokých koncentrací je dosaženo například v segmentu antivegetativních nátěrových hmot, nátěrových hmot pro coil-coating a can-coating, nátěrových hmot pro automobily (OEM). Naopak koncentrace v segmentu architektonických nátěrových hmot je stále nízká. Přes stále probíhající koncentraci výroby zůstává významná část produkce v rukou regionálních malých a středních výrobců. Tito výrobci těžší z daleko pružnější reakce na potřeby zákazníků. Jejich hlavní nevýhodou je však v řadě případů velmi omezená výzkumná a vývojová základna.

Největší výrobci NH ve světě, aneb „GLOBAL TOP 10“ 2013:

1. AkzoNobel NV. (13,4 mld. USD)
2. PPG Industries Inc. (12,8 mld. USD)
3. The Sherwin-Williams Co. (7,64 mld. USD)
4. Axalta Coatings Systems (4,3 mld. USD)
5. BASF Coatings (4,0 mld. USD)
6. The Valspar Corp. (3,9 mld. USD)
7. Kansai Paint Co. Ltd. (3,13 mld. USD)
8. Nippon Paint Co. (3,03 mld. USD)
9. RPM International Inc. (2,8 mld. USD)
10. Asian Paints Ltd. (2,12 mld. USD)

Hlavní vývojové trendy v oboru nátěrových hmot

I obor nátěrových hmot, stejně jako ostatní obory lidské činnosti prochází v současné době bouřlivým vývojem. Ve své podstatě lze říci, že motorem tohoto pokroku jsou jednak legislativní změny, dále snaha o stálé zlepšování užitečných vlastností a samozřejmě i snaha o dosažení co největší ziskovosti tzn. úspora nákladů ve výrobě.

Pokud bychom se měli do důsledku věnovat všem těmto oblastem, nevznikla by přednáška, ale spíše několikadenní konference na dané téma, která by podle mého názoru stále nepostihla plnou šíři tohoto problému. Z tohoto důvodu jsem se soustředil jen na stručný přehled některých zajímavých aspektů této problematiky.

Bezesporu největší současný trend s rozsáhlým dopadem na budoucí vývoj představuje uplatnění nanočástic v oboru nátěrových hmot a také tzv. „Smart coatings“ (nejlepším českým ekvivalentem by snad bylo použití termínu „inteligentní nátěrové hmoty“).

Tyto dvě oblasti se ovšem ve značné míře překrývají, protože řada inteligentních aplikací ve „Smart coating“ by bez nanočástic jako takových nebyla vůbec možná.

Sortiment nanočástic, které nacházejí uplatnění v nátěrových hmotách je poměrně široký – ať už se jedná o jíl (montmorilonit), grafen (nanotrubičky), kovy (zinek, stříbro), oxidy kovů (oxid titaničitý, oxid ceričitý, oxid křemičitý). Tento sortiment dále rozšiřují různé povrchové modifikace jednotlivých nanočástic, bez nichž by nebyla, v řadě případů, ani aplikace nanočástic možná, nebo by nebylo dosaženo požadovaných vlastností. Nanočástice nacházejí uplatnění v celé řadě oblastí, například zlepšení lakařsko-technologických vlastností, zvýšení odolnosti proti ohni, zlepšení korozní odolnosti (bariérový efekt) a podobně.

Pracovníci University v Manchesteru dokázali například nasazením tenkovrstvého grafenového nátěru vytvořit nepropustný a chemicky resistentní film. Zásadním problémem zde zůstává vývoj velkoplošného grafenového filmu bez defektů, který by byl vhodný pro průmyslové použití.

Na tomto místě bych se rád zastavil u problematiky „smart coatings“. Co to vlastně jsou „inteligentní nátěrové hmoty“? Jedna z definic nám říká, že se jedná o nátěrové hmoty, které reagují předvídatelně na podněty ze svého okolí. Nebo ještě lépe nátěrové hmoty, které jsou schopny dynamicky reagovat na podněty svého okolí.

V literatuře je uváděno například následující členění:

Inteligentní nátěrové hmoty pro zvýšení odolnosti korozi

V oblasti vývoje těchto nátěrových hmot je snaha kombinovat více inteligentních funkcí. Jeden z konceptů například kombinuje varování, korozní inhibici a opravu. Tento problém je řešen zabudováním multifunkčních mikrokapslí do nátěru. Obal takovéto kapsle je stabilní při neutrálním pH a hydrolyzuje se v alkalické oblasti pH, která je typická pro probíhající korozní procesy. Když je nátěr porušen, dojde k rozpadu obalu mikrokapsle a je uvolněna aktivní látka, která indikuje porušení filmu, dále se uvolní inhibitor koroze a současně je zahájeno léčení vzniklého poškození.

Samoléčitelné (self-healing) nátěrové hmoty

Tento typ nátěrové hmoty dokáže v reálném čase (maximálně v řádu hodiny) samovolně anebo působením vnějších vlivů (UV záření, teplo) alespoň zčásti zacelit poškození způsobené vnějšími vlivy. Zde lze využít například konceptu zapouzdření (enkapsulace), kdy při mechanickém poškození nátěru dojde k protržení mikrokapslí a uvolnění „léčivého prostředku“, který zacelí vzniklé poškození. Jednou z dalších možností je zabudování prekurzorů, které mohou napravit porušení sítě nátěrového filmu po ozáření UV světlem.

Antimikrobiální nátěrové hmoty

Antimikrobiální nátěrové hmoty již našly své uplatnění v praxi. I zde existuje řada přístupů a možností řešení. Jednou z možností je přidání nanočástic stříbra, v případě ozáření UV zářením lze pak použít i fotoaktivní TiO₂. Jinou možností je imobilizace antimikrobiálních struktur (například kvarterních amoniových sloučenin) na polymerních řetězcích. Další možností může být imobilizace

enzymatických struktur, které mají biocidní účinky, do molekul pojiva, případně enkapsulace enzymů v nátěrové hmotě.

Vícevrstvé nátěrové hmoty

Vícevrstvé nátěrové hmoty jsou dlouhodobě známy. V nedávné minulosti však byly publikovány práce o inteligentních vícevrstevných nátěrových hmotách. Zajímavý je koncept nátěrové hmoty na implantáty, kdy vnější vrstva obsahuje analgetika (pro utlumení bolesti), střední vrstva obsahuje anti-biotika (pro antimikrobiální ochranu během hojení) a vnitřní vrstva obsahuje růstové faktory pro celkové zhojení implantátu do okolní tkáně.

Samočisticí (self cleaning) nátěrové hmoty

Samočisticí nátěrové hmoty interagují se svým okolím a udržují svůj povrch čistý. V této oblasti existují dva koncepty. Hydrofobní a hydrofilní.

Hydrofobní nátěry jsou koncipovány obdobným způsobem jako přírodní hydrofobní materiály (využívají tedy tzv. lotosový efekt, jenž se zakládá na speciální povrchové struktuře materiálu, které způsobuje nesmáčivost povrchu).

Komerční hydrofilní nátěry jsou koncipovány zejména na oxidu titaničitém. Když je takový povrch skrácen vodou, dojde na něm ke vzniku transparentního filmu vody, který brání jeho dalšímu znečišťování.

Superhydrofobní nátěrové hmoty

Díky novým materiálům se staly realitou i superhydrofobní nátěrové hmoty. To jsou nátěrové hmoty, jejichž kontaktní úhel při styku s vodou přesahuje 150°. Tyto typy nátěrových hmot jsou používány u výrobků s velmi vysokou přidanou hodnotou například v elektronice a letectví. Jejich využití má následující omezující faktory: nátěry jsou citlivé na mechanické opotřebení, dále vyžadují drahé speciální materiály, většinou znalosti speciálních aplikačních technik a nemohou být aplikovány na všechny druhy materiálů. Velmi zajímavým aspektem je skutečnost, že zároveň je řada těchto materiálů zároveň oleofobní, takže nabízí současně odolnost jak látkám s nízkou povrchovou tak i s vysokou povrchovou energií.

Nátěrové hmoty reagující na vnější podněty

Tento typ nátěrových hmot mění své vlastnosti s ohledem na vnější podněty. Do tohoto typu nátěrových hmot lze zahrnout nátěrové hmoty antimikrobiální, antivegetativní, elektricky přepínatelné a samočisticí.

Nátěrové hmoty měnící barvu

V této oblasti se díky pigmentům, které dokáží měnit reverzibilně svou barvu, stále objevují nová řešení. Uplatnění mohou nalézt jak v architektonických nátěrových hmotách (kdy změna barvy střechy, fasády či skleněných ploch) může vést k významným úsporám energií na klimatizaci vnitřních prostor, tak i při nátěrech ploch, které mají varovat před dotekem při překročení určité teploty.

Nátěrové hmoty čistící vzduch

Nátěrové hmoty čistící vzduch jsou realitou a to nejen ve světě, ale i v České republice. Ve své podstatě se jedná o uplatnění buď materiálů (panely, dlažby apod.) nebo nátěrů s přídavkem foto-aktivního oxidu titaničitého. Na povrchu dochází k reakci organických látek (např. formaldehydu), jejímž produktem je oxid uhličitý a voda. Určitým nedostatkem je, že tento proces probíhá pouze při osvětlení UV zářením, z čehož plynou problémy při realizaci například v dopravních stavbách (tunely).

Dalšími typy inteligentních nátěrových hmot mohou být například:

- speciální nátěrové hmoty zabraňující tvoření námrazy,
- speciální nátěrové hmoty odolné chemickým látkám,
- nátěrové hmoty dezaktivující bojové otravné látky,
- nátěrové hmoty s řízenými frikčními vlastnostmi,
- supertvrdé nátěrové hmoty („coatings like diamond“).

Vývojové trendy v oblasti pojiv pro nátěrové hmoty

I v oboru pojiv pro nátěrové hmoty stále dochází ke kvalitativnímu posunu. Důvody jsou v principu stejné jako u nátěrových hmot (legislativa, nové užité vlastnosti). Možná ještě výrazněji než v oblasti nátěrových hmot se zde uplatňuje faktor ceny. Pojivo tedy nejenže musí mít odpovídající užité vlastnosti (nejlépe špičkové!), ale ty musí být spojeny rovněž s odpovídající cenou. Výzkumné práce v oblasti nových typů pojiv zahrnují velmi širokou škálu, mnohdy až kuriózních chemických reakcí. Je ovšem otázkou, které z těchto pojiv se alespoň okrajově zapojí do průmyslové výroby. V minulosti řada nesmírně zajímavých projektů nedosáhla své realizace (nebo rozšíření) buď změnou legislativních pravidel (toxická nebo případně jiné nevhodné vlastnosti surovin) nebo cenou, případně jinými problémy.

V současné době se zdá, že hlavním vývojovým směrem v této oblasti je využití přírodních obnovitelných zdrojů surovin ve spojení s posunem k bezrozpouštědlovým aplikacím (ať už se jedná o vodouředitelná pojiva, pojiva pro práškové nátěrové hmoty, pojiva pro NH vytvrzovaná UV zářením a podobně).

Využití obnovitelných zdrojů surovin, nové typy surovin

Klasickým příkladem obnovitelných surovin, kterému je v současné době věnována velká pozornost, jsou rostlinné oleje ať už jako takové, nebo v podobě látek z nich připravených. Této oblasti se věnuje řada významných firem na celém světě. V tomto případě se jedná o využití reakcí na dvojných vazbách, případně štěpení esterové vazby a následně dalšími reakcemi připravené polyoly. Ve své podstatě lze postupovat čtyřmi různými způsoby:

- epoxidací připravit epoxidizovaný olej a následnou reakcí s methanolem připravit hydroxylovaný olej,
- hydroformylací připravit hydroformylovaný olej a následnou redukcí připravit hydroxymethylovaný olej,
- transesterifikací s glycerinem za vhodné katalýzy připravit monoglycerid,
- mikrobiální konverzí připravit hydroxylovaný olej.

V této oblasti dochází zároveň ke stálému posunu ve využívání dalších typů rostlinných olejů. Je třeba si uvědomit, že hlavní spotřeba masově produkovaných olejů (ať už sójového, nebo řepkového) je v oblasti potravinářské a následně pak ve výrobě biopaliv. Ostatně stále poptávce po olejích pro výrobu biopaliv vděčíme za další zajímavé zdroje olejů ať už je to například olej Canola, Jathropa a případně olej z mořských řas.

Dalším způsobem, jak se dostat k naprosto netradičním typům rostlinných olejů, jsou genetické manipulace plodin produkujících oleje. Tak například lze genetickými úpravami přimět sóju, aby produkovala převážně trienové mastné kyseliny (které mohou posloužit jako náhrada nedostatkového tungového oleje).

Na bázi rostlinných olejů lze také připravit hybridní typy pojiv pro nátěrové hmoty (organicko/anorganická) metodou sol/gel.

Stále více se v oblasti obnovitelných surovin uplatňují i fermentační technologie. Dnes už klasicky rýže fermentačně se vyrábí například kyselina mléčná, kterou (nebo případně její diester – laktid) lze využít při syntéze polykondenzačních produktů se zajímavými výslednými vlastnostmi.

Ke zpracování na suroviny pro výrobu pojiv lze využít i celulózu. Toto je otázka využití například speciálních rychlorostoucích druhů travin, které mohou být pěstovány na pozemcích, jež nejsou využitelné pro pěstování potravinářských plodin (obilí, sója, řepka, rýže apod.).

Dalšími takovými surovinami z přírodních zdrojů jsou například isosorbid (difunkční polyol), kyseliny itakonová a jantarová (difunkční kyseliny), glycerol, furan-2,5-dikarboxylová kyselina.

Zajímavé je například využití isosorbidu připraveného z kukuřice v oblasti epoxidových pryskyřic (diglycidylester isosorbidu) – náhrada bisfenolu A.

K pojivům samozřejmě patří i rozpouštědla na bázi obnovitelných surovin. Ať už jsou to estery (např. estery kyseliny mléčné), alkoholy, rozpouštědla na bázi modifikovaných mastných kyselin apod., jejichž spotřeba celosvětově stoupá a to nejen v oboru nátěrových hmot.

Závěr

Zdá se, že ani naší oblasti tj. oboru nátěrových hmot se nevyhýbá stále se zrychlující pokrok, který přináší nové druhy surovin (v řadě případů šetrnějších k životnímu prostředí) a nové druhy technologií. Otevírá se tedy před námi čím dál tím větší počet cest pro další vývoj. Jen budoucnost nám ukáže, které z těchto cest byly ty pravé a které byly slepými uličkami vývoje.

APLIKAČNÍ MOŽNOSTI NANOČÁSTIC OXIDU ZINEČNATÉHO PŘEDEVŠÍM V SEGMENTU NÁTĚROVÝCH HMOT

APPLICATION POSSIBILITIES OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ESPECIALLY IN THE COATINGS SEGMENT

ZETKOVÁ K.¹, ŠVRČEK J.², ŠTENGL V.³

1 SYNPO, akciová společnost, Pardubice

2 Bochemie a.s. Bohumín

3 ÚAnCh AVČR, Řež

Summary

Nano ZnO, in terms of application possibilities, is one of the most promising metal oxides in nanoform. It has very interesting properties as a semiconductor, much attention is paid to it, particularly its extraordinary piezoelectric properties. Important functional characteristics of metal oxides are their photocatalytic activity and UV absorption. The advantage of nano ZnO is its absorption in the UVB and partially in the UVA area.

Already the addition of 1 wt.% into the polymeric environment ensures improving mechanical and antimicrobial properties. This paper describes the relationship between the shape of nano ZnO, structure-modifying components and the influence on the compatibility and stability of nanoparticles in the selected polymeric matrix. Further discussion will focus on UV protection and antimicrobial activity and, finally, we will address the question of its toxicity.

Keywords: nano zinc oxide, nanoparticles, coatings, antimicrobial activity, UV protection

Oxid zinečnatý je přítomen v řadě produktů a procesů, se kterými každodenně přicházíme do kontaktu, čemuž nasvědčuje i světová spotřeba tohoto materiálu, která v současné době přesahuje 1 milion tun ročně. Hlavními spotřebními oblastmi konvenčního ZnO (c-ZnO) jsou gumárenství, keramika a sklo, nátěrové hmoty (NH), zemědělství, kosmetika a farmacie. Nanovelikostní ZnO (nano = dle doporučení Evropské komise materiál o velikosti částic v rozmezí 1 až 100 nm [1]) je mladším, pokročilým typem ZnO, který se však v současné době řadí mezi běžně užívané a z pohledu spotřeby rychle se rozvíjející nanomateriály. Rostoucí zájem o nano ZnO vychází zejména z jeho, ve srovnání s c-ZnO, lepších (mnohdy až unikátních) funkčních vlastností, které lze přisuzovat právě jeho nanovelikosti. Cílem tohoto příspěvku je poukázat na aplikační možnosti nano ZnO v segmentu NH.

V současné době se c-ZnO v NH, jako bílý pigment, používá už jen ojediněle a byl téměř zcela nahrazen titanovou bělobou. Nano ZnO je však pro tuto aplikační oblast velice zajímavým materiálem, jelikož může výrazným způsobem pozitivně ovlivnit funkčnost daného nátěrového systému – např. antimikrobiální a samočistící NH („hygienic coatings“), antikorozivní nátěry, fotoprotektivní laky. Obrovskou výhodou nano ZnO, v porovnání s c-ZnO, je jeho transparentnost v daném systému, čehož lze využít pro přípravu funkčních transparentních laků.

Pro přípravu nano ZnO lze obecně využít procesy v kapalně, plynné resp. parní či pevné fázi. U nano ZnO je typická vysoká variabilita morfologie a velikosti částic, která se odvíjí od použitého postupu přípravy tohoto nanomateriálu. Parametry nano ZnO se poté logicky promítají v jeho funkčních vlastnostech.

Vliv na vlastnosti NH

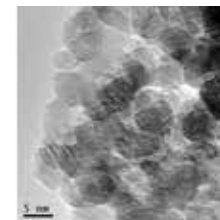
Byly připraveny nanočástice oxidu zinečnatého s různou morfologií, specifickým povrchem a strukturou modifikující složky. K modifikaci nanočástic byla použita jednak tzv. nekovalentní funkcionizace a dále modifikace chemickou cestou. K charakterizaci nanočástic byly použity následující metody: XRD, DLS pro charakterizaci atomárního složení velikosti částic, AFM, SEM, HRTEM mikroskopie k popisu tvaru, velikosti nanočástic a kvality dispergace do polymerní matrice, RTG prášková difrakce a v neposlední řadě BET analýza ke stanovení velikosti specifického povrchu. Jako polymerní matrice byly zvoleny a) na vzduchu schnoucí alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi talových a sójových mastných kyselin, b) nízkomolekulární epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A a c) polyester polyol hybridní VŘ disperze pro fotokatalytické aplikace (vývojový produkt). Modifikované nanočástice byly za použití vhodné dispergační techniky vneseny do polymerní matrice. Kvalita dispergace byla

hodnocena pomocí AFM. Připravené nátěrové filmy byly převážně transparentní v závislosti na kvalitě dispergace a vhodnosti modifikující složky. U vybraných vzorků byly testovány jak lakařsko-technologické vlastnosti laků, tak i dynamicko-mechanické vlastnosti a tahové vlastnosti volných filmů před a po expozici v QUV komoře.

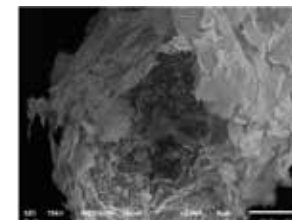
Ukázka parametrů vývojových vzorků je na obrázku 1 a 2.

Kvalita dispergace v alkydové matrici byla velmi dobrá (Obr. 3).

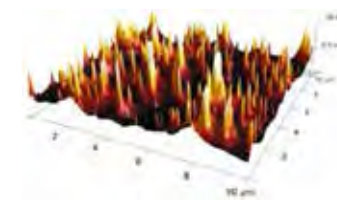
Obr. 1 – HRTEM analýza nano ZnO, sférické částice



Obr. 2 – SEM nano ZnO, deskovité částice



Obr. 3 – AFM 3 hm% nano ZnO v alkydové matrici (Scan 10 µm, velikost částic 50–100 nm, ojediněle aglomeráty 100–400 nm)

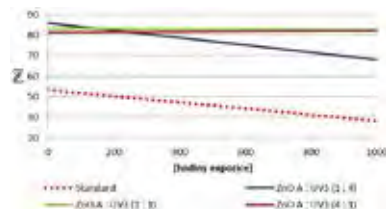


Již při přidavku 3 hm% nanočástic do alkydové pryskyřice došlo k nárůstu povrchové tvrdosti nátěrového filmu na více než dvojnásobek oproti nemodifikovanému systému. Dále došlo k významnému nárůstu pevnosti v tahu a modulu. Na druhou stranu nátěry vykazovaly nižší hodnoty protažení při přetržení. Nebyl zaznamenán výrazný vliv nanočástic na zasychání nátěrového filmu.

V případě epoxidové matrice byla použita jednak fyzikální modifikace pomocí vysokomolekulárních kopolymerů o různé molekulové hmotnosti, tak i chemický způsob modifikace pomocí GTP polymerů a silanů. Byl sledován mj. i vliv modifikace na změnu teploty skelného přechodu (T_g). Z dosažených výsledků bylo patrné, že chemicky modifikované nanočástice dosahují vyššího stupně T_g. Z této veličiny lze usuzovat i na úspěšnou dispergaci nanočástic v polymerní matrici. Zároveň byl prokázán vliv nanočástic na konverzi epoxidového systému.

UVA a UVB absorpce

Z pohledu foto-vlastností je ZnO znám především jako univerzální širokospektrální UV filtr. U volných nátěrových filmů s obsahem nano ZnO v různých koncentračních hladinách byla proměřena veličina transmittance tj. množství světla určité vlnové délky, které prošlo vzorkem. Přídavek nano ZnO zajistí plnou funkčnost v oblasti UVB záření tj. v rozsahu vlnové délky od 280 do 315 nm. Pravdou ale zůstává, že asi 99 % UV záření, které dopadne na zemský povrch, je ze spektrální oblasti UVA. Vlnová délka tohoto záření je v oblasti od 315 do 400 nm. Nanočástice oxidu zinečnatého jsou účinné maximálně do 345 nm, což je přibližně o 40 nm méně, než vykazují organické UV filtry například na bázi hydroxyphenyl-benzotriazolu. Dobrou volbou může být kombinace anorganicko-organického UV filtru, kde jsme zaznamenali příznivý efekt na lesk a sníženou degradaci nátěrového filmu, a to i po 1000 hodinách expozice v Q-Sun komoře (Obr. 4).

Obr. 4 – Ztráta lesku nátěrových filmů s obsahem anorganicko-organického UV filtru po expozici v Q-Sun**Fotoaktivita, antimikrobiální vlastnosti**

Vedle fotoprotekčních vlastností vykazuje ZnO obdobné fotokatalytické chování jako TiO_2 , který lze v současné době označit za fotokatalyzátor číslo 1. Stejně jako u TiO_2 se tedy nabízí užití ZnO v samočisticích a antimikrobiálních NH. Výhodou ZnO je, že v porovnání s TiO_2 absorbuje větší část a větší kvantum světelného spektra ve VIS oblasti [2,3], což je dobrý předpoklad pro jeho užití v interiérech. Naopak možnou nevýhodou je jeho nižší stabilita, podléhá tzv. fotokorozi. Přímou aplikací „holých“ resp. neupravených nanočástic ZnO do dané NH (na organické bázi) lze očekávat degradaci nosné matrice (tzv. křídovatění). Řešením je tedy užití méně aktivních nebo vhodně upravených nanočástic (např. povrchově modifikované, dopované), kdy se danou úpravou nemění žádaná funkční vlastnost nano ZnO.

Významnou funkční vlastností ZnO je jeho antimikrobiální aktivita [4,5]. Již při přidavku 1 hm% do polymerní matrice byly prokázány antimikrobiální vlastnosti nano ZnO. Podmínkou byla účinná dispergace nanočástic do nátěrového systému. Testované laky s obsahem nanočástic byly transparentní.

Toxicita

V současné době se stále více objevují pojmy nanotoxicita a nanobezpečnost, přičemž správně posoudit toxicitu daného nanomateriálu je však v současné době problematické, jelikož nejsou doposud jednoznačně definovány metodiky hodnocení. Z tohoto důvodu jsme podrobili různé typy nano ZnO v porovnání s c-ZnO několika odlišným testům. Testy cytotoxicity (viabilita buněk) a míry poškození DNA (Comet test) ukázaly, že ZnO v konvenční i nanoformě vykazuje srovnatelný toxický efekt. Testy fytoxicity (inhibice růstu listků vodní rostliny a kořene) ukázaly, že nano ZnO vykazuje vyšší fytotoxický efekt ve srovnání s c-ZnO. Tento závěr je v souladu s odbornou literaturou. Test průniku modelovou (prasečí) kůží ukázal na velice mírný průnik nano ZnO do kůže, přičemž změřená míra průniku je na hranici statistické významnosti. Tento závěr je v souladu se závěrem SCCS [6].

Závěr

Získané výsledky poukazují na vysokou perspektivu nano ZnO, a to především díky benefickým vlastnostem, které tento nanomateriál do daného finálního výrobku přináší.

Poděkování

Tato práce byla realizována za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR (MPO FR-TI4/364) a za finanční podpory agentury TAČR (TA02010541).

Literatura

- [1] The European Commission: Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU).
- [2] Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162 (2004) 317.
- [3] Eslami A., Nasser S., Yadollahi B., Mesdaghinia A., Vaezi F., Nabizadeh R., Nazmara S.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1447.
- [4] Sawai J., Igarashi H., Hashimoto A., Kokugan T., Shimizu M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (1995) 288.
- [5] Sawai J., Saito I., Kanou F., Igarashi H., Hashimoto A., Kokugan T., Shimizu M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (1995) 352.
- [6] SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), *ADDENDUM to the Opinion SCCS/1489/12 on Zinc oxide (nano form)*, 23 July 2013, revision of 22 April 2014.

ADITIVA SCHWEGMANN, JEJICH SPECIFIKACE A UPLATNĚNÍ

SCHWEGMANN ADDITIVES, THEIR SPECIFICATIONS AND APPLICATION

SCHMIDT S.

Bernd Schwegmann GmbH&Co. KG.
(represented in Czech Republic by Ace Trade, s.r.o.)

The Bernd Schwegmann GmbH & Co.KG was founded by Mr. Bernd Schwegmann in 1951. Today the company is managed by the third generation, Mr. Sebastian Schwegmann.

Our product ranges are today:

Coating Additives

Chemical auxiliaries which are used for the manufacture of paints, varnishes, printing inks and similar coating systems to improve product properties like gloss, flow, wetting, surface characteristics, storage stability, etc..

Printing Chemicals

Chemical products which are needed to manufacture printing products and which are used in print shops for optimising printing conditions and for cleaning and care of printing presses and machinery.

And some special chemicals as well as sieves and cartridges from our sister company SFT.

Sales areas: Our main marketing areas are Germany, Europe, Asia and South America.

Additives

- multifunctional additives,
- wetting and dispersing additives,
- defoamers and deaerators,
- anticorrosives,
- slip and levelling additives,
- rheological additives.

Multifunctional additives

ANTIGEL® , KF, KF-D, SCHWEGO® antimec, 8010, EL 1714, 2414

Properties of ANTIGEL® , KF, KF-D,

- avoids viscosity increase by air oxidation,
- avoids skinning,
- regenerates thickened batches,
- avoidance of floating and flooding,
- improvement of gloss and flow,
- reduction of dispersion time,
- avoidance of sedimentation.

Properties of SCHWEGO® antimec, 8010, EL 1714, 2414

- avoids viscosity increase by air oxidation,
- avoids skinning.

Mode of action

Aerial oxygen – as a diradical – reacts with the binder and thus creates highly reactive radicals. These radicals would – without our multifunctional additive – react further with binder molecules, leading to an increase of chains length, i.e. molecular weight increases and hence viscosity increases. Also, skin on the surface of coatings is formed by undesirable aerial oxidation. Oxygen from the air is diffused in the paint surface and so creates the skin on the paint surface, whereas oxygen diluted in the paint essentially increases viscosity. As there is relatively more oxygen in the air, the formation of the skin is much faster than the viscosity increase of the whole system. The multifunctional additive interferes in these mechanisms and prevents effectively.

Wetting and dispersing additives

Dispersing additives will adsorb on the surface of the pigments and will thus fulfil the function of a “distance holder”. In this context the term of steric hindrance is established. Nowadays most of the dispersing additives will work according to this principle. Another method is the electrostatic stabilisation. However, its importance is decreasing in our days.

Dispersing additives can roughly be divided into two categories as low molecular dispersing additives with tenside structure and polymeric dispersing additives with different anchor groups in a longer molecular chain.

Divided up again rather roughly the low molecular dispersing additives are more used with inorganic pigments and for organic pigments often a combination of low molecular for wetting and polymeric for stabilisation is used. The surface character of inorganic pigments is rather similar. As a rule they are built ionically and are strongly polar on their surfaces. In this case the dispersing additive with classic tenside character can adsorb relatively easily.

In case of organic pigments covalent surfaces are more frequent. They might be chemically very different from each other depending on pigment. In this case polymer dispersing additives will often offer the advantage of a higher amount of (different) anchor groups in order to adsorb well on the different pigments surfaces in the same way. Since the beginning of paint production polymer dispersing additives of a natural origin (albumen, gum arabic) have been used. In the past decades the production of purely synthetic dispersing additives has been started. They were first developed for organic pigments which are difficult to wet, but can also be used for inorganic pigments. Due to their universal possibilities of use especially in case of pigment pastes polymer dispersing additives have been strongly favoured in the past years. The low molecular dispersing additives were sometimes regarded as old-fashioned and out-dated. However, both groups offer their special advantages and disadvantages and in many cases the classic means will serve its purpose in quite the same way just like the „modern“ polymer products. In both classes the desired effect is reached via the same mechanisms, mainly via the so-called steric hindrance or electrostatic repulsion.

Low molecular dispersing additives have to be selected depending on kind of pigment used, i.e. they are not always suitable for all pigments. When using polymeric dispersing additives it is necessary to look for attention to a good compatibility. In order to be effective, the polymer chains have to be untangled. Furthermore they have to be well compatible with the surrounding medium (i.e. first of all the resin). A limited compatibility will lead to an entangled state of the polymer chains, resulting in decreased pigment surface coverage or even none at all.

Especially in the aqueous medium the wetting effect of additives is very important besides the dispersing effect, due to the high surface tension of water. The stabilisation by electrostatic repulsion is becoming more important. In this sector the classic dispersing additives have regained in importance again even with high-quality systems.

By combining different tensides skilfully or by using classic tensides in combination with polymer additives it is now possible to combine the advantages of one class with those of the other. With this method additives are obtained which will supply good results in a great variety of different systems and with a large variety of different pigment mixtures. Especially the universal pastes which are increasing in importance demand a high degree of universality of the dispersing additive.

Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG describes in separate brochures a wide range of wetting and dispersing additives.

Universal types: SCHWEGO® wett 6267, 6292, 8092

Water-based systems: SCHWEGO® wett 6237, 6290, 6293, 6294, 6295, 6296, 6297, 6298, 8075, 8079, 8092, 8319, 8320, 8321

Solvent free systems: SCHWEGO® wett 6237, 6260, 6261, 6295, 6296, 6298, 8075, 8092, 8319, 8320, 8321

Solvent borne systems: SCHWEGO® wett 6246, 6247, 6248, 6249, 6264, 6267, 8076, 8081, 8082, 8083, WETT AGENT

UV systems: SCHWEGO® wett 6237, 6260, 6290, 8319

Pigment paste production: SCHWEGO® wett 6242, 6260, 6264, 6267, 6293, 6294, 6295, 6296,

6297, 6298, 8081, 8085, 8092, 8320, 8321

Printing inks: SCHWEGO® wett 6237, 6260, 6264, 6267, 6290, 6295, 8083, Wett Agent
Fluorosurfactants: SCHWEGO® fluor 6523, 6536, 6543 (all as co dispersant)

Defoamers and deaerators

Defoamers have always been a matter of discussion, especially if they are intended for aqueous systems: they are supposed to be effective and compatible in as many different systems as possible.

Many customers differ between those defoamers which are effective and hardly compatible and those which are compatible and hardly effective. The first statement refers to defoamers containing silicone, the second one refers to silicone free defoamers. Surely this is a prejudice and often this judgement is not correct. Nevertheless, the tendency of this statement is not completely wrong.

Whereas silicone or siloxane containing defoamers destroy foam in a very short time, they cause incompatibilities in many cases which result in e.g. surface defects or similar deficiencies, which is also shown in the previous table.

Silicone free defoamers need more time to produce an effect, but they are as reliable as these containing silicones and often provide better long term stability.

Due to easy application and the universal scope of use, most of the defoamers which we offer, are silicone free. Furthermore, we of course take valid and planned EU regulations in account, when developing our additives.

With the VOC free/poor defoamers we are in line with this strategy, but also with new EU regulations such as the VOC regulation. It is very important to develop products which destroy foam fast and are compatible to a great variety of systems. The active matters of defoamers are aliphatic hydrocarbons, copolymers and various low molecular tensides and their mixtures, which have the desired properties.

The VOC free/poor defoamers are SCHWEGO® foam 6303, 6354, 6356, 6377 and 6388. They are counters to the reliable BLISTER FREE grades. In comparison to them they are not only VOC free/poor but also their effectiveness has been even improved.

SCHWEGO® foam 6305, 6390, 6391 fulfil as silicone emulsions specific requirements in water based coating systems.

Some important defoamers:

BLISTER FREE 3 and BLISTER FREE 56

- compatible with most common systems (solvent and water borne),
- long term stability,
- defoaming and de-aerating agent,
- excellent for thick layer clear coats on wood,
- improves flow and gloss,
- free of silicone.

SCHWEGO® foam 6303

- VOC free modification of Blister Free 3.

SCHWEGO® foam 6305, 6390, 6391

- Silicone emulsion.

MITTEL S

- compatible with most common systems (solvent borne),
- excellent for parket laquers (also water borne),
- highly effective.

Anticorrosives

An effective protection against corrosion should:

- a) prevent the contact of corrosive active substances (mechanical barrier effect) or/and
- b) interfere into the electrochemical process of corrosion so that corrosion is prevented or at least strongly delayed (electrochemical influence).

This can be realised very effectively by the formation of metallo-organic complexes, the so called chelate complexes. Chelate complexes have got large importance in nature and also in chemical analysis as extremely stable compounds (haemoglobin, vitamin B12, aluminium-detection with alizarine etc.)

By forming a metal chelate further oxidation of the metal substrate is prevented by stopping any further reaction of the Fe^{3+} . This reaction is a transformation of instable Fe-(III)-oxides into stable Fe-(II)-oxides, as a component of very hardly soluble chelate complexes. Iron-(II)-compounds are known, e.g. from iron oxide-pigments, as very stable compounds. When applied as a primer on an iron substrate with remaining rust, very stable, metal organic layers are obtained, which cannot be oxidised any more.

It provides strong adhesion at the metal surface, so that bounded iron ions are not available for continuing electro-chemical corrosion any more. Furthermore the construction of this layer will effectively prevent any further attack of oxygen on the metal below, describable as a barrier layer.

A chemical compound between metal surface and organic coating is formed. The result is long-lasting protection from corrosion.

The corrosion inhibitor SCHWEGO® corrit developed by Schwegmann Company exactly acts according to these principles. It is similar to KORRODUR which has been established in the market for years. Therefore both products offer corrosion protection for iron substrates and can be used in many coating systems (repair coating systems, DIY, one-layer rust protection systems):

- existing residual he varnish layer to the substrate is optimised,
- it can be applied on rusty surfaces – only loose rust has to be removed.

SCHWEGO® corrit is suitable for water-based coating systems with almost all current resins and is added by 2–5 %. Practically every coating system can be provided with corrosion-inhibiting properties without any further changes of the formulation.

KORRODUR is added to about 3–5 % to solvent borne systems.

SCHWEGO® Inhibitor 6826, 6846 are used in primers but also for pretreatment of rusted surfaces.

SCHWEGO® Everlast is a ready to use primer!

Slip and levelling additives

Additives based on polydimethylsiloxane

SCHWEGO® mar 8300, 8301, 8310, 8311

These products contain, among other components, type 4 silicones and act therefore as slip additives.

Additives based on silicone copolymer base:

SCHWEGO® flow 6527, 6533, 8058, 8060

These products also contain silicone-polyether copolymers. The EO/PO mass ratio is larger and the molecular mass is higher. This copolymer causes even higher polarity. SCHWEGO® flow 8057 and SCHWEGO® flow 8058 have the tendency to prefer the interface paint film / air thus "calming" the paint surface and promoting flow.

SCHWEGO® mar 8304, 8305

These products also contain silicone-polyether-copolymers but with a medium EO/PO mass ratio and a rather high molecular mass. The silicone unit forms a high proportion. SCHWEGO® mar 8304 and SCHWEGO® mar 8305 show quite high incompatibility in the system and therefore possess a strong tendency to move to the paint film/air interface. Hence, slip and mar resistance are improved.

Rheological additives

The thickening additives used in the varnishing industry can be divided according to their chemical composition in inorganic and organic groups.

Organic additives are, for instance, cellulose derivatives, acrylate thickeners, polyurethane thickening additives (e.g. SCHWEGO® pur 8020 and 8050). These compounds are called associative thickeners because they operate as connections e.g. between resin molecules and thereby build a three-dimensional network, such as LA THIX FB, an aluminium-organic compound.

OCHRANA POVRCHŮ I ČISTÝ VZDUCH-FOTOKATALÝZA-NANOTECHNOLOGIE S UPLATNĚNÍM V 21. STOLETÍ

PROTECTION OF SURFACES AND CLEAN AIR PHOTOCATALYSIS-NANOTECHNOLOGY WITH APPLICATION IN THE 21ST CENTURY

PROCHÁZKA J.

Advanced Materials-JTJ

Summary

Prudký rozvoj nových materiálů a nanomateriálů se nevyhnul ani stavebnímu odboru a nátěrovým hmotám. Nová řešení přináší nové možnosti, které by se daly shrnout pod názvem „multifunkční výrobky“. Funkční nátěry (FN®) zprostředkovávají díky fotokatalytickému efektu nejenom estetickou funkci, ale zároveň ochranu povrchu před UV zářením, špínou, prachem a blátem, sazí, dehtovými usazeninami, mikroorganismy, erozí, chemikáliemi, ale třeba i před graffiti nebo polepovači nálepek nelegálních reklam. Velmi podstatnou funkcí fotokatalytického povrchu je jeho schopnost čistit vzduch od exhalací a zlepšovat tak znečištění vytiženého prostředí. Ochrana povrchů a životního prostředí pomocí multifunkčních nátěrů přináší nové kvality a možnosti, které pomáhají zlepšit kvalitu našeho života, stejně jako zmírnit civilizační dopady na životní prostředí.

Key words: 2nd generation of photocatalytic coatings, fotokatalytické multifunkční nátěry, air purification, protective coatings, selfcleaning, decontamination, antigraffiti

•

Úvod

Fotokatalýza TiO_2 nedávno oslavila 25 let od svého objevu. Přestože teprve s jejím odblokováním pomocí povrchové úpravy TiO_2 pigmentu bylo možné vytvořit dnes nepoužívanější disperzní barvy na bázi akrylátových resinů, systematický výzkum využitelnosti fotokatalytického efektu začal mnohem později, až s rozvojem organometalických syntéz a analytických metod.

Prof. David Ollis ze Severní Karolíny téměř souběžně s prof. Akirou Fujishimou v Japonsku publikovali první vědecké práce o tomto jevu. S odstupem času, po letech výzkumu, se plně potvrdila využitelnost fotokatalýzy pro eliminaci škodlivých látek v oblasti nízkých koncentrací, kde již nelze použít běžné metody separace jako je např. filtrace, elektrostatičká separace, adsorpce nebo absorpce. V devadesátých letech začínají především v Japonsku první seriózní pokusy, jak zabudovat tento významný efekt do produktů a uplatnit na trhu. Zaznamenatelná změna v Evropě nastává však až okolo roku 2003, během projektu Picada, který měl za úkol převedení laboratorních výsledků do reálného měřítka a ověření v praxi. Vznikají fotokatalytické produkty první generace s rozeznatelným efektem, avšak velmi nízkou účinností (okolo 1 % dosažitelného maxima). Takto nízkou účinnost bylo nutno zlepšit!

Zatímco se značná část vědecké veřejnosti snažila celkem bezúspěšně změnit spektrální vlastnosti, Advanced Materials-JTJ se plně soustředila na vývoj takového anorganického pojiva, které by neblokovalo fotokatalytickou aktivitu povrchu nanočástic TiO_2 , porézní pojivo které by dokázalo TiO_2 vytěsnit na svůj povrch a umožnit tak jeho kontakt se znečištěným vzduchem. Výsledkem dlouholetého výzkumu je 2. generace fotokatalytických produktů s účinností přes 90 % dosažitelného maxima – funkční nátěry (FN®).

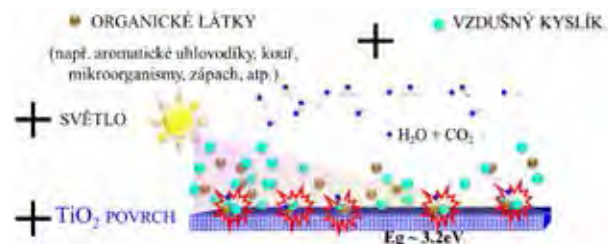
Experimentální část

Pro správně designovaný produkt je zásadní brát v úvahu, že fotokatalýza se projevuje pouze na povrchu fotokatalyzátoru a jeho přístupnost je tudíž naprosto kritická. Bylo potřeba opustit box běžných technologií, protože pojiva používané ve výrobě barev bezprostředně obalí nanočástice fotokatalyzátoru a zablokují jeho povrch.

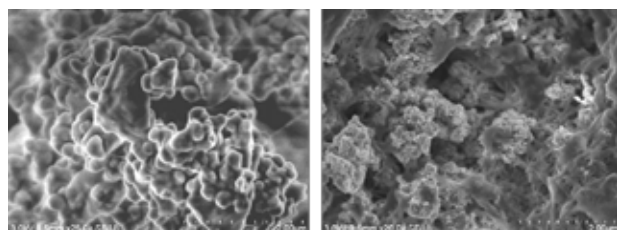
Po nalezení odpovídajícího způsobu přípravy pojiva, které minimálním způsobem ovlivňuje vlastnosti fotokatalyzátoru se Advanced Materials soustředili na morfologii vrstvy a otevření povrchu pro maximální kontakt se vzduchem. Na Obr. 2 je ukázán rozdíl mezi produktem první generace a FN. Fotokatalytická barva 1. generace – nanočástice TiO_2 obalené silikátovým pojivem připomínající „zrní v pudinku“, bez kritického přístupu vzduchu k povrchu nanočástic TiO_2 (vlevo). Fotokatalytická nátě-

rová hmota FN® 2. generace – nanočástice TiO_2 jsou vytlačeny na povrch pojiva v jehož houbovitě síti jsou pevně uchycena a umožňují kontakt nanočástic s kontaminovaným vzduchem (vpravo).

Obr. 1 – Princip fotokatalýzy – mineralizace organických sloučenin kyslíkem na povrchu TiO_2

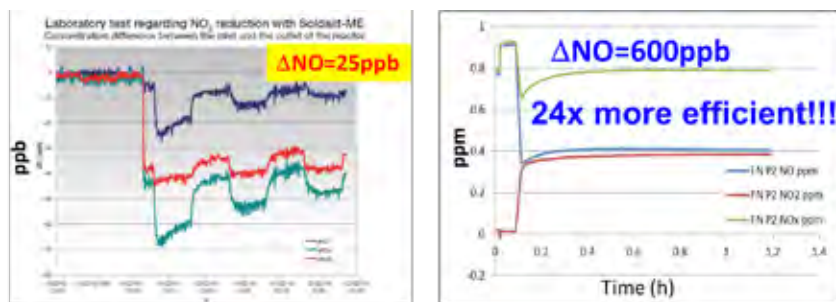


Obr. 2 – Morfologie nátěru 1. generace (vlevo) a TiO_2 fotokatalytického nátěru s otevřenou strukturou 2. generace (vpravo)



Přestože obsah nanočástic TiO_2 může být v obou případech podobný, rozdíl v účinnosti je drastický. Oxidační efekt druhé generace FN je v některých případech až 100x účinnější pro degradaci těkavých organických látek, NO_x , SO_x a s rychlostí likvidace virů, bakterií a dalších mikroorganismů až o 4 řády vyšší, než produkty první generace jako jsou fotokatalytické barvy na silikátové bázi nebo sol-gel kompozice pro elektrostatické stříkání. Funkční nátěry 2. generace poskytují povrchu také výrazné samočistící vlastnosti a chrání ho před mikroorganismy a postupným zanášením. UV absorbce TiO_2 zároveň poskytuje vynikající ochranu podkladu proti blednutí barev vlivem UV záření. Jeden metr čtvereční ošetřené plochy je schopen dekontaminovat přes tři miliony kubických metrů vzduchu ročně!

Obr. 3 – Porovnání účinnosti TiO_2 fotokatalytických nátěrů 1. (vlevo) a 2. generace (vpravo) podle metody ISO 22197-1 na odbourávání NO_x



Závěr

Fotokatalytická technologie 2. generace, s výrobky které svojí účinností při degradaci zplodin ve vzduchu dosahují hodnot čistého katalyzátoru, poprvé v historii otevírá možnost použití fotokata-

lýzy pro dekontaminaci vzduchu v interiérech a čištění ovzduší v exteriéru. Technologie FN® je dnes ověřena jak mnoha testy rozkladu modelových látek, tak několikaletou praxí. Funkční nátěry jsou od roku 2010 dostupné i ve více než v patnácti zemích světa na všech kontinentech. Díky fotokatalytické technologii si dnes lze vybrat, zda si v bytě vylepšíte vzduch instalací nátěru nebo zakoupením standardní čističky vzduchu a fotokatalýzu vidíme jako nedílnou součást řešení pro dekontaminaci ovzduší v zamořených městských aglomeracích v Číně, ČR a jinde ve světě.

Literatura

- [1] CZ 300735 Multifunkční nátěr s fotokatalytickým a sanitárním efektem a způsob jeho přípravy
- [2] CZ303366 Prostředek pro úpravy povrchů s vysoce fotokatalytickým a sanitárním efektem

FOTOAKTIVNÍ MATERIÁLY JAKO ALTERNATIVNÍ ANTIMIKROBIÁLNÍ SYSTÉMY

ALTERNATIVE ANTIMICROBIAL SYSTEMS BASED ON PHOTOACTIVE MATERIALS

KUBÁČ L.¹, KARÁSKOVÁ M.¹, KOŘÍNKOVÁ R.¹, HORÁLEK J.²,
ZETKOVÁ K.², SYROVÝ T.³

1 Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, Czech Republic, 2 Synpo a.s., Pardubice,
3 Univerzita Pardubice

Summary

Fotoaktivní materiály jsou specifické díky jejich aktivaci ozářením vhodným světelným kvantem definované vlnové délky. Díky této aktivaci dochází k fotochemickým procesům, jejichž výsledkem je krátkodobá produkce reaktivních forem kyslíku (singletní kyslík, superoxydy) nebo volných radikálů. Oba typy vysoce reaktivních produktů fotosensitizovaných pochodů vykazují kromě oxidačních vlastností také antimikrobiální působení. Tento jev umožňuje jejich použití jako alternativní systémy pro preventivní antimikrobiální ochranu ošetřených povrchů a materiálů. Tyto systémy mohou být alternativou a v některých případech i substitucí konvenčních antimikrobiálních konzervačních přípravků, které jsou často reprezentovány nebezpečnými biocidy.

Key words: Fotoaktivní materiály

•

Paralelně byly studovány dva odlišné fotoaktivní systémy. Jeden systém je založen na nano-strukturovaném TiO₂, který je aktivován UV zářením, druhý systém je založen na ftalocyaninových derivátech, které jsou aktivovány viditelným zářením v oblasti červeného světla. Aplikace obou systémů je navržena tak, aby nedocházelo k nežádoucímu poškození nosného systému a současně k nežádoucímu úniku vymytím nebo migrací. V případě TiO₂ byly navrženy nosný hybridní polymerní systém odolný vůči účinkům volných radikálů. Ve druhém případě byla struktura ftalocyaninových derivátů navržena tak, aby je bylo možno zabudovat do polymerní struktury nosného polymerního filmu.

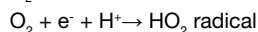
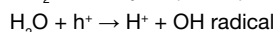
Prezentace představí princip a především aplikační možnosti těchto systémů zejména antimikrobiálních a samočisticích systémů pro tkaniny a sanitární fólie aplikovatelné ve zdravotnictví.

Experimentální metody

Účinnost fotoaktivních systémů byla sledována v závislosti na konečné aplikační formě. U materiálů ošetřených TiO₂ byl systém ozařován UV lampou Osram Vitalux Ultra 300W ve vzdálenosti 30 cm od povrchu materiálů. Jeho fotoaktivita byla proměřena standardní metodou měřením rychlosti rozkladu organického barviva. Současně byla fotoaktivita materiálů proměřena na textilních materiálech sledováním tzv. samočisticího procesu. Fotoaktivita materiálů na bázi ftalocyaninových derivátů byla měřena po ozáření LED světelným zdrojem o vlnové délce 660 až 680 nm s regulovatelným výkonem. Ftalocyaninové deriváty byly vybrány na základě jejich schopnosti generovat singletní kyslík a to jak ve formě roztoku nebo disperze, tak po jeho navázání na nosný materiál. Měření antimikrobiální účinnosti bylo prováděno na kmenech *Escherichia Coli* a *Staphylococcus aureus*.

Výsledky a diskuse

Princip fotoaktivního účinku studovaných materiálů vykazuje výrazné rozdíly. U anorganických oxidů, např. oxidu titaničitého dochází po dopadu fotonu (vlnová délka od 300 do 370 nm) k přechodu elektronu ze základního do vodivostního pásu. Dojde tak k vytvoření tzv. kladné elektronové díry a následně po interakci s vodou a vzdušným kyslíkem ke vzniku volných radikálů. Tyto radikály pak mají destruktivní účinky na přítomné organické polutanty včetně mikroorganismů.

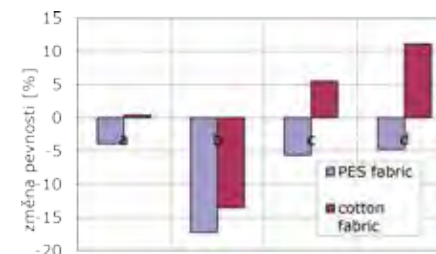


Naproti tomu u organických fotoaktivních sloučenin, v našem případě ftalocyaninových derivátů je celý mechanismus odlišný. Po dopadu fotonu (vlnová délka 620 až 700 nm) dochází k excitaci elektronu do singletového S1 stavu, jehož deaktivace probíhá mimo jiné i mezisystémovým přechodem (ISC) do tripletového stavu T1. Tripletové stavy fotosensitizátorů mají poměrně dlouhou dobu života a mohou se tak účastnit řady reakcí. U senzitizeru v tripletovém stavu může dojít k interakci se vzdušným kyslíkem a krátkodobé generaci kyslíku v singletovém stavu O₂ [1]. Takto dojde k aktivaci kyslíku ve vysoce reaktivním stavu, což se projevuje jeho schopností eliminovat nežádoucí polutanty především mikrobiálního rázu.

Při srovnání obou systémů je evidentní, že oxidy kovů mají výrazný fotoaktivní efekt v přítomnosti UV záření, tedy především v exteriéru, zatímco ftalocyaninové deriváty po dopadu červeného světla (interiér i exteriér). Velmi důležitou roli hraje především mechanismus působení. Volné radikály generované TiO₂ značnou měrou rozkládají všechny organické materiály, včetně polymerních materiálů, což je do značné míry diskvalifikuje v oblasti použití pro nátěrové hmoty. Singletní kyslík generovaný ftalocyaniny působí s ohledem na krátkou dobu svoji životnosti především na ošetřených površích.

V rámci prezentované práce byla pozornost věnována metodě ustabilizovat nosiče nano formy TiO₂ před vlivy volných radikálů. Pro tyto účely byl vyvinut hybridní silikon-akryl-uretanový polymerní systém jak pro oblast nátěrových hmot, tak pro oblast povrchového ošetření tkanin se samočisticími účinky. Na obr. 1 je prezentována fotostabilita tkanin ošetřených směsí výše zmíněného polymerního systému a mikrodisperze nano formy TiO₂. Obrázek prezentuje zvýšení fotostability obou materiálů ošetřených těmito dvěma přípravky.

Obr. 1 – Fotostabilita tkanin ošetřených směsí silikon-akryl-uretanového polymerního systému (SIPURINO) a mikrodisperze nano formy TiO₂: a) tkanina bez modifikace; b) tkanina modifikovaná jen TiO₂; c) tkanina modifikovaná TiO₂ a SIPURINO; d) tkanina modifikovaná SIPURINO



Naproti tomu u ftalocyaninových derivátů byla vyvinuta metoda fixace těchto fotoaktivních materiálů do polymerní nosné matrice. V případě nátěrových systémů byl navržen akrylátový polymerní systém, ve kterém je ftalocyaninový derivát reaktivně vázán a vykazuje antimikrobiální účinnost proti měřeným kmenům, *E. Coli* a *Staphylococcus aureus* – viz tabulka 1.

Tab. 1 – Antimikrobiální účinnost fólie povrchově ošetřené nátěrem s reaktivně vázaným ftalocyaninem hliníku

	<i>Escherichia coli</i> CNCTC 6244		<i>Staphylococcus aureus</i> CCM4516	
	0 hod	24 hod	0 hod	24 hod
Kontrolní vzorek osvětlený	7,4.10 ⁴	2,5.10 ²	6,6.10 ⁴	1,2.10 ²
Kontrolní vzorek neosvětlený	7,4.10 ⁴	1,1.10 ⁷	6,6.10 ⁴	2,7.10 ⁶
Vzorek s FTC osvětlený	7,4.10 ⁴	< 10	6,6.10 ⁴	< 10
Vzorek s FTC neosvětlený	7,4.10 ⁴	9,3.10 ⁶	6,6.10 ⁴	2,6.10 ⁶

Podobně byla vyhodnocena antimikrobiální účinnost na bakteriích *E. Coli* v případě textilních materiálů, které byly ošetřeny deriváty ftalocyaninu hliníku a zinku. Jednalo se o deriváty se zabudovanou reaktivní skupinou, přes kterou je možno deriváty přímo navázat např. na bavlněné tkaniny. U takto ošetřených tkanin byl ve srovnání s tkaninami neošetřenými nebo neosvětlenými pozorován pokles četnosti bakterií z 106 až 107 cfu/ml na 100 až 101 cfu/ml v případě ftalocyaninu zinku a na 100 až 102 cfu/ml v případě ftalocyaninu hliníku.

Závěr

V rámci prezentované práce byly porovnávány fotoaktivní systémy na bázi nano formy TiO_2 a reaktivních forem ftalocyaninu hliníku a zinku. Byl navržen systém, který zajišťuje stabilizaci TiO_2 v polymerním nosiči, čímž je zajištěna dlouhodobější účinnost tohoto fotosensitizátoru. Vedle toho byla prokázána výrazná antimikrobiální účinnost obou ftalocyaninových derivátů i přesto, že tyto deriváty byly fixovány v nosné polymerní matici. Výsledky této práce mají důsledky v možnostech aplikace obou fotoaktivních materiálů pro samočisticí a antimikrobiální ošetření povrchů vybraných materiálů.

Poděkování

Výzkum byl prováděn za finanční podpory Technologické agentury ČR v rámci projektů TA01010613, NANOCOVERT a TE02000006, ALTERBIO.

Literatura

- [1] L. Ryšková, V. Buchta, M. Karásková, J. Rakušan, J. Černý, R. Slezák, *Central European Journal of Biology* **2013**, 8, 168–177.
- [2] J. Černý, M. Karásková, J. Rakušan, S. Nešpůrek, *J. Photochemistry and Photobiology*, **2010**, 10, 82–88.
- [3] D. Jančula, Bláhová, M. Karásková, B. Maršálek, *Water science and technology*, **2010**, 62(2), 273–278.
- [4] D. Jančula, M. Drabková, J. Černý, M. Karásková, R. Kořínková, J. Rakušan, B. Maršálek, *Environmental Toxicology*, **2008**, 23(2), 218–223.
- [5] L. Martinkova, O. Šíma, J. Akerman, *Biocatalysis and Biotransformation*, **2012**, 30(1), 71–77

ŠTÚDIUM ADHÉZIE POVLAKOV S VYSOKÝM OBSAHOV ZINKU

STUDY OF THE ZINC-RICH COATING ADHESION

GUZANOVÁ A., BREZINOVÁ J., DRAGANOVSKÁ D.

Katedra strojárskych technológií a materiálov, Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach

Summary

The article discusses the impact of four types of mechanical surface preparation on adhesion of the coating Zinga with a high content of zinc dust. Roughness of the pretreated surfaces were quantified by stylus profilometer. Surface cleanliness of pretreated surfaces was evaluated by reflectance of adhesive tape with surface impurities. Prepared surfaces was coated with paint Zinga. The adhesion of the paint to the substrate was evaluated by pull-off test and cross-cut test as sprayed, and also after the exposure in severe corrosive environments. The best adhesion of the coating was observed in the coating applied to the substrate pretreated by brown corundum and steel grit.

Key words: paints with high zinc content, adhesion, abrasive blasting

•

Úvod

Problematika vplyvu čistoty povrchov na kvalitu náterových systémov je v odbornej verejnosti dobre známa a často diskutovaná [1]. Špecifickým problémom je znečistenie povrchov pripravených na aplikáciu náterov mechanickou cestou [2]. Na mechanicky pripravených povrchoch sa nachádzajú nečistoty pochádzajúce z odstránenej vrstvy (častice oxidov materiálu substrátu, prach, staré odstránené nátery), ako aj zo samotného procesu čistenia (častice ulomených abrazív) [3]. Adhézia povlakov je ovplyvnená nasledovnými základnými činiteľmi [4]:

- prítomnosťou nečistôt,
- veľkosťou povrchu,
- zdrsnením,
- nedokonalým zmáčaním substrátu,
- tvarom povrchových nerovností.

Príspevok pojednáva o hodnotení vplyvu znečistenia povrchu na adhéziu povlaku v závislosti na druhu použitého abrazíva. Adhézia povlakov bola skúmaná po aplikácii a po expozícii v korózných prostrediach.

Metodika experimentu

Substrát pre mechanickú predúpravu a aplikáciu náteru bol vyrobený z ocele S235JRG2 (EN 10025A1). Substrát bol predupravený tryskaním s použitím štyroch druhov abrazív: oceľový granulát (OG), oceľová drvina (OD), hnedý korund (HK) a zirblast (ZB). Tryskanie bolo realizované pneumatically pri nasledujúcich parametroch: tlak 0,4 MPa, priemer tryskacej dýzy 9 mm, vzdialenosť pri tryskaní 200 mm, čas tryskania 15 s.

Čistota otryskaných povrchov bola stanovená na základe odrazivosti lepiacej pásky odlepenej z hodnoteného povrchu a nalepenej na papieri. Odrazivosť sa vyjadrí v %, pričom čistý hárok papiera má 100% hodnotu odrazivosti.

Drsnosť povrchov bola hodnotená podľa normy ISO 4287 dotykovým profilomerom SurfTest SJ – 301, Mitutoyo, parametrami Ra a Rz. 3D zobrazenie povrchov bolo získané pomocou konfokálneho mikroskopu.

Na predupravené povrchy bola aplikovaná náterová hmota s vysokým obsahom zinku (Zinga) pneumatically striekaním. Hrúbka suchého filmu bola $65 \pm 4,5 \mu\text{m}$. Adhézia povlaku bola hodnotená odtrhovou skúškou (EN 24624) a mriežkovou skúškou (ISO 2409) po vytvrdení ako aj po expozícii v expozičných prostrediach v celkovej dĺžke expozície 28 dní, viz Tab.1.

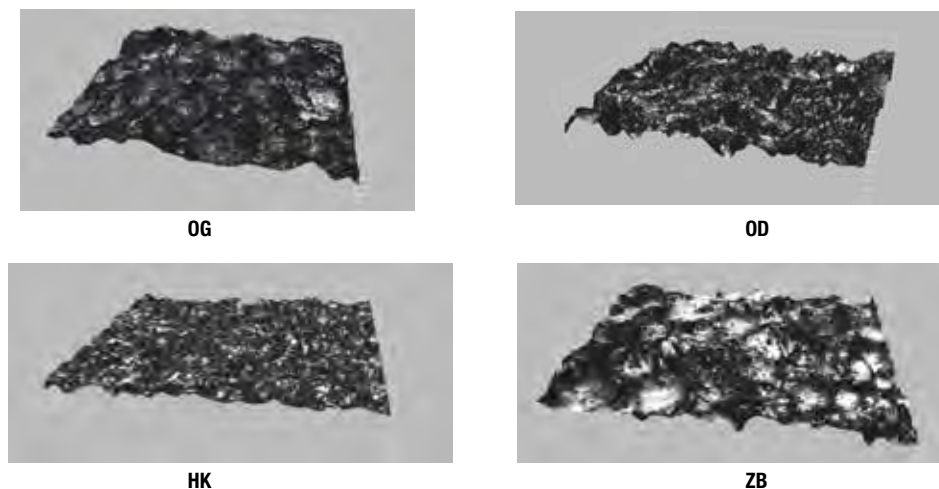
Tab. 1 – Podmienky expozície povlakov

Prostredie	Expozičné podmienky	Čas expozície
1	100% RH, teplota $40 \pm 2^\circ\text{C}$, SO_2	21 dní
2	<i>Cyklický test:</i> Mokrú periódu: 100% RH, $40 \pm 2^\circ\text{C}$, SO_2 ; Suchá perióda: 21°C , UV žiarenie 340 nm	4 dni 3 dni
3	<i>Cyklický test:</i> Izbová teplota: 21°C Nízka teplota: -8°C	12 h 12 h
4	Ponor v 5% roztoku Solmag S v destilovanej vode	21 dní
5	Ponor v 5% roztoku NaCl v destilovanej vode	21 dní

Výsledky

Kovové povrchy boli po tryskaní jednotlivými tryskacími prostriedkami pozorované na konfokálnom mikroskope a 3D vzhľad predupravených povrchov je znázornený na obr.1.

Obr. 1 – Vzhľad pripravených povrchov



Aplikáciou zvolených spôsobov predúpravy vznikli dva typy povrchov. Prvý typ povrchov je tvorený pretínajúcimi sa guľovitými vrchlíkmi ako dôsledok tryskania guľatými abrazívami (OG a ZB). Vzniknuté guľové plochy sú pomerne hladké (najmä u povrchu upraveného zirblastom) a obsahujú minimálny počet miest na mechanické zakotvenie povlaku. Druhý typ povrchov je tvorený náhodne rozmiestnenými ostrými zásekmi ako dôsledok tryskania ostrohrannými abrazívami (OD a HK). U povrchu upraveného OD sú záseky hlbšie a menej početné, u povrchu upraveného HK sú záseky početnejšie a plytšie napriek rovnakej zrnitosti oboch použitých abrazív. Rozdielnu hĺbku zásekov spôsobuje rozličná merná hmotnosť HK a OD, teda ich kinetická energia pri dopade je rozdielna. Rozdielna početnosť zásekov je spôsobená tým, že v hmotnostnej jednotke abraziva je väčší počet zŕn HK ako v rovnakej hmotnostnej jednotke OD. Drsnosť predupravených povrchov uvádza Tab. 2.

Tab. 2 – Drsnosť predupravených povrchov

Predúprava	Ra [μm]	Rz [μm]
OG	8,68	50,75
OD	9,01	55,69
HK	6,18	40,31
ZB	8,17	52,49

Čistotu predupravených povrchov vyjadrenú odrazivosťou svetla od lepiacej pásky s nečistotami z predupravených povrchov a zo základného materiálu pred predúpravou uvádza Tab.3.

Tab. 3 – Čistota predupravených povrchov

Povrch	Odrazivosť svetla [%]
ZB	97,8–99,2
OD	96,5–97,8
HK	94,8–96,5
OG	93,1–93,9
S235	83,5–87,1

Z Tab. 3 vyplýva, že všetky typy prípravy povrchov mali vyššiu čistotu v porovnaní s neupraveným oceľovým povrchom. Výsledky mriežkovej skúšky povlaku po expozícii v prostredí 1 sú uvedené na obr. 2.

Obr. 2 – Výsledky mriežkovej skúšky náteru po expozícii v prostredí 1



Z výsledkov vyplýva, že predúprava abrazívom zirblast je kritická z hľadiska zabezpečenia adhézie povlaku. Výsledky mriežkovej skúšky nie sú citlivé na expozičné prostredia, ale na čistotu a charakter vzniknutých nerovností. Výsledky odtrhovej skúšky sú zhrnuté v Tab.4.

V Tab.5 sú zoradené jednotlivé spôsoby prípravy povrchov od najlepších výsledkov (najnižšie skóre) po najhoršie (najvyššie skóre) podľa jednotlivých kritérií.

Tab. 4 – Výsledky odtrhovej skúšky povlaku

Predúprava	Expozícia náteru	Adhézia (MPa)	Porušenie povlaku
OG	Po vytvrdení	0,39	80% adhézne
	1	0,16	10% adhézne
OD	Po vytvrdení	0,67	90% kohézne
	1	0,17	90% kohézne
HK	Po vytvrdení	0,74	30% adhézne
	1	0,44	10% kohézne
	2	0,29	5% kohézne
	3	0,62	100% kohézne
	4	0,33	100% kohézne
ZB	5	0,34	bez porušenia
	Po vytvrdení	0,23	100% adhézne
	1	0,13	85% adhézne
	5	0,37	60% adhézne

Tab. 5 – Sumárne zhodnotenie predúprav povrchov

TP	Ra	Čistota	Mriežková skúška	Adhézia	Porušenie povlaku	Výsledné skóre
OG	4	4	1	3	3	15
OD	1	2	1	2	2	8
HK	2	3	1	1	1	8
ZB	3	1	4	4	4	16

Záver

Experimentálne práce poukázali na významný vplyv použitého abraziva na kvalitu následne aplikovaného náteru. Z uvedených výsledkov je možné vyvodit' o jednotlivých spôsoboch prípravy povrchu nasledovné závery:

Oceľový granulat: má pomerne vysoký zdršňujúci účinok, no vzhľadom na svoj tvar nevytvára dostatočne členitý povrch pre zakotvenie povlaku, nečistoty z povrchu síce uvoľňuje, no ostávajú voľne prilnuté na povrchu, čo zhoršuje adhéziu povlaku. Pri mriežkovej skúške bola adhézia povlaku vyhovujúca, no pri prísnejších podmienkach kolmého odtrhu sa nedostatočná adhézia prejavila odlúpnutím povlaku.

Oceľová drvina: má najvyšší zdršňujúci účinok spomedzi všetkých hodnotených spôsobov prípravy povrchu. Povrch je pomerne čistý a aplikovaný povlak vykazuje veľmi dobrú adhéziu ako pri mriežkovom reze, tak aj pri kolmom odtrhu.

Hnedý korund: vzhľadom na svoju nízku mernú hmotnosť má oproti ostatným spôsobom prípravy povrchov pomerne nízky zdršňujúci účinok, no vzniknutý povrch je členitý. Čistota povrchu je priemerná, vzhľadom na zvýšenú prašnosť nekovových abrazív. Aplikovaný povlak preukázal najlepšiu adhéziu ako pri mriežkovej, tak aj pri odtrhovej skúške.

Zirblast: má spomedzi hodnotených prostriedkov priemerný zdršňujúci účinok, vzhľadom na svoj okrúhly tvar najmenšiu členitosť vzniknutého povrchu, vytvára najčistejší povrch, no podobne ako

oceľový granulat nevytvára dobré podmienky pre anchoring povlaku, čo sa prejaví najhoršou adhéziou povlaku pri oboch skúškach.

Vplyv expozičných prostredí: všetky prostredia, u ktorých došlo ku kontaktu povlaku s vysokou vlhkosťou (kondenzačná komora, kondenzačná komora kombinovaná s UV žiarením, ponor v roztokoch posypových solí) spôsobili následnú koróziu zinku obsiahnutého v povlaku. Vplyvom korózie zinku a s tým spojenej zmeny objemu zinkových častíc, došlo v povlaku k zmene napätových pomerov. To sa prejavilo zmenšením podielu adhézneho porušenia substrátu v porovnaní so stavom po vytvrdení a to u všetkých spôsobov prípravy. Prostredie s nízkou a kolísajúcou teplotou a s tým spojené dilatčné zmeny na fázovom rozhraní substrát/povlak nevedli k zníženiu adhézie povlaku. Povlak vykázal vynikajúcu húževnatosť a schopnosť prispôbiť sa týmto zmenám. V žiadnom z expozičných prostredí nedošlo ku koróznemu napadnutiu substrátu, zinok obsiahnutý v povlaku dokonale chránil oceľ mechanizmom katodической ochrany. Daný povlak je preto vhodný na všetky konštrukcie exponované vo vonkajšej atmosfére: mosty, nádrže, zvodidlá, vagóny, stĺpy verejného osvetlenia, stožiare a iné konštrukcie v blízkosti cestných komunikácií, ktoré sa môžu dostať do kontaktu s posypovými materiálmi. Zo všetkých spôsobov prípravy zabezpečuje najlepšiu príľnavosť povlaku hnedý korund a oceľová drvina.

Podakovanie

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/0600/13 a KEGA č. 059TUKE-4/2012.

Literatúra

- [1] Anderson G.L., Stanley S.D., Young G.L., Brown R.A., Evans K.B., Wurth L.A., The effects of silicone contamination on bond performance of various bond systems. *J. Adhes.*, **2010**, 86, p1159–1177.
- [2] Bilmes G.M., Orzi D.J.O., Martínez O.E., Lencina A., A real time method for surface cleanliness measurement, *Appl. Phys. B*, **2006**, 82, p643–648.
- [3] Momber A., *Blast Cleaning Technology*, Berlin: Springer Verlag, **2008**, p540
- [4] Guzanová A., Brezinová J., Draganovská D., Jaš F., A study of the effect of surface pre-treatment on the adhesion of coatings, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2014**, 28, p1–18.

INFORMACE NEJEN O NANOMATERIÁLECH V DATABÁZOVÉ SÍTI STN INTERNATIONAL

INFORMATION NOT ONLY ON NANOMATERIALS IN THE DATABASE NETWORK STN INTERNATIONAL

FRANKLOVÁ M.

MEDISTYL, spol. s r. o., Praha, martina.franklova@medistyl.cz

•

Ve světě vývoje a nových technologií je důležité získat správné a aktuální informace o dané problematice. Dnes je prvním krokem pro hledání informací internet, který ale pro přesné a podrobné hledání nedostačuje a zároveň nemusí být zárukou správnosti nalezených informací. Pro ty je třeba sáhnout do odborné literatury. Zde nastupuje role odborných databází, které nabízí například databázová síť STN International, jenž svou šíří zabírá všechny oblasti vědeckotechnické literatury. Na příkladu využití nanomateriálů pro nátěrové hmoty, které jsou schopny pohlcovat nečistoty, ukážeme možnosti hledání v odborných vědeckých i patentových databázích, včetně přípravné fáze a typů výstupů.

ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST ZINKEM PLNĚNÝCH EPOXYESTEROVÝCH POVLAKŮ OBSAHUJÍCÍCH POLYANILIN FOSFÁT

ANTICORROSION EFFICIENCY OF ZINC-FILLED EPOXY-ESTER COATINGS CONTAINING POLYANILINE PHOSPHATE

KOHL M., KALEDOVÁ A.

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

Summary

This work is aimed at reducing the zinc metal content of organic coatings while preserving their high anticorrosion efficiency. A high anticorrosion efficiency combined with a reduced zinc metal content can be achieved by using conductive polymers in the organic coating formula. The present work used specifically polyaniline phosphate (PANI- H_3PO_4). The pigment was specified based on their physico-chemical properties. An epoxy-ester resin was selected as the binder for the protective organic coatings. The protective organic coatings were formulated by combining zinc metal with the PANI- H_3PO_4 . Anticorrosion efficiency of the paint films was assessed based on accelerated corrosion tests.

Keywords: conductive polymers, zinc metal, organic coating, polyaniline phosphate

•

Introduction

Zinc metal has already been used in anticorrosive coatings for many years as the so-called "sacrificed electrode" [1–3]. Corrosion products formed in cathodic protection block the pores present in the film and, accordingly, reduce its conductivity, resulting in the electrochemical mechanism being replaced by the barrier mechanism [4]. An active protection is required since the function of electrochemical cathodic protection takes place upon mechanical damage to the coating [2, 5, 6]. The maximum anticorrosive protection is achieved when the condition PVC = CPVC has been adhered to in preparation of the coating [7]. However, a high volume concentration of zinc metal has a negative effect on both the mechanical properties of the organic coating and its adhesive capacity [5]. When a zinc powder is combined with conductive polymers, the volume concentration of the zinc metal is reduced while a high anticorrosive efficiency is preserved [8]. Conductive polymers have been the centre of attention in the last several years. Polyaniline, which can be prepared in five different forms, constitutes a very important representative of conductive polymers. Its individual forms differ in the extent of oxidation or the extent of protonation and also in chemical structure, stability, colour and electrical characteristics [9–11]. The anion present in the polyaniline structure offsets the positive charges present in the chain. The anion present depends on the protonating acid employed [12]. Both the type and concentration of the acid substantially affect the conductivity of the polyaniline conductive form (emeraldine salt) [13, 14]. Chemical synthesis [15], chemical stability [16–18], electrical conductivity [19–22] and anticorrosive applications [10, 23–25] of the above pigment have been investigated. Oxidative polymerisation represents a possible approach to polyaniline preparation. In the event that foreign particles are present during the aniline oxidation process, a thin film of a conductive polyaniline is formed on their surface. The thickness of the resulting film is about 100 nm [26–27]. The above process has been used to modify a series of conductive and non-conductive materials. Stability of the modified object in acidic media is an indispensable condition [26].

Experimental part

Preparation of PANI- H_3PO_4 by precipitation polymerisation

To prepare PANI- H_3PO_4 , aniline is oxidised by potassium peroxodisulphate in an acidic medium. The (exothermic) reaction takes place in air at ambient temperature.

250 ml of 0.2 M aniline (Merck) was dissolved in 0.8 M phosphoric acid and 250 ml of 0.25 M potassium peroxodisulphate (Merck) was dissolved in distilled water. The two solutions were mixed and the resulting liquid was stirred mechanically for 60 minutes. During the polymerisation the originally colourless reaction mixture first became blue and finally assumed the green colour of PANI- H_3PO_4 . The reaction mixture was then left overnight.

The resulting PANI-H₃PO₄ precipitate was filtered off using a Buchner funnel, and the product was washed with dilute phosphoric acid and with acetone. The resulting PANI-H₃PO₄ powder was dried for 24 hours in air and subsequently in an oven at 60 °C.

Specification of the pigments employed

Morphology of the zinc metal and PANI-H₃PO₄ particles was determined by electron microscopy (JEOL – JSM 5600 LV, Japan). The resulting micrographs used to follow the shape and the surface structures are shown in Fig. 1. The critical volume concentration of the pigments was calculated from the density determined using Autopycnometer Micromeritics 1320 and oil absorption was determined according to the Czech State Standard (CSN) 67 0531 using the "pestle – mortar" method.

Formulation and preparation of organic coatings

As a convenient binder, the epoxy-ester resin was used. Organic coatings were prepared by combining zinc metal with PANI-H₃PO₄, using the pigment volume concentrations (PVC) 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 % and zinc metal volume concentration (PVC/CPVC) equal to 0.67. To compare the results obtained with conductive polymers an organic coating containing only zinc metal (at PVC/CPVC = 0.67) was prepared. Organic coatings were dispersed using a Disolver-type equipment at 4,000 r.p.m. for 40 minutes. An epoxy ester resin was used as binder for the organic coatings investigated.

Tab. 1

Commercial name, manufacturer:	WorléeDur D 46, Worlée-Chemie GmbH, Germany
Composition:	WorléeDur D 46 is a short oil epoxy ester based on conjugated drying fatty acids
Technical data:	Content of epoxy resin approx. 60 % Oil content approx. 40 % Acid value, DIN EN ISO 3682 max. 4 Delivery form 60 % in xylene Density 0.98 g.cm ³ (20 °C)

Corrosion test procedures

Accelerated corrosion tests are based on the intensification of the effects of natural forces that have a decisive influence on the protective properties of the paints, their degradation, and primarily on the extent of corrosion under the paint film on a protected base. The accelerated corrosion tests were carried out in three types of corrosion atmosphere: a corrosion test in an SO₂ atmosphere with water steam condensation, and a corrosion test in an NaCl atmosphere with water steam condensation. The first test paints were applied on the steel panels – size 152 × 102 × 0.8 mm (Standard low-carbon steel panels S-46, Q-Lab Corporation) by an applicator with a 250-µm slit. The second layer was put on steel plates using a 200-µm applicator after drying the first coat. The dry film thickness (DFT) was measured using a magnetic gauge in accordance with ISO 2808. To test the anticorrosive efficiency, a test cut (about 7 cm) was made at the bottom of all paints.

The degree of blistering on the surface of the coatings (ASTM D 714-78), the degree of corrosion at the test scribe (ASTM D 1654-92) and the degree of steel surface corrosion (ASTM D 610-85) were evaluated after the exposure in the corrosive environments.

Accelerated cyclic corrosion test in an atmosphere of SO₂ with water condensation (ISO 6988)

The exposure of the samples in a testing chamber was performed in 24-h cycles: 8 h of exposure to SO₂ at a temperature of 35 °C followed by exposure to the condensation of humidity for a period of 16 hours and at a temperature of 21 °C. The condition of the samples was evaluated after 2208 h of exposure.

Accelerated cyclic corrosion test in an atmosphere of NaCl with water steam condensation (ISO 9227)

The exposure of the samples in a testing chamber was performed in 12-h cycles divided into three parts: 6 h of exposure to a mist of 5 %-solution of NaCl at a temperature of 35 °C; 2 h of exposure at a temperature of 23 °C; and 4 h of humidity condensation at a temperature of 40 °C. The samples were

evaluated after 816 h of exposure.

Results and discussion

Pigment specification

The basic properties of the pigments are listed in Table 2, microphotographs serving to examine the shapes and surface structures are reproduced in Figure 1.

While the density of zinc metal is 7.14 g.cm⁻³, the density of the polyaniline phosphate is 1,65 g.cm⁻³. Hence, thanks to the content of polyaniline phosphate, the pigment in an organic coating material with a reduced zinc metal content will sediment more slowly than in the initial material with zinc metal only.

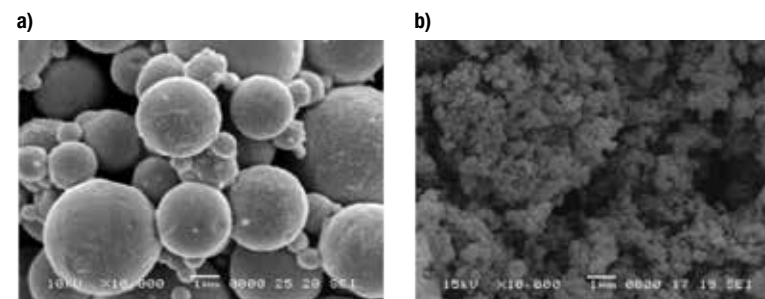
The CPVC of the polyaniline phosphate is 61,7% as compared to the value of 67% for zinc metal. The CPVC value depends on density and on the pigment oil number. Oil consumption is an indicator providing indirect information on the pigment specific surface area, particle size distribution and porosity because oil consumption increases with increasing specific surface area. Knowledge of the CPVC value is a prerequisite for the correct formulation of a pigmented organic coating material [30].

Tab. 2 – Characteristics of the pigments employed

Pigment	Density* [g.cm ⁻³]	Oil absorption* [g/100g]	CPVC* [%]
PANI-H ₃ PO ₄	1.65 ± 0.02	34.88	61.7
Zn	6.91 ± 0.02	6.51	67.4

* Parameters are given as arithmetic averages within 5 measured values

Fig. 1 – Scanning electron micrographs: a) zinc metal, b) PANI-H₃PO₄ (magnification 10000x)



Assessment of the accelerated corrosion tests

The results of this corrosion test performed for the individual paints in a chamber with salt mist after 816 h of exposure are given in Table 3. The organic coatings investigated differed in their ability to resist corrosion of the panel. For the zinc metal coating (PVC/ CPVC = 0.67), the panel corrosion reached 3 % and was the same also for coatings containing the PANI-H₃PO₄ pigment at PVC between 0.1 and 1 %. For PVC = 3 % and PVC = 5 % the panel corrosion varied between 0.1 and 0.3 % and for PVC = 10 % it reached only 0.03 %. The above results justify us to maintain that the panel corrosion decreases with increasing PVC for the PANI-H₃PO₄ containing pigments.

Corrosion of the test incision was also investigated. For the zinc metal coating (PVC/ CPVC = 0.67) corrosion of the incision was 1.22 mm. For the PANI-H₃PO₄ pigment coatings at PVC = 0.1 % the corrosion of the incision was 50 % lower and, with increasing PVC it gradually decreased: at PVC = 10 % no corrosion of the incision was revealed. The above results justify us to maintain that the coating containing the PANI-H₃PO₄ pigment at PVC = 10 % reached the maximum resistance.

Tab. 3 – Results of the corrosion tests performed in a salt mist chamber for coatings after 816 h of exposure, DFT = 65 ± 5 µm

Sample	PVC [%]	Corrosion	
		In a cut [mm]	Metal base [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0	1.22	3
	0.1	0.59	3
	0.5	0.55	3
	1	0.35	3
	3	0.25	0.3
	5	0.12	0.1
	10	0	0.03
All the parameters are given as arithmetic averages within 5 measured values			

The results of the corrosion test in a chamber with the content of SO₂ after 2208 h of exposure are given in Table 4. The coatings investigated differed in their ability to resist panel corrosion. With the zinc metal coating (PVC/CPVC = 0.67) the panel corrosion was 0.1 % and reached 0.03 % in organic coatings containing the PANI-H₃PO₄ pigment with PVC between 0.1 and 1 %. For PVC ≥ 3 % no panel corrosion was observed and these coatings thus reached maximum resistance.

Corrosion of the test incision was examined as well. None of the coatings exhibited any corrosion of the incision.

Tab. 4 – Results of the corrosion test performed in a condenser chamber with a content of SO₂ for coatings after 2208 h of exposure, DFT = 120 ± 5 µm

Sample	PVC [%]	Corrosion	
		In a cut [mm]	Metal base [%]
PANI-H ₃ PO ₄	0	0	0.1
	0.1	0	0.03
	0.5	0	0.03
	1	0	0.03
	3	0	0
	5	0	0
	10	0	0
All the parameters are given as arithmetic averages within 5 measured values			

Conclusions

This study aimed at reducing the zinc metal content in organic coatings while preserving their high anticorrosive efficiency. Reduced content of zinc metal was achieved by adding conductive polymers to the organic coating. The results of accelerated corrosion tests demonstrate that the required high anticorrosive efficiency was indeed achieved. It was even established that the presence of the PANI-H₃PO₄ pigment in the metal zinc coatings slows down corrosion.

References

- [1] A. Kalendová: Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coating, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 324–332.

- [2] J. Havlík, A. Kalendová, D. Veselý: Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/ anticorrosive pigments containing coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1101–1105.
- [3] A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira: A SVET investigation on the modification of zinc dust reactivity, *Progress in Organic Coatings*, Volume 63, Issue 3, (2008), 282–290
- [4] A. Kalendová, P. Kalenda, D. Veselý: Comparison of the efficiency of inorganic nonmetal pigments with zinc powder in anticorrosion paints, *Progress in Organic Coatings*, Volume 57, Issue 1 (2006) 1–10
- [5] K. Schaefer, A. Miszczyk: Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc, *Corrosion Science*, Volume 66 (2013) 380–391.
- [6] S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik: Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5129.
- [7] C.H. van Vliet: Reduction of zinc and volatile organic solvents in two-pack anti-corrosive primers, a pilot study, *Progress in Organic Coatings*, Volume 34, Issues 1–4 (1997) 220–226
- [8] E. Armelin, M. Martí, F. Liesab, J. I. Iribarren, C. Alemán: Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 26–30.
- [9] A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý: Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corrosion Science* 50 (2008) 3549–3551.
- [10] A. Kalendová, D. Veselý, I. Sapurina, J. Stejskal: Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate, *Progress in Organic Coatings* 63 (2008) 228–229
- [11] V.S. Jamadade, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande: Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behaviour, *Synthetic Metals*, Volume 160, Issues 9–10, (2010), 955–960
- [12] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal: Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Materials Chemistry and Physics* Volume 90, Issues 2–3 (2005) 367–372
- [13] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš: Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions, *Polymer*, Volume 47, Issue 1, 3 (2006) 42–43.
- [14] J. Stejskal, P. Kratochvíl, M. Heemstedt: *Langmuir*, (1996) 12 (14) 3389–3392.
- [15] T. L. A Campos, D. F. Kersting, C. A. Ferreira: Chemical synthesis of polyaniline using sulphonic acid as dopant agent into the reactional medium, *Surface and Coatings Technology*, Volume 122, Issue 1 (1999) 3–5
- [16] L. Ding, X. Wang, R. V. Gregory: Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder, *Synthetic Metals* 104 (1999) 73–78.
- [17] S. Bhadra, D. Khastgir: Degradation and stability of polyaniline on exposure to electron beam irradiation (structure-property relationship), *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1824–1832.
- [18] A. Gök, M. Omastová, J. Prokeš: Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability, *European Polymer Journal* 43 (2007) 2471–2480.
- [19] P. Fedorko, M. Trznadel, A. Pron, D. Djurado, J. Planès, J.P. Travers: New analytical approach to the insulator-metal transition in conductive polyaniline, *Synthetic Metals* Volume 160, Issues 15–16 (2010) 1668.
- [20] R. Singh, V. Arora, R. P. Tandon, A. Mansingh, S. Chandra: Dielectric spectroscopy of doped polyaniline, *Synthetic Metals* Volume 104, Issue 2, 8 July (1999) 137–144.

- [21] M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal: FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 179–185.
- [22] K. Yılmaz, A. Akgöz, M. Cabuk, H. Karaagac, O. Karabulut, M. Yavuz: Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice Composites, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 956–961.
- [23] E. Armelin, C. Alemán, J. I. Iribarren: Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms, *Progress in Organic Coatings* 65 (2009) 88–93.
- [24] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, H. R. Faridi: Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PAni/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer, *Progress in Organic Coatings* 70 (2011) 39–44.
- [25] A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal: Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 105–116.
- [26] A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal: Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 105–116.
- [27] Y. M. Abu, K. Aoki: Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 583, Issue 1 (2005) 133–139.

STUDIUM EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE VYTVRZENÉ DERIVÁTY HEXACHLORO-CYKLO-TRIFOSFAZENU

STUDY OF EPOXY RESIN CURED BY DERIVATES OF HEXACHLORO-CYCLO-TRIPHOSPHAZENE

ZÁRYBNICKÁ L.¹, VEČEŘA M.¹, BAČOVSKÁ R.², ALBERTI M.^{2,3}, KINCL M.⁴

¹ Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice

² Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno

³ Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno

⁴ Společná laboratoř chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice

Summary

The study deals with the curing of epoxy resins by using prepared derivatives of hexachloro-*cyclo*-triphosphazenes. Several types of derivatives hexachloro-*cyclo*-triphosphazenes were prepared with the selected amines using by the nucleophilic substitution type II. [Fig. 1]. The prepared derivatives were subsequently used as a hardener for the epoxy resin by using the reaction of epoxide groups with active hydrogen atoms prepared derivatives. Considering the structure of the prepared derivatives, there is a presumption that the cured epoxy resin will show a higher thermal stability and flame retardant.

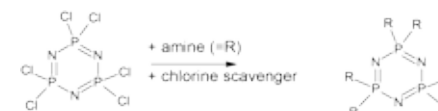
Key words: epoxy resin, hexachloro-*cyclo*-triphosphazenes, cure, nucleophilic substitution

Introduction

The presented study deals with nucleophilic substitution of hexachloro-*cyclo*-triphosphazenes with various amines. Hexachloro-*cyclo*-triphosphazenes has attributes of flame retardant and is used even as a pesticide, cancerostatic agent [1]. Hexachloro-*cyclo*-triphosphazene creates white crystals in the air, melts in nonpolar solvents. Is prepared to reaction of ammonium chloride and phosphorus pentachloride, when the boiling symmetric tetrachloroethane is used as a solvent. By reaction is formed not only hexachloro-*cyclo*-triphosphazene, so is higher homologes formed. An important intermediate step to profit the pure halogenophosphazene is therefore crystallization of *n*-heptane and sublimation [2, 3].

The prepared derivatives were characterized by ³¹P NMR, elemental analysis, mass spectrometry and the FTIR spectroscopy. The FTIR spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and thermomechanical analysis for the cured epoxy resins were performed.

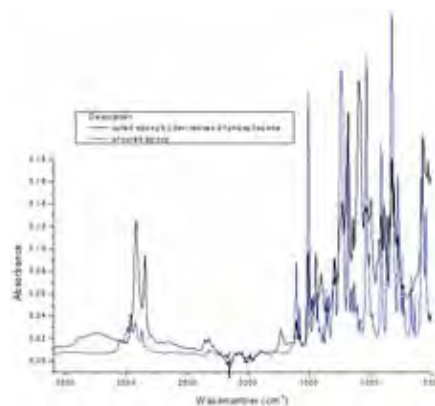
Fig. 1 – The simplified reaction scheme



Results and discussion

The elemental analysis and MS the structure of prepared derivatives were verified by using ³¹P NMR. The FTIR spectroscopy proved the presence of PN links (1219, 1182 and 1090 cm⁻¹) in the prepared derivatives. Due to the fact that the belt didn't occur in the spectra for vibration P-Cl bond at 552 cm⁻¹, we can assume that there is full replacement of chlorine atoms in the starting compound, which was confirmed by determining the content of organically bound chlorine compounds in the atmosphere by oxygen burning. The FTIR spectroscopy proved the absence of the cured epoxy epoxy groups with wave number 920 cm⁻¹ [Fig. 2], which indicating on passed reaction between the epoxy group with free active hydrogens derivatives. The thermogravimetry cured epoxy resin shows the decomposition temperature shift. The glass transition temperature of the cured epoxy resin was determined by using DSC and TMA methods.

Fig. 2 – FTIR spectrum



Conclusion

The prepared derivatives hexachloro-*cyclo*-triphosphazenes by its structure can serve as a curing agent of epoxy resins with the ability to fire retardancy.

Acknowledgements

This work was funded with support TAČR02000011 Research Centre of Surface Treatment (CVPÚ).

References

- [1] LIU, Ran; WANG, Xiaodong. *Polymer Degradation and Stability. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene – based epoxy resin*. 2009.
- [2] EMSLEY, J., PADDOCK, N. L. *J. Chem. Soc.*, 1968
- [3] BĚLÍKOVÁ, J. *Kalcinace metal-organických nanovláken plazmatem za atmosferického tlaku*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce RNDr. Milan Alberti, CSc.

STABILIZACE KOVALENTNĚ VÁZANÝMI STABILIZÁTORY STABILIZATION COVALENTLY BONDED STABILIZERS

NÁDVORNÍKOVÁ Z.¹, ZÁRYBNICKÁ L.¹, VEČEŘA M.¹, ALMONASY N.²

¹ Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic, zuzana.nadvornikova@seznam.cz

² Ústav organické chemie a technologie, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

Low molecular weight antidegradants used for protection polymers against environmental influences (heat, light, oxygen) in a challenging environment – especially at higher temperatures – may be washed out from the matrices or even evaporated. This causes a decrease in their concentrations, and thereby reduces the effectiveness of stabilization and also leads to environmental contamination. Polymers with such bound antidegradants exposed to windy conditions are generally affected by photooxidation and termooxidation, that causes undesirable chemical changes (degradation) of macromolecules. This degradation results in a loss of usable properties. [1]

Antidegradants protects polymer against differently initiated oxidation It can be divided into groups in antioxidants, light stabilizers, antiradiants, flame retardants and metal deactivators. Specific here we can include antistatics and biocides. In this article will be paid the attention to antidegradants against thermo-oxidative degradation, so-called antioxidants and to antidegradants against photooxidative degradation, light stabilizers and UV stabilizers. [2, 3]

This article deals with the stabilization of the commercially supplied high impact polystyrene with the company's name DOKI POLISTYREN 485 Croatian companies DIOKI Group. It contains about 10 wt. % of butadiene units, of which units of the type 1, 2 is about 4 wt. %. As UV stabilizers were chosen benzotriazole derivatives and protected derivatives of sterically piperidinol called. HALS. Stabilizers during the degradation process oxidize with nitrooxids which act as radical scavengers, with which they give alkyloxyamins which then Denisons cycle reaction with peroxoradicals regenerate to nitrooxids. Research of antidegradants has been ongoing for several decades, mainly due to leaching of low molecular weight antidegradants of the polymer matrix. Low molecular weight analogues are added to a engineering polymers mass-produced. Concentrations of low molecular weight commercially added antidegradants in a polymer can decrease with time, mainly due to extreme conditions such as high temperatures, exposure to liquids that cause elution or volatilization of smaller molecules or mechanical stress. Thus weakens its effect, which may to some extent be prevented by increasing the molecular weight antidegradants. The disadvantage is that this can be done only to a certain amount and it also increases the price of the product. The active substance may be attached to a macromolecule using two types of syntheses:

- 1) polymerization of derivative low molecular weight antidegradant bearing a suitable polymerizable group, e.g.. vinyl or its copolymerization with other monomers or
- 2) connection of low molecular weight antidegradant to a preformed polymer chain suitable chemical reactions. One macromolecule may carry multiple substituents, decreases its vapor pressure and hence its ability difunfovát polymer matrix. [4]

In our experiments was compared commercially available high-impact polystyrene (HIPS) stabilized with low molecular weight antidegradants manufacturer. These stabilizers and other additives were removed three times by reprecipitation in methanol. On the purified polymer was by stepwise reaction bounded stabilizer. Samples were analytically characterized by means of elemental analysis, where were found percentages of C, H, N (Tab. 1).

Tab. 1 – Results of elemental analysis

Sample	C [wt. %]	H [wt. %]	N [wt. %]
HIPS DOKI without stabilizer	91,99	7,85	< 0,3
HIPS with stabilizer type HALS	86,61	8,05	1,22
HIPS with stabilizer type benztriazole	87,1	8,1	0,9

Different values of molecular weights were determined by gel permeation chromatography. Increase of the molecular weight proves the connection stabilizers to the original polymer DOKI. Further evidence of the establishment of the substances in each step of the synthesis was bound fluorescent tags. These signs are monitored during the reaction by UV radiation and thin layer chromatography. At the end of reaction, the samples are controlled by spectrophotometer. The steps are also checked by nuclear magnetic resonance, where is evident bound fluorescent label. For systems were also prepared coatings on the lenses, which were subjected to accelerated aging in a QUV panel and Q-Sun. After a 30 - day exposure showed coatings with additive added in the stabilizer significant discoloration and higher brittleness coatings unlike systems having covalently bound stabilizers.

Fig. 1 – Unstabilized HIPS DOKI, reprecipitation DOKI HIPS, HIPS DOKI with stabilizer HALS, HIPS DOKI with stabilizer HALS and benztriazole

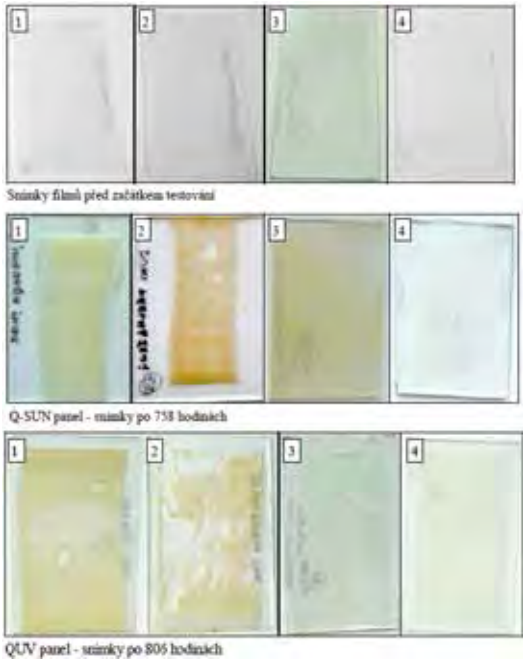
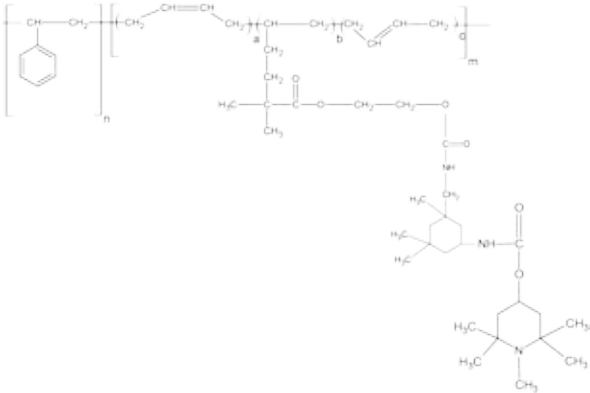


Fig. 2 – Estimated structure of high impact polystyrene with covalently bonded stabilizer 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol



From the above experiments it is evident that covalently bonded stabilizers cause an increase in the resistance of the system against radiation over systems with additively mixed to stabilizers.

References

[1] Podešva J., Kovářová J., Spěváček J., Strnadová J.: *Chemické Listy* 98, s. 544, **2004**.
[2] Pospíšil J., Pác J. v knize: *Stabilizace polyolefinů* (Pospíšil J., Pác J., Holčík J. ed.), s. 22, Academia, Praha **1985**.
[3] Vogl O., Albertsson A. Ch., Janovic Z.: *Polymer*, Vol. 26, 1288, **1985**.
[4] Kovářová J., Podešva J.: *VII. Slovensko-česká konference POLYMÉRY 2012*, sb. L27, s. 52, Smolenice **2012**, ISBN 978-80-970923-0-6, EAN 9788097092306

FLUORESCENČNÍ ZNAČENÍ POLYMERU

FLUORESCENT LABELING OF SELECTED POLYMERS

NÁDVORNÍKOVÁ Z.¹, ZÁRYBNICKÁ L.¹, VEČEŘA M.¹, ALMONASY N.²

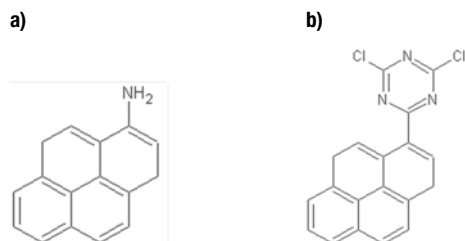
¹ Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice, Česká republika, lucie.zarybnicka@student.upce.cz

² Oddělení organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice, Česká republika

With increased requirements for acquiring new potentially biocompatible materials, to the chemical modification of polymers as well as to the preparation of synthetic polymers is paid great attention [1, 2]. Considerable attention has also recently been devoted to the study of preparation and properties of photoactive polymers. These polymers have a large potential application in electronic and optoelectronic devices, in holographic recording, data storage, light emitting diodes, solar systems [3].

This work deals with the marking of polymeric materials with fluorescent markers. First step was the preparation of fluorescent labels, it was a 1-(1,3,5-dichloro-triazinyl) pyrene, known as PyTC₂ and 1-aminopyrene. As the polymer system was chosen commercially available high-impact polystyrene (DOKI Polistiren 485), which in its structure contains 90 wt. % polystyrene and 10 wt. % of butadiene, which is 1,2 units of about 4 wt. %.

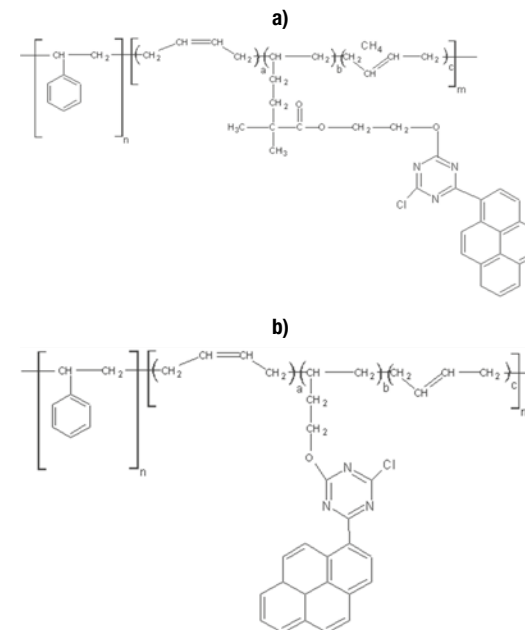
Fig. 1 – The structures of the prepared fluorescent labels: a) aminopyrene, b) PyTC₂



On the free vinyl groups of butadiene was bonded HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), which makes on the surface of the polymer followed hydroxyl groups which have been used to reaction with a fluorescent label. Alternatively, in the second experiment, high impact polystyrene surface was modified by plasma discharge in the company a.s. Surface, Turnov. Surface treatment has also established hydroxyl groups that were used in the reaction with a fluorescent label.

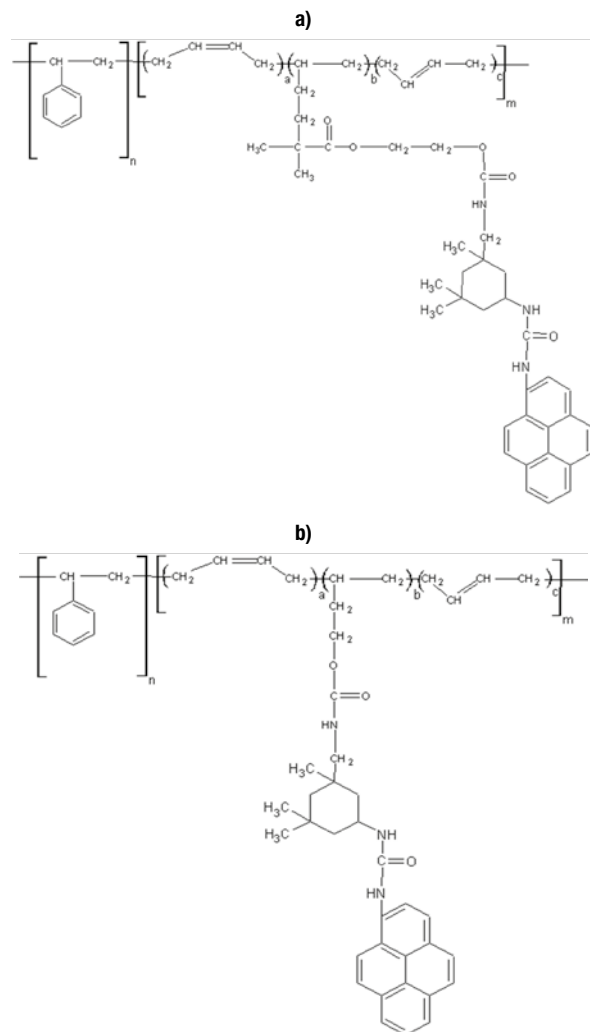
Polymeric systems containing hydroxyl groups were labeled with 1 (dichloro-1,3,5-triazinyl) pyrene. The reaction lasted approx. 3 hours during which it was monitored by thin layer chromatography. At the end the reaction was checked by fluorescence spectroscopy, ¹³C NMR and ¹H NMR. Furthermore, the system was analytically characterized by elementary analysis and gel permeation chromatography.

Fig. 2 – Establishing 1-(dichloro-1,3,5-triazinyl) pyrene on the polymer system
a) HIPS DOKI + HEMA (2-hydroxyethylmethacrylate), b) plasma treated surface HIPS DOKI



In the next step of the synthesis isophorondiisocyanate was ligated on free hydroxyl groups of HEMA, or hydroxyl groups on the plasma treated surface of polystyrene. On the bonded isophorondiisocyanate was bound over the free isocyanate groups bonded the second mark 1-aminopyrene. Again the reaction was monitored by the thin layer chromatography, elemental analysis, gel permeation chromatography and nuclear magnetic resonance.

Fig. 3 – Establishing aminopyrene on polymer system a) HIPS DOKI + HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) + NCO (isophorondiisocyanate) b) plasma treated surface HIPS + DOKI isophorondiisocyanate



The resulting structures were investigated by chromatography and spectral methods and analytically evaluated. The application of prepared polymer materials may consist, for example in use in such safety features.

References

- [1] D. Ozdal, S. Asir, J. B. Bodapati, H. Icil: *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2013**, 12, 1927–1938.
- [2] W. L. Meyer, Y. Liu, X. W. Shi, X. Yang, W. E. Bentley, G. F. Payne: *Biomacromolecules*, **2009**, 10, 858–864.
- [3] M. Nowakowska, L. Moczek, K. Szczubiałka: *Biomacromolecules*, **2008**, 9,

CHARAKTERIZACE AKRYLÁTOVÝCH KOPOLYMERŮ METODOU A4F-MALS

CHARACTERIZATION OF ACRYLIC COPOLYMERS BY A4F-MALS METHOD

ZGONI H.^{2,1}, PODZIMEK Š.^{1,2}, MACHOTOVÁ J.²

1 SYNPO, akciová společnost, Pardubice, hedvika.zgoni@synpo.cz

2 Univerzita Pardubice, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Summary

The paper deals with the characterization of the molecular structure of emulsion acrylate copolymers by means of asymmetric flow field flow fractionation method (A4F) coupled with a multi-angle light scattering (MALS) detector. The molecular structure was varied by the addition of tetra functional monomer. In addition, the paper compares the size distribution of the latex particles determined by A4F-MALS and dynamic light scattering (DLS). The paper further studies the influence of the molecular structure of the binder on the properties of the prepared model coatings.

Key words: A4F-MALS, emulsion polymerization, acrylic copolymers, molar mass, particle size, coating properties

Shrnutí

Práce se zabývá charakterizací molekulární struktury akrylátových emulzních kopolymerů metodou frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli (A4F) spojenou s víceúhlovým detektorem rozptylu světla (MALS). Molekulární struktura byla měněna přidávkou čtyřfunkčního monomeru. Dále tato práce porovnává distribuci velikostí částic latexů stanovenou metodami A4F-MALS a dynamickým rozptylem světla (DLS). Zkoumá vliv molekulární struktury pojiva na lakařské vlastnosti připravených nátěrových hmot.

Klíčová slova: A4F-MALS, emulzní polymerace, akrylátové kopolymery, molární hmotnost, velikost částic, lakařské vlastnosti

•

Úvod

Analytická separační technika A4F-MALS není příliš známá a používaná metoda pro charakterizaci syntetických polymerů. Ze zdrojů literatury je patrné její použití především v oboru farmakochemie a dále pak například při charakterizaci různých nanočástic nebo environmetálních koloidů. Byly zkoumány akrylátové emulzní kopolymery s komplikovanější strukturou.

Jedním z cílů práce byla optimalizace podmínek techniky A4F-MALS pro charakterizaci makromolekul vzniklých emulzní polymerací, a to zejména vzorků obsahujících nadmolekulární struktury vzniklé zesíťováním velkého množství individuálních makromolekul. Pro stanovení distribuce molárních hmotností ji lze použít místo obvyklé gelové permeační chromatografie (GPC, gel permeation chromatography / SEC, size-exclusion chromatography). Technika A4F-MALS je též porovnána s metodou dynamického rozptylu světla (DLS, dynamic light scattering) při stanovení distribuce velikostí částic akrylátových latexů.

Princip metody A4F-MALS

A4F je analytická separační technika, která separuje makromolekuly a částice dle jejich velikosti. Velikost makromolekul vzrůstá s rostoucím retenčním časem (dobou od začátku eluce do výtoku makromolekul z kanálu).

MALS detektor měří úhlovou závislost intenzity světla rozptýleného makromolekulami vycházejícími z kanálu. Molární hmotnost je počítána z intenzity světla při nulovém úhlu, která je získána extrapolací intenzit naměřených při různých úhlech. Ze směrnice úhlové závislosti je stanoven tzv. gyrační poloměr (radius of gyration, přesněji root mean square radius), který charakterizuje distribuci hmoty kolem těžiště částice, a tak popisuje velikost makromolekul. Pro výpočet molární hmotnosti makromolekul vycházejících z kanálu je třeba znát jejich koncentraci. Ta je stanovena ze signálu diferenciálního refraktometru (differential refractive index, DRI detektor nebo jednoduše refractive index, RI detektor). [1,2]

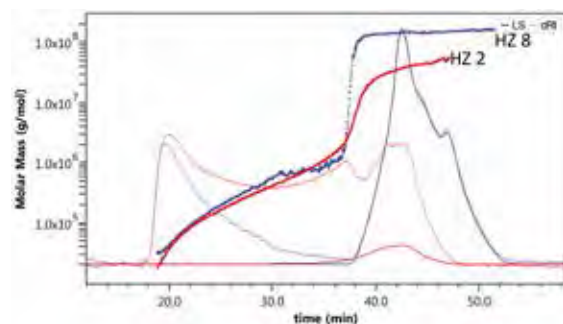
K separaci makromolekul dochází v tenkém kanálku typické délky 25 cm a výšky 350 μm. Šířka kanálu je cca 2 cm a zpravidla se zužuje od vstupu k výstupu. Jedna stěna kanálu je nepropustná,

druhá je semipermeabilní, tj. je propustná pro rozpouštědlo, ale nepropustná pro makromolekuly. Do kanálku je čerpáno rozpouštědlo (v našem případě tetrahydrofuran, THF). Rozpouštědlo teče ve dvou směrech, jednak v podélném směru kanálu na výstup k detektoru, jednak ve směru příčném. Analyzovaný vzorek je dávkován do kanálu (typicky 100 μ l roztoku o koncentraci 2,5 mg/ml). Po počáteční fokusaci, tj. seřazení analyzovaných makromolekul na výchozí linii vlivem toku rozpouštědla do kanálu ze vstupu i výstupu, je separační režim přepnut do tzv. eluce, kdy rozpouštědlo unáší separované makromolekuly od vstupu směrem k výstupu z kanálu. Na separované makromolekuly působí též příčný tok, který je tlačí směrem k semipermeabilní stěně, která je pro ně nepropustná. Proti příčnému toku působí difuze, tj. snaha vyrovnat vzniklou koncentrační nerovnováhu. Menší makromolekuly mají větší difuzní koeficienty a tak difundují do větší vzdálenosti od semipermeabilní stěny. Vzhledem k laminárnímu toku je v kanálku parabolický rychlostní profil toku, tj. rozpouštědlo teče největší rychlostí ve středu kanálku a rychlost toku se snižuje směrem ke stěnám, kde je nulová. Menší makromolekuly jsou tedy kanálkem unášeny větší rychlostí a vytékají z něj do detektoru jako první následovány postupně většími makromolekulami.

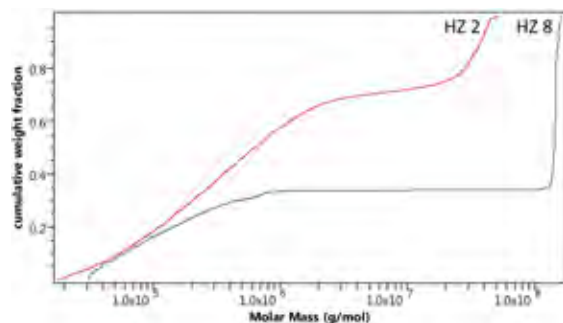
Výsledky a diskuze

Závislosti molární hmotnosti na retenčním času pro vzorek neobsahující EGDMA a vzorek obsahující 4 % EGDMA jsou na obrázku 1 a odpovídající kumulativní distribuční křivky jsou na obrázku 2.

Obr. 1 – Molární hmotnost proti retenčnímu času pro vzorek neobsahující EGDMA (HZ 2) a vzorek obsahující 4 % EGDMA (HZ 8). V obrázku jsou překryty fraktogramy zaznamenané MALS detektorem v poloze 90° (plná čára) a RI detektorem (čárkovaná čára)



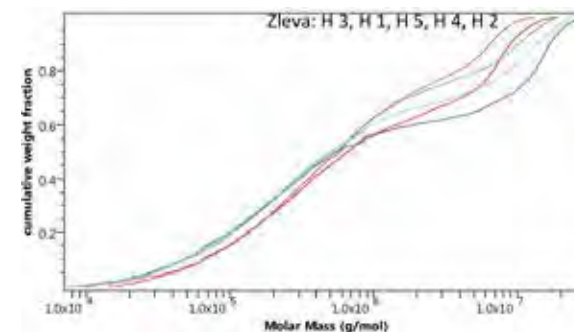
Obr. 2 – Kumulativní distribuční křivky molární hmotnosti pro vzorek neobsahující EGDMA (HZ 2) a vzorek obsahující 4 % EGDMA (HZ 8)



Reprodukovatelnost přípravy byla studována přípravou pěti vzorků za přísně konstantních podmínek syntézy (teplota, obsah jednotlivých složek, rychlost otáček míchadla). Získané výsledky ukazují poměrně značný rozptyl průměrů molární hmotnosti a průběhu distribučních křivek, viz obrázek 3, které

se liší zejména v oblasti vysokých molárních hmotností, tedy v oblasti obsahující molekuly s vysokým počtem větvících bodů. Výsledná molárně hmotnostní distribuce vzorků obsahujících EGDMA je tedy ovlivněna nejenom větvením v důsledku přídavku EGDMA, ale zároveň rozsahem přenosových reakcí.

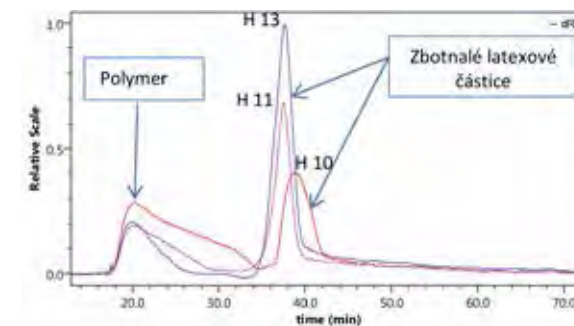
Obr. 3 – Kumulativní distribuce molární hmotnosti pro vzorky H 1 – H 5 připravené v krátkém časovém období za konstantních experimentálních podmínek (řada sledující reprodukovatelnost)



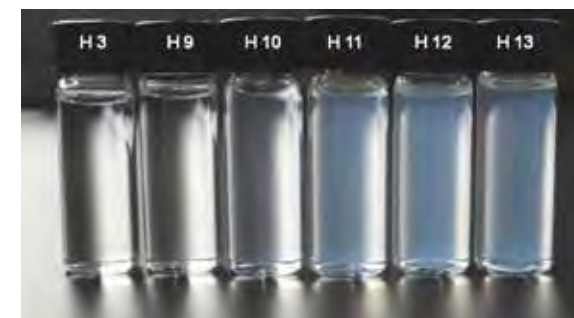
Metoda A4F dokáže na základě ploch píků identifikovat a kvantifikovat rozpustný polymer a nadmolekulární útvary (zbotnalé latexové částice), viz obrázek 4. Tato možnost je velice cenná, protože tyto částice nelze separovat metodou GPC, která se pro hodnocení syntetických polymerů běžně používá.

Obsah zbotnalých latexových částic je zjevný i z opalescence roztoků latexů v THF. Příklad je uveden na obrázku 5 pro latexy s různou koncentrací EGDMA.

Obr. 4 – RI fraktogramy vzorků H 10, H 11 a H 13 obsahujících 2, 4 a 8 % EGDMA

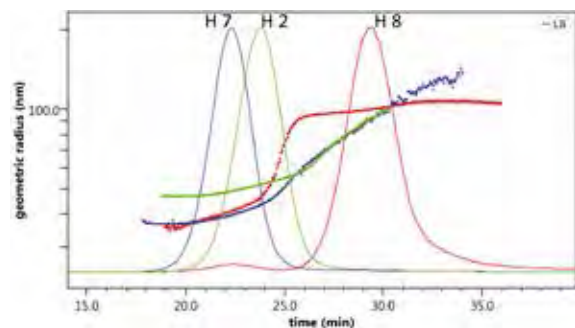


Obr. 5 – Roztoky latexů v THF o koncentraci ca 2,5 mg/ml. Obsah EGDMA (zleva doprava): 0, 1, 2, 4, 6 a 8 %

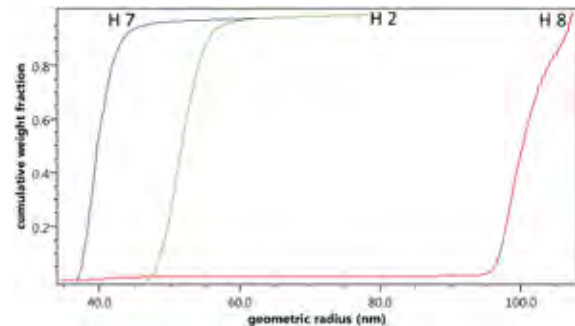


Obrázek 6 a obrázek 7 porovnává závislosti geometrického průměru na retenčním čase a kumulativní distribuci pro 3 latexy H 2, H 7 a H 8 analyzované metodou A4F-MALS. Oproti průměrným hodnotám tyto závislosti poskytují detailní informace o distribuci velikosti částic. Například pro vzorek H 8 je zřetelně vidět minoritní pík v oblasti menších poloměrů a hlavní pík v oblasti výrazně vyšších poloměrů. Takové informace není metoda DLS schopna poskytnout. Technika A4F-MALS je schopna postihnout jemné rozdíly v distribuci velikosti částic i u vzorků, které se dle průměrných hodnot jeví jako téměř identické – příklad je na obrázku 8 pro latexy připravené za přísně shodných reakčních podmínek.

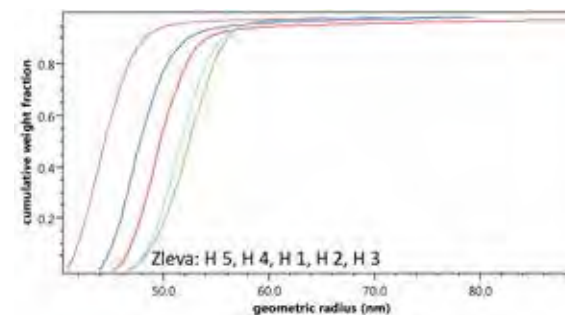
Obr. 6 – Geometrický průměr proti retenčnímu času pro vzorek H 2 připravený se standardní koncentrací emulgátoru, vzorek H 7 připravený s koncentrací emulgátoru o 1/3 vyšší a vzorek H 8 o 2/3 nižší. V obrázku jsou překryty fraktogramy zaznamenané MALS detektorem v poloze 90°



Obr. 7 – Kumulativní distribuce pro vzorek H 2 připravený se standardní koncentrací emulgátoru, vzorek H 7 připravený s koncentrací emulgátoru o 1/3 vyšší a vzorek H 8 o 2/3 nižší



Obr. 8 – Kumulativní distribuce velikostí částic stanovené metodou A4F-MALS pro vzorky latexů H 1 – H 5 připravené při konstantní koncentraci emulgátoru (řada sledující reprodukovatelnost)



Závěr

Práce potvrdila vhodnost metody A4F-MALS pro charakterizaci molekulární struktury akrylátových kopolymerů připravených emulzní polymerací. Kombinace A4F-MALS umožňuje stanovit nejenom molární hmotnostní distribuci, ale poskytuje i zajímavé a poměrně detailní informace o molekulární struktuře – zejména identifikace přítomnosti rozvětvených makromolekul, odhad počtu větvičích bodů v závislosti na molární hmotnosti nebo stanovení obsahu makromolekul lineárních. Velmi důležitá je též schopnost identifikovat a kvantifikovat nadmolekulární útvary vzniklé zesíťováním latexových částic. Takové útvary nelze v žádném případě charakterizovat gelovou permeační chromatografií, která je pro charakterizaci molární hmotnosti polymerů běžně používána.

Vedle charakterizace molární hmotnostní distribuce a molekulární struktury umožňuje metoda A4F-MALS též detailní stanovení distribuce velikosti latexových částic. Průměrné velikosti latexových částic stanovené metodou DLS jsou zpravidla v dobré shodě, nicméně metoda A4F-MALS je schopna postihnout i detailní rozdíly mezi vzorky, které se metodou DLS jeví v rámci experimentální chyby jako téměř shodné.

Přítomnost zesíťovaných částic vniklých přidavkem EGDMA neovlivňuje většinu základních lakařských a mechanických vlastností. Jedinými parametry, na které má přídavek EGDMA, jsou MFT a tvrdost připravených filmů. Zejména zvýšení tvrdosti je z hlediska lakařského zajímavé a má potenciální praktické využití.

Literatura

- [1] Podzimek S., *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, Wiley & Sons, **2011**, ISBN: 978-0-470-38617-0.
- [2] Podzimek S., Machotova J., Snuparek J., Vecera M., Prokupek L., Characterization of Molecular Structure of Acrylic Copolymers Prepared via Emulsion Polymerization Using A4F-MALS Technique, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 40995.

HODNOTENIE KVALITY NÁTEROV APLIKOVANÝCH NA SÚKOLESIACH PODVOZKOV

ASSESSMENT OF QUALITY PAINT APPLIED ON BOGIE-WHEEL

BREZINOVÁ J., GUZANOVÁ A., DRAGANOVSKÁ D.

Katedra strojárskych technológií a materiálov, Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach

Summary

The paper deals with quality evaluation of thermo-indicative paints used for surface treatment of bogie-wheels in wagons.

Thermo-indicative paints indicates a fault in the brake system by change in color of the coating and its subsequent degradation. There were evaluated the fast-drying synthetic coating with an alkyd binder and epoxy based coating.

Quality of the coatings was evaluated on the basis of their adhesion to the base material by cross-cut and pull-off tests.

There was also assessed resistance of the coatings against mechanical stress by Erichsen and bending test.

Key words: thermo-indicative paints, adhesion, mechanical properties of coatings

Úvod

V súčasnosti sa termoindikačné nátery používajú hlavne v železničnej doprave, kde sa aplikujú na súkolesia nákladných železničných vagónov. Ich úlohou je indikácia prehriatia podvozku vagónu pri zaseknutí klátikovej brzdy a prevencia jeho poškodenia, obr.1, 2. Brzdzenie nákladných vagónov je realizované využitím klátikovej brzdy, ktorá je neodmysliteľnou súčasťou železničnej dopravy. Predpokladom správnej funkcie klátikovej brzdy je odvod tepla, ktoré vzniká pri brzdení. Využíva sa pákový mechanizmus, kde však pri brzdení často dochádza k tzv. zaseknutiu brzdových klátikov o veniec kolesa. Pri tomto zaseknutí je materiál vysoko tepelne zaťažovaný. Teplota jazdnej plochy pri dlhodobom brzdení môže dosiahnuť až 700 °C a viac. Aby bola zabezpečená správna funkcia brzdy, je potrebné tento jav včas detekovať. Termoindikačné nátery sa pri vysokom teplotnom zaťažení substrátu prejavujú zmenou farebného odtieňa a stratou prínavosti, čo zabezpečuje jednoduchú vizuálnu identifikáciu poruchy brzdy [1–5].

Obr. 1 – Rozžeravené brzdové klátiky



Obr. 2 – Dvojkoľesia brzdové klátikmi



Metodika experimentálnych prác

Pri aplikácii náterov na súkolesia podvozku dochádza k problému s prínavosťou náteru. Prínavosť hodnotená na výrobku priamo po aplikácii vykazuje vynikajúce výsledky. Avšak v priebehu starnutia náteru a skladovania výrobku, dochádza k skrehnutiu náteru a nastáva zhoršenie mechanických vlastností a adhézie náteru k podkladu.

Nátery boli aplikované na oceľových skúšobných vzorkách vyrobených z materiálu CR4 (ISO 3574) s rozmermi 150 x 100 mm s hrúbkou 0,8 mm. Povrch skúšobných vzoriek bol jednostranne brúsený na drsnosť povrchu Ra 1,06 µm a následne bol odmastený technickým benzínom Elastic. Na predupravené vzorky boli aplikované nasledujúce nátery:

1. Jednvrstvomý náter SEB 9305 RAL
2. Náter Eposist 2001 EPR 9005

Nátery boli upravené na vhodnú viskozitu pre striekanie. Boli aplikované ako jednvrstvomé s hrúbkou mokrého filmu 350 µm. Vzorky boli po aplikácii náteru uložené do priestoru s riadenou teplotou a vlhkosťou vzduchu podľa STN EN 23270 (23 °C ± 2 °C a vlhkosť 50 ± 5 %). Následne boli jednotlivé vzorky odoberané pre testovanie ich mechanických vlastností v závislosti na dobe starnutia v intervaloch 1, 22, 38 a 70 dní od aplikácie povlakov.

Charakteristika náterov

Náter SEB 9305 RAL 9005 – čierna/sivá

– rýchloschnúci jednvrstvomý náter s termickým indikátorom pri prehriati v prevádzke pre oceľové diely a špeciálne dvojkoľesia. Jednvrstvomý náter sa nanáša na všetky vonkajšie plochy kolesa. Náterová hmota je vyrobená na základe syntetickej alkydovej živice a plnív, ktorá pri tepelnom pôsobení nad 250 °C spôsobí rozklad náteru, vznik trhlín a úplnú stratu prínavosti. Stratu prínavosti je nutné posúdiť optickou kontrolou na povrchu tepelne ovplyvnených kolies. Strata prínavosti farby do 250 °C je neprípustná.

Náter Eposist 2001 EPR 9005 / čierna

– hrubovrstvomý antikorózný náter s výbornou odolnosťou proti vlhkosti a poveternostným podmienkam pre mechanicky zaťažované súčiastky. Náter je určený pre aplikáciu na vnútorné plochy súkolesia ako aj pre údržbu oceľových konštrukcií, ako vnútorný náter jednotlivých dielov podvozku nákladných vagónov a tiež pre mechanicky veľmi namáhané povrchy a povrchy odolné proti nárazu.

Pre identifikáciu zmeny mechanických vlastností termoindikačných náterov v závislosti na dobe starnutia bola použitá skupina testov:

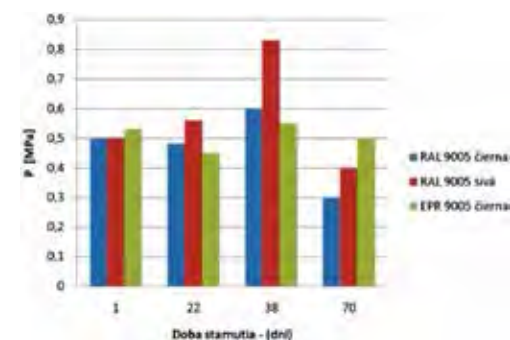
- odtrhová skúška prínavosti náterov STN EN ISO 24624,
- mriežková skúška prínavosti náterov STN EN ISO 2409,
- stanovenie mikrotvrdosti náterov STN EN ISO 14577 (420375),
- skúška vhlbením podľa Erichsena STN EN ISO 1520,
- skúška ohybom okolo valcového trňa STN EN ISO 1519.

Výsledky experimentov

Hrúbka mokrého filmu u hodnotených náterov bola 350 µm, hrúbka suchého filmu bola u náteru RAL 9005/čierna 241 µm, RAL 9005/sivá 262 µm a u náteru EPR 9005/čierna 256 µm.

Prínavosť náterov stanovená odtrhovou skúškou je znázornená na obr. 3.

Obr. 3 – Závislosť prínavosti náteru na dobe starnutia



Prínavosť hodnotených náterov sa zvyšovala do 38 dní od ich aplikácie. Po prekročení tohto intervalu prínavosť náterov klesla. Výsledky hodnotenia prínavosti náteru mriežkovou skúškou uvádza tab. 1.

Tab. 1 – Výsledky mriežkovej skúšky príľnavosti náterov

Typ náteru	Doba starnutia náterov/ dni			
	1	22	38	70
RAL 9005 čierna	0	0	4	5
RAL 9005 sivá	0	0	2	2
EPR 9005 čierna	0	0	2	2

Príľnavosť povlakov do 22 dní od ich aplikácie bola hodnotená stupňom 0. Zhoršenie adhézie nastalo u všetkých náterov až po 38 dňoch od ich aplikácie, najväčšia zmena bola zaznamenaná u náteru RAL 9005/čierny. Pri ďalšom starnutí jeho adhézia ďalej klesala, u ostatných náterov sa pokles zastavil. U náteru nedochádzalo k odlupovaniu od podkladu, ale náter sa trhal priamo v hmote. Týmto je možné vylúčiť možnosť chyby realizovanej predúpravy povrchu pred lakovaním. Stupeň 2 je pre uvedený typ náterov z praktického hľadiska ešte vyhovujúci, vyššie stupne sú už v prevádzkových podmienkach nevyhovujúce.

Výsledky mikrotvrdosti náterov v závislosti na dobe starnutia sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 – Mikrotvrdosť náterov

Typ náteru	Doba starnutia náterov/ dni			
	1	22	38	70
RAL 9005 čierna	2,8	38,1	50,2	74,1
RAL 9005 sivá	2,3	45,7	8,3	71,2

Nárast mikrotvrdosti náterových filmov typu RAL 9005 pokračoval v priebehu celej doby hodnotenia náterov (70 dní). Po 70 dňoch dosiahol vyššiu hodnotu mikrotvrdosti čierny náter.

Pri skúške vhlbením (Erichsen) bola meraná hĺbka vniknutia razníka h [mm] po deštrukciu náteru. Hodnotila sa pružnosť a elastické vlastnosti náterového filmu. Pri prvom meraní po 24 hodinách dosiahol čierny náter hodnotu 6,8 mm a sivý 7,7 mm. K zhoršeniu tejto vlastnosti došlo v prvých 22 dňoch starnutia náteru, kedy čierny náter dosiahol 4,8 mm a sivý 5,9 mm. Pri meraní po 38 dňoch hodnoty naďalej klesali, po 70 dňoch je bol zaznamenaný mierny nárast, tab.3.

Tab. 3 – Skúška náterov vhlbením

Typ náteru	Doba starnutia náterov/ dni			
	1	22	38	70
RAL 9005 čierna	6,8	4,8	4,2	4,7
RAL 9005 sivá	7,7	5,9	5,8	6,1

Pri namáhaní náterov ohybom došlo k najvýraznejšiemu zhoršovaniu mechanických vlastností náterových filmov. Pri meraní uskutočnenom po 24 hodinách starnutia bol výsledok pre obidva nátery uspokojivý (< 2mm). Zvyšovaním času od aplikácie náteru bola zistená strata elasticity náterov, lepšie výsledky boli dosiahnuté pri sivom nátere, tab.4.

Tab. 4 – Skúška náterov ohybom

Typ náteru	Doba starnutia náterov/ dni			
	1	22	38	70
RAL 9005 čierna	2	18	32	32
RAL 9005 sivá	2	16	20	20

Záver

Predkladaný príspevok prezentuje výsledky výskumu zameraného na stanovenie kvality náterov aplikovaných na súkolesia podvozkov nákladných vagónov. Realizované experimenty poukázali na skutočnosť, že v priebehu starnutia náterových filmov dochádza k zmene ich vlastností. Pri niektorých skúškach sú zmeny postupné, pri iných však dochádza ku skokovitým zmenám. V priebehu starnutia pravdepodobne stále prebieha vytvrdzovacia reakcia, vplyvom čoho dochádza k postupnému zhoršovaniu niektorých vlastností. Poukazuje na to zvyšovanie tvrdosti náteru. Degradčné zmeny sa najviac prejavili pri skúške príľnavosti odtrhovou metódou, kde boli dosiahnuté po 70 dňoch starnutia náteru hodnoty príľnavosti u všetkých troch náterov v rozmedzí 0,3 až 0,83 MPa, pričom minimálna odporúčaná hodnota je 2 MPa. Zmena mechanických vlastností je jasne viditeľná pri mriežkovej skúške, kde sa prvé problémy s príľnavosťou náteru objavili už pri meraní po 38 dňoch starnutia. Nátery sa po cca 40 až 60 dňoch starnutia stávajú krehké a veľmi citlivé na akékoľvek mechanické namáhanie. K tomuto dochádza u obidvoch posudzovaných náterov, avšak sivý náter vykazoval lepšie mechanické vlastnosti.

Aj keď po určitej dobe starnutia termoindikačný náter stráca príľnavosť, prispieva k včasnému odhaleniu poškodenia súkolesia nákladného vagónu pomocou vizuálnej identifikácie. Z toho dôvodu je výskum v oblasti prípravy a hodnotenia uvedených náterov potrebný a v prevádzke nákladnej železničnej dopravy dôležitý.

Podakovanie

Príspevok vznikol v rámci riešenia grantového projektu VEGA 1/0600/13 a KEGA 059 TUKE-4/2012.

Literatúra

- [1] M. Popescu, L. Serban, Thermoindicating paint for damage warning, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **1996**, 46, p 317–321.
- [2] A. Kalendová: *Technologie natěrových hmot II*. Univerzita Pardubice, **2003**, 381 p.
- [3] S. M. Mirabedini, A. Kiamanesh, The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating, *Prog. Org. Coatings*, **2013**, 76, p 1625–1632.
- [4] K. D. Bouzakis, G. Skordaris, F. Klocke, E. Bouzakis, A FEM-based analytical–experimental method for determining strength properties gradation in coatings after micro-blasting, *Surf. Coat. Technol.*, **2009**, 203, p 2946–2953.
- [5] P. Bartolomeo, M. Irigoyen, E. Aragon, M.A. Frizzi, F.X. Perrin, Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation, *Polym. Degradation Stab.*, **2001**, 72, p 63–68.

ZKOUMÁNÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ VŮČI NITKOVÉ KOROZI

TESTING OF DURABILITY OF ORGANIC COATINGS AGAINST FILIFORM CORROSION

MACEČEK J., KALEDOVÁ A.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, FChT, Univerzita Pardubice, Česká republika,

Summary

This paper deals with investigation of filliform corrosion of steel and aluminum. Different types of initiation of filiform corrosion were evaluated. Furthermore, efficiency of chemically different corrosion inhibiting pigments and fillers, that are reported to have corrosion inhibiting properties, was investigated.

Keywords: corrosion, filliform corrosion, corrosion inhibiting pigments, urethanized alkyd

Úvod

Nitková koroze (filiform corrosion) je specifický druh elektrochemického korozního napadení. Toto napadení se projevuje ve formě tvorby stop korozních produktů ve tvaru vláken. Nitková koroze postihuje pouze kovové materiály opatřené ochranným povlakem. Nejčastěji napadanými materiály jsou ocel, hliník, hořčík a v některých případech i vrstva zinku na pozinkované oceli. Nitková koroze napadá pouze povrch kovu a nezpůsobuje tím významné změny mechanických vlastností materiálu. Škody způsobené nitkovou korozi jsou tedy při běžném používání spíše estetické. Nitková koroze je ale věnována pozornost zejména v obalovém průmyslu, kde je důležitá estetická funkce obalu a z hygienických důvodů je nepřipustná uvnitř obalů na potraviny. Dalším odvětvím, kde je nitková koroze úzce sledována, je letectví. Zde i relativně zanedbatelná mechanická poškození kovu mohou vést ke tvorbě únavových trhlin. [1], [2]

Experimentální část

Tato práce se zabývá studiem nitkové koroze na oceli a hliníku, metodami její iniciace a sledováním odolnosti připravených ochranných povlaků. Cílem práce bylo sledovat odolnost vybraného pojiva na bázi urethanizované alkydové pryskyřice a vytipovat ekologický typ korozního inhibitoru, který by nahradil používanou zinkovou žlutí. K přípravě modelových pigmentovaných nátěrů byl zvolen 60% roztok urethanizovaného alkydu Unithane 373X60 v xylenu, výrobce Arkema – Cray Valley (Zwickau, Německo). Tyto nátěry byly formulovány na hmotnostní zlomek pevných částic rovnu 30 %. K pigmentování nátěrů byly použity aktivní antikorozi pigmenty vyráběné jako náhrada za chromanové pigmenty (fosforečnan zinečnatý, směsný polyfosforečnan a metaboritan), ty byly ve formulaci použity v hmotnostním zlomku cca 11 % a formulace byla doplněna mikromletým CaCO_3 na celkový hm. zlomek cca 30%. Pro srovnání účinnosti těchto „náhradních“ pigmentů byla připravena nátěrová hmota se zinkovou žlutí (chromanový antikorozi pigment) s hmotnostním podílem zinkové žluti 16%, která byla také doplněna mikromletým CaCO_3 na hmotnostní zlomek 30 %. Dále byly zkoušeny nátěry s hmotnostním podílem plniv cca 30 %, u kterých se předpokládají určité bariérové protikorozi vlastnosti (wollastonit a muskovit), inertním pigmentem byl uhlíčitán vápenatý. Přehled použitých pigmentů a plniv a formulací jejich nátěrů je v tabulce 1. Pro urychlení schnutí nátěrových hmot byl přidán roztok Co oktoátu Nuodex 10Co v hmotnostním poměru cca 0,12 % kobaltu. Nátěrové hmoty byly připraveny disperzací vstupních surovin na zařízení typu dissolver a po ponechání za laboratorní teploty po dobu 24h byly aplikovány na zkušební panely. [4,5]

Korozní zkoušky byly prováděny na ocelových (ocel 1514, tloušťka 0,8 mm, podélně broušený povrch) a hliníkových (slitina 3003, tloušťka 0,6 mm, hladký povrch) panelech o rozměru 100 x 150 mm. Zkušební nátěry byly provedeny krabicovým nanášecím pravítkem s šířkou štěrbin 200μm, vzorky byly poté ponechány dozrát v laboratoři za běžných teplot po dobu 30 dní. Vyhodnocení nitkové koroze bylo provedeno manuálně metodou délek, podle přílohy B ČSN EN ISO 4623-1 (67 3107), výsledkem měření jsou hodnoty průměrného prodloužení m a nejdelšího prodloužení M . K měření délek korozních

vláken byla použita lupa s měřítkem. [3,6]

Před provedením iniciace byly v nátěrech provedeny řezy kolmé na sebe každý o délce 60 mm, až na podkladový materiál. Řezy v náteru byly prováděny lámacím nožem. Iniciace nitkové koroze byla provedena třemi způsoby:

- 1) Vystavením vzorků solné mlze při teplotě 40 °C po dobu 1 h, postup podle ISO 4623. [6]
- 2) Ponořením vzorků do roztoku podle Machu-Schiffmanna na dobu 1h. [7]
- 3) Ponořením vzorků do roztoku FeCl_3 resp. AlCl_3 0,1g/l na dobu 5 min. [6]

Po provedení iniciace byly vzorky osušeny horkým vzduchem a následně umístěny do klimatizační komory k expozici. Expozice vzorků probíhala při teplotě 40 °C a vlhkosti 80 % po dobu 21 dní. [6]

Tab. 1 – Pigmenty a plniva použité v experimentu

Výrobce, název	Chemický vzorec (přibližný)	Popis, funkce	hm. % ve formulaci
SNCZ Novinox PZ 02	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Antikorozi pigment, hydrát ortofosforečnanu zinečnatého	10,7 % 19,3 % CaCO_3 zbytek pojivo
Heubach Heucophos SRPP	$2,5\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Antikorozi pigment, fosforečnan hlinito strontnatý, dihydrát	10,2 % 18,5 % CaCO_3 zbytek pojivo
Buckman Butrol 9102	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Antikorozi pigment, hydratovaný metaboritan vápenatý	11,0 % 16,9 % CaCO_3 zbytek pojivo
SNCZ Zn žlut CZ 40	$3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Antikorozi pigment	16,0 % 15,2 % CaCO_3 zbytek pojivo
Omya Omyacarb 2VA	CaCO_3	Plnivo, vápenec kalcit	29,1 % zbytek pojivo
NYCO Wollastonit 325 mesh	CaSiO_3	Plnivo, metakřemičitan vápenatý, wollastonit	30,7 % zbytek pojivo
Omya Micro-Mica W 160	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	Plnivo, muskovit	29,6 % zbytek pojivo

Výsledky a diskuse

Hodnoty naměřené u čírého nátěru jsou vždy uvedeny na konci tabulky, odděleny dvojitou čarou (uvedeny pod názvem Unithane 373X60). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2 – pro ocelový podklad a v tabulce 3 pro hliníkový podklad.

Tab. 2 – Výsledky měření, ocelové panely

Nátěrový systém	Způsob 1 Ocel		Způsob 2 Ocel		Způsob 3 Ocel	
	m [mm]	M [mm]	m [mm]	M [mm]	m [mm]	M [mm]
Plnivo Omyacarb 2VA	0,750	0,9	0,300	1,1	0,100	0,9
Plnivo Wollastonit 325 mesh	1,462	4,5	0,900	3,8	0,200	1,0
Plnivo Micro-Mica W160	0,000	1,1	0,510	1,0	0,795	0,8
Pigment Chroman CZ40	0,171	2,5	0,015	1,0	0,125	1,0
Pigment Butrol 9102	0,500	0,5	0,388	1,3	0,434	2,0
Pigment Heucophos SRPP	0,450	0,6	0,550	1,0	0,300	1,3
Pigment Novinox PZ02	0,400	1,0	0,203	0,4	0,100	1,0
Pojivo Unithane 373X60	0,924	2,4	0,556	2,6	0,041	0,5

Tab. 3 – Výsledky měření, hliníkové panely

Nátěrový systém	Způsob 1 Hliník		Způsob 2 Hliník		Způsob 3 Hliník	
	m [mm]	M [mm]	m [mm]	M [mm]	m [mm]	M [mm]
Plnivo Omyacarb 2VA	0,028	0,9	0,300	0,6	0,000	0,0
Plnivo Wollastonit 325 mesh	0,006	0,3	0,120	0,5	0,000	0,0
Plnivo Micro-Mica W160	1,490	2,3	0,202	1,6	0,000	0,0
Pigment Chroman CZ40	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
Pigment Butrol 9102	0,002	0,1	0,000	0,0	0,000	0,0
Pigment Heucophos SRPP	0,000	0,5	0,262	4,1	0,000	0,0
Pigment Novinox PZ02	0,000	0,0	0,145	2,0	0,000	0,0
Pojivo Unithane 373X60	0,001	0,1	0,094	0,9	0,000	0,0

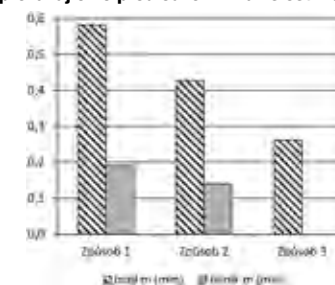
Z výsledků je patrné, že rozsah nitkové koroze je na hliníkových panelech menší, než na ocelových panelech. Při iniciaci způsobem č. 3 se nepodařilo vyvolat nitkovou korozi na hliníku u žádného z ochranných povlaků.

V následující tabulce č. 4, jsou srovnávány způsoby iniciace, hodnoty m a M jsou průměrné hodnoty z hodnot uvedených v předcházejících tabulkách. Tyto údaje jsou také zpracovány v obrázcích 1 a 2.

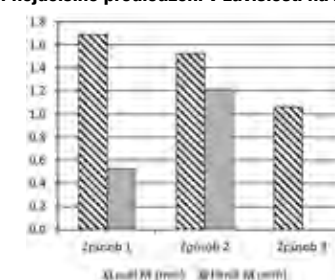
Tab. 4 – Průměrné hodnoty převažujícího a nejdelšího prodloužení u různých způsobů iniciace

	Ocel	Hliník	Ocel	Hliník
	m [mm]	m [mm]	M [mm]	M [mm]
Způsob 1	0,582	0,191	1,688	0,525
Způsob 2	0,428	0,140	1,525	1,213
Způsob 3	0,262	0,000	1,063	0,000

Obr. 1 – Graf převažujícího prodloužení v závislosti na způsobu iniciace



Obr. 2 – Graf nejdelšího prodloužení v závislosti na způsobu iniciace



Z výsledků je patrné, že neúčinnějším z použitých způsobů iniciace je způsob č. 1, tj. vystavení zkoušených panelů neutrální solné mlze po dobu 1h. U způsobu č. 2 je zajímavé, že je schopen vyvolat růst delších vláken i na dosti odolném hliníku. Způsob č. 3 nebyl v tomto experimentu účinný, důvodem je, že namáčení panelů do roztoku chloridu bylo provedeno pouze jednou.

V tabulce 5 jsou pro každý nátěrový systém uvedeny průměrné hodnoty m a M, průměr je z výsledků pro různé způsoby iniciace. V obrázcích 2 a 3 jsou sloupcové grafy naměřených hodnot převažujícího a nejdelšího prodloužení vlákna pro příslušné nátěry. Sloupce grafů jsou seřazeny se stoupající hodnotou převažujícího prodloužení m pigmentovaných nátěrů, v posledním sloupci grafu jsou hodnoty naměřené pro nepigmentovaný nátěr.

Z grafů na obrázcích 3 a 4 je patrné, že neúčinnějším z vybraných protikorozních pigmentů je chromová žluť CZ40, u nátěru s tímto pigmentem je zajímavý rozdíl mezi naměřenou hodnotou m = 0,1 mm a M = 1,5 mm u oceli, to naznačuje, že zde došlo k vývoji ojedinělých dlouhých nitěk. U hliníku chráněného tímto nátěrem nedošlo k rozvoji nitkové koroze.

Nátěr s metaboritanovým pigmentem Butrol 9102 měl výborné protikorozní vlastnosti na hliníkovém podkladu – téměř bez rozvoje nitkové koroze, m = 0,001 mm. U oceli měl tento nátěr jedny z nejhorších protikorozních vlastností, ale protikorozní účinnost lepší ve srovnání s nátěrem samotného pojiva.

Nátěr se směsným fosforečnanem Heucophos SRPP měl u hliníku ze všech protikorozních pigmentů nejhorší účinnost – docházelo k tvorbě ojedinělých dlouhých korozních stop, u oceli byl tento nátěr účinnější než samotné pojivo. To mohlo být způsobeno nekompatibilitou použitého pojiva s tímto pigmentem.

Nátěr s fosforečnanem zinečnatým Novinox PZ02 se ukázal jako pigment s poměrně vyrovnanými výsledky na hliníku i oceli.

Nátěr s CaCO₃, který je považován za inertní plnivo měl, u oceli, protikorozní účinky lepší než u směsi CaCO₃ a protikorozních pigmentů, to může ukazovat na možnosti ovlivňování účinku protikorozních pigmentů, další možností je, že CaCO₃ v nátěru slouží jako neutralizátor H⁺ iontů a tím jako korozní inhibitor.

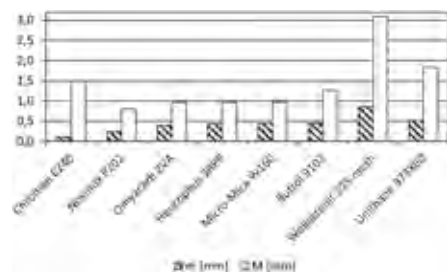
Podobné „neutralizační“ byly předpokládány u wollastonitu, ale naměřené výsledky na oceli a hliníku vykazují zhoršení protikoročních vlastností nátěru. Je ale možné, že v tomto případě wollastonit zlepšil adhezi nátěru k podkladu, což přispělo k vývoji dlouhých vláken nitkové koroze.

Posledním použitým plnivem byl mletý muskovit Micro-Mica W 160. Nátěr s tímto plnivem, vykazoval zlepšení protikoročních vlastností u oceli, u hliníku byl naopak nátěrem s nejhoršími protikoročními vlastnostmi. V tomto případě je opět možné předpokládat zlepšení adheze nátěru k podkladu ve srovnání s nátěrem čistého pojiva a tím příznivější podmínky pro vývin dlouhých vláken NK.

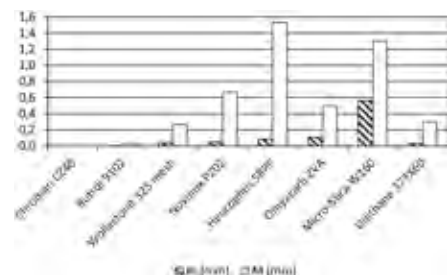
Tab. 5 – Průměrné hodnoty převažujícího a nejdelšího prodloužení u různých nátěrových systémů

Nátěrový systém	Ocel		Hliník	
	m [mm]	M [mm]	m [mm]	M [mm]
Plnivo Omyacarb 2VA	0,383	0,967	0,109	0,500
Plnivo Wollastonit 325 mesh	0,854	3,100	0,042	0,267
Plnivo Micro-Mica W160	0,435	0,967	0,564	1,300
Pigment Chroman CZ40	0,104	1,500	0,000	0,000
Pigment Butrol 9102	0,441	1,267	0,001	0,033
Pigment Heucophos SRPP	0,433	0,967	0,087	1,533
Pigment Novinox PZ02	0,234	0,800	0,048	0,667
Pojivo Unithane 373X60	0,507	1,833	0,032	0,333

Obr. 3 – Graf m a M u různých nátěrových systémů, podklad ocel



Obr. 4 – Graf m a M u různých nátěrových systémů, podklad hliník



Závěr

Nitková koroze má jiný projev na hliníku oproti oceli. U oceli přidání kteréhokoli práškového materiálu, až na jednu výjimku, vede ke zlepšení odolnosti nátěru proti nitkové korozi. U hliníku naopak přidání práškového materiálu, opět až na výjimky, vede ke zhoršení odolnosti nátěru proti nitkové korozi.

Rozdílné výsledky mezi ocelí a hliníkem mohou být způsobeny buď existencí pasivní oxidové vrstvy, ta by ale měla být narušena provedením řezu v nátěru před prováděním korozní zkoušky. Nebo faktem, že nitková koroze na hliníku probíhá odlišným chemickým mechanismem než na oceli. Poslední možností je horší adheze mezi nátěrem a hliníkovým podkladem, nitková koroze se u povlaků se slabou adhezí většinou neprojevuje. To je ve shodě s výsledky u plniv, které zlepšují přilnavost mezi podkladem a nátěrem, tj. wollastonit a muskovit.

Po vyhodnocení výsledků korozních zkoušek se jako vhodné způsoby iniciace nitkové koroze ukazují způsob 1) a způsob 2). Iniciace podle postupu 1) – vystavení poškozeného nátěru neutrální solné mize se zdá neúčinnějším způsobem pro vyvolání nitkové koroze na ocelových podkladech. Postup 2), tj. ponoření vzorků na dobu 1 h do okyseleného roztoku NaCl, je schopen vyvolat růst delších vláken na hliníkovém podkladu. Postup 3) je ve srovnání s předchozími způsoby iniciace málo účinný.

Při srovnávání protikoročních pigmentů a plniv bylo u oceli patrné, že s výjimkou wollastonitu došlo u všech nátěrů ke zlepšení odolnosti nátěru proti nitkové korozi oproti čírému laku. Na hliníku ale došlo s výjimkou chromové žlutí a metaboritanu ke zhoršení protikoročních vlastností nátěru. To je pravděpodobně způsobeno nevhodnou volbou protikoročního pigmentu a pojiva. Nejlepší výsledky v obou případech poskytoval nátěr s chromovou žlutí. Z pigmentů bez obsahu šestimocného chromu dával nejvyrovnanější výsledky fosforečnan zinečnatý s povrchovým aktivátorem (obch. označení Novinox PZ02). Přírodní a mnohdy levnější plniva jsou v některých případech schopna fungovat jako dobrá náhrada za protikorozní pigmenty.

Literatura

- [1] Leidheiser, jr H. Corrosion of Painted Metals – A Review, *Corrosion* 38/7 (1982)
- [2] Bautista A., Filiform corrosion in polymer-coated metals, *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 49-58.
- [3] Kalendová A., *Metody testování vlastností organických povlaků 1*, skripta Univerzita Pardubice 2001
- [4] Buxbaum G., Pfaff G. *Industrial Inorganic Pigments*, Third Edition, Wiley-VCH (2005), 207 – 230, ISBN: 9783527603732
- [5] Jarušek J., Kalenda P., Šňupárek J., *Chemie filmotvorných látek 1*, skripta Univerzita Pardubice 1998
- [6] ČSN EN ISO 4623 (67 3107), (1997)
- [7] ČSN 67 3106, (1981)

VLASTNOSTI POLYMERNÍCH FILMŮ S OBSAHEM SILIKÁTŮ V ZÁVISLOSTI NA PVRCHOVÉ ÚPRAVĚ VRSTVOU VODIVÉHO POLYMERU A ZINKFERITU

PROPERTIES OF POLYMER FILMS WITH THE CONTENT SILICATES ACCORDING TO THE PVC AND THE SURFACE TREATMENT LAYER OF A CONDUCTIVE POLYMER AND ZINC FERRITE

NECHVÍLOVÁ K., KALEDOVÁ A.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, FCHT, Pardubice

Summary

The objective of this paper is the surface modification of silica pigments layer of polyaniline (PANI), poly(p-phenylenediamine) (PPDA) and chemical layer of zinc ferrite ZnFe₂O₄. This layer promote adhesively-barrier properties of silica particles without surface-treated. This pigment was specified using physico-chemical parameters (oil absorption, critical pigment volume concentration, density, pH extract and the specific electrical conductivity of pigment extracts). An epoxy ester resin was used as binder for the organic coatings investigated. Organic coatings were prepared in the following volume concentration range 1, 5, 10 %. Organic coatings prepared were subjected to measurement of physical-mechanical properties by the following tests: relative surface hardness, adhesion test, bend test, impact test. Organic coatings were subjected to the following corrosion tests: in an atmosphere of NaCl with water steam condensation, in an atmosphere of SO₂ with water condensation and in a condenser chamber with continual condensation. The results of mechanical and anti-corrosion tests provide evidence that was met premise increase adhesively-barrier properties of newly developed coating films.

Key words: corrosion - barrier protection, silicate, polyaniline, poly(p-phenylenediamine), zinc ferrite

•

Úvod

Působením povětrnostních i atmosférických podmínek dochází vlivem chemických reakcí ke korozi materiálů. Degradace materiálů je každodenním problémem, kterému lze bránit pomocí povrchových úprav. V práci byly formulovány organické povlaky na bázi epoxysterové pryskyřice s obsahem rozdílných částic silikátů, které ovlivňují fyzikální vlastnosti tohoto pojiva. Mezi zajímavé tvary částic patří destičky, jehlice, kapilárky, či kombinace již zmíněných tvarů. Byly sledovány adhezně-bariérové vlastnosti vytvořených nátěrových filmů v závislosti na tvaru pigmentových částic. Povrchovou úpravou částic vybraných silikátů vodivými polymery na bázi polyanilinu (PANI), poly(p-fenylenediaminu) (PPDA) a chemickou vrstvou zinkferitu ZnFe₂O₄ byla modifikována jejich antikoroziční účinnost. Testovanými silikáty byly diatomit, mastek, kaolín, plastorit a wollastonit v povrchově upravených a neupravených formách. V případě mastku a diatomitu proběhla povrchová úprava pomocí PANI, PPDA i ZnFe₂O₄. V případě diatomitu, mastku, kaolínu, plastoritu i wollastonitu byla zvolena povrchová úprava vodivou vrstvou PANI. Připravené nátěrové hmoty byly nanášeny na ocelové panely. Po zaschnutí byly vytvořené nátěrové filmy podrobeny nepřímým i přímým korozním zkouškám v kondenzační komoře s neutrální mlhou, dále v prostředí oxidu siřičitého a NaCl mlhou s provedenými svislými řezy. Nakonec byla stanovena celková antikoroziční účinnost, v porovnání k nepigmentované epoxysterové pryskyřici, a doporučeno vhodné prostředí pro danou formu úpravy.

Mezi netoxické pigmenty na bázi křemičitanů patří diatomit – skořápky drobných živočichů a řas, drobné kapilárky, krychličky, které zpevňují nátěrový film, zvyšují jeho přilnavost a pružnost. Dalším je mastek – neizometrické „masné“ šupinky, které jsou velmi měkké (Mohsova stupnice 1), vytvářejí nátěrový film, který se stává velmi pevným, pružným a ohebným. [1,2] Částice kaolínu jako drobné kapilárky, které navíc podporují bělost, žáruvzdornost i plasticitu vytvořeného nátěrového filmu. Mezi zástupce jehlicovitých křemičitanů patří wollastonit. Jehlice zajišťují dobré usazení nátěru a vytvoření souvislé tenké vrstvy. [1,3] Tyto pigmenty, za podpory vhodné polymerní matrice, vykazují bariérový efekt mezi povrchem kovu a okolním prostředím. [4] Antikoroziční účinnost je možné zvýšit povrchovou úpravou pigmentů. Částice si zachovávají své původní vlastnosti a přijmou výhody povrchových vrstev. Těmi mohou být vodivé i nevodivé látky. Vodivý polymer tj. polyanilin (PANI), poly(p-fenylenediamin) (PPDA), stabilizuje potenciál kovu v pasivní oblasti, kde kovovému podkladu poskytuje katodickou ochranu, sám se obětuje a tím potlačí korozní proces. [5,6] V případě použití nevodivých úprav pomocí zinkferitů (ZnFe₂O₄) se objevuje částečný inhibiční efekt, který korozní projevy výrazně eliminuje. [7]

Pigmenty na bázi křemičitanů jsou bílé s vysokou kryvostí, [1,2] kde antikoroziční účinnost závisí i na vhodné volbě OKP (objemová koncentrace pigmentu), která ovlivňuje především adhezi nátěrového filmu ke kovovému podkladu, i průniku agresivního korozního prostředí k němu. Hodnota OKP určuje vzdálenost jednotlivých částic od sebe a volného prostoru mezi nimi, jež je vyplněn polymerní matricí epoxysteru. V případě překročení optimální hodnoty OKP, nebo jejího nedosažení, nátěrový film ztrácí svoji efektivní účinnost a antikoroziční ochrana není dostatečná, ani ekonomicky výhodná. [8,9] Povrchové úpravy vodivými polymery umožňují značnou úsporu při aplikaci nátěrových hmot. [6,10]

Experimentální část

Stanovení nepřímých i přímých korozních projevů proběhlo na základě ČSN a ISO norem. Ke stanovení specifikace testovaných pigmentů bylo použito Autopyknetru 1320 ke stanovení měrné hmotnosti pigmentu. Stanovení spotřeby oleje v gramech na 100 g pigmentu proběhlo metodou tlouček – miska na základě ČSN 67 0351. Ze získaných výsledků byla stanovena hodnota KOKP (kritická objemová koncentrace pigmentu). Všechny hodnoty byly využity k formulaci nátěrových hmot, která proběhla na Dissolver Dispermat. Jako pojivo byla zvolena vysokomolekulární esterifikovaná epoxydová pryskyřice rozpouštědlového typu (ChS-EPOXY 101X60, Spolek.), kam byl přidáván pigment při OKP = 1, 5 a 10%. Povrchová úprava pigmentů vrstvou PANI proběhla v prostředí H₃PO₄ s plněním 30 hm%, v případě PPDA s plněním 20 hm%. Povrchová vrstva zinkferitu byla vytvořena chemickou reakcí ZnSO₄·H₂O; Fe₂(SO₄)₃·6H₂O a močoviny. Připravené nátěrové hmoty byly nanášeny na ocelové panely třídy 11 o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm pro přímé korozní zkoušky, pro mechanické zkoušky byly použity panely o velikosti 200 x 60 x 0,9 mm, dále na skleněné panely o rozměru 200x100x5 mm pro stanovení relativní povrchové tvrdosti. Nátěrové hmoty byly nanášeny krabicovým pravitkem se šterbinou 200 µm. Požadovaná tloušťka filmu byla minimálně 100 µm. Pro sledování pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů byly nátěrové hmoty nanášeny na fólie o rozměru 297 x 210 mm.

Sledování relativní povrchové tvrdosti v čase, v porovnání k nepigmentované epoxysterové pryskyřici, probíhalo po dobu 30 dní u pigmentů s PPDA a po dobu 60 dní u pigmentů povrchově upravených vrstvou PANI i vrstvou zinkferitu, tak i u pigmentů bez povrchové úpravy. Měření ke stanovení změny lesku proběhlo 24 hodin po nanášení nátěrové hmoty na skleněné panely a následně 30 (pro PPDA) a 60 dní (pigmenty povrchově upravené vrstvou PANI i zinkferitu, a pigmenty bez povrchové úpravy) po nanášení.

Stanovení odolnosti nátěru při deformaci úderem, ohybu, hloubení a stanovení přilnavosti mřížkovou metodou, určuje celkovou fyzikálně – mechanickou odolnost nátěru.

Přímé korozní zkoušky proběhly za laboratorních podmínek zrychlených korozních zkoušek dle normy ASTM D 714-87, ASTM D 610-85 a ASTM D 1654-92. Zrychlená korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem oxidu siřičitého mlhy probíhala v opakovaných cyklech expozice prostředím po dobu 8 hodin při 100% relativní vlhkosti a cyklu sušení. Nátěrové filmy s obsahem pigmentů bez povrchové úpravy, pigmenty povrchově upravené vrstvou PANI a ZnFe₂O₄ byly expozici vystaveny po dobu 1370 hodin, povrchově upravené pigmenty vrstvou PPDA po dobu 350 hodin. Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře solné mlhy (5% NaCl) byly nátěrové filmy vystaveny expozici po dobu 1220 hodin. Všechny nátěry byly opatřeny svislým zkušebním řezem, který porušil nátěrový film až na podkladový ocelový panel. Propojení všech zrychlených korozních zkoušek představuje cyklická korozní zkouška v kondenzační komoře, komoře s obsahem oxidu siřičitého a NaCl mlhou, kde byly nátěrové filmy vystaveny expozici kondenzující destilované vody při teplotě 38 ± 2 °C po dobu 1080 hodin, následně byly přeneseny do kondenzační komory s prostředím oxidu siřičitého, kde byly expozici vystaveny po dobu 48 hodin, posledním expozičním prostředím, po dobu 80 hodin, bylo prostředí kondenzační komory se solnou mlhou. Nátěrové filmy určené k cyklické korozní zkoušce byly opatřeny zkušebním řezem ve tvaru písmene X. Po vyjmutí všech panelů z korozních prostředí byly hodnoceny korozní projevy typu puchýře v celé ploše nátěru, puchýře v řezu, plocha koroze v řezu a přilnavost nátěru mřížkovou metodou. Poté byl nátěrový film odstraněn v 20% roztoku NaOH s přídavkem acetonu, a korozní zplodiny byly opláchnuty močidním roztokem. Následovalo hodnocení korozních projevů typu prokorodování filmu v ploše i v řezu. Ze získaných hodnot byla vypočtena celková antikoroziční účinnost, na jejímž základě byl daný nátěrový film doporučen, do kterého agresivně korozního prostředí je možné ho použít.

Pro ověření vzniku povrchových vrstev PANI, PPDA, ZnFe_2O_4 na křemičitých částicích, a ke sledování drsnosti a povrchu vytvořených nátěrových filmů byl použit SOLVER-NEXT čili AFM (Mikroskopie atomárních sil), ke sledování povrchové úpravy částic optický mikroskop NIKON, a pro sledování tvaru částic elektronový mikroskop SEM Jeol 5600 JV.

Závěr

Cílem práce bylo porovnání adhezně – bariérového působení nátěrových hmot na bázi epoxysterové pryskyřice. Byly srovnávány vytvořené nátěrové filmy povrchově neupravených pigmentů s povrchově upravenými pigmenty vodivým polymerem a zinkferitem. Porovnávání proběhlo při OKP 1, 5 a 10 %. Mezi použité křemičité pigmenty patřily diatomit, plastorit, kaolín, mastek a wollastonit. V případě diatomitu a mastku, pro srovnání, vrstva PPDA a zinkferitu pouze při OKP 10 %. Nové poznatky přineslo již samostatné zpracování pigmentu s vodivým polymerem. Byly vytvořeny lepší podmínky pro povrchovou úpravu pigmentu vrstvou PANI tak, aby bylo možné vytvořenou směs lépe filtrovat a promývat. Bylo prokázáno, že povrchově upravené pigmenty vrstvou PANI si zachovaly svůj původní tvar částic, a tím i své vlastnosti, vrstva PANI na povrchu pigmentu jim dodala vyšší měrnou elektrickou vodivost, a zároveň jim poskytla i vyšší antikoroziční účinnost. Povrchová úprava vrstvou PPDA proběhla z důvodu zjištění, zda se tento materiál může rovnat použití PANI. Z hlediska měrné elektrické vodivosti PPDA nedosahuje takových hodnot jako PANI, v případě antikoroziční účinnosti často PPDA vykazoval lepší výsledky než jeho protějšek PANI se stejným typem pigmentu. Možným vysvětlením proč povrchově upravené pigmenty vrstvou PANI nevykazovaly lepší výsledky v oblasti přímých korozních zkoušek je nadbytečné plnění pigmentu polyanilinem. To znamená, že při přípravě povrchově upravených pigmentů vrstvou PANI, docházelo k plnění na 30% hm., kdežto u PPDA bylo připraveno plnění o 20% hm. PANI se proto mohlo vytvořit i mimo částice pigmentu, tedy nejen v těsném okolí, na povrchu částic pigmentů, a mohlo ovlivňovat i samotnou epoxysterovou matrici. Vytvořené nátěrové filmy s daným pigmentem poté mohly být náchylnější vůči danému koroznímu prostředí. Relativní povrchová tvrdost s úpravou PANI a ZnFe_2O_4 rostla, s PPDA velmi prudce klesala; nátěrový film s povrchovou vrstvou PPDA byl velmi měkký i po 30 dnech od nanesení. V průběhu 4 týdnů bylo měřeno pH a zároveň měrná elektrická vodivost. S povrchovou úpravou PANI se hodnoty pH posouvaly do alkaličtějších oblastí, s úpravou PPDA i ZnFe_2O_4 se pH příliš neměnily. Měrná elektrická vodivost se s povrchovou úpravou zvyšuje. V případě PANI až 20x, v případě PPDA se výrazně zvyšuje pouze u PPDA+Diatomit, hodnoty úpravy ZnFe_2O_4 se oproti svým neupraveným formám také o trochu zvýšily. V případě PPDA by bylo zapotřebí vytvoření vhodné koncentrační řady k nalezení optimální hodnoty, kde by byly jeho antikoroziční vlastnosti nejvýraznější. Povrchová úprava proběhla i zinkferity, které se v měrné elektrické vodivosti PANI rovnat nemohou, ale vysoce odolávají korozním vlivům, tj. zapříčiněno obsahem zinku, který bariérový efekt výrazně podporuje. Všechny vytvořené nátěrové filmy byly porovnávány s nepigmentovanou epoxysterovou pryskyřicí, která vykazovala nejhorší výsledky především u zrychlených korozních zkoušek. Použité pigmenty i v povrchově upravených formách, dokázaly zvýšit antikoroziční účinnost samotné epoxysterové matrice. Nejlepší výsledky antikoroziční účinnosti vykazují PANI+Wollastonit, wollastonit, plastorit, kaolín a zinkferity vždy při vyšším plnění OKP. Nejlepší výsledky poskytuje povrchově neupravený wollastonit při OKP 10. Jeho výrazná antikoroziční účinnost je podpořena jeho hodnotou pH vodného výluhu, a zároveň tvarem jeho částic jehlicovitého charakteru vytvářející epoxysterovou matrici. Dalším povrchově neupraveným pigmentem, který vykazuje druhé nejvyšší dosažené hodnoty je kaolín při OKP 10. I zde vyšší plnění destičkovitými částicemi, které se navzájem překrývají, propůjčují epoxysterové matrici lepší antikoroziční vlastnosti. Povrchově upravené pigmenty vrstvou PANI zajistily pigmentům větší měrnou elektrickou vodivost.

Nejméně odolný epoxysterový nepigmentovaný nátěr je možné použít do prostředí středního stupně korozní agresivity. Nátěrové hmoty vytvořené z povrchově neupravených pigmentů a pigmentů pokrytých vrstvou PPDA jsou vhodné do vysoce korozního stupně prostředí. Nejodolnější pigmenty pokryté vrstvou PANI a ZnFe_2O_4 mohou být použity v nejvyšším stupni korozní agresivity, a to i v průmyslové oblasti.

Literatura

[1] Gysau, D.: *Fillers for Paints* 2, 25–32, 117–129 (2011)

[2] Kalendová A.: *Technologie nátěrových hmot I.*; 39, 71, 119–123, 305 (2003)

[3] Fattah H.: *Minerals* 326, 21 (1994)

[4] Zhang Y., Ye H., Liu H., Han K.: *Corrosion Science* 53, 1694–1699 (2011)

[5] Kralic M., Mandin Z., Duic L.: *Corrosion Science*, 45, 181–198 (2003)

[6] Rout K. T., Jha G., Singh A.K., Bandyopadhyay N., Mohanty O.N.: *Surface and Coating Technology* 167, 16 (2003)

[7] Kalendová A.: *Prog. Org. Coat.*, 38 (3), 199–206 (2000)

[8] Kalendová A.: *Koroze a ochrana kovů* 39 (4), 61–64 (1995)

[9] Seré P.R., Armans A.R., Elsner C.I., Di Sarli A.R.: *Corrosion Science*, 38 (6), 853–866 (1996)

[10] Mirhonseni A., Oladgaragoze A., Vetere V.F., Hernández L.S.: *Synthetic Metals* 114, 105–108 (2000)

CHARAKTERIZACE GEOPOLYMERNÍCH POJIV METODAMI RENTGENOVÉ ANALÝZY

CHARACTERIZATION OF GEOPOLYMER BINDERS BY X-RAY ANALYSIS

RYŠÁNEK P.¹, PANTOŠ P.², KALEDOVÁ A.¹, KOUTNÍK P.²

¹ Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta Chemicko Technologická,
Univerzita Pardubice, Pardubice

² Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem

Summary

Geopolymer binders are formed by alkali activation of aluminosilicates using sodium or potassium hydroxide in presence of alkali activator. Geopolymer binders can be used as a substitution of Portland cement-based concrete. The geopolymer binders can be used also for formation of adhesives and paints with high resistability to chemicals and high temperatures. For the characterization of geopolymers are used methods of X-ray analysis. X-ray fluorescence analysis is used for the determination of elemental composition. X-ray diffraction analysis is used for the determination of crystalline phases present in the material.

Key words: geopolymer, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction analysis

Úvod

Charakterizace geopolymérů

Název geopolymer začal používat v 70. letech prof. Davidovits, který přispěl k velkému rozvoji výzkumu alkalické aktivace. Předtím se v padesátých letech výzkumem alkalické aktivace zabývala řada pracovišť, zejména v Kyjevě, následně pak i v Polsku, Československu, Finsku, Rumunsku a později i v dalších státech. Prof. Davidovits se zasloužil o významnou publicitu těchto materiálů, když patentoval pojiva založená na alkalické aktivaci metakaolinu roztokem hydroxidu, uhličitanu nebo křemičitanu sodného, či draselného, která jsou připravena bez přítomnosti vápenaté složky a zejména když těmto pojivům dal atraktivní historický podtext o možnostech, že tyto materiály byly používány ve starém Egyptě při stavbě pyramid. Toto pojivo nazval geopolymer a zahrnul tyto materiály do skupiny polysialátů.

Obecný zápis polysialátů vystihuje vzorec $Mn\{-(Si-O)_z-Al-O\}_n \cdot wH_2O$, kde z vyjadřuje poměr $SiO_2:Al_2O_3$, M je kationt alkalického kovu a n je stupeň polykondenzace. Davidovits zavedl teorii, podle které je geopolymer látka, která vzniká anorganickou polykondenzací tzv. geopolymérací, kdy ^{27}Al NMR spektrum musí obsahovat pik kolem 55 ppm. Hliník tedy musí být pouze v koordinaci 4.

Pokud tato podmínka není splněna, produkt se nemůže nazývat geopolymer, ale alkalicky aktivovaný materiál. Tato velice striktní formulace však zahrnuje jen materiály, které vznikly alkalickou aktivací čistého metakaolinu. Dnes se začíná pro tyto sodné, draselné aluminosilikáty zavádět termín „pravé“ geopolymery a pro další materiály s jistým obsahem N(K)ASH gelu, ale též s obsahem vápenaté či jiné složky např. ve formě CSH gelu se doporučuje název „geopolymerní materiály“.

Nicméně lze konstatovat, že se odbornou veřejností přijatý výstižný název „geopolymery“ vžil a dnes se již používá obecně pro všechny, i vícesložkové alkalicky aktivované aluminosilikáty. Jejich společným znakem je amorfní trojrozměrná mikrostruktura s nahodilým uspořádáním křemičitanových a hlinitanových tetraedrů s kationem alkalického kovu vyvažující náboj $[Al(OH)_4]^-$. Lze je považovat za prekurzory zeolitů, vzájemně se lišících chemickým složením, způsobem přípravy a vlastnostmi [1–3].

Výsledky, které byly až dosud publikovány nám dávají možnost prohlásit, že geopolymerní materiály [4]:

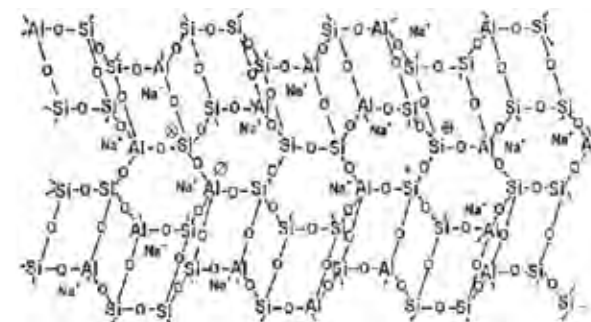
- nemají monolitickou strukturu typu polysialát-siloxo,
- alkalický kationt (K,Na) je přítomný ve struktuře v solvatované formě, je vázán slaběji než v krystalické struktuře zeolitů (tento fakt vede k potenciálnímu nebezpečí tvorby výkvětů),
- je charakterizován náhodně trojrozměrným uspořádáním,

- reprezentuje pórovitý materiál s póry o velikosti od nanometrů po mikrometry,
- obsahuje vodu v pórech a v gelu,
- voda hraje roli nosiče alkalického aktivátoru a „rheologickou“ vodu,
- krystalické a amorfni hydráty se objevují pouze v přítomnosti strusky nebo v materiálu bohatém na vápník.

Mechanismus zesítnění a tuhnutí geopolymerních materiálů stále ještě není zcela objasněn, stejně tak jako není popsána reakční kinetika. Nicméně je známo, že geopolymerní novotvary vznikají z roztoků, kdy prvním krokem musí být rozklad (rozpuštění) základního aluminosilikátu – převedení jeho podstatné části do roztoku. Rozklad probíhá relativně rychle v silně alkalickém prostředí o vysokém pH 13–14. Následuje polykondenzace vzniklých křemičitanových a hlinitanových tetraedrů, které se vzájemně prováží kyslíkovými atomy na vrcholech tetraedrů do trojrozměrné geopolymerní struktury amorfního gelu $[Mx(AlO_2)_y(SiO_2) \cdot nMOH \cdot mH_2O]$, který následně tuhne v geopolymer [5, 6].

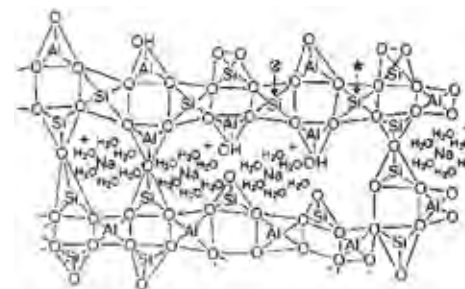
Strukturní model geopolymery vypracoval Davidovits [7] na základě alkalické aktivace metakaolinu. V tomto modelu předpokládá v podstatě monolitický polymer podobný organickému polymeru (obr. 1)

Obr. 1 – Struktura geopolymery podle prof. Davidovitsa



Další pokrok ve výzkumu mikrostruktury produktů alkalické aktivace (geopolymerace), který byl založen na celé řadě metod jako je například termická analýza, porozimetrie a MAS NMR spektroskopie (Si, Al a především Na) dovoluje poněkud poupravit tuto koncepci. Na základě výše uvedených analýz Barbarosa [8] navrhl modifikovaný model (obr. 2). Model vychází z výsledků NMR spektroskopie, která prokázala, že geopolymerní materiály mají NMR spektra podobná jako alumino-silikátová skla. Oba materiály vykazují trojrozměrné uspořádání. Nicméně liší se tím, že ve struktuře skla není přítomna ani voda ani póry [4].

Obr. 2 – Struktura geopolymery dle prof. Barbarosa



Alkalická aktivace

Nejběžnějším aktivátorem je roztok hydroxidu sodného a křemičitanu sodného, kdy se s výhodou využívá vyššího silikátového modulu ve vodním skle. Aktivátory na bázi draslíku jsou používány zřídka, a to zejména díky vyšší ceně. Na druhé straně důvod užití draselných aktivátorů spíše než sodných spočívá především v tom, že tyto aktivátory významně redukuje tvorbu výkvětů. Při aktivaci je vhodné, aby molární koncentrace alkalické složky byla stejná jako složky hlinité. Je-li značně vyšší, může dojít k bobtnání tuhnutí kompozitu tvorbou hydrátu křemičitanu sodného, což je podstatou destrukce běžných ztvrdlých betonů (tzv. alkalické rozpínání). Zásadní roli hraje i obsah vody, kdy při požadovaných vyšších pevnostech kompozitu je výhodné pracovat s patřičně nízkým vodním součinitelem [9].

Popis experimentálních metod

Rentgenová spektrální analýza (XRF, RFA), označovaná též jako fluorescenční, a rentgenová difrakční fázová analýza (XRD) jsou nedestruktivní analytické metody vhodné pro sledování složení anorganických látek a jejich krystalické struktury. Geopolymery jsou látky anorganické povahy a jsou amorfní a krystalické. To umožňuje velmi dobře využít rentgenové metody pro jejich charakterizaci. Rentgenová fluorescenční analýza umožňuje stanovit prvkové složení, rentgenová difrakční analýza určuje strukturu látky v případě, že se jedná o látku krystalické povahy.

Interakce rentgenového záření s pevnými látkami je možno využít jak ke studiu jejich složení, tak i ke studiu jejich krystalové struktury. Rentgenová difrakční analýza využívá jevu difrakce rentgenového záření na krystalech. Difrakce monochromatického rentgenového záření na práškových krystalických materiálech se využívá k identifikaci, případně kvantitativní analýze krystalických látek. Rentgenová spektrální analýza umožňuje zjišťovat složení anorganických látek na základě buzení sekundárního rentgenového záření. Rentgenová spektrální analýza a rentgenová difrakční analýza patří mezi nedestruktivní analytické metody [10]. Výhodou rentgenových metod je relativní jednoduchost a rychlost stanovení. Velkou předností je, že se tuhé vzorky nemusí převádět do roztoku. Příprava vzorku k analýze je poměrně jednoduchá a spočívá v rozmělnění vzorku a jeho homogenizaci. Metodou rentgenové fluorescence lze stanovit všechny prvky periodické soustavy s výjimkou plynů a prvků lehčích než bor. Rozsah stanovení se pohybuje od meze detekce (desetiny až jednotky ppm) do desítek procent. U lehkých prvků (bór, fluor) je citlivost stanovení menší.

Výsledky a diskuse

Příprava vzorků

Z praktických zkušeností vyplývá, že největším zdrojem chyb v rentgenové analýze, zejména ve fluorescenční analýze je příprava vzorku. Přípravě vzorku je potřeba věnovat velkou pozornost. K měření můžeme použít vzorky: sypané, lisované, lisované s pojivem a tavené. Vzorky v roztoku lze měřit pouze na některých typech přístrojů. Výsledky fluorescenční analýzy jsou ovlivněny nehomogenitou vzorku (různé chemické složení, různé fázové složení, nesterátní velikost částic, nerovnost povrchu vzorku). Vliv nehomogenity vzorku se projevuje nejvíce u sypaných vzorků, u vzorků lisovaných nebo lisovaných s pojivem (jako pojivo se užívá nejvíce celulóza) je potlačen efekt nerovnosti povrchu a efekt rozdílné zrnitosti. Vzorky tavené (jako tavivo se užívá nejvíce tetraboritan lithný nebo sodný) do formy perel nebo disků, mají potlačen mineralogický efekt (vliv fázového složení) a vlivu nerovnosti povrchu a rozdílné zrnitosti částic. Teplota tavení se pohybuje mezi 1 000–1 300 °C, k ohřevu se využívá většího vysokofrekvenčního ohřev [11].

Ideální pro měření na rentgenovém difraktometru je zcela homogenní vzorek s velikostí částic mezi 1–50 µm a nevykazující preferovanou orientaci částic nebo napětové deformace. Při velkých rozměrech částic se snižuje počet částic s vhodnou prostorovou orientací umožňujících difrakci (rozklad) rtg. záření dle Braggovy rovnice, což může mít za následek chybu v měření intenzity difraktovaného záření. Homogenizace a rozmělnění se provádí většinou manuálně v achátové třecí misce, u stavebních materiálů nebo odpadů se používá elektrický mlýnek.

Použité přístroje

Difrakční fázová analýza byla prováděna na rentgenovém difraktometru Philips MPD 1880 (krystalový monochromátor) za standardních aparaturních podmínek. Vyhodnocení difrakčních dat bylo

provedeno použitím balíku programů X'Pert (X'Pert HighScore Plus Software version 2.1b a X'Pert Industry Software version 1.1g). Identifikace byla provedena pomocí databáze difrakčních dat ICDD PDF2, obsahující asi 107 000 standardů.

Rentgenová spektrální analýza byla provedena na rentgenovém spektrometru Philips PW 1404 (vlivně disperzní přístroj), vybaveným analytickým programem UniQuant umožňujícím semikvantitativní stanovení obsahu 74 prvků (od fluoru po uran) s udávanou nejistotou měření 5–10% využívající metodu základních parametrů založenou na Shermanově vztahu [12].

Výsledky měření

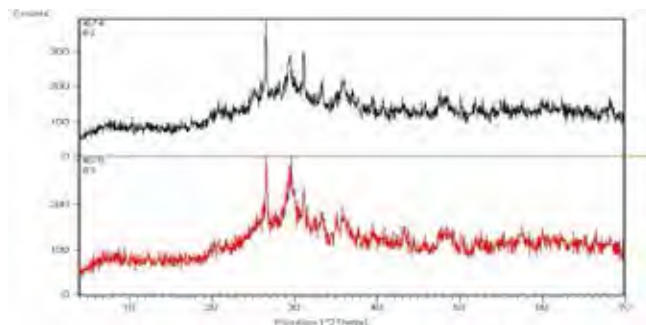
K analýze byla vybrána geopolymerní pojiva, která se liší v použitém aktivátoru, plnivu či aditivu. Analýza byla provedena jako porovnání dvojic vybraných pojiv. První dvojice tvoří pojiva s různým alkalickým aktivátorem. Druhá dvojice se liší přidáním amorfní siliky. U dalších pojiv jsou použita různá plniva. Dále je porovnána analýza plněného a neplněného pojiva a jako poslední je porovnáno vypálené a nevypálené pojivo. Označení vzorků je shrnuto v Tab. 1.

Tab. 1 – Označení a popis vzorků geopolymerních pojiv.

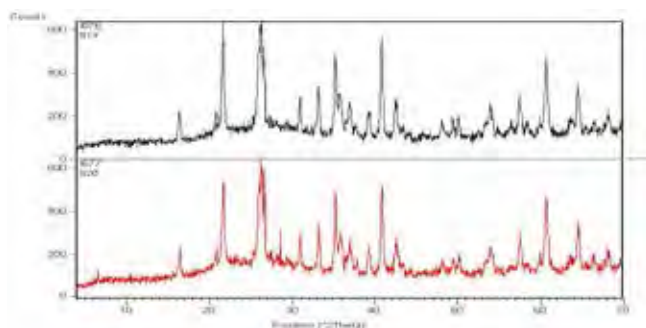
Vzorek	Popis vzorku
B2	pojivo se sodným aktivátorem
B3	pojivo s draselným aktivátorem
B19	pojivo bez siliky
B20	pojivo se silikou
B52	pojivo se struskou
B46	pojivo s vápnem
X5	pojivo se šamotem
X5-1200	vypálené pojivo se šamotem

Výsledky XRF analýzy jsou shrnuty v Tab. 2. Koncentrace jednotlivých prvků jsou vyjádřeny ve formě oxidů. V Tab. 3 jsou shrnuty výsledky fázové analýzy geopolymerních pojiv. Na následujících obrázcích jsou uvedeny difrakční diagramy jednotlivých dvojic geopolymerních pojiv. První dvojice vzorků je tvořena geopolymery s různým alkalickým aktivátorem. Na difrakčním diagramu (Obr. 3) je vidět, že vzorky jsou převážně amorfní, což je typické pro geopolymery a z krystalických fází je přítomen SiO_2 , a dále Na_2SiO_3 pro sodný aktivátor a K_4SiO_4 pro draselný aktivátor. Nelze vyloučit přítomnost malého množství Al_2O_3 . Druhou dvojici tvoří vzorky bez siliky a s přidáním siliky. Na difrakčním diagramu (Obr. 4) se přidání siliky nijak výrazně neprojevilo. Vzorky jsou opět převážně amorfní a obsahují krystalický mullit, křemen a cristobalit. Další dvojice se liší použitým plnivem. Na difrakčním diagramu (Obr. 5) jsou patrné difrakční linie odpovídající použitému plnivu. U vzorku plněného vápnem je přítomen $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, jinak vzorky opět obsahují mullit, křemen a cristobalit. Porovnání plněného a neplněného pojiva je na Obr. 6. Je vidět, že plněné pojivo již obsahuje větší množství krystalické fáze. Krystalický podíl je tvořen mullitem, křemenem, cristobalitem a $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Neplněné pojivo je převážně amorfní a přítomen je křemen a K_4SiO_4 . Na Obr. 7 je uvedeno porovnání vypáleného a nevypáleného pojiva. Oba vzorky obsahují mullit, křemen a cristobalit, ve vypáleném pojivu je dále leucit a $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$.

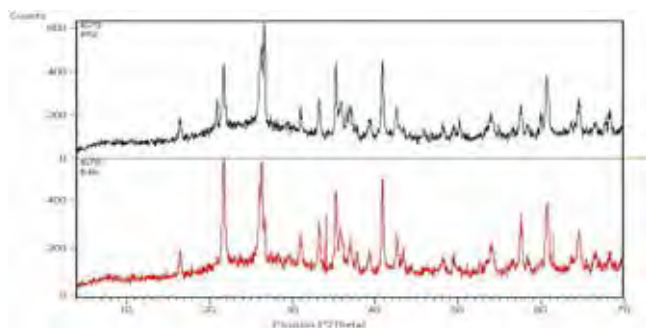
Obr. 3 – Difrakční diagramy pojiv s různými aktivátory



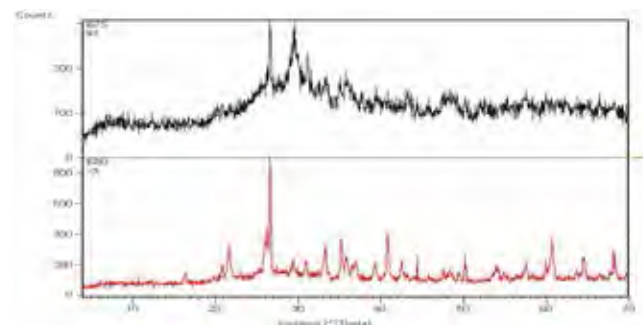
Obr. 4 – Difrakční diagramy pojiv bez siliky a se silikou



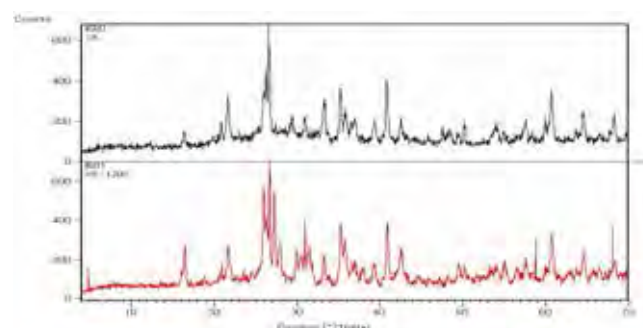
Obr. 5 – Difrakční diagramy pojiva se struskou a s vápnem



Obr. 6 – Difrakční diagramy plněného a neplněného pojiva



Obr. 7 – Difrakční diagramy nevypáleného a vypáleného pojiva.



Tab. 2 – Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy

Složka	Vzorek							
	B2	B3	B19	B20	B52	B46	X5	X5-1200
Na ₂ O	9,1	0,41	6,50	4,50	0,11	0,15	0,32	0,17
MgO	2,82	2,93	0,19	0,14	0,09	1,20	1,43	1,29
Al ₂ O ₃	20,8	19,8	34,2	31,8	29,0	31,8	28,6	30,7
SiO ₂	50,2	46,8	54,0	58,8	61,8	56,0	51,4	51,1
SO ₃	0,28	0,68	0,05	0,04	<0,01	<0,01	0,47	0,16
K ₂ O	0,70	13,5	0,75	0,62	4,90	3,33	8,10	6,90
CaO	13,6	13,6	1,85	1,47	1,24	4,38	6,90	6,70
TiO ₂	1,23	1,15	1,29	1,26	1,32	1,45	1,42	1,52
Fe ₂ O ₃	0,67	0,61	0,88	0,93	0,81	0,94	0,91	0,96

Tab. 3 – Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Vzorek	Krystalická fáze
B2	SiO ₂ – křemen Na ₂ SiO ₃
B3	SiO ₂ – křemen K ₄ SiO ₄ Al ₂ O ₃
B19	mullit SiO ₂ – křemen SiO ₂ – cristobalit
B20	mullit SiO ₂ – křemen SiO ₂ – cristobalit
B52	mullit SiO ₂ – křemen SiO ₂ – cristobalit
B46	mullit SiO ₂ – cristobalit Ca ₂ Si ₂ O ₅
X5	mullit SiO ₂ – křemen SiO ₂ – cristobalit Ca ₈ Si ₅ O ₁₈
X5 - 1200	mullit SiO ₂ – křemen SiO ₂ – cristobalit leucit Ca ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₆

Závěr

Rentgenová spektrální analýza a rentgenová prášková difrakční analýza jsou nedestruktivní analytické metody, které se vzájemně doplňují. Pro analýzu geopolymerních poživ byla využita rentgenová fluorescence pracující metodou bez standardů, využívající software založeném na známých matematických vztazích. Dosažená přesnost na úrovni 10 % je dostatečná, pro zpřesnění výsledků by bylo nutné pracovat metodou standardního přídatku či vnějšího nebo vnitřního standardu. To je vhodné zejména při rutinní kontrole např. surovin či výrobků, kdy je dostatečný počet vzorků. Při rentgenové fluorescenci je stanoven obsah jednotlivých prvků (od fluoru po uran) a to jak účinných tak i znečišťujících prvků, ale metoda neposkytuje žádné informace o tom, jak jsou prvky vzájemně uspořádány. Pro strukturní analýzu byla využita rentgenová prášková difrakce, která je schopna kvalitativně zachytit krystalické fáze a tím vzájemné vazby jednotlivých prvků. Kombinace obou rentgenových metod umožňuje vytvořit základní obraz o chemickém a strukturním uspořádání geopolymerních poživ a také použitých plniv a aditiv.

Poděkování

Publikace je výsledkem projektu č. TA 01010160 Nízkoviskózní anorganická pojiva a jejich aplikace řešeného s podporou TAČR program Alfa v rámci centra UniCRE na infrastruktuře podpořené z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj a ze státního rozpočtu ČR.

Literatura

- [1] DAVIDOVITS J.: Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. *Proc. Conf. Geopolymère, Saint-Quentin*, **1994**. pp. 9–40.
- [2] DAVIDOVITS, J.: Geopolymer chemistry and properties. *1st International Conference on Geopolymer*, Compiègne, France, **1988**. pp. 25–48.
- [3] McKENZIE, K.J.D.: What are these things called geopolymers? physicochemical perspective, *Advances in Matrix Composites IX*, ACS, **2003**. pp. 175–186.
- [4] ŠKVÁRA, F.: Alkali activated materials or geopolymer?. *Ceramics-Silikáty* 51, **2007**, pp. 173–178.
- [5] BRANDŠTETR, J., OPRAVIL, T., HAVLICA, J.: Geopolymeric materials ancient and for the 21.century. *11th Int. Conf. Ecology and new building materials and products*, Telč, **2007**. s. 264–268.
- [6] XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J.: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 59 (2000), **2000**. pp. 247–266.
- [7] DAVIDOVITS, J.: Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* Vol. 37, **1991**, pp. 1633–1656.
- [8] BARBAROSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., THAUMATURGO, C.: Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* Vol. 2, **2000**, pp. 309–317.
- [9] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M.: Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *In Cement and Concrete Research* 35, **2005**. pp. 1204–1209.
- [10] ŠOLC, Z., KOUDELKA, L. *Experimentální metody v anorganické technologii*, s.165–187, SNTL, Praha **1982**.
- [11] JOHAN, Z., ROTTER, R., SLÁNSKÝ, E. *Analýza látek rentgenovými paprsky*, SNTL, Praha, **1978**.
- [12] SHERMAN, J. *Spectrochimica Acta* 7, p. 283, **1955**.

SILIKÁTOVÉ POVLAKY S VYSOKÝM OBSAHEM ZINKU

SILICATE ZINC RICH PAINTS

ANTOŠOVÁ B.¹, KALEDOVÁ A.¹, HÁJKOVÁ P.², ANTOŠ P.²

¹ Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Pardubice

² Výzkumný ústav anorganické chemie a. s., Ústí nad Labem

Summary

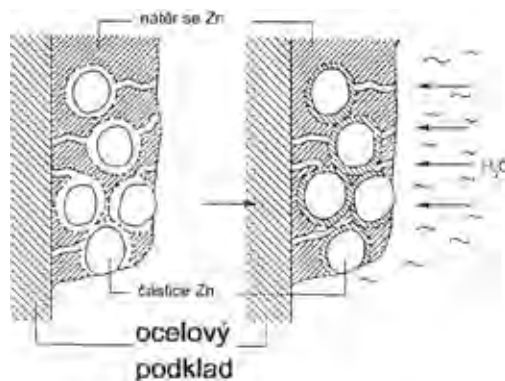
The application of zinc-rich paints on ferrous material is a very efficient method of anticorrosion protection. It is a known fact that to achieve a long life coating system you need a zinc paint as a first coat. A short description of zinc coatings properties will be presented in this paper. Compared to organic silicate (tetraethylortosilicate) the inorganic silicates can be pigmented at extremely high levels of zinc dust giving zinc to metal contact and consequently excellent cathodic protection properties like those obtained with galvanizing.

Keywords: Zinc primers, cathodic protection, zinc dust

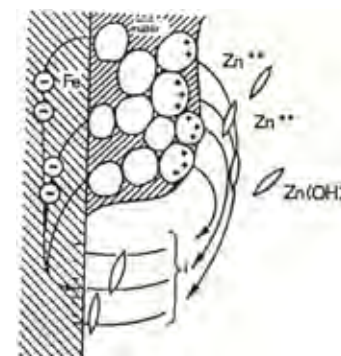
Úvod

Roztoky alkalických křemičitanů – vodního skla je možno využít jako pojiva v nátěrových hmotách pigmentovaných práškovým zinkem. V těchto systémech je využíváno schopnosti zinku vytvořit při styku s ocelovým povrchem katodickou ochranu. Pokud je dosaženo vodivého kontaktu mezi jednotlivými částicemi zinku a ocelovým povrchem vytváří se elektrický článek Zn-Fe, v němž je ocel katodou a proto nekoroduje. Pokud článek funguje, dochází ke zvýšení hodnoty pH vody, která difunduje nátěrovým filmem a působí jak na částice zinku, tak rovněž na ocelový podklad. Z tohoto důvodu je nutno volit pojiva odolná v alkalickém prostředí. Pro tyto účely se v minulosti uplatnil polystyren, chlorkaučuk, epoxidové pryskyřice a vinylové kopolymery. Velice vhodným pojivem jsou polymery křemíku, a to jak ve formě koloidních vodných roztoků alkalických křemičitanů, tak i ve formě alkoxyasilikátů rozpustných v organických rozpouštědlech. Nátěrové hmoty pigmentované práškovým zinkem chrání ocelové povrchy především elektrochemickým mechanismem. Porézní nátěry tohoto typu umožňují difuzi vody nátěrem a tím vytvoření elektrolytu, která má jednak inhibiční vlastnosti (vliv pH), ale především se vytváří galvanický článek. V důsledku elektrochemické reakce se vytváří reakční zplodiny, které utěsňují póry ve filmu a ten přechází postupně na bariérové chránící. Mechanismus působení zinkových nátěrů je znázorněn na následujících obrázcích.

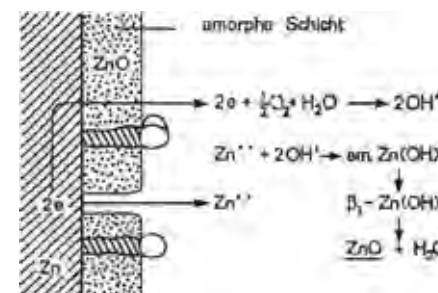
Obr. 1 – Působení vody v okolí izometrických částic zinku



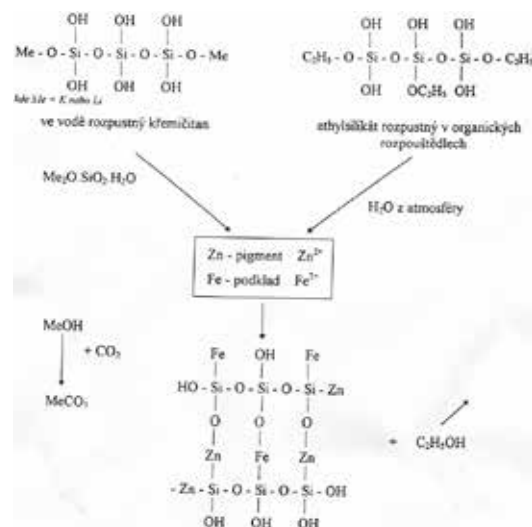
Obr. 2 – Schéma katodické ochrany ocelového povrchu



Obr. 3 – Reakční produkty zinku ve vodné fázi



Silikátová pojiva, jak vodné roztoky alkalických křemičitanů, tak i roztoky alkoxyasilikátů v organických rozpouštědlech se používají většinou jako dvousložkové systémy. První složkou je roztok pojiva s aditivu a druhou složkou je suchý zinkový prášek. Před vlastní aplikací se obě složky homogenizují. Kromě vodního skla lithného nebo draselného, je možné použít i částečně hydrolyzované alkoxyasilikáty. Na obr. 4 je znázorněna tvorba filmu z obou typů pojiva reakcí se zinkovým prachem a ocelovým podkladem. Výsledné složení filmu je stejné ať se použije jakýkoliv typ silikátového pojiva.

Obr. 4 – Reakce práškového zinku, ocelového podkladu a silikátového pojiva**Experimentální část**

Jako pojiva byly použity roztoky alkalických křemičitanů – vodní skla následujícího typu:

- draselné vodní sklo R25 (silikátový modul 3,7),
- sodné vodní sklo R132 (silikátový modul 3,45),
- lithné vodní sklo (silikátový modul 6,5),
- tetraethylortosilikát (TEOS 40).

Antikorozní pigmenty – částice kovového zinku byly použity dvojího typu – isometrické kulové částice (obr. 6) a lamelární částice (obr. 5) lišící se olejovým číslem a morfologií částic:

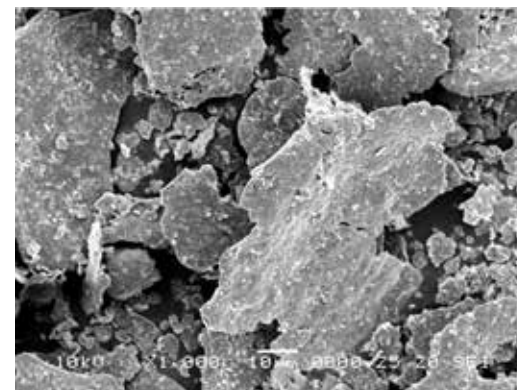
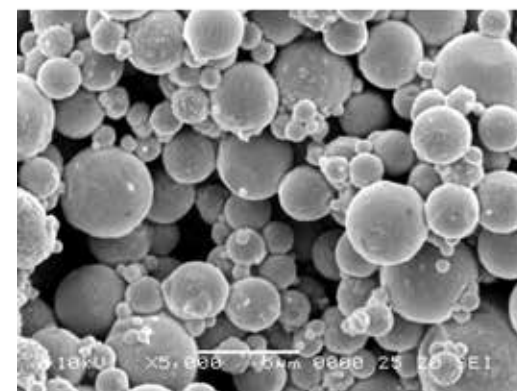
BLITZ Zinkpulver Z 2031 (Benda-Lutz Werke GmbH, Rakousko)

- střední velikost částic: 7,0–13 μm
- hustota: 7,13 g.cm⁻³
- olejové číslo: 24 g.100g⁻¹

Zinc Dust VM-4P16 (Union Miniere Industrial Products, Belgie)

- střední velikost částic: 3,5–4,8 μm
- hustota: 7,13 g.cm⁻³
- olejové číslo: 6,5 g.100g⁻¹

Ve formulacích nátěrových hmot bylo použito 70 % hmotn. isometrických částic zinku nebo 20 % hmotn. lamelárního zinku. Na kvocient 90 % byly nátěrové hmoty naplněny barytem a maskem, jako dispergátor byl použit nasycený roztok hexametafosforečnanu sodného. Po dispergaci byly nátěrové hmoty nanášeny válečkem v tloušťce 30–50 μm na otryskané ocelové panely pro testování antikoročních a mechanických vlastností a na skleněné desky pro měření tvrdosti. Zkoušky byly prováděny třikrát vedle sebe a výsledky byly zprůměrovány.

Obr. 5 – SEM lamelárního zinku BLITZ Zinkpulver Z 2031**Obr. 6 – SEM isometrických částic zinku Zinc Dust VM-4P16**

Vzorky nanášených nátěrových hmot byly testovány v solné komoře po dobu 400 hodin a v kondenzační komoře 1 200 hodin. Vyhodnocení bylo provedeno podle příslušných norem:

- Prokorodování – ČSN EN ISO 4628 – část 3,
- Koroze v řezu – ČSN EN ISO 4628 – část 8,
- Podkorodování – ČSN EN ISO 4628 – část 3,
- Osmotické puchýřky – ČSN EN ISO 4628 – část 2.

Korozní a mechanické zkoušky byly provedeny v souladu s níže uvedenými normami:

- ČSN EN ISO 4628 – Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu,
- ČSN 03 8131 Korozní zkouška v kondenzační komoře,
- ČSN ISO 9227 Zkouška v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného,
- ČSN EN ISO 2409 Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška,
- ČSN EN ISO 1520 Nátěrové hmoty – Zkouška hloubením,
- ČSN EN ISO 1519 Nátěrové hmoty – Zkouška ohybem na válcovém trnu,
- ČSN EN ISO 6272 Nátěrové hmoty – Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) – Část 1: Zkouška padajícím závažím, velká plocha úderníku,

ČSN EN ISO 1522 Nátěrové hmoty – Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla,

ČSN 73 2577 Zkouška přidržitosti povrchové úpravy stavebních konstrukcí k podkladu,

– ČSN EN ISO 2802 Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru.

Výsledky a diskuse

V následujících třech tabulkách jsou uvedeny výsledky fyzikálně-mechanických a korozních zkoušek testovaných nátěrových hmot na bázi silikátů a kovového práškového zinku. Typickou vlastností silikátových nátěrových hmot je nízká přilnavost k podkladu. Z tohoto důvodu je doporučeno tryskání povrchů pod silikátové povlaky. Na otryskaném povrchu je přilnavost od cca 0,5 do 1,0 MPa, hodnocení adheze mřížkovou zkouškou až na NH pojenou ethylsilikátem s lamelárním zinkem dopadlo úspěšně tj. mezi stupněm 0 až 1. Vliv typu vodního skla na přilnavost nebyl tedy zaznamenán. Silikátové povlaky jsou velmi křehké a vysoký stupeň plnění tuto vlastnost ještě zvýrazní. Odolnost hloubení je nízká, odolnost v ohybu na válcovém trnu je od 5 do 25 mm a je o trochu lepší v případě použití lamelárního zinku. Odolnost úderu je maximální. Tvrdost povlaků se pohybuje mezi 25–50 % tvrdosti skla s výjimkou povlaku pojeného lithným vodním sklem s lamelárním zinkem, který je nejměkčí a má také největší odolnost hloubení a ohybu. Nebyl zaznamenán vliv typu pojiva na mechanické vlastnosti povlaku, ani vliv typu kovového zinku jako pigmentu není nikterak výrazný.

Tab. 1 – Fyzikálně-mechanické vlastnosti

Pojivo /Pigment	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]	Úder [cm]	Tvrdost [%]	Přilnavost [MPa]	Mřížka [st.]
DVS/KZn	3	12	100	50,4	1,1	1
DVS/LZn	2	20	100	45,7	0,39	0
VSL/KZn	2	15	100	52,6	0,93	2
VSL/LZn	10	5	100	18,1	0,91	0
TEOS/KZn	4	15	100	49,1	0,9	1
TEOS/LZn	4	8	100	25,2	0,66	4
VSS/KZn	2	25	100	33,7	0,74	0
VSS/LZn	3	8	100	35,3	0,60	0

Tab. 2 – Kondenzační komora

Pojivo	Prokorodování		Osmotické puchýře		Podkorodování		Koroze v řezu
Strana	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc
VSD+KZn	Ri 3 (S2)	Ri 2 (S2)	0	0	5	4,7	0,3
VSD+LZn	Ri 4 (S5)	Ri 3 (S5)	4-S4	4-S4	4	3,3	0,1
VSL+KZn	Ri 2 (S2)	Ri 4 (S4)	0	0	4,3	5	0,5
VSL+LZn	Ri 5 (S5)	Ri 1,3 (S5)	0	0	5	1,7	12
TEOS+KZn	Ri 0,67 (S1)	Ri 0	0	0	0	0	0,8
TEOS+LZn	Ri 5 (S5)	Ri 2,7 (S2)	0	0	5	5	5
VSS+KZn	Ri 3,3 (S3)	Ri 4 (S5)	0	0	1,3	3	0,1
VSS+LZn	Ri 2,7 (S3,7)	Ri 3,3 (S4,7)	0	0	2,3	3	0,1

VSD – draselné vodní sklo, VSL – lithné vodní sklo, VSS – sodné vodní sklo, TEOS – ethylsilikát, K – kuličkový Zn, L – lamelární Zn

Tab. 3 – Solná komora

Vzorek	Prokorodování		Osmotické puchýře		Podkorodování		Koroze v řezu
Strana	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc
VSD+KZn	Ri 1,7 (S2,7)	Ri 0	0	0	5	0	2,0
VSD+LZn	Ri 0,67 (S4)	Ri 0	4,7-S3	5-S3	2,7	0,33	1,9
VSL+KZn	Ri 4 (S4)	Ri 2,3 (S4)	0	0	5	2,7	1,1
VSL+LZn	Ri 5 (S3)	Ri 2,3 (S2)	0	0	5	3	4,7
TEOS+KZn	Ri 0	Ri 0	0	0	0	0	0
TEOS+LZn	Ri 3 (S4)	Ri 0	0	0	5	5	4,5
VSS+KZn	Ri 4,3 (S5)	Ri 0	0	0	5	3,3	14,7
VSS+LZn	Ri 2,7 (S5)	Ri 0	0	0	5	1	6

VSD – draselné vodní sklo, VSL – lithné vodní sklo, VSS – sodné vodní sklo, TEOS – ethylsilikát, K – kuličkový Zn, L – lamelární Zn

Korozní zkoušky byly provedeny v obou základních korozních komorách. Silikátové povlaky jsou poměrně pórovité, a v první fázi ochrany chrání podklad zejména elektrochemickým mechanismem, později po zaplnění pórů korozními produkty se přidružuje i bariérový efekt. V důsledků pórovitého povlaku se v žádné z obou komor neobjevily osmotické puchýřky. Výjimku tvořil povlak tvořený draselným vodním sklem a lamelárním zinkem. Nejnížší korozní odolnost vykazují povlaky s lithným vodním sklem jako pojivem, potom následuje sodné vodní sklo a draselné vodní sklo, nejlepší výsledky vykazují organický silikát TEOS.

Závěr

Nebyl zjištěn vliv typu pojiva na fyzikálně-mechanické vlastnosti filmu. Nejvyšší korozní odolnost vykázal povlak tvořený ethylsilikátem a isometrickým zinkem (v praxi nejvíce rozšířený typ silikátového povlaku plněného zinkem). Silikátové povlaky při expozici nevykazují vznik osmotických puchýřků. Podklady pod silikátové povlaky je nutno z důvodu vyšší přilnavosti otryskat, nejlépe ostrohranným ostřivem.

Poděkování

Publikace je výsledkem projektu řešeného v rámci centra UniCRE na infrastruktuře podpořené z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj a ze státního rozpočtu ČR. Vznik publikace byl podpořen z institucionálních prostředků (Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR).

This publication is a result of research project solved in a frame of UniCRE centre which infrastructure was supported by the European Regional Development Fund and the state budget of the Czech republic. The publication was supported by institutional funds (Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic).

Informační zdroje

- [1] ANTOŠ, P., BURIAN, A. *VODNÍ SKLO – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 1. vydání, říjen 2002, Silchem s. r. o., Ústí nad Labem, ISBN 80-238-9515-X.
- [2] ANTOŠ, P. *Pojivové systémy na bázi syntetických silikátů*, Disertační práce, Univerzita Pardubice, FCHT, ÚPM – ONHOP, 2003.
- [3] ANTOŠ, P., DOLEŽAL, J. CZ 289 531. 2001-12-1, *Způsob výroby roztoků lithných křemičitanů*.



The Shepherd Color Company

We Brighten Lives

The Shepherd Color Company is a fourth-generation, family-owned business dedicated to being a world-class producer of complex inorganic color pigments.

Our roots originate in the 1920s ceramics industry, where we supplied colors for porcelain enamels. By the early 1960s, our product line had expanded to a full range of complex inorganic color pigments for the premium coatings and plastics markets.

Today, our products are used in many diverse applications, especially where performance is critical under the most extreme conditions.

In 1980, The Shepherd Color Company relocated to new and modern facilities in Cincinnati, Ohio. Our success has been built upon the fundamental belief that exemplary character, quality work and customized products brighten the lives of everyone involved.

From this location, as well as from sales offices in Brussels, Melbourne and Japan, we supply thousands of tons annually of high-quality pigments to customers around the world.

Shepherd Color International Austria GmbH

Wolfgang Leberzipf – Regional Sales Manager

Angerweg 8a, A-5630 Bad Hofgastein

Austria

Tel.: +43 699 171 15777

E-mail: wleberzipf@shepherdcolor.com

Website: www.shepherdcolor.com

Nicolet CZ: specialisté na molekulovou spektroskopii a mikrospektroskopii



FT-IR, FT-FAR, FT-NIR, FT-Raman Spektrometr Nicolet iS50

Nikdy dříve zde nebyl
infračervený spektrometr,
který by poskytoval tolik
informací o vzorku, za tak
krátký časový interval
a s takovou jednoduchostí
ovládání



Špičkové měřicí parametry

Jedinečná flexibilita

Vestavěné diamantové ATR mimo tradiční vzorkový prostor,
do FAR-IR bez profukování či vakua

Automatizace výměny děličů paprsků

Vyspělý software + Inteligentní měřicí příslušenství

FT-Raman mikroskopie

Více na www.nicoletcz.cz

NÁTĚROVÉ HMOTY CZ

portál pro výrobce a uživatele



Úvod Zprávy Kalendář Výrobci Suroviny Zařízení a služby Fórum Odkazy English

Z obsahu:

Kalendář:

termíny výstav a konferencí

Výrobci:

katalog výrobců v Čechách a na Slovensku

Suroviny:

revidujeme katalog výrobců surovin pro nátěrové hmoty

Fórum:

krátké reportáže z výstav

Pigmenty a pojiva



VII. odborná konference, Seč, 10.-11.11.2014

Ze zpráv:

22.09.14: Začátkem listopadu proběhne na Seči konference o pigmentech a pojivech. Termin se blíží, pozvánku a přihlášku najdete v naší rubrice Zprávy, aktuální informace jsou zde

21.09.14: V Praze proběhla tradiční výstav For Arch, pořadatelé zaznamenali zvýšení návštěvnosti na 75 tis., to je o 5 % oproti minulému roku.

08.05.14: V listopadu proběhne na Seči konference o pigmentech a pojivech. Navazuje po více než deseti letech na konference, které se konaly po několik let v Ústí nad Labem.

Z kalendáře:

29.09.-03.10.2014

MSV, PROFINTECH, mezinárodní strojírenský veletrh a výstava povrchových úprav, Brno, ČR

20.-22.10.2014

Carbon Black World 2014, výstava, Barcelona, Španělsko

21.-23.10.2014

ACT 14, "Advances in Coatings Technology" konference, Sosnowiec, Polsko

© nátěrové hmoty cz - 2012, všechna práva vyhrazena

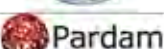
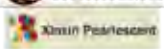
e-mail: nh@nh.cz

Thorson

Chemical

Více než 15 let úspěšný dodavatel chemických produktů, tónovacích systémů a strojů pro průmysl nátěrových hmot

Seznam zastoupení pro Českou republiku a Slovensko:

Chemické suroviny		AFCONA ADDITIVES - aditiva pro nátěrové hmoty
		ASCOTEC – antokorozivní aditiva
		PO.INT.ER – aminová tvrdidla pro epoxidové systémy
		PICASSIAN - pojiva pro vodou ředitelné nátěrové hmoty, pro tiskařské a UV tvrditelné barvy
		MAFLON - fluoropolymery
Strojní zařízení		Fast & Fluid – stroje pro tónování nátěrových hmot
		Oliver & Batlle – zařízení pro výrobu nátěrových hmot
		X-rite – spektrofotometry
Tónování a kalerování		Arichemie – pigmentové preparace
		BICCS – tónovací systém průmyslový
		PROTEC Systempasten GmbH – tónovací systém deko
		NCS Colour – barevný management
		Trust Chem – organické pigmenty
Speciality		Röhrig – přírodní štipaná žula
		Larand HGS – duté skleněné kuličky
		Pardam – anorganická a polymerní nanovlákná
		FUHONG – perleťové pigmenty
Chemie		AVISON – čisté chemikálie a syntetické látky

THORSON CHEMICAL Praha s.r.o., Černošická 145, CZ-155 91 Praha 5

Tel: +420 257 923 529, +420 257 923 588

Fax: +420 257 921 821

E-mail: nh@thorson.cz



BIESTERFELD SILCOM s.r.o.

Společnost byla založena v roce 1992 jako Silcom s.r.o. V roce 2002 se připojila k mezinárodní společnosti Biesterfeld Spezial Chemie GmbH (součást koncernu Biesterfeld AG) a byla přejmenována na Biesterfeld Silcom s.r.o. Připojením k nadnárodní skupině se výrazně rozšířilo portfolio dodavatelů a tím i sortiment produktů dodávaných na český a slovenský trh prostřednictvím společnosti Biesterfeld Silcom. Na Slovensku působí dceřinná firma, Biesterfeld Silcom Slovakia s.r.o.

Společnost se od svého založení zabývá dovozem chemických surovin a speciálních chemikálií. Kromě vlastních dodávek chemikálií zajišťujeme také technické poradenství. Disponujeme sklady v Čechách i na Slovensku a díky tomu jsme schopni zajistit optimální logistický servis.

Na českém a slovenském trhu zastupujeme více než 60 významných světových výrobců a dodáváme suroviny do řady průmyslových odvětví (výroba polymerů, stavebních a nátěrových hmot, chemikálie pro textilní, kožedělný a papírenský průmysl, výroba kosmetických, čistících, dentálních a farmaceutických přípravků, pro gumárenství, výrobu polyuretanových pěn a pro řadu dalších aplikací). Dodáváme taktéž hotové chemické přípravky – produkty určené pro přímé užití v široké škále odvětví (elektronika a elektrotechnika, energetika, strojírenství, nástrojářství a prototypová výroba, automobilní průmysl a výroba ostatních dopravních prostředků vč. letadel, výroba kompozitů, stavebnictví, ...).

Kompletní informace o portfoliu naší společnosti naleznete na www.bisi.cz

Biesterfeld Silcom s.r.o.

Tel +420-241 490 231

Fax +420-241 490 094

Mobil +420 602 383 660

petr.novak@bisi.cz

Výrobky stavební a průmyslové chemie



- silikonové laky **LUKOSIL**
- silikonové oleje **LUKOSIOL**
- silikonové pasty a odpěňovače **LUKOSAN**
- neselektivní redukční činidlo **SYNHYDRID**
- silikonové těsnicí tmely **LUKOPREN S a UNI**
- silikonové dvousložkové kaučuky **LUKOPREN N**
- trvale plastický silikonový tmel **LUKOPREN T 1990**
- disperzní strukturní omítky **LUKOFAS**
- silikonové pásy pro překrývání spár **LUKOTĚS**
- akrylátové disperzní tmely **AKROTMEL S**
- silikonové hydrofobizační přípravky **LUKOFB**



www.lucebni.cz

Lučební závody a.s. Kolín
Pražská 54, 280 90 Kolín
Česká republika

tel.: +420-321 741 350-2
fax: +420-321 721 578
e-mail: ots@lucebni.cz

Bezchybná kontrola kvality

Poznejte rozdíl, jak bezchybné měření ovlivní vaši práci. Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ iQ reometr je inteligentním řešením pro různé typy vzorků. Navržen pro intuitivní ovládání Viscotester iQ se přizpůsobí individuálním požadavkům.

víceúčelový reometr

• pragolab.cz/viscotesteriq

Thermo
SCIENTIFIC
A Thermo Fisher Scientific Brand

pragolab

• Pragolab s.r.o.
Nad Krocinkou 55
190 00 Praha

pragolab@pragolab.cz
www.pragolab.cz

POLZ Instruments s.r.o.
Měřicí a regulační přístroje

Okružní 2326, 544 01 Dvůr Králové n.l., Czech republic www.polz.cz
tel.: +420 602 649 663, fax: +420 491 541 663, e-mail: polz@wo.cz

PŘÍSTROJE PRO HODNOCENÍ KVALITY

OBJEKTIVNÍ MĚŘENÍ BAREVNOSTI – Hunterlab

Laboratorní i on-line měření barevnosti pevných látek i kapalin. Měření remisní a transmisní.

KONTROLA VLASTNOSTÍ NÁTĚROVÝCH HMOT – Zehntner TI

Mnoho zajímavých přístrojů a nástrojů pro kontrolu mechanických vlastností nátěrových hmot:

LESKOMĚRY – Pro měření lesku v každém rozsahu od matného po vysoce lesklý povrch, s automatickým posunem rozsahu lesku až do 2000 GU. I ve verzi on-line pro průmyslové oblasti.

ZÁKAL LESKU – Objektivní měření zákalu lesku s okamžitým uvedením naměřené hodnoty.

REFLEKTOMETR 45/0° – Pro stanovení bělosti, jasu, opacity a krycí mohutnosti laků, tiskových barev a nátěrů a stanovení faktoru jasu pro suché dopravní značení.

AUTOMATICKÝ APLIKÁTOR FILMU – Automatické laboratorní zařízení pro přesné a reprodukovatelné nanášení nátěrových hmot, lepidel a podobných materiálů, nezávisle na uživateli.

NANÁŠECÍ PRAVÍTKA – Spirálová, univerzální, rámová, čtyřstranná, Wasag, zubová.

INK-LOX – Nástroj pro laboratorní zkoušky s různými rytými a pogumovanými válečky pro použití definovaných vrstev flexotiskových barev a jiných tekutých nátěrových materiálů na různé podklady.

TESTOVACÍ KARTY A DRŽÁKY VZORKŮ – Design: šachovnice, horizontálně půlená, zebra.

PŘESNÉ VAKUOVÉ DESKY – Pro upevnění papíru k aplikaci nanášecími pravítky a síťotisku.

GRINDOMETR – Přesné grindometry dle Hegmana pro stanovení jemnosti mletí nátěrových hmot, tiskařských barev, past a podobných výrobků.

TEST ZASYCHÁNÍ – Nástroj pro testování vlastností zasychání nátěrových hmot a plniv, smrštění, praskání a pórovitosti.

VÝŠKA SUCHÉHO FILMU – Destruktivní i nedestruktivní určení výšky suchého filmu všech typů jedno nebo vícevrstevných nátěrů.

VÝŠKA MOKRÉHO FILMU – Kolečka a hřebínky pro stanovení výšky mokrého filmu.

MŘÍŽKOVÝ TEST – Hodnocení přilnavosti jedno nebo vícevrstevných nátěrů. Planžety a břity 1; 1,5; 2; 3 mm.

VÍCEÚČELOVÁ ŠABLONKA – Pro stanovení: křížového testu přilnavosti jedno a vícevrstevných nátěrů, aplikátor pro přípravu klínové vrstvy nátěrových hmot, aplikátor pro určení stékavosti, aplikátor pro stanovení výšky mokrého filmu.

TUŽKOVÝ A KAPESNÍ TEST TVRDOSTI – pro stanovení odolnosti povlaků proti mechanickému namáhání.

TEST POŠKRÁBÁNÍ A ODOLNOSTI VŮČI POŠKRÁBÁNÍ

TEST OHEBNOSTI NA VÁLCI A NA KÓNICKÉM TRNU – Stanovení protažení a přilnavosti zkušebních panelů, nátěrů nebo podobných výrobků a jejich odolnosti proti praskání a / nebo oddělení od podkladu při ohybu.

RÁZOVÁ ZKOUŠKA – Stanovení odolnosti proti nárazu, deformovatelnosti, tažnosti povlaků a substrátů, ale také adheze povlaku.

VÝTOKOVÉ POHÁRKY / PONORNÉ VÝTOKOVÉ POHÁRKY – pro rychlé stanovení viskozity barev, laků a podobných kapalin.

KOVOVÝ PYKNOMETR – Laboratorní zařízení pro stanovení hustoty nátěrových hmot a obdobných výrobků, zejména kapaliny s nízkou a střední viskozitou při zkušební teplotě, která je požadována v normách.

Podrobnější informace a další přístrojovou techniku naleznete na: www.polz.cz

3M materiály určené pro formulace nátěrových hmot

3M dodává plniva a smáčedla vhodná do formulací antikoročních a termoizolačních nátěrových hmot. Jedná se převážně o plniva na bázi keramických a dutých skleněných kuliček, která dávají nátěrům specifické vlastnosti. Duté skleněné kuličky **3M** se používají všude tam, kde se od nátěru očekává zlepšení termoizolačních vlastností, a zvýšení odolnosti vůči riziku nežádoucích defektů během zasychání. Tyto kuličky, které jsou lehčí než voda, se také často využívají na přípravu stěrek a tmelů s výbornými vlastnostmi coby plnivo, kde riziko vzniku prasklin při vytvrzení je takřka eliminováno.

Keramické mikrokuličky **3M** se vyznačují výbornou mechanickou odolností, které toto plnivo předurčují pro použití v otěruvzdorných nátěrech a tmelech. Tyto kuličky svým oblým tvarem omezují možnost zachytu nečistot na takto upraveném nátěru. Svou schopností vyplnit svým tvarem takřka dokonale vzniklý nátěrový film také velmi zvyšují antikoroční účinnost nátěru, kde propustnost korozního média filmem je značně redukována.

3M fluorovaná smáčedla jsou výbornou volbou pro systémy, kde se očekává aplikace nátěru na znečištěný, či jinak špatně upravený povrch, případně špatné smočení pigmentů a plniv v nátěrovém systému. Což se například pro vodou ředitelné barvy může často jevit jako jeden ze stěžejních problémů formulace.



Speciální materiály
3M Česko, spol. s r.o.
V Parku 2343/24
148 00 Praha 4
Tel.: +420 261 380 323
www.3M.cz/specialnimaterialy

SpeedMixer™
German Engineering
by Hauschild

Made for mixing.



Rychle / Efektivně / Bez bublin

- Obarvení vysoce viskózního silikonu
za 30 sekund / 100% homogenní
- Vysoká všestrannost, od výroby laků až po výrobu lepidel
- Míchání v uzavřeném systému:
 - rychlé, vysoce efektivní, bez bublin a prachu
 - bez nutnosti čištění
 - vysoce bezpečné, nehrozí žádné nebezpečí zranění
- Enormní výhody z hlediska kontroly kvality:
 - velmi vysoká reprodukovatelnost
 - šetří čas a náklady

Hauschild
Engineering

SpeedMixer v České a Slovenské Republice:

Mgr. Ondřej Zdráhala · Východní zastoupení SpeedMixer™ pro ČR a SR
Tel. CZ: +420 604 614913 · E-mail info@speedmixer.cz · www.speedmixer.cz
Hauschild Co. KG · Waterkamp 1 · 59075 Hamm/Germany · Tel. DE: +49 1577 6005050



PRECHEZA a.s. má více než stodvacetiletou tradici, zejména ve výrobě anorganických chemických produktů. Je významným evropským výrobcem a dodavatelem anorganických pigmentů, jedním ze tří výrobců titanové běloby v rámci zemí CEFTA.

Clever choice

Společnost PRECHEZA nabízí:

Titanovou bělobu PRETIOX

- **anatasové typy** - jemně mleté pro průmysl nátěrových hmot i stavebnictví, speciální druhy pro kosmetiku, farmacii a potraviny
- **rutilové typy** - povrchově upravené i neupravené, mikronizované i jemně mleté pro téměř všechny typy nátěrových hmot, speciální typy se zvýšenou odolností, speciály pro plasty
- **anatasová suspenze** - s obsahem 65% pigmentu pro přímou výrobu malířských barev a barvení papíroviny

Železitě pigmenty FEPREN - červené, hnědé, žluté, zelené, černé

Jemně mleté a granulované pro výrobu nátěrových hmot, plastů, pro probarvování betonové střešní krytiny, zámkové dlažby a dalších betonových výrobků, pro přípravu omítkových směsí



ČLEN KONCERNU AGROFERT

PRECHEZA 120 | let s vámi
years with you

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

Additives for paints, inks and coatings

SPECIALITIES

LEVACO Chemicals GmbH has its headquarters and production site in the Chempark Leverkusen, Germany. Our product portfolio includes specialities such as dispersants, emulsifiers, wetting agents and anti-foaming agents.

LEVACO
CHEMICALS



See the World
colourful

Wild colours **Versal®**

HP REDS & HP YELLOWS > high performance pigments

Sborník/Conference proceedings
VII. konference pigmenty a pojiva
7th conference on pigments and binders

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

Editor/Editor:
Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EURING, EurChem

Vydání/Issue:
I.

Vydáno/Published:
11/2014

Počet stran/Number of pages:
160

Náklad/Circulation:
200

Tisk/Tisk:
Tiskárna Rentis s.r.o., Pardubice

ISBN:
ISBN 978-80-260-7210-2



ISBN 978-80-260-7210-2

