SBORNÍK VIII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA



CONFERENCE PROCEEDINGS OF THE 8TH CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS

2.–3. listopad 2015 November 2–3, 2015

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

ORGANIZÁTOR/ORGANISER:

CHEMAGAZÍN

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

www.pigmentyapojiva.c

VIII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA 2.-3. listopad 2015 • Kongres Hotel Jezerka, Seč

THE 8TH CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS November 2–3, 2015 • Congress Hotel Jezerka, Seč, Czech Republic

Sborník/Conference proceedings

VIII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA THE 8TH PIGMENTS AND BINDERS CONFERENCE

Vydavatel/Editor: CHEMAGAZÍN s.r.o.

Vědecký výbor/Scientific committee: Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EURING, EurChem – předseda Prof. Ing. Andréa KALENDOVÁ, Ph.D. Prof. Ing. Pavla ROVNANÍKOVÁ, CSc. 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 978-80-906269-0-4 © CHEMAGAZÍN s.r.o., 2015

Obsah/Content

A NEW PERSPECTIVE ON THE FUNCTIONAL PIGMENTS HRDINA R., BURGERT L
MĚŘENÍ OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ POVRCHOVÝCH ÚPRAV V INFRAČERVENÉ OBLASTI SPEKTRA
MEASUREMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF SURFACES AND COATINGS IN INFRARED WAVELENGTH RANGE HONNER M. HONNEROVÁ P. 8–12
OPTICKÉ VLASTNOSTI TIO ₂ PIGMENTU A JEJICH OVLIVNĚNÍ PROSTŘEDNICTVÍM ZMĚN VE VELIKOSTI ČÁSTIC
<u>PIKAL P.</u> , PALOVÁ A
INOVACE V ANORGANICKÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVĚ TITANOVÉ BĚLOBY URČENÉ DO NÁTĚROVÝCH HMOT TITANIUM DIOXIDE WITH INNOVATIVE INORGANIC SURFACE TREATMENT FOR USING IN PAINTS KOVAŘÍKOVÁ L. OSTRČIL M. 17–20.
ANTIFOULING TECHNOLOGY – USING TiO, EFFICACY ASSESSMENT TECHNOLOGIE PRO ANTIFOULING – VYUŽIŤÍ TiO, HODNOCENÍ ÚČINNOSTI TRÁVNÍČKOVÁ F. BLÁHA I. 21–24
CHARAKTERIZACE FOREM TIO2 POMOCÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE PÁSZTOR J., ŠEC K., MUDROŇOVÁ K., PIKAL P., KOVÁŘ P
FIRST BIO-BASED POLYURETHANE CROSSLINKER – HIGH PERFORMANCE ENABLED BY NATURE TOMCZAK R
ASYMMETRIC FLOW FIELD FLOW FRACTIONATION: AN EFFICIENT TOOL FOR DETAILED STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF PAINT EMULSION COPOLYMERS FRAKCIONACE TOKEM V TOKOVÉM POLI: ÚČINNÝ NÁSTROJ PRO DETAILNÍ STUDIUM MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY LAKAŘSKÝCH EMULZNÍCH KOPOLYMERŮ ZGONIH., PODZIMEK S., MACHOTOVA J
PIGMENTS BASED ON MOLYBDATES SURFACE TREATED WITH CONDUCTIVE POLYMERSAND THEIR PROPERTIES IN ANTICORROSIVE COATINGSPIGMENTY NA BÁZI MOLYBDENANŮ S POVRCHOVOU ÚPRAVOU VODIVÝMI POLYMERYA JEJICH VLASTNOSTI V ANTIKOROZNÍCH V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCHHÁJKOVÁ T., KALENDOVÁ A.33–37
REPLACEMENT OF LEAD CHROMATE PIGMENTS NÁHRADA CHROM-OLOVNATÝCH PIGMENTŮ IZÁK J
LATEXY NA BÁZI MIKROGELOVÝCH ČÁSTIC S KOVALENTNĚ VÁZANÝMI RETARDÉRY HOŘENÍ
LÁTEXES BASED ON MICROGELS WITH COVALENTLY LINKED FLAME RETARDANTS RŰCKEROVÁ A., MACHOTOVÁ J., ZÁRYBNICKÁ L., VEČEŘA M., PROKŮPEK L
INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MOLAR MASS ON FILM-FORMING PROPERTIES
STUDIUM VLIVU MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI NA FILMOTVORNÉ VLASTNOSTI SAMOSÍŤUJÍCÍCH LATEXŮ
MACHOTOVÁ I. PODZIMEK S. ZGONI H. 41–45

STABILIZACE RZI NA ŽELEZNÝCH KOVECH PŘÍPRAVKY NA SILIKÁTOVÉ BÁZI <i>TREATMENT OF RUST CREATED ON FERROUS METALS BY THE SILICATE-BASED AGENTS</i> DENK K
TECHNOLOGIE VYSOCE ÚČINNÝCH FOTOKATALYTICKÝCH POVRCHŮ A JEJÍ PRAKTICKÉ VYUŽITÍ ŠEFL P
SAMOČISTÍCÍ NÁTĚR NA DŘEVO S FOTOKATALYTICKÝMI ČÁSTICEMI SELF-CLEANING COATING FOR WOOD WITH PHOTOCATALYTIC PARTICLES BENDÁKOVÁ N., MILIČ R., PODZIMEK Š
DEFECTS OF POWDER COATINGS APPLIED ON GALVANIZED STEEL DUE TO HYDROGEN CHARGING OF STEEL DEFEKTY PRÁŠKOVÝCH POVLAKŮ NA ŽÁROVĚ ZINKOVANÉ OCELI VLIVEM NAVODÍKOVÁNÍ
<i>OCELI</i> MINDOŠ L
THE REDDEST IRON OXIDE PIGMENTS EVER SPIEGELHAUER S
CARBON BLACK PIGMENTS FOR COATING SYSTEMS PIGMENTOVÉ SAZE PRO NÁTĚROVÉ HMOTY ZOUHAR D., KUMM R
EFFECTIVE FUNCTIONAL ADDITIVES FOR LOW TO ZERO VOC COATINGS <i>FUNKČNÍ ADITIVA PRO NÁTĚROVÉ HMOTY S NÍZKÝM ČI ŽÁDNÝM OBSAHEM TĚKAVÝCH</i> <i>ORGANICKÝCH LÁTEK</i> IONESCU E
ANTICORROSION EFFICIENCY OF ALKYD COATINGS CONTAINING POLYANILINE SALTS ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST ALKYDOVÝCH POVLAKŮ OBSAHUJÍCÍCH POLYANILINOVÉ SOLE KOHL M., KALENDOVÁ A
THE INVESTIGATION PROPERTIES OF DIETHYL PHOSPHITE IN POLYANILINE BASE DEPENDING ON THE PVC NECHVILOVA K., KALENDOVA A
OXOVANADIUM(IV) 2-ETHYLHEXANOAT A JEHO EFEKT NA ZASYCHÁNÍ ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC O RŮZNÝCH OLEJOVÝCH DÉLKÁCH OXOVANADIUM(IV) 2-ETHYLHEXANOATE AND ITS EFFECT ON DRYING ALKYD RESINS ABOUT DIFFERENT OIL LENGHTS PREININGER O., HONZÍČEK J., VINKLÁREK J
TENKÉ FILMY JAKO FUNKČNÍ VRSTVY THIN FILMS AS FUNCTIONAL LAYER HEJDOVÁ M., ČERNOŠKOVÁ E
BIOLOGICKY ODBOURATELNÉ POLYMERY NA BÁZI VYBRANÝCH POLYOLEFINŮ BIODEGRADABLE POLYMERS BASED ON SELECTED POLYOLEFINS PUKOVÁ K., VEČEŘA M., PROKŮPEK L., LINHART K
ORGANICKÉ A ANORGANICKÉ POVLAKY S VYSOKÝM OBSAHEM ZINKU ORGANIC AND INORGANIC COATINGS WITH HIGH CONTENT OF ZINC ANTOŠOVÁ, B., RYŠÁNEK, P., ANTOŠ, P., KALENDOVÁ, A
SYNTÉZA AKRYLÁTOVÝCH HVIEZDICOVITÝCH POLYMÉROV AKO MODIFIKÁTORI VLASTNOSTÍ ROZTOKOVÝCH NÁTEROVÝCH HMÔT BOHÁČIK P., PODZIMEK Š., ŠPAČEK V

VYUŽITÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE PRO STUDIUM CHEMICKÉ A MOLEKULÁRNÍ
UTILIZATION OF HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY FOR STUDY OF CHEMICAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF SELECTED LACQUER RESINS
KADLECOVÁ M., PODZIMEK Š 112–117
SELF-CROSSLINKABLE LATEXES WITH COVALENTLY LINKED FLAME RETARDANT ZARYBNICKA L., MACHOTOVA J., VECERA M
ANTIDEGRADANTS APPLICATION IN THE POLYMERIC BINDER NÁDVORNÍKOVÁ Z., VEČEŘA M
VPLYV MECHANICKEJ PREDÚPRAVY OCELE NA KVALITU POVLAKU S OBSAHOM CaTiO , IMPACT OF BASE MATERIAL MECHANICAL TREATMENT ON QUALITY OF ORGANIC COATING CONTAINING CaTIO ₃
GUZANOVA A., BREZINOVA A., LANDOVA M., DRAGANOVSKA D., KALENDOVA A 125–128
SEKUNDÁRNE ZNEČISTENIE POVRCHOV PO MECHANICKEJ PREDÚPRAVE TRYSKANÍM SECONDARY CONTAMINATION OF THE SURFACE AFTER MECHANICAL PRETREATMENT BY BLASTING
GUZANOVÁ A., BREZINOVÁ J., KONCZ J., DRAGANOVSKÁ D., LANDOVÁ M 129–131
SYNTÉZA AKRYLÁTOVÝCH HVIEZDICOVITÝCH POLYMÉROV AKO MODIFIKÁTORI VLASTNOSTÍ ROZTOKOVÝCH NÁTEROVÝCH HMÔT
BUHACIK P., PUDZINIEK S., SPACEK V
COMPOSITE FILLERS AND THEIR INFLUENCE ON EMISSIVITY MAUER M., KALENDA P., HONNER M., VACÍKOVÁ P
INZERCE / ADVERTISEMENT
SEZNAM ÚČASTNÍKŮ / LIST OF PARTICIPANTS

A NEW PERSPECTIVE ON THE FUNCTIONAL PIGMENTS

HRDINA R., BURGERT L.

Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Czech Republic

Summary:

The lecture will be focused on the new vision of the so-called functional organic pigments, namely organic pigments with anti-corrosive effects, as well as antibacterial and antifungal properties. A new concept for waterborne paints will be presented.

MĚŘENÍ OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ POVRCHOVÝCH ÚPRAV V INFRAČERVENÉ OBLASTI SPEKTRA

MEASUREMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF SURFACES AND COATINGS IN INFRARED WAVELENGTH RANGE

HONNER M.1, HONNEROVÁ P.1

1 Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni

Summary:

The contribution is focussed on analyses of optical properties of surfaces in infrared spectral range. Material properties characterizing behaviour related to emission, absorption, reflection or transmission of thermal radiation and their applications are shortly introduced in the first part. The main part of the contribution is devoted to the methods for the measurement of optical properties of surfaces and coatings at room and elevated temperature. The methods have been developed in New Technologies Research Centre at the University of West Bohemia in Pilsen and they are offered for research cooperation.

Key words

Optical properties, infrared radiation, measurement, emissivity, reflectivity

1 Úvod

Optické vlastnosti povrchu materiálu charakterizují chování materiálu vůči elektromagnetickému záření. Schopnost materiálu vydávat záření charakterizuje emisivita. Schopnost materiálu odrážet, pohlcovat a propouštět dopadající záření charakterizují odrazivost, pohltivost a propustnost. Uvedené vlastnosti materiálu jsou závislé na vlnové délce, teplotě či úhlu a liší se v závislosti na chemickém a strukturním složení materiálu a morfologii jeho povrchu. Významnou roli v tomto mohou hrát použité pigmenty a základní složení kompozitu povrchové vrstvy. Infračervená (IR) oblast spektra je z pohledu povrchových úprav a optických vlastností zajímavá v několika směrech. Jedná se o přenos tepla, technologie zpracování materiálů využitím IR zdrojů záření či bezkontaktní metody měření teplotních polí. Schopnost povrchové úpravy pohlcovat, odrážet a vyzařovat teplo je důležitá v aplikacích, kdy je materiál s určitou povrchovou úpravou vystaven působení zdroje tepla nebo sám teplo vydává. Výsledkem působení zářivých tepelných procesů je pak dosažení určité teploty povrchu, jejíž hodnota se v ustáleném stavu automaticky nastaví tak, aby tepelné toky (ohřev a ochlazování) byly v rovnováze. Typickým příkladem jsou stavební materiály a jejich povrchové úpravy vystavené působení vnějšího prostředí, tj. ohřevu pohlcováním slunečního záření a ochlazování větrem a vlastním tepelným zářením do okolí. Optickými vlastnostmi, charakterizujícími tento proces, jsou odrazivost povrchové úpravy na vlnových délkách slunečního záření a emisivita povrchové úpravy na vlnových délkách slunečního záření a přenosu tepelného záření. Jedná se o různé pece, kotle, výměníky a podobně. Optickými vlastnostmi, které charakterizují tento často vysokoteplotní proces, jsou pohltivost povrchové úpravy na vlnových délkách působících spalin a emisivita povrchové úpravy na vlnových délkách úměrných teplotě povrchu.

Technologie zpracování materiálu využitím bezkontaktního ohřevu pomocí různých zdrojů infračerveného záření jsou využívány jako výrobní proces svařování, tvarování či značení dílů. Jedná se o aplikace laserových technologií nebo infračervených trubicových zářičů. Optickou vlastností povrchové úpravy materiálu, která charakterizuje tento proces, je pohltivost na vlnových délkách použitého infračerveného zářiče. Může se přitom jednat buď o určité vlnové délky v případě laserů, nebo o určitá pásma vlnových délek v případě IR zářičů. U laserového svařování plastových dílů, které probíhá uvnitř materiálu mezi horním opticky propustným dílem a spodním opticky nepropustným dílem, je důležitou vlastností ještě propustnost materiálu na vlnové délce použitého laserového zdroje.

Bezkontaktní metody měření povrchových teplot jsou založeny na principu detekce infračerveného záření, které měřený povrch vydává. Používají se k tomu pyrometry nebo termovizní kamery s infradetektory pracujícími v různých pásmech vlnových délek. Tato spektrální charakteristika přístroje odpovídá oblasti teplotního rozsahu, pro který je měřicí přístroj určen. Základním požadavkem úspěšného využití těchto bezkontaktních metod měření teploty je znalost emisivity měřeného povrchu v pásmu vlnových délek použitého měřicího přístroje, kterou operátor přístroje musí zadat do vyhodnocovacího softwaru.

Záření povrchu materiálu v infračervené oblasti spektra je ovlivněno jeho chemickým složením. Analýzou spektrálního rozložení emitovaného, odráženého či propouštěného záření je možné hodnotit procesy změn a degradace materiálu, ke kterým dochází v závislosti na teplotě.

Pracoviště výzkumného centra Nové technologie na Západočeské univerzitě v Plzni se specializuje na vývoj metod měření optických vlastností materiálů v infračerveném oboru spektra. Zákazníkům nabízí možnost změření dodaných vzorků. V průběhu řešení projektu CENTEM byly vyvinuty metody pro měření vzorků za pokojové teploty i pro měření vzorků v závislosti na teplotě. Cílem příspěvku je představit dvě tyto metody a nabídnout jejich možnosti do spoluprací s pracovišti řešícími problematiku různých povrchových úprav.

2 Metody měření IR optických vlastností za pokojové teploty

Jedná se o metody měření spektrální odrazivosti a propustnosti materiálů za pokojové teploty. Spektrální emisivitu je možné z výsledků měření následně vyhodnotit. Obě metody využívají FTIR spektrometr Nicolet 6700 s nástavcem v podobě integrační sféry. Liší se úhel dopadu záření. Pro odrazivost je úhel dopadu 12°, v případě měření propustnosti dopadá záření na vzorek pod úhlem 0°. Měření probíhají vůči zlatému difuznímu standardu odrazivosti nebo molybdenovému spekulárnímu standardu odrazivosti.

Metoda pro měření odrazivosti (SNHRRT) je založena na dopadu záření z vnitřního zdroje spektrometru na vzorek (nebo standard odrazivosti) umístěný na integrační sféře, odkud je vzorkem odraženo opět do integrační sféry. Vnitřní povrch integrační sféry je opatřen vysoce-odrazivým zlatým povlakem, který zajišťuje odraz (rozptyl) dopadajícího záření do všech směrů, tj. do celé hemisféry. Záření odražené od povrchu vzorku (standardu) je v integrační sféře několikrát odraženo, dokud neuniká detektorovým portem na detektor. Analyzovat lze propustné i nepropustné objemové materiály a vzorky povlaků v oblasti pokojových teplot. Obr. 1 – Princip metod měření optických vlastností materiálů v infračervené oblasti spektra. (a) Schéma principu metody měření odrazivosti včetně fotografie integrační sféry; (b) schéma principu metody měření propustnosti včetně fotografie sféry a uchycení vzorku



V případě měření propustnosti (metoda SNHTRT), záření z vnitřního zdroje spektrometru dopadá na propustný vzorek umístěný v nástavci pro měření propustnosti a vložený do vzorkového portu integrační sféry. Přímo nebo difúzně vzorkem propuštěné záření dopadá na otočné zrcátko, které jej odráží na difuzní standard odrazivosti umístěným na integrační sféře. Od povrchu standardu je záření odraženo do integrační sféry. Záření prošlé vzorkem a odražené od povrchu standardu je v integrační sféře několikrát odraženo, dokud neuniká detektorovým portem na detektor. Spekulární standard odrazivosti je používán na místo difuzního standardu v případě, že je analyzován podíl přímé a difuzní složky propustnosti. Výhodou integrační sféry je sběr záření propuštěného vzorkem do všech směrů, což umožňuje stanovit absolutní hodnotu propustnosti pro obecně libovolný vzorek (libovolnou drsnost povrchu a rozptyl v objemu materiálu).

Princip obou metod a fotografie integrační sféry jsou zobrazeny na obr. 1. Podrobnosti o metodách, spektrálním rozsahu, výstupech a požadavcích na měřené vzorky jsou uvedeny v [1,2].

3 SNEHT metoda měření IR optických vlastností v závislosti na teplotě

Metoda využívá jako detekční systém FTIR spektrometr Nicolet 6700. Referenčním zdrojem záření je laboratorní černé těleso Omega BB-4A. Ohřev vzorku je realizován 400 W vláknovým laserem se skenovací hlavou. Pro měření povrchové teploty se využívá termovizní kamera FLIR A320 a termočlánkový měřicí systém Adam 4018. Uspořádání měřicí aparatury je uvedeno na obr. 2.

Obr. 2 – Aparatura pro měření spektrální emisivity. (a) Schematické zobrazení s optickou dráhou pro záření vycházející ze vzorku a dopadající na detektor; (b) fotografie ohřevu vzorku a systému pro měření teploty bez optického boxu; (c) fotografie vnějšího pohledu na optický box, skenovací hlavu, spektrometr a filtrační jednotku



Referenční zdroj záření a vzorek jsou umístěny vně spektrometru proti sobě. V polovině vzdálenosti mezi nimi je vloženo otočné parabolické zrcadlo, které zajišťuje sběr záření střídavě z obou zdrojů při zachování shodné optické dráhy. Sebrané záření ze zdroje dopadá přes externí port (možno uzavřít motorizovanou clonkou) a vzorkový prostor (apertury) spektrometru na jeho detektor. Optická dráha je umístěna v optickém boxu, teplota optického boxu je kontrolována ve dvou místech (v blízkosti skenovací hlavy laseru pro ohřev vzorku a v místě mezi vzorkem a termovizní kamery) neplášťovanými kalibrovanými termočlánky.

Měřený vzorek je umístěn v držáku z keramické vláknité izolace, který je uchycený na optickou desku tak, aby bylo možné pomocí lineárních mikroposuvů a optické tyčky zajistit jeho přesnou pozici. Ohřev vzorku je realizován vláknovým laserem se skenovací hlavou. Regulací výkonu laseru je dosaženo požadované teploty vzorku, vhodnou volbou časoprostrového průběhu laserového paprsku po zadní straně vzorku pak homogenního teplotního pole přední strany vzorku.

Povrchová teplota vzorku je měřena několika metodami. První metoda využívá termovizní kameru a referenční povlak se známou efektivní emisivitou nanesený na polovinu každého vzorku. Další metoda je založena na kontaktním měření teploty termočlánky přivařenými na povrch každého vzorku. Poslední metoda kombinuje Christiansenův efekt s kontaktními a bezkontaktními systémy měření teploty.

Podrobnosti o metodě, spektrálním a teplotním rozsahu, výstupech a požadavcích na měřené vzorky jsou dostupné on-line v [3] nebo [4].

4 Výstupy měření

Výstupem měření pomocí výše uvedených metod jsou spektrální průběhy příslušné optické vlastnosti pro každou měřenou teplotu. Hodnoty jsou zobrazovány graficky pro celý měřený spektrální rozsah, jako příklad na obr. 3, nebo formou tabulky s hodnotami pro vybrané vlnové délky, příklad tab.1. Hodnoty měřené veličiny jsou doplněny stanovenou nejistotou. Standardním výstupem z měření je protokol, na kterém jsou uvedeny všechny důležité informace o použité metodě a výsledcích měření. Naměřená data jsou obvykle předávána i v elektronické podobě vhodné pro další zpracování.

Obr. 3 – Příklad grafického výstupu metod měření optické vlastnosti – odrazivosti za pokojové teploty včetně nejistoty měření



Tab.1 – Příklad tabulkového výstupu metod měření optické vlastnosti – výčet hodnot odrazivosti pro vybrané vlnové délky

λ (μm)	2	3,7	4,7	8,3	10	12,5	17,5	20
R_{λ} (%)	72,1	69,8	69,1	64,7	69,4	66,7	69,2	69,1
$\Delta R_{\lambda} (\%), \\ k = 2$	1,9	0,5	1,2	0,5	0,5	1,9	11,6	6,0

5 Závěr

Metody SNHRRT, SNHTRT a SNEHT byly vyvinuty pro analýzu optických vlastností materiálů a povrchových úprav v infračerveném oboru spektra. Využívají FTIR spektrometr a další příslušenství ke stanovení spektrálních a teplotních závislostí emisivity/pohltivosti, odrazivosti a propustnosti měřených vzorků. Postup měření byl optimalizován a vyzkoušen na vzorcích s různými povrchovými úpravami. Výstupem měření jsou kromě naměřených hodnot vlastností i spektrální průběhy nejistoty. Metody jsou připraveny pro analýzy dodaných vzorků a spolupráce s pracovišti řešícími ať už vývoj nových materiálů nebo jejich výběr pro danou aplikaci. Podrobnosti o metodách (princip, spektrální a teplotní charakteristiky, požadavky na vzorky, příklad výstupu, apod.) jsou uvedeny na stránkách www.zcu.cz/opt.

Poděkování

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CEN-TEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci programu MŠMT NPU I.

Literatura

- ZČU-NTC Metoda SNHTRT. URL <
 http://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/metody/snhtrt>[cit. 2015-10-09]
- [2] ZČU-NTC Metoda SNHRRT. URL < http://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/metody/snjrrt >[cit. 2015-10-09]
- [3] ZČU-NTC Metoda SNEHT. URL http://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/metody/sneht[cit. 2015-10-09]
- [4] P. Honnerová, J. Martan, M. Kučera, M. Honner, J. Hameury, New experimental device for high-temperature normal spectral emissivity measurements of coatings, *Meas. Sci. Technol.*, 2014, 25, p095501

OPTICKÉ VLASTNOSTI TIO, PIGMENTU A JEJICH OVLIVNĚNÍ PROSTŘEDNICTVÍM ZMĚN VE VELIKOSTI ČÁSTIC

PIKAL P.1, PALOVÁ A.2

l PRECHEZA a.s., Přerov 2 Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra chemie

Summary

Sulphate process is one of the two main ways for production of pigmentary TiO₂. The key part of this technology is calcination process as it directly influences one of the most important parameters for white pigment performance – size distribution of primary particles. It can be performed at various temperatures and calcination times. We performed laboratory calcination tests and found kinetic parameters describing particle growth.

Key words:

Particle size, pigment, anatase, reaction kinetics

Úvod

V sulfátovém procesu výroby pigmentové TiO_2 je jedním z velmi důležitých ba základních kroků kalcinace v rotační peci. Tato kalcinace probíhá při určité teplotě, která se v profilu pece mění a s dobou zdržení danou otáčkami kalcinační pece a jejím sklonem. Lze tedy kalcinační proces v určitých mezích ovlivnit pro dosažení optimálních výsledků z hlediska optických vlastností. Kromě teploty a doby kalcinace je možné měnit i složení kalcinovaného materiálu, respektive ke kalcinovanému materiálu přidat příměsi regulující růst krystalů [1]. Prvním krokem k zjištění vlivu příměsí bylo nalézt vhodný postup pro sledování kinetiky růstu částic, metod pro jejich hodnocení a vztahu velikosti částic k optickým vlastnostem pigmentu.

Experiment

Výchozím materiálem byla pasta TiO₂ vzniklá vysrážením částic TiO₂ z roztoku titanylsulfátu z provozu Prechezy. Vzorky byly odebírány ve společnosti Precheza a.s. dne 19. 8. 2014 mezi 8:00 a 8:30 hod. Bylo odebráno asi 10 kg pasty před kalcinační pecí kde probíhala výroba titanové běloby – typu anatas. Pasta byla následně vysušena při teplotě v rozmezí 105–110 °C přes noc, tj. přibližně 12 hod. Vysušená pasta byla pomletá na mlýnku Alpine UPZ 100, v nastaveném režimu 8000 ot/min, pro zajištění její homogenity.

Zhomogenizovaný prášek byl kalcinován v poloprovozní muflové peci při měnících se teplotách v rozmezí od 800–1050 °C. Při každé teplotě byla do pece vložená křemičitanová miska s pomletou anatasovou pastou o hmotnosti cca 50 g a poté byla pražena 1 hod při příslušné teplotě. Vzorek byl vyjmut, teplota pece se zvýšila o 100 °C a opět byla vložena další křemičitanová miska se vzorkem. Postup pro sledování kinetiky růstu částic byl podobný, pouze teplotní rozsah byl pouze 800–1000 °C a vzorky byly ponechány v peci různou dobu od 15 do 360 minut.

Dalším krokem zpracování vzorků bylo druhé mletí, protože v průběhu kalcinace dochází ke vzniku aglomerátů a agregátů. Tentokrát byl použit mlecí přístroj FRITSCH Pulverisette7 (rok výroby 2001) – v režimu 5 kuliček, 400 otáček, 15 minut. Po těchto technologických operacích byl odebraný vzorek připravený na analýzy v příslušných laboratořích, zkoumajících optické vlastnosti a velikost částic, na jejichž základě byla vyhodnocena optimální teplota kalcinace TiO, a kinetika růstu částic.

Měření optických parametrů

Jednu z klíčových vlastností pigmentů vyjadřuje barvivost, což je schopnost zabránit průchodu světla prostředím, kde je pigment dispergován. Obecně ji lze také definovat jako schopnost jednoho pigmentu změnit barevný odstín jiného pigmentu. Ke stanovení barvivosti je využíváno měření tzv. remisní křivky šedé pasty. Šedá pasta je připravována z černého materiálu – sazí, bílého pigmentu a lněného oleje. Je nutné kompenzovat roztírání a proměnlivost surovin, proto se využívá porovnání se standardním pigmentem. K vyhodnocení slouží systém CIE, což je Mezinárodní komise pro osvětlení, která zavedla systém barevného prostoru v X, Y a Z souřadnicích. Ty jsou poté přepočteny na parametry L^* , a^* a b^* , které lépe odpovídají vizuálnímu vjemu barevných diferencí. Pro bílé pigmenty jsou dostačující jen dvě hodnoty, a to L^* a b^* , kde souřadnice L^* značí jas a podle hodnoty ΔL^* se odečte příslušná barvivost. Souřadnice b^* odpovídá barevnému podtónu, tedy rozmezí modré a žluté. [2]

Měření velikosti částic

Elektronová mikroskopie

Vzorek zkoumaného pigmentu byl nanesen na oboustrannou lepicí pásku, přebytek prášku byl sklepnut a umístěn do komory mikroskopu. Rastrovacím elektronovým mikroskopem byly pořízeny fotografie o potřebném zvětšení, na těch se poté ručně měřily velikosti jednotlivých zrn [3]. Pro každý vzorek bylo změřeno okolo 300–500 částic. Po změření jsme provedli vyhodnocení kumulativní distribuční křivky [4] a stanovili hodnotu ECD (Equivalent circular diameter – velikost kruhu se stejnou plochou jako má naměřená částice). V případě TiO₂ pigmentu je chyba minimální protože částice jsou skoro izometrické.

XRD difrakce

XRD difrakcí je možné měřit velikost krystalických domén – krystalitů. Velikost těchto domén ovlivňuje šířku difrakčního píku a lze ji vyhodnotit pomocí Scherrerovy rovnice.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\Theta}$$

Vyšší šířka píku znamená menší krystaly. Vzorky byly měřeny přístrojem Bruker AXS po předchozím matematickém zpracování spektra Rietveldovou metodou.

Výsledky a diskuse

Výsledky měření vzorků připravených při zvyšující se teplotě a konstantním čase jsou shrnuty v tabulce 1. Je patrné, že optimální barvivosti se dosáhne nad teplotou 950 °C ale při překročení teploty 1000 °C dochází opět k jejímu poklesu a současně ke změně odstínu do žluta (poklesu modrého podtónu).

Tab. 1 – Výsledky měření optických parametrů a velikosti částic pomocí elektronového mikroskopu (SEM) a rozšíření difrakčních linií (XRD) pro anatasovou pastu

Toplata				Šedá pasta	SEM	XRD	
[°C]	Barvivost [body]	Podtón [body]	L*	a*	b*	ECD [nm]	krystality [nm]
800	900	15	48,6	0,1	-1,0	52	75,01
850	1120	14	50,9	0,0	-0,8	72	93,05
900	1210	14	51,8	0,1	-0,8	62	120
950	1260	11	52,6	0,0	-0,2	129	149,6
975	1300	5	53,3	-0,1	1,0	167	192,4
1000	1300	2	53,2	0,0	1,6	214	204,6
1025	1260	-4	52,6	0,1	2,8	233	221,1
1050	1140	-11	51,1	0,4	4,3	315	231,9

Metoda měření částic pomocí vyhodnocení snímků z elektronové mikroskopie je značně časově náročná a zejména u částic menších než 50 nm je obtížné ji použít. Rozhodli jsme se pro analýzu kinetiky růstu částic využít ne tak náročné měření pomocí XRD difrakce. Předem jsme si ale ověřili, že výsledky stanovení velikosti částic elektronovou mikroskopií a XRD spolu korespondují. Jak je patrné z obrázku 1 je tomu tak.

Obr. 1 – Porovnání výsledků měření velikosti částic pomocí elektronové mikroskopie a velikosti krystalitů z XRD



Při měření kinetiky růstu částic jsme předpokládali, že naše výsledky budou odpovídat publikovaným, a že růst částic bude možné popsat mocninnou funkcí [1]

 $D = A \tau^{B}$

Ukázalo se však, že určitá teplota umožňuje růst částic pouze do dané velikosti a po jejím dosažení se růst krystalů zastaví. Růst krystalů tak lze nejlépe popsat exponenciální funkcí

$D = A \left[B - \exp(K \tau) \right]$

Kde parametr *B* se blíží 1, parametr *A* je limitní velikost částic a *K* je rychlostní konstantou. Parametry *A* a *K* jsou závislé na kalcinační teplotě a to tak, že zatímco limitní velikost částic monotónně roste, tak rychlostní konstanta se do teploty 900 °C příliš nemění a začne růst až od teploty 950 °C

Teplota [°C]	A [nm]	K [min ⁻¹]
800	56,0	-0,025
850	87,8	-0,027
900	112,3	-0,020
950	203,5	-0,037
1000	218,7	-0,085

Tab. 2 – Parametry kinetického modelu růstu krystalů anatasu



Obr. 2 - Růst krystalů anatasu s teplotou a dobou kalcinace

Přestože limitní velikost krystalů s teplotou stále vzrůstá, je patrný skok mezi teplotou 900 a 950 °C, kdy zřejmě dochází ke změně mechanismu růstu a tím k výraznému zvýšení rychlosti růstu krystalů. Přesné příčiny tohoto skoku se nám však nepodařilo definitivně stanovit.

Závěr

Růst krystalů TiO₂ při výrobě pigmentu sulfátovým způsobem je závislý na době a teplotě kalcinace. Teplota kalcinace rozhoduje o maximální velikosti, které mohou krystaly dosáhnout, bez ohledu na dobu kalcinace. Okolo teploty 950 °C dochází ke skokové změně v rychlosti růstu krystalů a v jejich maximální dosažitelné velikosti. Velikost krystalů (částic) rozhoduje o optických vlastnostech bílého pigmentu, ale je nezbytné vždy zmínit konkrétní metodu, jakou byly částice měřeny.

Literatura

- Gesenhues U. Calcination of Metatitanic Acid to Titanium Dioxide White, Pigments, Chem. Eng. Technol., 24 (2001) 7
- [2] STOLÍN P., LASKAFELD M. Pretiox: Titanová běloba. Precheza a.s. Přerov: Graspo CZ, 2014
- [3] Gering E, Atkinson C (2004). A rapid method for counting nucleated erythrocytes on stained blood smears by digital image analysis. J Parasitol, 90 (4): 879–81
- [4] R Core Team (2015). R, A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL http://www.R-project.org/
- [5] R. Jenkins & R.L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons Inc., 1996, p. 89–91, ISBN 0-471-51339-3.

INOVACE V ANORGANICKÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVĚ TITANOVÉ BĚLOBY URČENÉ DO NÁTĚROVÝCH HMOT

TITANIUM DIOXIDE WITH INNOVATIVE INORGANIC SURFACE TREATMENT FOR USING IN PAINT

KOVAŘÍKOVÁ L., OSTRČIL M.

Precheza a.s., Přerov

Summary

Precheza a.s. has developed new inorganic surface treatment of titanium dioxide for using in paint. This new type of inorganic surface treatment is characterized by high compact surface which causes low surface area and low oil absorption value.

Key words

Titanium dioxide, paint, inorganic surface treatment, compact surface, oil absorption value

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 v Precheze a.s. se vychází ze sulfátového způsobu získávání pigmentového TiO₂. Výchozím materiálem je minerál ilmenit, což je směsný oxid titanu a železa. Ilmenit se nejdříve rozpustí v koncentrované H₂SO₄ a z roztoku se následně vysráží TiO₂ ve formě hydratovaného gelu. Ten již musí mít požadované vlastnosti, zejména co se týká velikosti částic. Tento hydratovaný gel se po zbavení matečného roztoku s obsahem železa a vybělení kalcinuje v rotační peci. Podle impregnačních přísad a teploty kalcinace je možné získat dvě odlišné modifikace TiO₂ – anatas a rutil. Anatas se vyznačuje vysokou bělostí, ale také vyšší fotoaktivitou, tj. nižší světlostálostí. Jeho použití je tedy zejména v interiérových nátěrových hmotách, potravinářství, kosmetice či farmacii. Rutil na druhou stranu nemá tak vysokou bělost, ale má vyšší barvivost a také světlostálost. Díky tomu je vhodný i pro exteriérové aplikace.

Samotný kalcinát titanové běloby není vhodný pro všechny aplikace a je třeba ho povrchově upravit – anorganicky, organicky nebo kombinovaně. Povrchová úprava významně ovlivňuje mnohé vlastnosti konečného pigmentu, které se pak mohou negativně projevit při různých aplikacích.

Význam povrchové úpravy titanové běloby

Anorganická povrchová úprava titanové běloby spočívá ve vysrážení různých oxidů na povrchu částic titanové běloby za účelem zlepšení jejích zpracovatelských vlastností a povětrnostní odolnosti. Nejčastěji se na povrchu částic titanové běloby sráží oxidy hliníku, křemíku nebo zirkonium.

Organická povrchová úprava spočívá v pokrytí povrchu částic titanové běloby vhodnými organickými činidly, které zlepšují buďto finální zpracování titanové běloby (mlecí aditiva) nebo významně ovlivňují zapracovatelnost pigmentu do pojivového sytému. Používaná organická činidla mohou mít jak hydrofilní, tak i hydrofobní charakter.

Při kombinované povrchové úpravě se nejdříve provádí ta anorganická a po vysušení se na povrch částic titanové běloby nanesou organická činidla.

Každý z vyráběných povrchově upravených druhů titanové běloby v Precheze a.s. je díky své kombinaci anorganické a organické povrchové úpravy vhodný do různých aplikací. S ohledem na šířku použití titanové běloby v různých odvětvích průmyslu není možné pro každou takovou aplikaci formulovat unikátní typ povrchové úpravy, ale je nutné hledat taková řešení, aby zvolená formulace byla vhodná pro několik aplikací zároveň. To pochopitelně klade požadavky na investice do výzkumu povrchové úpravy titanové běloby.

Cílem této práce bylo najít optimální způsob přípravy anorganické povrchové úpravy pomocí oxidů křemíku a hliníku tak, aby byly zlepšeny vlastnosti našich produktů – zejména spotřeba oleje a velikost měrného povrchu. Výsledkem celého výzkumu mělo být navržení výroby titanové běloby s inovovanou anorganickou povrchovou úpravou, která by byla vhodná jak do vodných, tak i rozpouštědlových nátěrových hmot.

Anorganická povrchová úprava

Jak již bylo napsáno výše, tak anorganická povrchová úprava spočívá ve vysrážení oxidů, zejména hliníku, křemíku či zirkonium, na povrchu částic titanové běloby. Proces srážení těchto oxidů probíhá ve vodném prostředí a podmínky, za kterých se provádí, jsou klíčové pro získání vrstvy daného oxidu s požadovanými vlastnostmi. Zároveň je důležitá interakce jednotlivých vrstev oxidů a jejich morfologie.

Mezi klíčové podmínky, které ovlivňují charakter vysrážených vrstev oxidů, patří typ výchozí suroviny a její koncentrace v roztoku, koncentrace částic TiO₂ v suspenzi, ve které se povrchová úprava provádí, její pH v době srážení a následných krocích, koncentrace dalších iontů v suspenzi, teplota v suspenzi, rychlost srážení, množství povrchové úpravy a také pořadí jednotlivých vrstev povrchové úpravy.

Za zvolených podmínek je možné získat vrstvy anorganické povrchové úprav, které se vyznačují různými vlastnostmi – kompaktnost či pórovitost, povětrnostní odolnost, spotřeba oleje, velikost měrného povrchu. Mezi zásadní vlastnosti patří také to, jak se povrchově upravený materiál bude zpracovávat dále ve výrobě. Povrchově upravenou titanovou bělobu je nutné zbavit matečného roztoku, který je většinou silně zasolený po provedených povrchových úpravách, a dostatečně promýt. Dobré aplikační vlastnosti konečného produktu mohou často doprovázet problémy při promývání – pomalé promývání, tixotropie, aj.

Z historických i současných literárních a patentových zdrojů vyplývá, že cílem anorganické povrchové úpravy je získání co nejkompaktnější vrstvy povrchové úpravy, čímž je možné získat pigment s nízkou spotřebou oleje a velikostí měrného povrchu. Nalezení optimálního postupu pro přípravu kompaktních vrstev anorganické povrchové úpravy dnes patří mezi know-how každého výrobce titanové běloby.

Podmínky srážení vrstev oxidů

Jak již bylo napsáno výše, tak srážení vrstvy požadovaného oxidu závisí na mnoha parametrech, které pak ovlivňují finální charakter povrchové vrstvy. Na následujících několika příkladech je uvedeno, jakým způsobem se mění charakter materiálu s anorganickou povrchovou úpravou vysráženou při odlišných podmínkách.



Obr. 1 – Vliv pH při srážení SiO,





Obr. 3 – Vliv pH při srážení Al₂O₃



Obr. 4 – Vliv teploty při srážení Al₂O₃



Z grafů je zřejmé, že je značný rozdíl v charakteru vrstvy SiO_2 a Al_2O_3 v závislosti na pH a teplotě v průběhu srážení na částicích TiO₂.

Díky optimalizaci postupu srážení bylo docíleno zvýšení kompaktnosti anorganické povrchové úpravy. Na základě těchto výsledků bylo možné do výroby zavést inovovaný postup anorganické povrchové úpravy pro titanovou bělobu rutilového typu určenou zejména do nátěrových hmot. Změna charakteru povrchové úpravy je dobře patrná na následujícím obrázku, který srovnává povrchovou úpravu materiálu PRETIOX RG18, který byl vyráběn před zavedením inovovaného postupu povrchové úpravy, a materiálu PRETIOX RGU vyráběného novým postupem.



Obr. 5 – Porovnání kompaktnosti povrchové úpravy typu RG18 a RGU

Tab. 1- Srovnání měrného povrchu a spotřeby oleje materiálů RG18 a RGU

Materiál	Měrný povrch [m2/g]	Spotřeba oleje [g/100 g TB]
PRETIOX RG18	22–24	20–23
PRETIOX RGU	14–16	17–19

Závěr

Výzkum anorganické povrchové úpravy, jehož cílem bylo zoptimalizování způsobu srážení oxidů hliníku a křemíku na částicích kalcinátu titanové běloby, umožnil zavedení inovovaného způsobu výroby materiálu PRETIOX RGU s výrazným zlepšením aplikačních vlastností, zejména měrného povrchu a spotřeby oleje.

Další výzkum anorganické povrchové úpravy v PRECHEZE a.s. se zaměřuje na zvýšení povětrnostní odolnosti našich výrobků.

ANTIFOULING TECHNOLOGY – USING TIO₂, EFFICACY ASSESSMENT TECHNOLOGIE PRO ANTIFOULING

– VYUŽITÍ TIO₂, HODNOCENÍ ÚČINNOSTI

TRÁVNÍČKOVÁ E.^{1,2}, BLÁHA L.^{1,2}

1 Ústav fyzikální elektroniky, PřF MU Brno 2 RECETOX, PřF MU Brno

Summary

The paper describes types and composition of biofouling and the necessity of using various antifouling coatings and other biocidal agents. As biocides pose environmental hazard, development of various advanced coatings (i.e. photocatalytic coatings) is needed. Conventional antifouling coatings are regarded as biocidal products with its own legislation. There are established testing methods for these products. It will be necessary to develop new testing methods for advanced coatings due to different mechanism of action. Some methods are already available for photocatalytic coatings. There are also legal and methodological questions regarding nanomaterials as another possibility of advanced coatings.

Key words

Antifouling, coating, biocide, regulation, TiO,

Introduction

Fouling is the term describing an undesirable accumulation of material on surfaces submerged in water, where the material negatively affects the function of the product or equipment. Antifouling technology is the ability of designed surfaces or coatings to prevent or mitigate the fouling. The fouling material can consist of inorganic or organic matter such as various salts deposits or organic debris. If the material consists of living organisms (microorganisms, algae, plants, animals), the process is called biofouling (Fig. 1).

Fig. 1 - The ship hull fouled with algae (at the waterline) and animals [1]



Biofouling can be categorized according the size of organisms to macrofouling and microfouling. The former includes molluscs (*Dreissena*), tubeworms, crustacean such as barnacles (*Balanus*, *Semibalanus*), macroalgae (*Ulva*). The latter includes bacteria, diatoms and microscopic algae.

It is also possible to distinguish freshwater and marine biofouling. While marine biofouling consist mainly of macrofoulers, in freshwaters, algae are the main problem.

Concerning the terminology, microfouling and "natural biofilm" could describe the same material – i.e. slimy layer consisting of bacteria, diatoms and microscopic algae attached on solid surface. The biofilm is described as mono- or multispecies layer of microorganisms adhered on (some/solid) surface, creating extracellular polymeric substance and posing cooperation. Different biofilms can also develop under different light conditions, i.e. phototrophic biofilms containing e.g. algae, cyanobacteria etc. or heterotrophic biofilms where light access is limited and most of the microorganisms including bacteria, yeasts, microfilamentous fungi etc.

Since biofouling can occur wherever water is present at least periodically, biofouling poses risk to a wide variety of objects such as marine vessels, underwater constructions, heat exchangers, industrial equipment such as piping in paper manufacturing, food processing etc. The undesired consequences of biofouling vary – higher fuel consumption of ships, risk of contamination in food industry, pipes clogging, inefficiency of cooling or heating, deteriorating the surfaces and constructions.

Conventional antifouling systems include various paints (with soluble or insoluble matrix, self-polishing paints) based on biocidal active substances that leach into the water and prevent organisms from attachment. Typical active substances are tributyltin (banned completely from 2008), copper compounds, and some organic substances (DCOIT, tralopyril, zineb etc.). These have dominantly been used for vessel coatings but there is a wide range of various other active substances suitable for different applications.

All the current systems pose serious environmental hazards or the use of the above mentioned biocides often require laborious and demanding interventions such as sanitary shutdowns of the technology. Therefore, further research is needed regarding advanced coatings. Potential advanced materials include nanofabricated coatings that may further be supplemented with natural biocidal substances (e.g capsaicin, special enzymes and proteins, natural toxins), biomimetic coating materials, low (hydrophobic) or high (hydrophilic) surface energy materials (hydrophobic – fluoropolymers, silicone; hydrophilic – zwitterionic molecules) or photocatalytic materials (ZnO₂, TiO₂, also in nanoforms).

Legislation

In Europe, antifouling products are considered to be biocidal products and these are regulated by corresponding Regulation (EU) 528/2012. According to the Regulation, biocidal product is defined as "any substance or mixture, in the form in which it is supplied to the user, consisting of, containing or generating one or more active substances, with the intention of (...) exerting an controlling effect on, any harmful organism by any means other than mere physical or mechanical action". Regulation also defines "active substance" and "product". "Product" means active substance in specific formulation containing the substance and coformulants. The active substance must be assessed first. Then it is included in the list of approved active subtances, and it can be added into various product formulations. Further, also the final product itself is also required to be assessed for its efficacy and eventual hazards.. Regulation also classifies biocides in total 22 product-types, where antifouling products are the product-type 21 [2].

Regulation defines antifouling products as "products used to control the growth and settlement of fouling organisms (microbes and higher forms of plant and animal species) on vessels, aquaculture equipment or other structures used in water".

The Regulation includes general requirements on desired properties but there are no specific prescribed tests in the Regulation to assess efficacy and/or adverse effects of biocidal products, including antifouling agents. However, it is possible to use guidance documents for more detailed information. Guidance documents are papers published by competent authorities (ECHA, EFSA, EC, etc...) or working groups containing opinion/advice regarding specific issues stated in legislation (i.e. number and quality of studies). They are not legally binding.

Guidance document published by European Chemical Agency (ECHA) in May 2014 considers four types of fouling: marine, freshwater, brackish fouling, which are connected mostly with vessels operating; and aquaculture fouling. According to the guidance document it is possible to use the same experimental design for both fresh- and marine- fouling trials at specific conditions. Marine environment is generally considered to be more problematic and materials suitable for marine applications are usually directly accepted also for freshwater. On the other hand, opposite transfer from freshwater to marine applications is not accepted [3].

The guidance document contains also a note about proper testing methods and refers to methodologies developed by European Association of Paint Manufacturers (CEPE) Antifouling Working Group and by American Society for Testing and Materials (ASTM). Most of these methods are aimed at problems with marine macrofouling and assess leaching of the biocidal active substances.

Some of the current and newly introduced (advanced) solutions for antifouling coating cannot be easily assessed by the recommend methods assessing biocide leaching, and therefore new testing approaches need to be investigated.

Development, assessment and inclusion of active substance is very expensive and time-consuming activity. Accorging to Regulation, many studies are required, many of them are long-term, and should be performed under Good Laboratory Practices (GLP). Specific procedures and communication with authorities may lower the overall costs. In specific cases, certain chemicals having beneficial biological effects can be used in the antifouling formulation, although they are not formally included among approved biocides.

TiO, in antifouling legislation

Among the new technologies developed to prevent biofouling, application of TiO_2 is explored. TiO_2 can be used either as a bulk material or in various nanoforms or nanocomposites. TiO_2 as a bulk material is not considered as biocide (according to Regulation) but there is still limited information and ongoing discussion about nano TiO_2 or nanocomposite formulations.

For nanomaterials as defined in Regulation, there are similar requirements as for conventional biocidal products. However, it is still a matter of discussion – how to properly assess and interpret the results from nanomaterial testing. NanoTiO₂ is not included among the biocidal active substances (in terms it is not assessed according to the Regulation). The nanocomposite materials are not considered as biocides, because it is not clear which materials should be included in the assessment [4]. However, each product or material is discussed case by case. According to ECHA opinion from April 2014, product composed of nanoSiO₂ and nanoAg (specific nanocomposite structure) was considered as biocidal product [5].

In addition to the Regulation, coatings with TiO_2 have their own set of standards developed by International Standard Organization (ISO). The set of standards concerning TiO_2 could be divided into 4 groups according to the application:

- air cleaning (ISO 22197-X, where X ranges from 1 to 5),
- water cleaning (ISO 10676:2010),
- self-cleaning surfaces (ISO 10678:2010, ISO 27448:2009, ISO/CD 19810),...

• "antifouling" surfaces that include antibacterial (ISO 27447:2009, ISO 17094:2014), antifungal (ISO 13125:2013) and antiviral testing (ISO 18061:2014), method for antialgal testing is under development (ISO/CD 19635).

Efficacy testing of antifouling coatings

The development of an active substance (active surface) includes three phases: screening tests in laboratory, static raft testing, and field tests.

Screening *in vitro* tests are typically performed with a single active substance, where effective/biofouling inhibiting concentrations are derived (such as EC50). These tests include limited number of test organisms, which are selected with respect to the actual expected use of the agent. Model target organisms often include critical fouling species in the corresponding environment. It is assumed that single species used during the first in vitro screening is representative. However, such a selection could be a critical point with respect to large numbers of naturally existing microorganisms with highly diverse biological activities.

For advanced coating materials (based on designing specific topography, hydrophobicity, photocatalytic effect etc.) EC50/effective dose cannot be determined because there is no leaching of any active substance. Thus, it is necessary to use different methods than those conventionally recommended and to develop suitable experimental designs for indivudual tests. For photocatalytic materials, ISO standards can be used with possible modifications.

The second stage is static raft testing of the developed formulations (painting, coating). Here, panels treated with test paints/coatings (including negative controls and standards – i.e. positive control) are immersed for several weeks/months in appropriate (representative) location. Often (if seasonal variations may play a role) the immersion test covers the whole season. During the static raft testing, the percentual coverage of panels is observed, and only the major types of fouling are assessed (i.e. slime, algae, animals). Detailed determination of biota is not required within this step.

The third stage is field tests realized as patches or panels attached to the vessel/surface in real operational conditions.

Conclusions

 TiO_2 in various forms is a promising material for antifouling coatings. There are established testing methods for antifouling coatings regarded as biocides, but it will be necessary to modify current testing methods or develop and adopt new ones for advanced coatings, where is not always possible to determine EC50. There is also a discussion regarding nanomaterials which were included in biocidal Regulation, but there are not sufficient evidence to guide what kind of methods should be established.

References

- [1] Antifouling. In *IIMS* [online]. © 2015 International Institute of Marine Surveying. Available at: http:// iims.org.uk/wp-content/uploads/2015/09/antifouling.jpg
- [2] Regulation (EU) No 528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Available at: http://eur-lex.europa.eu/ legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012R0528&from=CS
- [3] European Chemicals Agency: Transitional Guidance on Efficacy Assessment for Product Type 21 Antifouling Products, 2014. Available at: http://echa.europa.eu/documents/10162/15623299/biocides_transitional_guidance_efficacy_pt_21_en.pdf
- [4] Environment [online]. EUROPEAN COMMISSION. [cit. 2015-10-11]. Available at: http://ec.europa.eu/ environment/chemicals/nanotech/faq/questions_answers_en.htm#toppage
- [5] European Chemicals Agency, Biocidal Product Committee: Opinion on a request according to Article 75(1)(g) of Regulation (EU) No 528/2012: HeiQ AGS-20, 2014. Available at: http://echa.europa.eu/documents/10162/21680461/bpc_opinion_heiq_ags-20_en.pdf

CHARAKTERIZACE FOREM TIO, POMOCÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

PÁSZTOR J.¹, ŠEC K.¹, MUDROŇOVÁ K.¹, PIKAL P.², KOVÁŘ P.²

1 Nicolet CZ s.r.o., Praha 2 PRECHEZA a.s., Přerov

Summary

Ananatase and rutile are two polymorphs of TiO₂, which are commonly used in paints. Due to their different refractive indices they don't appear to have the same shade of white, which causes a serious problem in the paint industry. Here we propose Raman spectroscopy as a useful tool for the exact, fast and relatively cheap method of quantifying the ratio of the two polymorphs using the Omnic (TQ Analyst) software. We selected several spectral bands that change noticeable with the varying anatase/rutile ratio.

Key words

Anatase, rutile, Raman spectroscopy, Omnic, TQ Analyst

Úvod

Oxid titaničitý (TiO₂) se v přírodě vyskytuje ve třech formách (rutil, anatas a brookit) a uměle připravený TiO₂ označovaný jako titanová běloba má široké použití jako barvivo v potravinářství, kosmetice či jako pigment do nátěrových hmot. Jelikož anatas a rutil (dva průmyslově používané polymorfy) mají výrazně odlišné optické vlastnosti [1] a již malá změna poměru jejich zastoupení se projeví viditelnou změnou vlastností povrchu, je jejich rozlišení esenciální nejen pro chemický průmysl, ale také pro biomedicinské aplikace, kde je TiO₂ používán např. pro výrobu zubních implantátů. [2]

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda analytické chemie, která využívá neelastického rozptylu záření – Ramanova rozptylu. Získané spektrum je unikátní nejen pro každou chemickou látku, reaguje i na drobné změny v okolí molekul a je pomocí něj možné rozlišit i jednotlivé polymorfy látky. [3] Na rozdíl od infračervené spektroskopie jsou v Ramanových spektrech výraznější pásy spojené se změnou polarizovatelnosti a méně výrazné pásy spojené se změnou dipólového momentu, a proto je tato metoda vhodná mimo jiné i pro studium vzorků ve vodném prostředí.

Experiment

Pro přípravu vzorků daných koncentrací byly naváženy příslušné podíly čistého anatasu a rutilu. Vzorky byly poté homogenizovány roztíracího stroje. Je však možné, že výchozí látky nebyly 100% čisté, a tak může být určení koncentrace zatíženo systematickou chybou. Poté byla změřena Ramanova spektra za pomocí spektrometru DXR SmartRaman (Thermo Scientific). Zvolená excitační délka byla 780 nm, přičemž výkon laseru byl 150 mW (vzorky s obsahem rutilu do 20 %) a 30 mW (vzorky s obsahem rutilu v rozmezí 70–100 %). Aby byl omezen vliv případných nehomogenit vzorku, byla měření prováděna za použití kmitajícího paprsku v oblasti 5×5 mm. Pro kvantitativní analýzu byla použita spektrální oblast 800–300 cm⁻¹.



Obr. 1 – Oblast měřená pomocí kmitajícího laserového paprsku

Výsledky a diskuse

Po navážení vzorků a změření jejich Ramanových spekter byl v programu TQ Analyst (Thermo Scientific) vytvořen kalibrační model, který využívá nejvíce se měnící spektrální pásy v oblasti 800–300 cm⁻¹ tak, jak jsou popsané v grafu č. 1. Z něj je patrné, že pro vysoké koncentrace anatasu je nutné snížit výkon laseru. Kalibrační model dosahoval přesnosti 0,1 %, což je rovněž přibližná přesnost rentgenové difrakce, při měření Ramanových spekter lze však navíc využít nastavitelného rozkmitu laserového paprsku a získat tak data z oblasti až 5×5 mm, čímž se zabrání vlivu možných nehomogenit vzorku.



Graf 1- Ramanova spektra čtyř různých směsí anatasu a rutilu

Závěr

Zjistili jsme, že metoda stanovení zastoupení jednotlivých polymorfů TiO₂ dosahuje přesnosti rentgenové difrakce. Je pravděpodobné, že v případě získání exaktnějších dat o vzorcích by kalibrační modely dosáhly ještě větší přesnosti. Jelikož je však Ramanova spektroskopie nepřímou metodou, je omezena možnostmi metody, z které jsou získávána data pro kvantitativní analýzu.

Literatura

- L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran, Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders, *Journal of Luminescence*, 146, 199–204, 2014
- [2] M. Gaintantzopoulou, S. Zinelis, N. Silikas, G. Eliades, Micro-Raman spectroscopic analysis of TiO₂ phases on the root surfaces of commercial dental implants, *DentalMaterials*, 30, 861–867, 2014
- [3] M. Nicol, M. Y. Fong, Raman Spectrum and Polymorphism of Titanium Dioxide at High Pressures, *The Journal of Chemical Physics*, 54, 7, 1971

FIRST BIO-BASED POLYURETHANE CROSSLINKER – HIGH PERFORMANCE ENABLED BY NATURE

TOMCZAK R.

COVESTRO

Sustainability is increasingly impacting on the purchasing decisions of customers, brand owners and consumers. Bio-based polyols have existed, but up to now the limiting factor in developing bio-based polyurethanes has been the crosslinkers.

Covestro has solved another part of the puzzle of how to develop more sustainable polyurethanes with the release of DESMODUR[®] eco N 7300. This is a new solvent-free aliphatic polyisocyanate and the first polyurethane crosslinker on the market with a significant renewable content that has not come at the expense of performance.

This hardener can be potentially used for coatings, adhesives and any application where hexamethylene diisocyanate (HDI) derivatives are used.



Fig. 1 - Covestro 2020 sustainability targets

Key benefits of DESMODUR® eco N 7300:

• 70% renewable carbon content** derived from non-fossilbased inputs, i.e., no direct competition with the food chain.

• It significantly reduces the cradle-to-gate carbon footprint in comparison to HDI derivatives.

• Trimer based on a new aliphatic isocyanate pentamethylene diisocyanate (PDI), a revolutionary innovation in polyurethane chemistry as it is the first diisocyanate in 30 years to be fully developed and scaled-up.

- Near drop-in for hexamethylene diisocyanate (HDI)-based trimers, i.e., reformulation requirement low.
- Same high performance standards as HDI derivatives, even though this product is based on biomass.
- Broader formulation flexibility than HDI-based products due to superior compatibility.

Fig. 2 - Gloss and yellowing during weathering referring to SAE J 2527 in Auto OEM formulation



Applications:

 \bullet Coatings, adhesives and much more – you can potentially use Desmodur^{\circledast} eco N 7300 wherever HDI trimers are used.

Specifications:

- •~21.5% NCO
- $\bullet \sim 9500 \text{ mPa/s}$ at 23 $^\circ\text{C}$
- 0.3 % PDI monomer
- 70 % renewable content**
- < Hazen

* Samples available as of August 2015. Not available commercially before 2016

** Value based on theoretical calculation (69 \pm 4 % renewable carbon, 14C measurement according to ASTM-D6866 standard)

ASYMMETRIC FLOW FIELD FLOW FRACTIONATION: AN EFFICIENT TOOL FOR DETAILED STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF PAINT EMULSION COPOLYMERS

FRAKCIONACE TOKEM V TOKOVÉM POLI: ÚČINNÝ NÁSTROJ PRO DETAILNÍ STUDIUM MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY LAKAŘSKÝCH EMULZNÍCH KOPOLYMERŮ

ZGONIH.^{1,2}, PODZIMEK S.^{1,2}, MACHOTOVA J.²

1 SYNPO, a.s., Pardubice 2 University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Summary

Emulsion acrylic copolymers were analyzed by asymmetric flow field flow fractionation (A4F) coupled with a multi-angle light scattering detector (MALS). A4F-MALS allows not only the determination of molar mass distribution, but also provides deep insight into the molecular structure of emulsion acrylic copolymers – namely it is the characterization of branching and molecular compactness. The work focuses mainly on the core-shell copolymers. An interesting finding is that the shell is in the course of polymerization partially covalently bonded to the core crosslinked with allyl methacrylate. The work further compares the results acquired by means of A4F-MALS with those determined by traditionally used gel permeation chromatography (GPC). The comparison of the two techniques reveals better separation efficiency of A4F for samples with high content of fractions of molar mass higher than 10° g/mol.

Introduction

Theoretical background of A4F-MALS can be found for example in the book of abstracts of the last Conference and further in the papers. Acrylic emulsion copolymers are polymer materials usually containing high-molar mass fractions of molar mass of 10^{6} – 10^{8} g/mol, which are frequently branched. The experiments carried out so far showed that A4F-MALS is a suitable method not only for the determination of molar mass distribution, but also allows a deep insight into the molecular structure of the emulsion acrylic copolymers – mainly the identification and determination of branching and molecular compactness. In contrast to usually used GPC the A4F method eliminates the unwanted anchoring of the macromolecules in the pores of column packing and shear degradation of high-molar-mass fractions.

Experimental

Core-shell latexes were prepared by emulsion polymerization. They were based on butyl acrylate and methyl methacrylate. In some cases the core was crosslinked with allyl methacrylate. Instrumental equipment for A4F-MALS can be found in reference 4. GPC measurements were carried out using two PLgel Mixed-C columns. The detectors were identical with those in reference 4.

Results and Discussion

Comparison of molar mass distribution of two samples of core-shell latex of significantly different molar mass distribution determined by A4F-MALS and GPC-MALS is in Figures 1 and 2. It is evident that for samples of lower molar mass the two techniques provide almost identical molar mass distribution curves and the number (Mn) and the weight (Mw) average molar masses, whereas for sample containing fractions with very high molar mass GPC-MALS yields markedly higher Mn and lower Mw and the distribution curve is significantly narrower. The shift of the distribution curve from GPC-MALS is in the area of lower molar masses due to the anchoring of large highly branched macromolecules in the pores of column packing and thus their delayed elution at the end of chromatogram, whereas in the region of high molar mass. A4F and GPC separations of core-shell copolymer are compared in Figure 3. In case of GPC the molar mass decreases with increasing retention time, but at about 13.5

min the plots upturns and the molar mass starts to increase. The increase of molar mass is due to the delayed elution of branched macromolecules of very high molar mass which contaminate the macromolecules of lower molar mass that are separated by steric separation mechanism. The separation in A4F channel is achieved by the flow without the contribution of stationary phase, which eliminates the anchoring and thus the separation is according to the molecular size over the entire molar mass region.

The anchoring of branched macromolecules in the pores also results in abnormal pattern of the conformation plot (relation between the radius of gyration and molar mass). The conformation plots are used for the identification and characterization of branching. However, the U-shape of the conformation plot makes the characterization of branching very difficult. In contrast, A4F yields the conformation plots without this artefact. Comparison of the conformation plots obtained by the two methods is depicted in Figure 4.

Figure 5 shows molar mass versus retention time plots and RI fractograms of core-shell latex with the core crosslinked with allyl methacrylate. The picture reveals that the sample consist of soluble macromolecules of molar mass of several hundreds of thousands g/mol, and highly compact structures of molar mass of $\approx 3.5 \times 10^8$ g/mol. The high molecular compactness is evident from the comparison of molar mass and radius of gyration, the value of which is in the given example around 65 nm. An interesting finding is that relative area of peaks corresponding to soluble macromolecules and crosslinked structures is 11:89 %, whereas the fraction of shell in this sample is 60 %. This fact implies that the shell is during the second part of reaction partly covalently bonded to the core.

Fig. 1 – Cumulative distribution curves of core-shell latex determined by GPC-MALS and A4F-MALS

Mn (GPC-MALS) = 80×10^3 g/mol; Mw (GPC-MALS) = 300×10^3 g/mol Mn (A4F-MALS) = 100×10^3 g/mol; Mw (A4F-MALS) = 330×10^3 g/mol



Fig. 2 – Cumulative distribution curves of core-shell latex determined by GPC-MALS and A4F-MALS

Mn (GPC-MALS) = 390 × 10³ g/mol; Mw (GPC-MALS) = 1,30 × 10⁶ g/mol Mn (A4F-MALS) = 220 × 10³ g/mol; Mw (A4F-MALS) = 2,59 × 10⁶ g/mol





Fig. 3 – Molar mass versus retention time plots and RI fractograms of core-shell latex determined by A4F-MALS (a) a GPC-MALS (b)

Fig. 4 - Conformation plots of core-shell latex determined by GPC-MALS a A4F-MALS



Fig. 5 – Molar mass versus retention time plot and RI fractogram of core-shell with core crosslinked with allyl methacrylate. Ratio shell:core 60:40 %; relative peak areas 11:89 %



Conclusion

Traditionally applied GPC is unable to provide true molar mass distribution of high-molar-mass latexes even in combination with MALS detection. The deviation from the correct molar mass distribution is both in the region of lower as well as high molar masses. In the low-molar-mass region the deviation is caused by the contamination of lower-molar-mass fractions with delayed large branched macromolecules, while in the region of very high molar masses of the order of magnitude of several millions the error is due to the shearing degradation in GPC columns. Besides the determination of molar mass distribution, A4F-MALS allows detailed characterization of branching and estimation of the compactness of the super-molecular structures. The results of A4F-MALS indicate that during the polymerization the shell is partly covalently bonded to the core.

Literature

- H. Zgoni, S. Podzimek, J. Machotova: *Charakterizace akrylátových kopolymerů metodou A4F-MALS*, VII. Konference pigmenty a pojiva, 10.–11.11.2014, sborník s. 113, ISBN 978-80-260-7210-2.
- [2] S. Podzimek, Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation, Wiley & Sons, 2011, ISBN: 978-0-470-38617-0.
- [3] S. Podzimek, Asymmetric Flow Field Flow Fractionation in Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed R.A. Meyers, John Wiley: Chichester. DOI: 10.1002/9780470027318.a9289. Published 17th December 2012.
- [4] S. Podzimek, J. Machotova, J. Snuparek, M. Vecera, L. Prokupek, Characterization of Mole¬cular Structure of Acrylic Copolymers Prepared via Emulsion Polymerization Using A4F-MALS Technique, J. Appl. Polym. Sci., 2014, 40995.

PIGMENTS BASED ON MOLYBDATES SURFACE TREATED WITH CONDUCTIVE POLYMERS AND THEIR PROPERTIES IN ANTICORROSIVE COATINGS

PIGMENTY NA BÁZI MOLYBDENANŮ S POVRCHOVOU ÚPRAVOU VODIVÝMI POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI V ANTIKOROZNÍCH V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

HÁJKOVÁ T., KALENDOVÁ A.

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

Summary

This work describes the properties of molybdate-based pigments which were synthesized and subjected to surface treatment with 2 conductive polymers, viz. polyaniline phosphate (PANI) and polypyrrole phosphate (PPy), for use in protective coatings. Conductive polymers are currently attracting considerable interest in a number of sectors, among them the paint industry owing to their non-toxicity and high stability. Their oxidative and cataly-tic properties induce passivation processes on the surfaces of the metallic substrates, similar to those induced by compounds containing heavy metals. Owing to this, the new coating materials can be used to replace the toxic chromate-based corrosion inhibitors.

Paints consisting of a solvent-based epoxy-ester resin as the binder and the above-mentioned molybdate/PANI/ PPY pigments were formulated and subjected to mechanical tests in order to assess the effect of the composite pigment particles on the paints' mechanical resistance. Anticorrosion efficiency of the paints was also examined in dependence on the type of particle surface treatment with the conductive polymer, chemical composition of the pigment, and pigment volume concentration (PVC) in simulated corrosive atmospheres. The effect of the surface -treated inorganic composite pigments on the corrosion rate was investigated by using electrochemical tests and accelerated corrosion tests. Pigments featuring a high anticorrosion efficiency (comparable to or higher than that of the conventional zinc phosphate) were identified.

Keywords

Non-toxic pigment, molybdates, conducting polymers, treated pigments, coatings, anticorrosion efficiency

Introduction

Metallic materials have the tendency to get back to their lowest energy state. This thermodynamic rule is responsible for the corrosion of the majority of metals used as structural materials. The driving force of corrosion is the transfer of the metal to a more stable compound, in which it is present in nature. This is made possible by the ability of the metal surface to enter into reactions with the components of the environment. If a direct reaction is involved, the process is chemical corrosion, a phenomenon which occurs spontaneously on the majority of metals. If a system of galvanic cells forms on the metal surface in contact with an electrolyte, where the sites with a higher free energy/potential behave as an anode and the sites with a lower free energy/potential, as a cathode, the process is electrochemical corrosion, a corrosion cell being formed. The extent of metal corrosion depends not only on the metal's electrode potential but also on the pH of the aqueous solution [1]. For this reason, metals are coated with organic coating materials that slow down the corrosion by a number of mechanisms. The organic coatings containing chromate pigments, which used to be routinely applied in the past, exhibit an outstanding efficiency, the toxicity of the chromate, however, is a serious shortcoming, and current research focusses on alternative materials to replace them. Organic coating materials containing molybdate pigments seem to be a promising alternative. Here the metal protection mechanism can be explained in terms of competitive adsorption. In a solution containing chloride and sulphate, the molybdate anion is preferentially adsorbed on the steel surface to form a complex with the ferrous ions. This complex is soluble and does not exhibit any inhibiting properties. It is only after oxidation with atmospheric oxygen that the complex is transformed into a ferric complex, which is an efficient inhibitor [2]. Considerable attention has been also devoted to conductive polymers as efficient corrosion inhibitors recently. The most important representative of conductive polymers is polyaniline (PANI), whose anticorrosion efficiency is explained by the anodic protection mechanism. Iron is directly oxidised to ferric ions owing to the polyaniline's

oxidation-reduction properties. The ferric passivation layers are insoluble and inhibit further propagation of the corrosion process. Polypyrrole is a next representative of conductive polymers. The mechanism of its anticorrosion effect is currently subject to study [3].

So, corrosion inhibiting pigments constitute an integral ingredient of anticorrosive coating materials. A line of current research is concerned with pigments coated with a layer of a conductive polymer (CP) as potential anticorrosion pigments. A very good approach for a number of applications consists in the formation of a composite consisting of an inorganic pigment particle having a suitable chemical composition, which is coated with a functional layer of a conductive polymer (pigment/CP). The advantages of such materials include the fact that the structure responds to the surrounding medium. A binder pigmented with such particles is a composite material exhibiting outstanding mechanical and chemical properties. Among nontoxic pigments with anticorrosion properties are molybdates which, as mentioned above, appear to be promising for the formation of a protective coating system. If such inorganic carriers retain the properties of the CP, especially its conductive in anticorrosion protection of metals. The objective of this work was to improve corrosion resistance and chemical resistance of organic coating materials by using molybdate pigment composition for surface treatment with a CP, and identify the pigment composition for surface treatment with a CP, and identify the pigment volume concentration in the coating material (paint) that is most efficient in protection against corrosion.

Experimental methods

The stoichiometric molybdate pigments $ZnMoO_4$, $SrMoO_4$, and $Fe_2(MoO_4)_3$, were prepared by high-temperature synthesis starting from molybdenum trioxide, which was reacted with ferric oxide, strontium carbonate and zinc oxide as required with respect to the desired final product. The reaction product was milled, rinsed, filtered out, and dried to constant weight. Now the pigments were subjected to surface treatment with the conductive polymer, i.e. polyaniline (PANI) or polypyrrole (PP), in phosphoric acid solutions. The synthesis of polyaniline phosphate and polypyrrole phosphate in acid solutions at room temperature is generally described by the equations shown in Figures 1 and 2. Once prepared, the pigments were characterised by their physico-chemical properties, measured standardized procedures. The degree of pigment surface coating with the conductive polymer was 50–60%.

Fig. 1 – Synthesis polyanilinphosphate [4]



Fig. 2- Synthesis polypyrrolphosphate [5]



The anticorrosion properties of the surface-modified pigments (ZnMoO₄/PANI, SrMoO₄/PANI, Fe₂(MoO₄)₃/PANI, ZnMoO₄/PPy, SrMoO₄ /PPy and Fe₂(MoO₄)₃/PPy) were examined after dispersing in a binder. The model binder was a solvent-type epoxy-ester resin (trade name WorléeDur D 46, solvent: xylene, dry matter content 60%) which is a constituent of commercial primers for metals. The critical pigment volume concentrations (CPVC) – parameters whose knowledge is imperative for the formulation of paints – were calculated from the oil consumption levels determined by the mortar-and-pestle method (ČSN 70351) and from the densities of the surface-modified pigments. The model paints were prepared by dispersing in a dissolver at the following pigment volume concentrations (PVC): 1%, 5%, 10%, and 15%, while keeping the PVC/CPVC ratio constant at 50% by using calcite CaCO₃ (the commercial product Omyacarb 5VA) as the inert filler. The conventional commercial anticorrosion pigment Heucophos ZP – 10, which is zinc phosphate hydrate, was used at PVC 15% to serve as a reference material for with respect to the anticorrosion properties of the paints investigated.

The pigmented paint films were applied to standard steel panels (cold-rolled deep-drawing steel complying with ISO 1514, Class 11 stainless steel) 15 cm x 10 cm x 0.1 cm size by using an application ruler. Three replicate panels were prepared for each paint. The substrate for the surface hardness tests was glass 10 cm x 20 cm x 0.5 cm size. A test cut 8 cm long was made into each dry paint film to serve as a standardized coating damage in the tests.

Examination of anticorrosion efficiency of the paints containing the pigments tested

The paints were applied to steel panels and the systems were examined by the linear polarization method, which is used to monitor corrosion and is specifically designed to measure the polarization resistance.

The anticorrosion efficiency of the paints was also assessed by standardized tests in simulated corrosive environments. Panels coated with the paints were subjected to an accelerated corrosion test in a neutral salt mist atmosphere (a neutral 5% solution of sodium chloride (NaCl) in air sprayed in a salt chamber in accordance with ISO 92 27) which imitates environments with enhanced chloride contents such as sea coast areas or salted roads against snow and ice. Furthermore, an accelerated cyclic test was performed in a condensed moisture atmosphere containing sulphur dioxide (SO₂) (ČSN ISO 32 31). This test examined the paint's resistance against the corrosion effects of SO₂ and condensed moisture at an elevated temperature.

Results and discussion

The electrochemical method of linear polarisation

The objective of this measurement was to determine the spontaneous corrosion potential, polarisation resistance, and corrosion rate on coated steel panels, which are parameters characterising the protective capacity of paints. The paints with the pigments under study, i.e. $Fe_2(MoO_4)_3$, $SrMoO_4$ and $ZnMoO_4$ at PVC = 1%, 5%, 10%, and 15%, were compared to a reference paint containing the conventional zinc phosphate pigment (commercial ZP – 10) at PVC = 15%. The dry film thickness (DFT) was $50\pm10 \mu$ m. The observed spontaneous corrosion potential of the panel with the reference paint was -473 mV, polarisation resistance $3.10^7 \Omega$, and corrosion rate $12 \times 10^{-7} \text{ mm/year}$. Where polyaniline phosphate was used to modify the molybdate pigments, the spontaneous corrosion potentials of the panels with the paints were all lower than as observed with the reference paint. The corrosion rates for the paints at PVC = 1%, 5% and 10% were also lower than as observed with the reference paint. Where polypyrrole phosphate was used to molybdate pigments, the spontaneous corrosion potentials of the panels with the paints were all lower than as observed with the reference paint. Where polypyrrole phosphate was used to molybdate pigments, the spontaneous corrosion potentials of the panels with the paints were roughly at the level of the reference panel or slightly higher. A corrosion rate lower than as found for the reference panel was observed with zinc molybdate at PVC = 1% and 5%, actually lower by 3 orders of magnitude, and with ferric molybdate at PVC = 1%, where the corrosion rate was 4 orders of magnitude lower and the spontaneous corrosion potential was -56 mV.

Accelerated cyclic test in an atmosphere of neutral salt spray

The objective of the test where the coated panels were exposed to a salt mist environment was to assess the extent of metal corrosion in the test cut and on the surface, blistering in the cut and on the paint film surface, and overall anticorrosion efficiency of the paints. The dry film thickness was $100 \pm 10 \mu m$ and the exposure lasted 1344 hours. For all the organic coatings tested, increase in the PVC level was accompanied by more pronounced corrosion on the metal substrate surface and more abundant blisters on the paint film surface. The osmotic blisters were due to the water-soluble substances present in the pigments. The anticorrosion efficiency reduction is due to the poorer barrier effect of the organic coatings as the conductive polymer concentration is approaching the CPVC limit. And if the barrier effect is insufficient, the aggressive environment can better penetrate through the paint film and attack faster the initially protected metal substrate. The results of the accelerated corrosion test are in good agreement with those of the electrochemical measurement. The highest overall anticorrosion efficiency was exhibited by paints with the following pigments: zinc molybdate modified with polypyrrole phosphate, present at PVC = 5% (anticorrosion efficiency 94, substantially better than as exhibited by the reference standard, viz. 59) and strontium molybdate modified with polyaniline phosphate, present at PVC = 1% (overall anticorrosion efficiency 86). Hence, PVC within the range of 1% to 5% appears to work best as regards the corrosion protection of metals by the paints. The high efficiency of the pigments in the salt mist environment attests to a suitable combination of the pigment of the given chemical composition and the conductive polymer.

Fig. 3 – Paint films with containing SrMoO₄/PANI (PVC=1), a) original coating, b) corrosion changes of paint film, c) corrosion changes of metal substrate



Fig. 4 – Paint films with containing ZnMoO₄/PANI (PVC=5), a) original coating, b) corrosion changes of paint film, c) corrosion changes of metal substrate



Tab. 1 – Anti-corrosion efficiency of pigmented paint films molybdates treated polyaniline phosphate following 1400 hours' exposure to a mist with NaCl (DFT = $115 \pm 10 \ \mu m$)

	Corrosion	n changes of	paint film	Corrosion changes of metal substrate			
Pigment type	Surface corrosion [%]	Blistering in the cut [-]	Surface blistering [-]	Corrosion in a cut [mm]	Surface corrosion [%]	Anticorrosion efficiency E _{NaCl} [dgr.]	
1% SrMoO ₄ /PANI	0	6M	0	1	0	83	
5% SrMoO ₄ /PANI	0	6M	0	1	0.01	83	
10% SrMoO ₄ /PANI	0	6MD	0	2	0	76	
1% ZnMoO ₄ /PANI	0	6M	0	0.8	0	85	
5% ZnMoO ₄ /PANI	0	6M	0	1	0.01	83	
10% ZnMoO ₄ /PANI	0	8M	0	1.3	0.01	81	
DFT – dry film thickness [µm]							
	Corrosion changes of paint film			Corrosion changes of metal substrate			
--	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------	---	
Pigment type	Surface corrosion [%]	Blistering in the cut [-]	Surface blistering [-]	Corrosion in a cut [mm]	Surface corrosion [%]	Anticorrosion efficiency E _{NaCl} [dgr.]	
1% SrMoO ₄ /PPy	0	8F	0	2	0	87	
5% SrMoO ₄ /PPy	0	6MD	0	1	0.01	79	
10% SrMoO ₄ /PPy	0.1	6MD	0	2	0.03	76	
1% ZnMoO ₄ /PPy	0	4MD	0	2	0	75	
5% ZnMoO ₄ /PPy	0	6F	0	0.6	0	89	
10% ZnMoO ₄ /PPy	0.1	6MD	0	2	0.3	60	
Zn ₃ (PO ₄) ₂ .xH ₂ O	0	6MD	0	2	0.03	76	
DFT – dry film thickness [um]							

Tab. 2 –Anti-corrosion efficiency of pigmented paint films molybdates treated polypyrrole phosphate following 1400 hours' exposure to a mist with NaCl (DFT = 115 ±10 μm)

Conclusion

Model coating materials consisting of an epoxy-ester resin and the surface-modified pigments tested were prepared. The pigment volume concentrations (PVC) were 1%, 5%, 10%, and 15%. The anticorrosion efficiency of the paints was assessed through standardized corrosion tests in simulated atmospheres and through electrochemical measurements. The investigation gave evidence of a good anticorrosion efficiency of the new pigments whose surface had been modified with conductive polymers. In the linear polarisation tests, the pigments modified with polyaniline phosphate were superior to those modified with polypyrrole phosphate. Where the pigments with polyaniline phosphate were used at PVC = 1%, 5% and 10 %, the corrosion rate was lower than or comparable to that of the reference standard. The absolutely best results both in the linear polarisation test and in the salt mist test were obtained with the paint containing the strontium molybdate pigment coated with polyaniline phosphate, present at PVC = 1%. Presumably, the anticorrosion protection effect of the pigments is due to the anodic metal protection mechanism, i.e., the coating containing the conductive polymer may create a protective layer of metal oxides on the metal surface, thereby preventing corrosion. Steel passivation is feasible if the surface potential and pH of the aqueous medium are adequately high. Owing to their redox nature, the polyaniline coatings may give rise to such a passivation state on the paint-steel interface. The paint potential shifts the steel surface potential towards the potential of noble metals. Generally, corrosion on the steel surface was more pronounced as the pigment volume concentration in the paint was increased, whereas the opposite trend, i.e. corrosion decreasing with increasing concentration of the pigments modified with polyaniline phosphate was observed in the artificial cut. The latter trend can be explained by depolarization3. This trend was not observed for the paints with the pigments modified with polypyrrole phosphate, hence, the mechanism of action seems to be different and will be examined within forthcoming studies. The pigments tested feature two basic assets: they are environmentally friendly and exhibit their anticorrosion efficiency at low concentrations.

References

[1] Deshpande P. P., Jadhav, N. G., Gelling, V. J., Sazou D.: J. Coat. Technol. Research, 35, 287, 2014

- [2] A. Kalendová: Technologie nátěrových hmot I pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty, Pardubice 2003
- [3] Kohl M., Kalendová A.: Koroze a ochrana materiálu, 58, 113, 2014
- [4] Kalendová A., Veselý D., Stejskal J., Trchová M.: Prog.Org.Coat., 63, 209, 2008
- [5] A Kalendová, D Veselý, M. Kohl, Jaroslav Stejskal: Prog. Org. Coat., 77, 1465, 2014
- [6] A. Kalendová, D. Veselý, I. Sapurina, J. Stejskal: Prog. Org. Coat., 63 228-237, 2008

REPLACEMENT OF LEAD CHROMATE PIGMENTS NÁHRADA CHROM-OLOVNATÝCH PIGMENTŮ

IZÁK J.

Synthesia, a.s., Pardubice - Semtín

Summary

Lead chromate pigments have been used as colorants mainly in the coatings and plastic industry since early 19th century because the performance / cost ratio was very interesting. But these pigments are highly toxic substances containing lead and hexavalent chromium (CrVI). For this reason lead sulfochromate yellow (P.Y. 34) and lead chromate molybdate sulphate red (P.R. 104) have been included in Annex XIV of the REACH regulation with effect from February 2012. This means that these pigments were banned from May 21, 2015 (so called "sunset date") unless to authorisation. Both pigments were classified as carcinogenic (category 1B) and toxic for reproduction (category 1A).

Consequently some manufacturers of pigments worked out alternatives for the replacement of lead chromate pigments. Although a one-to-one replacement by individual pigment alternative is impossible, a combination of inorganic and organic pigments can be used successfully as alternatives.

Indeed we can find alternative combinations without performance compromises but the prices are several times as great as the market price of lead chromate pigments. Therefore, it is necessary to specify requirements (product qualities) with regard to the final application. We can select alternatives according to scale of performance (requested properties) – from "Pretty good" to "Super". The final result is the combination of proper pigments, where the organic pigment adjusts colour shade and strength and the inorganic pigment provides the hiding power.

As alternative Synthesia recommends the combination selected organic pigments from its assortment with P.W. 6 or P.Y. 184. Selected and tested pigments are benzimidazolones (P.Y. 151, P.Y. 154, P.O. 36, P.O. 64), isoindoline and isoindolinone (P.Y. 139, P.Y. 110), disazo condensation pigments (P.Y. 128, P.Y. 155, P.R. 242), DPPs (P.R. 254. P.R. 255) and antraquinone (P.R. 177).

Alternative formulations were designed and tested for chosen RAL shades and custom shades for segment of the industrial coatings and powder coatings. Final evaluation proved that it is possible to replace banned lead chromate pigments by the combination of selected organic and inorganic pigments.

Key words

Lead chromate pigments, alternative, organic pigments, coatings

LATEXY NA BÁZI MIKROGELOVÝCH ČÁSTIC S KOVALENTNĚ VÁZANÝMI RETARDÉRY HOŘENÍ

LATEXES BASED ON MICROGELS WITH COVALENTLY LINKED FLAME RETARDANTS

RŰCKEROVÁ A., MACHOTOVÁ J., ZÁRYBNICKÁ L., VEČEŘA M., PROKŮPEK L.

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

Summary

The paper deals with aqueous dispersions of functionalized microgel "core-shell" particles bearing in the structure covalently incorporated flame retardants based on derivatives of cyclo-triphosphazene. The aqueous dispersions were prepared by the semi-continuous emulsion polymerization of styrene, methyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate and allyl methacrylate. The latexes were used as the main component of transparent coating systems cured using a commercial melamine-formaldehyde resin. The advantages of these coating systems include low VOC content, transparency and safety properties, especially in terms of flame retardancy.

Keywords

Emulsion polymerisation, core-shell latex, flame retardant

1 Úvod

Příspěvek pojednává o vodných disperzích funcionalizovaných mikrogelových částic typu "core-shell", v jejichž struktuře jsou kovalentně zabudovány retardéry hoření na bázi derivátů cyklo-trifosfazenu. Vodné disperze byly připraveny technikou semikontinuální emulzní polymerace, kde jako výchozí monomery byly použity styren, methylmethakrylát, butylakrylát, kyselina methakrylová, 2-hydroxyethylmethakrylát a allylmethakrylát. Latexy sloužily jako hlavní složka transparentních nátěrových systémů vytvrzovaných pomocí melaminoformal-dehydové pryskyřice. Přednostmi těchto nátěrových systémů je nízký obsah těkavých organických látek, transparentní povaha a ochranné a bezpečnostní vlastnosti zejména z pohledu snížené hořlavosti.

Byly připraveny 2 řady latexových systémů s částicemi typu "core-shell". Jádro bylo zesíťováno pomocí allylmethakrylátu, popř. hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazenu, obal částice byl zesíťovaný pomocí fosfazenu allylaminu popř. pomocí hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu. Deriváty fosfazenu měly kromě síťující funkce plnit také funkci retardérů hoření. U druhé řady vodných disperzí byl místo monomeru methylmethakrylátu použit styren. Hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen byl v latexových mikrogelech obsažen buď v obalu částice nebo v jádře i v obalu mikrogelových částic. Díky allylovým skupinám může být hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen radikálovým mechanismem navázán do struktury polymerního mikrogelu.

Byly formulovány dvousložkové nátěrové systémy na bázi vodné disperze a melaminoformaldehydové pryskyřice (MF) tak, aby byly dosaženy optimální vlastnosti nátěrových filmů. Hydroxylové skupiny v obsažené v 2-hydroxyethylmethakrylátu následně umožňovaly reakci s přidanou MF pryskyřicí. Vytvrzovaní pomocí MF pryskyřice probíhalo 24 hodin při laboratorní teplotě a následně 3 hodiny při 130 °C. U vytvrzených nátěrových filmů byla změřena tvrdost a lesk. Nátěrové filmy byly umístěny do QUV panelu a vystaveny UV záření po dobu 300 hodin, což odpovídá jednomu roku stárnutí nátěrového filmu na povětrnosti. U nátěrových filmů byla zjišťována hořlavost měřením v kónickém kalorimetru. Při měření byly sledovány veličiny jako celkové množství uvolněného spalného tepla, celková spotřeba kyslíku, množství uvolněného kouře, maximální průměrné množství uvolněného tepla.

2 Výsledky a diskuze

Pomocí metody 31P NMR bylo prokázáno, že byly oba druhy derivátů fosfazenu navázány do struktury mikrogelové částice. U nátěrových filmů z latexů, které osahovaly v jádře částice zabudovaný hexaallylamino-*cyklo*--trifosfazen, došlo ke ztrátě lesku i tvrdosti připravených nátěrů. Všechny vytvrzené nátěrové filmy dosahovaly maximální chemickou odolnost proti působení methylethylketonu (MEK). Tyto nátěrové filmy také dosahovaly maximální odolnost proti padajícímu závaží, při zkoušce ohybu na válcovém trnu i hloubení. V případě, že byly při tvorbě nátěrovém filmu použity latexové částice, jejichž jádro bylo zesíťováno pomocí hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazenu, došlo během spalování k výraznému poklesu množství uvolněného spalného tepla a množství kouře, naopak se spotřebovalo větší množství kyslíku v porovnání s latexovými částicemi, jejichž jádro bylo zesíťované pomocí allylmethakrylátu. Tyto faktory ukazují na retardační účinek hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazenu při hoření.

3 Závěr

Pomocí semikontinuální emulzní polymerace se podařilo připravit vodné disperze mikrogelových částic typu "core-shell". Do struktury jádra byl zabudován hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen, který se kromě síťující funkce projevil také jako retardér hoření. Hexachloro-*cyklo*-trifosfazen se podařilo zabudovat do obalu mikrogelových částic. Z latexů zesítěných pomocí melaminoformaldehydové pryskyřice byly připraveny nátěrové filmy, které vykazovaly výborné optické a mechanické vlastnosti. Latexy vnášely do nátěrových povlaků flexibilitu, houževnatost a díky derivátu fosfazenu i sníženou hořlavost, zatímco MF jako síťující složka zajistila nátěrům tvrdost a chemickou a tepelnou odolnost. Díky snížené hořlavosti v důsledku kovalentně zabudovaných derivátů trifosfazenu jsou tyto nátěrové filmy vhodné zejména pro ochranu předmětů, které se nachází v prostředích se zvýšeným rizikem požáru.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MOLAR MASS ON FILM-FORMING PROPERTIES OF SELF-CROSSLINKING LATEXES

STUDIUM VLIVU MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI NA FILMOTVORNÉ VLASTNOSTI SAMOSÍŤUJÍCÍCH LATEXŮ

MACHOTOVÁ J.1, PODZIMEK S.1,2, ZGONI H.2,1

1 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek 2 Synpo, akciová společnost, Pardubice

Summary

The influence of molar mass of the shell layer of latex particles having core-shell morphology on film-forming and final coating properties of self-crosslinking latexes was investigated. Structured latex particles were prepared by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization of methyl methacrylate, butyl acrylate and methacrylic acid as main monomers. The particle core was slightly crosslinked (using a constant amount of allyl methacrylate as a comonomer) to prevent the copolymers forming the core phase from migration into the shell phase. For interfacial crosslinking, diacetone acrylamide was copolymerized into the shell layer of latex particles to provide sites for subsequent reaction with adipic acid dihydrazide. The molar mass of copolymers forming the shell layer was systematically varied by isooctyl 3-mercaptopropionate chain transfer agent included in the synthesis of each of the shell layers and the molar mass distribution was determined using the size exclusion chromatography technique. Fundamental properties of latexes and cast films were systematically compared. These properties included minimum film-forming temperature, pendulum hardness, stress-strain properties as well as the characterization of water absorption. The results confirmed theoretical predictions and described empirically the effects of molar mass of the shell layer copolymer on decreasing the minimum film-forming temperature and influencing the end-use properties of coatings as well.

Keywords

Emulsion polymerisation, core-shell latex, diacetone acrylamide

1 Introduction

The incorporation of crosslinking chemistry in waterborne coatings is recognized to provide a particularly effective means of enhancing the mechanical strength, chemical stability, and solvent resistance of the final film [1, 3]. Recently, a system based on the reaction of a carbonyl pendant group on the dispersed polymer backbone with a diamine, especially where the diamine is the adipic acid dihydrazide (ADH), has been the subject of increased interest [4–11]. This chemistry, termed the keto-hydrazine reaction, offers the advantage of fast, ambient-temperature crosslinking in functionalized acrylic latex, when the dihydrazide is incorporated in the aqueous phase of the latex. Among the carbonyl functionalized monomers, diacetone acrylamide (DAAM) has attracted the most significant attention [12–13].

The molar mass and its distribution can strongly influence many of physical properties of an emulsion coating polymer (glass transition temperature, gel content, extent of polymer chains inter-diffusion during the coalescence period) [14]. In order to possess increased final coating properties, a balance between chemical crosslinking and polymer chain mobility resulting in sufficient inter-diffusion and entanglement of polymer chains during the particle coalescence stage has to be maintained [15]. By introducing the self-crosslinking chemistry in emulsion polymers, the physical and chemical integrity of latex films is enhanced, while the film formation process may be complicated. As a result, a precise control of latex copolymer particles structure from the point of view of the molar mass and its distribution is particularly important in the case of self-crosslinking latexes. By varying the molar mass of emulsion copolymers, desired film properties like hardness, or minimum film-forming temperature can be tuned. To the best of our knowledge, no investigations on the dependence of molar mass on film-forming and fundamental coating properties of self-crosslinking latexes were performed. This lack of information has motivated this present work.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Self-crosslinking latexes investigated in this research work were synthesized of methyl methactrylate (MMA), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA), diacetone acrylamide (DAAM), and allyl methacrylate (AMA). All the monomers were purchased from Roehm (Germany). Disponil FES 993 IS (BASF, Czech Republic) was used as a surfactant and ammonium persulfate (Lach-Ner Company, Czech Republic) was utilized as an initiator of the polymerization reaction. Isooctyl 3-mercaptopropionate (Sigma-Aldrich, Czech Republic) served as a chain transfer agent (CTA). Adipic acid dihydrazide (ADH) was utilized as the crosslinker and was purchased from Sigma-Aldrich, Czech Republic. Tetrahydrofuran (THF, Sigma-Aldrich, Czech Republic) was used as the SEC carrier. All the chemicals were utilized as received without any further purification.

2.2 Latex preparation and characterization

Water dispersions of structured microgel particles were synthesized comprising a variable content of acrylic monomers. The core/shell weight ratio of the samples was 2/3, which means a shell thickness about 26 % of the particle diameter. The nature of acrylic monomers forming core and shell phases was chosen to achieve a calculated T_g (using the Fox equation [16]) of approximately 6–8 °C. A slight cross-linking inside the latex particle core was introduced by a controlled amount of AMA. The level of isooctyl 3-mercaptopropionate CTA included in synthesis of each of the shell layers was systematically varied. The shell layer included a constant amount of DAAM repeat units to provide ketone carbonyl functionalities for interfacial crosslinking by reaction with ADH added during latex formulation. To improve the colloidal stability of latexes and to ensure the acid catalysis of keto-hydrazine crosslinking reaction, carboxyl functionalities were introduced into the structure of core and shell layers by copolymerization with a constant amount of MAA into all the prepared copolymers.

The latexes were produced in a 700 ml glass reactor by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization under nitrogen atmosphere at 85 °C. This procedure ensured relatively homogeneous latex particles of statistical copolymers. The reactor charge was put into the reactor and heated to the polymerization temperature. Then the monomer emulsion was fed into the stirred reactor at feeding rate about 10 ml/min in two steps (1. core preparation, 2. shell preparation). After that, during 2 hours of hold period the polymerization was completed. The latex was cooled to room temperature and filtered to remove any coagulum. The pH was adjusted to 8.5 with ammonia solution. To produce self-crosslinking latexes of structured microgel particles, a 10 wt.% aqueous solution of ADH, in the amount corresponding to the molar ratio ADH:DAAM = 1:2, was added to the aqueous core-shell microgel dispersion with agitation.

The minimum film-forming temperature (MFFT) was measured using the MFFT-60 instrument (Rhopoint Instruments, UK) according to ISO 2115. The MFFT is defined as the minimum temperature at which a film cast from the polymer dispersion becomes continuous and clear.

2.3 Molar mass determination

The values of average molar mass and molar mass distribution curves of shell copolymers were determined using the SEC technique. An instrumental setup consisted of a set of two PL gel Mixed-B 300 x 7.5 mm columns (Agilent, USA), a HELEOS MALS photometer and an Optilab rEX refractive index (RI) detector (both Wyatt Technology Corporation, USA). Both detectors operated at 685 nm. THF was used as the mobile phase. Samples of latexes without ADH were injected as solutions in THF in the volume of 100 μ L and the concentration of about 0.2 w/v %. The data acquisition and processing were carried out by ASTRA 6 software (Wyatt Technology Corporation, USA). The MALS data were processed using Berry light scattering formalism.

2.4 Coating preparation and evaluation

The coating films with a wet thickness of 120 µm were cast on glass and metallic panels by drawing the selfcrosslinking latexes using a blade applicator. No coalescing solvents were used. After curing at room temperature (23 °C) for 1 month, the resulting films were evaluated for their hardness, impact resistance and chemical resistance. The dry film thickness was determined using a three-point instrument (BYK-Gardner, Germany) in the case of films prepared on glass panel, thickness of specimen on metallic panels was measured by the Sauter TE 1250-0.1 F Digital Coating Gauche (Sauter, Germany). The hardness of test films was measured by the pendulum hardness tester with "Persoz" pendulum (BYK-Gardner, Germany) following ČSN EN ISO 1522. The impact resistance was evaluated according to ČSN EN ISO 6272 using the Elcometer 1615 Variable Impact Tester (Elcometer Instruments, UK) and the chemical resistance was determined by methyl ethyl ketone (MEK) rubbing following ASTM D 4752. All experiments were carried out at room temperature ($23 \pm 1 \,^{\circ}$ C).

For evaluating and comparing the stress-strain behaviour and water absorption, specimen were prepared by pouring the latexes into a silicone mould. Films were air-dried at room temperature (23 °C) for a month. The stress-strain studies were done on MTS-4/M universal testing machine (Sintech – MTS System Corporation, USA) according to ČSN EN ISO 527-3 at a tension rate of 10 mm/min at 23 °C. The specimen size used for the tensile tests was $50 \times 5 \times 0.75$ mm³. Five specimen of each sample were tested and tensile moduli were obtained from the initial linear part of the stress-train curve. The water absorption by the latex films was measured by immersing samples in distilled water at 23 °C. The water absorption, A is given by A = $100(w_t - w_0)/w_0$, where w_0 is the sample weight before immersion and wt is the sample weight after immersion in water during given time. The swollen films were carefully removed from water, and water from the film surface was removed by touching the polymer with a filter paper. For each sample, three specimens of the approximate dimensions $20 \times 20 \times 0.75$ mm³ were tested and averaged values of the results were collected as a function of time.

3 Results and discussion

Latexes with negligible amount of coagulum (0.1-0.8 %) were synthesized by the semi-continous non-seeded emulsion polymerization process with varying levels of chain transfer agent in shell layer compositions and were stable for over 6 months. The results showed that the MFFT values were shown to be influenced significantly by the content of CTA in the shell layer of latex particles (more precisely by the molar mass of the shell copolymer), a demonstration is given in Fig. 1. As expected, decreasing the molar mass of shell copolymers resulted in a drop in MFFT values. This phenomenon can be explained by higher mobility and plasticization effect of low molar mass copolymer molecules leading to enhanced coalescence at lower temperatures.

The effect of molar mass of copolymers forming the shell layer of structured acrylic microgels on final coating properties of self-crosslinking latexes is presented in Table 1 and Fig. 2. It should be noted that all the self-crosslinking latexes of core-shell microgels were able to form high-quality transparent films at ambient temperature and dry film thickness of the coatings was approximately 40 μ m. It was found that all the investigated coating properties were influenced significantly by the molar mass of the shell layer of latex particles. As expected, the mechanical properties and MEK resistance of latex films (after 70 days-long immersion) increased. The probable reason of the fall of mechanical properties lies in the plasticizing effect of low molar mass shell copolymers explained by the enhancement of the number of polymer chains ends. The decrease in MEK resistance and strain at fracture (expressed through the length of stress-strain curves) may be apparently associated with the drop in number of chain entanglements due to shortening the polymer chain length. The enhanced coalescence of latex particles caused by the results of water absorption.

Fig. 1 – Dependence of minimum film-forming temperature of self-crosslinking latexes on weight average molar mass of shell copolymers.



Mw of shell copolymer [10 ³ g/mol]	Impact resistance [mm]	MEK resistance [number of strikes]	Pendulum hardness [%]	Tensile modulus [MPa]	Tensile strength [MPa]	Water ab- sorption [%]
3,300	37	25	39.8	12.5 ± 2.0	20.6 ± 0.7	40.2
604	34	25	39.6	11.7 ± 1.4	18.0 ± 1.7	42.6
57	29	20	35.5	7.7 ±0.7	13.1 ±1.8	90.5
27	27	18	31.9	5.5 ±1.8	8.6±1.1	151.5
18	23	14	27.6	4.1 ±0.7	5.4 ±0.6	188.0

Tab. 1 – Comparison of final properties of coating films cast from self-crosslinking latexes differing in molar mass of shell copolymers

Fig. 2 – Dependence of coating properties: tensile strength (1), impact resistance (2), pendulum hardness (3), and water absorption (4) on weight average molar mass of shell copolymers. Properties expressed in rel. % are related to corresponding properties of the coating films cast from the self-crosslinking latex containing 0 wt.% amount of CTA in the shell copolymer.



4 Conclusions

The aim of the present study was to explore the film-forming and final coating properties of self-crosslinking latexes in relation to molar mass of the copolymer forming shell layer of structured acrylic microgels. The strategy was to have structured particles composed of an internally crosslinked core (to prevent the copolymers forming the core phase from migration into the shell phase) and a shell layer comprising DAAM repeat units (to provide for interfacial crosslinking by reaction with ADH added during latex formulation). The molar mass and its distribution of the copolymer forming the shell phase was gradually reduced with different amounts of isooctyl 3-mercaptopropionate included in the synthesis of the shell layers. The results confirmed theoretical predictions and described empirically the effects of molar mass of the shell layer copolymer on decreasing the minimum film--forming temperature and influencing the end-use properties of coatings as well.

References

- N. Kessel, D.R. Illsley, J.L. Keddie, The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex, J. Coat. Technol. Res., 5 (2008), p285–297
- [2] A.C. Hellgren, M. Wallin, P.K. Weissenborn, P.J. McDonald, P.M. Glover, J.L. Keddie, New techniques for the determining the extent of crosslinking in coatings, *Prog. Org. Coat.*, 43 (2001), p85–98
- [3] Y. Nakayama, Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-cons-

cious society: novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications, *Prog. Org. Coat.*, 51 (2004), p280–299

- [4] J.D. Zhang, M.J. Yang, Y.R. Zhu, H. Yang, Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate, *Polym. Int.*, 55 (2006), p951–960
- [5] T.Y. Guo, J.Ch. liu, M.D. Song, B.H. Zhang, Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices, J. Appl. Polym. Sci., 104 (2007), p3948–3953
- [6] Ch. Koukiotis, I.D. Sideridou, Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/ DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent, *Prog. Org. Coat.*, 69 (2010), p504–509
- [7] R.M. Wang, J.F. Wang, X. W. Wang, Y.F. He, Y.F. Zhu, M.L. Jiang, Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and ist humidity controlling mechanism in interior wall coatings, *Prog. Org. Coat.*, 71 (2011), p369–375
- [8] Ch. G. Koukiotis, M.M. Karabela, I.D. Sideridou, Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent, *Prog. Org. Coat.*, 75 (2012), p106–115
- [9] S.F Zhang, Y.F. He, R.M. Wang, Z.M. Wu, P.F. Song, Preparation of emulsifier-free acrylate cross-linkable copolymer emulsion and application in coatings for controlling indoor, *Iran Polym. J.*, 22 (2013), p447–456
- [10] S.F. Zhang, F.R. Liu, Y.F. He, R.M. Wang, P.F. Song, waterborne polyurethane-polyacrylic ester hybrid emulsion for humidity-controlling coatings, *Arab. J. Sci. Eng.*, 39 (2014), p23–30
- [11] M. Li, X. Lin, X. Li, H. Wang, Preparation and property study of core-shell ambient-temperature crosslinkable polyacrylate binder, *Appl. Mech. Mat.*, 469 (2014), p3–6
- [12] X. Zhang, Y. Liu, H. Huang, Y. Li, H. Chen, The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its control of core-shell polyacrylate latices at ambient temperature, J. Appl. Polym. Sci., 123 (2012), p1822–1832
- [13] H. Li, Ch. Kan, Y. Du, D. Liu, Effects of the amount of diacetone acrylamide on the properties of styrene-acrylic copolymer latexes and their films, *Polym. Prep.*, 43 (2002), p413–414
- [14] K.G. Suddaby, D.R. Maloney, D.M. Haddleton, Homopolymerizations of methyl methacrylate and styrene: chain transfer constants from the Mayo equation and number distributions for catalytic chain transfer, and the chain length dependence of the average termination rate coefficient, *Macromolecules*, 30 (1997), p702–713
- [15] F. Deplace, C. Carelli, A. Langenfeld, M.A. Rabjohns, A.B. Foster, P.A. Lovell, C. Creton, Controlled sparce and percolationg cross-linking in waterborne soft adhesives. *Appl. Mat. Int.*, 1 (2009), p2021–2029
- [16] T.G., Fox, P.J. Flory, 2nd-Order transition temperatures and related properties of polystyrene.1. Influence of molecular weight, J. Appl. Phys., 21 (1950), p581–591

STABILIZACE RZI NA ŽELEZNÝCH KOVECH PŘÍPRAVKY NA SILIKÁTOVÉ BÁZI

TREATMENT OF RUST CREATED ON FERROUS METALS BY THE SILICATE-BASED AGENTS

DENK K.

Pragochema spol.s r.o., Praha

Summary

The paper first discusses the causes of rusting and the distinct features of the rust created on the steel structures and, further, use of the acid tannin-based rust convertors to enhance the protection performance of the rust being created. Regarding some drawbacks of the current tannin-based rust convertors (slow curing, deep staining of the rust treated as well as facades below by its run-down), a new type of solvent-borne silicate rust modifying agent was formulated on the principle sol-gel technology and tested in comparison with a tannic acid-based rust convertor for the barrier protection function against active corrosion. It was found out in the laboratory tests that the silicate-based rust non-staining type outperformed considerably the tannin one in fixing rust capability against its run-down and barrier protection behaviour.

Key words

Corrosion, steel structures, rust components, rust convertors, tannin, ethylsilicate, sol-gel, gel cracking, barrier protection function, rust fixing, rust staining.

1 Úvod

Při navrhování protikorozní ochrany ocelových konstrukcí (dále OK) je všeobecně známo a ověřeno praktickými zkušenostmi, že nátěry/nátěrové systémy aplikované na kovově čistém povrchu, dosažitelném pouze abrazivním otryskáním či méně často mořením v kyselinách (v případě menších konstrukčních dílů či prvků), vykazují při stejných nominálních tloušťkách suché vrstvy až několikanásobně delší ochrannou účinnost než na povrchu zarezlém a pouze ručně očištěném. Přesto však tryskání nelze často z různých důvodů realizovat – je sice v terénu proveditelné, ale technicky i ekonomicky náročné a musí být prováděno v období bez atmosférických srážek a při teplotách tryskaného povrchu min. 3 °C nad rosným bodem – při vyšších vlhkostech je čerstvě otryskaný aktivní povrch rychle znehodnocován bleskovou korozí. Proto se jeho provádění většinou omezuje na dílenské podmínky nebo, pokud je to v terénu nezbytné, pouze na teplejší roční období. Proto v terénních podmínkách se zkorodované OK (např. elektrovodných stožárů) čistí pod nátěry mechanicky, čímž se sice odstraní nepřilnavé vrstvy korozních produktů, ale nikoli spodní vrstva rzi přilnavá k podkladové oceli, která ovšem obsahuje hlavní podíly korozně stimulujících solí (viz dále). Další uváděné důvody proti tryskání jsou: značný (až dvojnásobný) nárůst nákladů, snížená přístupnost některých OK/konstrukčních prvků a potencionální nebezpečí deformace či perforace historicky cenných tenkostěnných, obvykle kovářsky tepaných dílů často již tak značně zeslabených letitou korozí.

Celá problematiky nátěrů na zkorodovaný povrch zahrnuje 2 roviny, dané jednak zdrsněným povrchem i vlastním charakterem nekompaktních a mikroporézních korozních produktů bez ohledu na jejich sekundární znečištění a jednak jejich postupnou kontaminací korozními stimulátory (sírany, chloridy, dusičnany) vznikající působením atmosfér znečištěných oxidem siřičitým (v případě průmyslových atmosfér), dále aerosoly chloridů (z přímořských atmosfér a dále i sezónně z posypových solí k zajištění sjízdnosti komunikací v zimním období) a konečně i oxidy dusíku pocházejících z intenzivní dopravy. Akumulací těchto rozpustných solí, především ve spodní přilnavé vrstvě rzi, se vytvářejí podmínky pro vznik osmotických puchýřů v následných nátěrech, které mohou ve významné míře znehodnotit jejich ochrannou funkci. Navíc zkorodováním dochází i k určitému zdrsnění podkladu a podobně jako na otryskaném povrchu, zejména u tenčích nátěrů, k místnímu snížení jejich efektivní tloušťky a schopnosti překrýt vrcholky nerovností částic korozních produktů.

Dalším možným způsobem zhotovení nátěrů na ručně očištěný povrch OK bez nutnosti kompletního odstraní rzi je aplikace tzv. stabilizátorů či modifikátorů rzi, které se objevují na trhu zhruba od 60. let minulého století. Tyto kysele reagující (hodnota pH 1,5–3) tekuté nízkoviskózní přípravky na vodní bázi obsahují jako účinné slož-ky polyhydroxiaromatické sloučeniny, nejčastěji přírodní tanin a kyselinu fosforečnou, event. i filmotvornou slož-ku (vodní disperze organických polymerů) a jejich účinek spočívá v chemické vazbě kationů železa do relativně

nerozpustných chelátů a fosfătů. Určitou nevýhodou těchto stabilizátorů bývá dlouhá reakční doba pro dosažení neutrální reakce zkorodovaného povrchu (v závislosti na vlhkosti atmosféry několik dnů až týdnů), protože až po této době je možno zhotovit nátěry. Dalším omezením může v určitých případech být i tmavé zabarvení tanátových komplexů, které jsou při působení atmosférických srážek částečně vymývány a stékají na okolní fasády, kde vytváří z estetického hlediska nežádoucí a obtížně odstranitelné skvrny. Stabilizátory rzi nejsou obvykle určeny k samostatné finální úpravě ručně očištěného povrchu OK, nýbrž penetrací do mikroporézní struktury rzi a chemickou reakcí s některými jejími složkami mají vytvořit vhodný kompaktní podklad pod následné nátěry ke zvýšení jejich přilnavosti a tím i ochranné funkce v porovnání s nátěry aplikovanými přímo na zarezlý povrch. Myšlenka využití stabilizátorů rzi jakožto levnější alternativy ke kvalitní úpravě povrchu pod nátěry byla a zřejmě i nadále zůstane, zejména mezi laickou veřejností, velmi lákavá a to i navzdory tomu, že praktické zkušenosti s těmito přípravky nejsou vůbec jednoznačné a mimo jiné závisí i na typu použitého nátěru, složení a tloušť ce zbytkové rzi. Proto všeobecně nejsou doporučovány zejména v agresivních atmosférách [1, 2] a ze stejného důvodu nebylo jejich použití implementováno ani do současně platných technických předpisů a standardů jako jedna z možných variant k úpravě povrchu OK pod nátěry, viz např. [3].

Cílem této práce bylo laboratorní testování užitných vlastností přípravku na jiné bázi, a to organicky modifikovaného gelu kyseliny křemičité a s obsahem organických rozpouštědel, který by jako jediná a finální úprava zarezlého povrchu podstatně neměnil vzhled upravené rzi, fixoval zarezlý povrch stavebních konstrukčních prvků ze železných kovů proti stékání rzi a znečištění okolních fasád, zvýšil ochranné vlastnosti stávající vrstvy rzi a pokud možno byl i vhodným podkladem pod následné nátěry.

2 Vznik a složení rzi na železných kovech

Na rozdíl od některých neželezných kovů (Zn, Cd, Pb, Cu), kdy reakcemi s atmosférickými stimulátory koroze oxidem siřičitým a chloridy se vytvářejí kompaktní a stabilní hydroxisoli (zásadité uhličitany, sírany a chloridy) s ochrannými vlastnostmi, nevzniká při atmosférické korozi železa rez plošně rovnoměrnými reakcemi a v důsledku toho má výrazně heterogenní skladbu, a to jak v samotné vrstvě tak i v jejím plošném rozložení. Zatímco u uvedených neželezných kovů se v soustavě následných reakcí koroze stává nejpomalejším, tj. řídícím dějem, rozpouštění vzniklých ochranných vrstev, stimulují atmosférický SO₂ a Cl⁻ průběh koroze nelegované oceli a litiny zcela odlišným mechanismem, kdy (v případě dominantního znečištění atmosféry SO₃) primárně vzniklý síran železnatý se soustřeďuje plošně nerovnoměrně do tzv. síranových hnízd a korozní rychlost železných kovů ge pak převážně závislá na jejich četnosti a plošném rozložení. Korozními produkty železa jsou vedle Fe₃O₄ (magne-tit) zejména precipitáty oxidohydroxidů železitých FeOOH, a to jak v amorfní formě, tak i několika alotropických modifikací α a γ , popř. i β a δ , které však, s výjimkou vytvořených na tzv. nízkolegovaných patinujících ocelí, viz dále) postrádají ochranné vlastnosti. Vznik rzi je schématicky znázorněn na obr. 1 [4].



Obr. 1 – Schématické znázornění reakcí vzniku rzi na železných kovech v kapce solného roztoku

Při působení atmosfér. SO, je tento dalšími oxidačními složkami atmosféry (NO,, H,O,, O,) nejprve oxidován (reakce 1) za vzniku síranových anionů, které dále stimulují rozpouštění železa při anodickém ději (dílčí reakce 2-5):

$SO_2 + 2^{e} + O_2(aq) = SO_4^{2}$	(reakce 1)
$Fe + H_2O = Fe(OH)_{ads.} + H^+ + e^-$	(reakce 2)
$\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{\operatorname{ads}} + \operatorname{SO}_4^{2-} = \operatorname{FeSO}_4 + \operatorname{OH}^2 + \operatorname{e}^2$	(reakce 3)
$FeSO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	(reakce 4)
$Fe^{2+} + 2H_2O = FeO(OH) + 3H^+ + e^-$	(reakce 5)
Základní katodickou reakcí při atmosférické korozi je redukce kyslíku:	

nosfericke korozi je redukce kys

$$2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^-$$

(reakce 6)

(reakce 8)

Stimulační účinek síranových iontů se tedy projeví v jejich katalytické funkci anodického korozního děje (tj. snížení jeho aktivační energie). Síran železnatý vznikající v reakci 3 se plošně nerovnoměrně akumuluje na anodických místech ve výše zmíněných síranových hnízdech. Schematicky je vliv atmosférického oxidu siřičitého na korozi železa znázorněn na obr. 2 [5].

Obr. 2 – Mechanismus atmosférické koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým



Jednotlivé fáze vzniku nerozpustných složek rzi lze jinak znázornit tímto schématem (reakce 7):



rekrystalizace v pevné fázi

kde x může nabývat hodnot 0–1, v daném případě amorfního oxihydroxidu cca 0,4.

Alotropická přeměna v pevné fázi:

Y-FeOOH (s) => α -FeOOH (s), $\Delta G_{298}^{\circ} = -12 - (-5) = -7$ kJ.mol⁻¹ [6]

Amorfní oxidohydroxid železa představuje metastabilní (přechodný) stav při alotropické přeměně γ-FeOOH = α-FeOOH, zatímco α-FeOOH je konečný a nejvíce stabilní produkt atmosférické koroze železa (ΔG°_{200} je záporná, viz reakce 8) s nejnižší rozpustností (~10⁻¹⁰ µmol Fe/l při hodnotě pH 7), která může být až o několik řádů nižší než rozpustnost lepidokrokitu [7].

Podobným katalytickým mechanismem při anodickém rozpouštění železa působí i chloridy, které jsou přítomny ve formě aerosolů zejména v přímořských atmosférách.

3 Zvýšení ochranných vlastností rzi legováním ocelí

Složení uhlíkových a většiny nízkolegovaných ocelí prakticky neovlivňuje korozní odolnost v atmosférách. Výjimkou jsou pouze tzv. nízkolegované patinující oceli (dále NPO) se zvýšenou odolnosti proti atmosférické korozi s obsahem svnergicky působících legur Cr, Cu, Ni, Si a P, popř. i Mn v úhrnném množství do cca 5%, na kterých se v průběhu několika let vytvoří kompaktní vrstva rzi s ochrannými vlastnostmi. Tyto oceli vykazují ve vnějších atmosférách, s výjimkou atmosfér extrémně vlhkých a znečištěných, při vhodném konstrukčním uspořádání umožňující střídavé ovlhčování a vysušování povrchu, až trojnásobně vyšší korozní odolnost v porovnání s běžnými uhlíkovými ocelemi, přičemž tloušťka kompaktní vrstvy korozních produktů vytvořená za stejnou dobu expozice v témže prostředí je obvykle nižší u NPO než u uhlíkových ocelí. Základními vlastnostmi ochranné rzi – patiny jsou vyšší kompaktnost, nižší poréznost a vyšší obsah amorfní fáze a snížení či dokonce až úplné vymizení síranových hnízd. Pro uhlíkové i NPO platí, že korozní produkty vzniklé při atmosférické korozi jsou co do složení v obou případech v zásadě identické a obsahují jako hlavní složky magnetit, lepidokrokit, goethit a amorfní oxidohydroxid železitý <u>FeO_x(OH)_{3-2x}</u>. Na rozdíl od uhlíkové oceli však bylo prokázáno [8[, že ochranné vlastnosti NPO jsou především určeny vnitřní kompaktní vrstvou korozních produktů přiléhající k oceli, která se při expozici na atmosféře vytvoří během několika let alotropickou přeměnou původního lepidokrokitu na goethit přes metastabilní amorfní FeO (OH), v viz reakční schéma 7. Tato ochranná vrstva je vytvořena agregáty goethitu o primární velikosti krystalků max. 10 nm (nanokrystaly), zatímco u uhlíkové oceli byly zjištěny výrazně větší krystaly rzi (řádově stovky nm) ze směsi goethitu a lepidokrokitu a navíc jsou patrny i trhlinky o rozměrech pod 1 µm v samotné vrstvě rzi [8], viz obr. 3. Pomocí SEM (obr. 3) bylo tedy prokázáno, že krystalky lepidokrokitu jakožto hlavní složky vnější vrstvy patiny na NPO i celkové vrstvy rzi vytvořené na uhlíkové oceli mají až řádově větší rozměry než nanokrystalické částice goethitu ve vnitřní ochranné vrstvě patiny na NPO.

Obr. 3 – SEM mikrosnímky [8] po expozici na atmosféře 26 roků: a) porézní vnější vrstva patiny NPO obsahující převážně lepidokrokit o průměrné velikosti částic 0,5 μm, b) vnitřní kompaktní vrstva patiny NPO tvořená sférickými agregáty nanokrystalů goethitu o velikosti částic do 10 nm, c) necelistvá vrstva rzi postrádající ochrannou funkci vytvořená na uhlíkové oceli složená z relativně větších částic ze směsi lepidokrokitu a goethitu s patrnými trhlinkami a dutinami



Ve vnitřní ochranné vrstvě patiny u NPO byl navíc zjištěn zvýšený obsah Cr (kolem 3%) a dále i Cu a P, které inhibují růst krystalů a způsobují rovnoměrnější průběh korozního děje, a to zejména v počátečním stadiu

při vytváření ochranné patiny (do několika let). S rostoucí velikostí krystalů rzi vytvořené na uhlíkových ocelích zjevně roste i velikost pórů ve vrstvě a tím se snižují i její bariérové ochranné vlastnosti.

U NPO se předpokládá, že lepidokrokit, jakožto hlavní složka původně vzniklé nekompaktní a porézní vrstvy rzi (viz obr.3a), se během dlouhé doby expozice (min. 10 roků) přemění přes metastabilní amorfní $\underline{FeO_x(OH)_{3,2x}}$ na vnitřní kompaktní a stabilní vrstvu patiny vytvořené z nanokrystalického goethitu (obr. 3b), která způsobuje zvýšenou korozní odolnost těchto ocelí proti atmosférické korozi.

4 Stabilizátory rzi na bázi komplexotvorných látek

Nejrozšířenějším způsobem stabilizace rzi na železných kovech je vázání iontu Fe²⁺ do relativně nerozpustných komplexů v kyselém prostředí (pH 2–3) za přítomnosti alkoholů k usnadnění penetrace do vrstvy rzi. K tomuto účelu se využívají ve vodě rozpustné polyhydroxiaromatické sloučeniny (pyrokatechin, pyrogalol, kyselina galová) obsahující min. 2 hydroxiskupiny v o-poloze, nejčastěji však přírodní tanin v koncentraci obvykle do 10%. Chelátové vazby s ionty Fe²⁺ uvolněnými reakcí korozních produktů v kyselém prostředí a následnou oxidací vzdušným kyslíkem na Fe³⁺ se vytvoří dle následujícího schématu (obr. 4):

Obr. 4 – Vznik tanátových komplexů s Fe: a) monokomplex, b) biskomplex



Vzniklé tanátové komplexy mají výrazně tmavomodré zbarvení.

Pro dosažení kyselého prostředí se nejčastěji používá kyselina fosforečná v koncentraci obvykle do cca 15%, která zajišťuje nejen rozpuštění korozních produktů na Fe^{2+} , ale současně (při konc. do 15%) se kromě tanátového komplexu vytváří konverzní vrstva nerozpustného amorfního vivianitu

 Fe_3 (PO₄)₂. 8H₂O bělavého až namodralého zbarvení, podobně jako u tzv. železnatého fosfátu [9]. K chemickým reakcím se rzí tak dochází ke konkurenci mezi oběma účinnými složkami, tj. taninem a kyselinou fosforečnou. Při vyšších konc. kyseliny fosforečné se sice urychlí reakce se rzí, vznikají však nežádoucí rozpustné hydrogenfosfáty a dihydrogenfosfáty Fe, které obvykle vyžadují následný oplach vodou k jejich odstranění z povrchu, a to zejména v případě následných nátěrů. Při koncentraci kyseliny fosforečné nad 30 % vznikají popraskané černohnědé vrstvy na bázi dihydrogenfosfátů zcela nevhodné pod následné nátěry (obr. 3).

Kromě koncentrace taninu a kyseliny fosforečné závisí výrazně účinnost těchto typů stabilizátorů i na tloušťce zbytkové přilnavé vrstvy rzi (tj. po mechanickém odstranění vrchní nepřilnavé vrstvy) a jejím stáří, což obvykle dále určuje poměrné zastoupení jednotlivých složek rzi, tj. magnetitu, lepidokrokitu a goethitu. Bylo zjištěno [9,10], že jak tanin, tak i obvykle přítomná kyselina fosforečná reaguje nejsnáze s lepidokrokitem a nejpomaleji s goethitem. Tento závěr lze teoreticky odvodit i z toho, že goethit je termodynamicky nejstálejší (ΔG°_{298} je nejnižší), tj. nejméně reaktivní korozní produkt (viz výše). Na mladších a tenčích vrstvách zbytkové rzi (tloušťka do cca 50 µm a stáří do několika let) s vyšším podílem lepidokrokitu bude tedy taninový stabilizátor rzi lépe fungovat než na tlustých a starých rzích (tloušťka nad 100 µm a stáří nad 10 roků) s vyšším podílem méně reaktivního goethitu.

Ochranná funkce taninových stabilizátorů rzi, jakožto samostatné úpravy zkorodovaného povrchu, není obvykle při expozici na povětrnosti příliš vysoká a spíše se předpokládá jako vhodný podklad pod následné nátěry, které však musí být aplikovány až po dosažení přibližně neutrální reakce povrchu (pH výluhu 7), což může v závislosti na teplotě a vlhkosti atmosféry být několik dnů až týdnů, jinak hrozí vznik osmotických puchýřů v nátěru. Pro svoji korozně-inhibiční funkci se tanátování, jakožto samostatná a finální a konzervační úprava silně zkorodovaných historických a archeologických železných artefaktů, dále uchovávaných ve vnitřních a popř. i klimatizovaných prostorách, velmi osvědčilo v restaurátorské praxi [11].

Tanátováním zarezlého povrchu přípravky s vysokým obsahem kyseliny fosforečné (min. 30 %) se chemickou reakcí s lepidokrokitem vytvoří amorfní lesklá a kompaktní vrstva tanátů Fe, která však obsahuje mikrotrhlinky, viz obr. 5b [10].

> Obr. 5 – SEM mikrosnímky[10]: a) zbytková vrstva rzi bez úpravy stabilizátorem, b) po úpravě stabilizátorem (3% tanin + 30% kyselina fosforečná)



Shrnutí vlastností stabilizátorů rzi s účinnými složkami tanin + kyselina fosforečná:

• Vrchní nátěry musí být naneseny až na dokonale zreagovaný chemicky neutrální povrch (pH 6–7), jinak možný vznik osmotických puchýřů v následných nátěrech!

- Relativně dlouhá reakční doba (dny až týdny) zejména pro "staré" a tlustší méně reaktivní vrstvy rzi.
- U tlustších vrstev rzi je účinnost stabilizátoru obvykle omezena pouze na povrch vrstvy.
- · Změna barevného odstínu a vzhledu vrstvy rzi (temný odstín).

• Při aplikace *bez vrchních nátěrů* a expozici na povětrnosti možné nežádoucí zabarvení fasád či jiných materiálů stékajícími tanátovými komplex. sloučeninami.

• Bez vrchních nátěrů obvykle nízká ochranná účinnost při expozici na povětrnosti.

5 Vývoj stabilizátorů rzi na bázi gelu kyseliny křemičité

Snaha alespoň částečně eliminovat některé nedostatky taninových stabilizátorů rzi a přitom zvýšit ochrannou funkci již vytvořené souvislé vrstvy korozních produktů na uhlíkové oceli či litině, podobně jako je tomu u NPO, vedla k vývoji nového typu kapalného nízkoviskózního přípravku na rozpouštědlové bázi pod označením Silgel Stabil s účinnou složkou tetraethoxysilanem (TEOS) resp. jeho oligomerem ethylsilikátem 40 a přídavkem určitého množství organické pryskyřice. Přípravek snadno penetruje do mikroporézní struktury rzi, kde se kysele katalyzovanou hydrolýzou a polykondenzací účinkem atmosférické vlhkosti vytvoří tuhý nerozpustný gel, resp. xerogel kyseliny křemičité se schopností tyto póry utěsnit. Proces vzniku křemičitého gelu lze znázornit sumární a značně zjednodušenou reakcí – acidobázicky katalyzovanou hydrolýzou a polykondenzací TEOS za vzniku xerogelu kyseliny křemičité (v reakci pro zjednodušení uveden jako oxid křemičitý SiO₂) a ethanolu, který z gelu vytěká (reakce 9):

$$\begin{array}{c} \circ c_{2}H_{g} \\ c_{2}H_{g} \circ - \overset{\bullet}{\operatorname{Si}} - \circ c_{2}H_{g} + 2 H_{2} \circ \overset{H^{*}}{\longrightarrow} \operatorname{Sio}_{2} + 4 c_{2}H_{g} \circ H \end{array} \qquad (reakce 9)$$

Dílčí reakce vytvrzení gelu: hydrolýza ethoxy skupin na skupiny hydroxylové $-OC_2H_5 => -OH$ a následná polykondenzace a zesíťování za vzniku siloxanových vazeb a primárních částic gelu

 $2-Si\text{-}OH \Longrightarrow -Si\text{-}OSi\text{-}a \text{ jejich další agregace za vytvoření výsledné gelové struktury}.$

Principielně jde o vytváření gelové vrstvy technikou sol => gel, kde prekursorem je TEOS (kapalný sol TEOSu přechází na pevný křemičitý gel).

Na rozdíl od stabilizujcího účinku taninových stabilizátorů vazbou iontů železa ze rzi do nerozpustných chelátů a fosfátů bude v tomto případě spíše dominantní funkcí gelu utěsnění pórů ve stávající vrstvě rzi a tím zvýšení její bariérové ochranné funkce. Ale i zde lze v důsledku opačných nábojů předpokládat určitou vazbu kladných Fe^{2+} iontů do struktury křemičitého gelu se záporným nábojem, což by v důsledku mohlo bránit plošnému šíření siranových hnízd a tím být i jednou z příčin výrazného snížení korozní rychlosti v porovnání se rzí neupravenou. Třetí předpokládanou funkcí křemičitého gelu je vytvořit podmínky k zabránění stárnutí a krystalizace amorfního oxidohydroxidu Fe při jeho přeměně na goethit (viz reakční schéma 7 při přeměně korozních produktů), tj. aby na uhlíkových ocelích vznikla rez srovnatelného ochranného účinku jako na NPO, kde vznik a stabilizaci amorfního oxidohydroxidu Fe podporují legury Cu, P, Si, Ni a Cr. [12]. V případě uhlíkových ocelí se předpokládá kladný účinek amorfního křemičitého gelu při vzniku žádoucího amorfního oxihydroxidu Fe a zvýšení jeho stability, což je možné pouze v mírně kyselém prostředí daném kyselou katalýzou silikátového stabilizátoru (hodnota pH = 2–3). Zvýšení stability amorfního oxihydroxidu Fe pak zpomaluje nežádoucí alotropickou přeměnu lepidokrokitu na stabilnější goethit (reakce 8), protože goethit na uhlíkových ocelí, na rozdíl od NPO ocelí, vytváří při atmosférické korozi vrstvu rzi složenou z hrubších krystalů (částic) a na rozdíl od amorfního oxihydroxidu Fe postrádá bariérově ochranné vlastnosti (viz obr. 3c).

Při kyselé katalýze (pH = 2–3) probíhá sumární reakce 9 relativně pomalu – v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě atmosféry a četnosti výskytu atmosférických srážek týdny až měsíce. Po tuto dobu v důsledku stále přítomných nezreagovaných ethoxy skupin $-OC_2H_5$ si tímto způsobem upravená rez zachovává hydrofobní charakter a lesklý povrch, a teprve postupně působením atmosférické vlhkosti lesk ztrácí a stává se pro vodu smáčivou. Původním záměrem využitelnosti silikátového stabilizátoru bylo kromě samostatné finální úpravy rzi i vytvoření vhodné úpravy pod nátěry (teprve později se ukázalo, že to není vhodný způsob, viz kap. 7) a zde nesmáčivý povrch by mohl být překážkou pro aplikaci nátěrů, a to zejména vodouředitelných. V takovém případě by pak bylo nezbytné dosáhnout konečného vytvrzení gelové vrstvy a tím i její hydrofilizace v dostatečně krátké době (do několika hodin po zaschnutí do nelepivého stavu). Urychlení vytvrzení by se provedlo následnou aplikací silně kyselého kapalného tixotropního činidla (pH = 0,5–1,5) s dostatečnou smáčecí schopností povrchu dále (dále označení přípravku jako Urychlovač), který by se v mokrém stavu nechal působit po dobu několika hodin. Po dokonalém oplachu vodou a vysušení by pak bylo možno ihned nanášet vodouředitelné nátěry. Vliv změny pH při působení Urychlovače na stabilitu přípravku Silgel Stabil a potažmo i na rychlost vytvrzení vzniklé gelové vrstvy je patrný z obr. 6 [13].





Předhydrolyzovaný roztok TEOSu se stává solem oxidu křemičitého, proto i pro přípravek Silgel Stabil kvalitativně platí závislost stabilita/gelační čas – pH na obr. 6. Kysele katalyzovaný přípravek Silgel Stabil je formulován na hodnotu pH = 2–3 do tzv. isoelektrického bodu (v grafu vyznačeno jako IEB), což je hodnota pH, kdy částice solu SiO₂ nesou nulový náboj. V IEB jsou stabilita solu/gelační čas relativně vysoké a polykondenzace za vzniku siloxanových skupin (viz dílčí reakce 9) probíhá naopak pomalu, což je výhodné pro jeho skladování přípravku v hermeticky uzavřených obalech po dobu v řádu měsíců. Úpravou pH přípravku, ať už směrem k nižším hodnotám (pH = 0–2, částice solu nesou kladný náboj) či naopak vyšším (pH = 3–7, záporně nabité částice) se vždy sníží jeho stabilita, ale na druhé straně se urychlí proces polykondenzace vedoucí k zesíťování a vytvrzení gelu.

Pro urychlení vytvrzení a rychlého dosažení hydrofilního povrchu gelu byl přípravek Urychlovač formulován tak, aby po aplikaci na zaschlou vrstvu xerogelu přípravku Silgel Stabil způsobil posun pH právě do kyselejší oblasti na pH v rozsahu 0,5–1,5. Naopak, úprava pH gelu do vyšších hodnot (pH 4–7) se příliš neosvědčilo, protože tímto způsobem upravený gel vykazoval vyšší náchylnost k praskání a odlupování při zvýšených tloušťkách vrstvy.

Vliv Urychlovače na vzhled původně lesklé hydrofobní gelové vrstvy vzniklé dvojnásobným nánosem přípravku Silgel Stabil na silně zarezlou ocel i jeho účinek pro zlepšení smáčitelnosti povrchu je patrný z obr. 7.

Obr.7 – Zkorodovaný povrch oceli upravený přípravkem Silgel Stabil: a) horní část bez působení Urychlovače (viz lesklý povrch) a spodní část po působení urychlovače cca 2 hod (povrch zmatní), b) horní část bez Urychlovače nesmáčitelná vodou a na spodní části patrné zlepšení smáčitelnosti stejného povrchu po působení Urychlovače



Vliv stabilizátoru Silgel Stabil (2x nános štětcem) na zvýšení ochranných vlastností upravené rzi je patrný z otisků aktivované ferroxylové zkoušky (1% roztok K_4 Fe(CN)₆ + 3% NaCl), viz obr. 8. V místě prokorodování jsou na otisku patrné modré stopy berlínské modři. V horní části snímku je otisk neupraveného zkorodovaného povrchu (slepý pokus), ve střední části otisk rzi upravená stabilizátorem Silgel Stabil a ve spodní části otisk rzi upravené stejným stabilizátorem + přípravkem Urychlovač.

Obr. 8 – Výsledky aktivované ferroxylové zkoušky stabilizátoru Silgel Stabil (2 spodní otisky) oproti slepému pokusu –neupravené rzi (horní otisk)



TEOS i ethylsilikát 40 vykazují velmi dobrou přilnavost a kompatibilitu zejména ke křemenu a proto se již dlouhodobě používají jako pojivo pískových forem pro přesné odlévání kovů ve slévárenství. V památkové ochraně se využívají komerčně dostupné přípravky, které fungují jako konsolidanty je zpevnění povrchu pískovcových stavebních konstrukcí a soch [14, 15] a dokonce byly s úspěchem použity i při restaurování historických omítek s obsahem křemičitého písku [16]. V současné době, s ohledem na schopnost precipitace křemičitého gelu v pórech a jejich utěsnění aniž se významně sníží propustnost pro vodní páru, se jeví jako vhodná povrchová úprava železobetonových konstrukcí ke snížení jejich navlhavosti, rychlosti karbonatace i difúze chloridů [17]. Ale ani k úpravě vrstvy korozních produktů na OK není myšlenka využití přípravků na bázi TEOS zcela nová [12, 18–20]. V letech 1980–81 byly v tehdejším SVÚOM Praha prováděny pokusy úpravy rzi na nelegované uhlíkové oceli křemičitým gelem organicky nemodifikovaným a byla zjištěno výrazné snížení ustálené korozní rychlosti (až desetinásobně) u oceli s upravenou rzí v porovnání s neupravenou zkorodovanou ocelí při expozici na tehdejších korozních stanicích Praha-Letňany, Ústí n. Labem a Kašperské Hory [12]. Pokusy modifikace rzí gelem kyseliny křemičité (předhydrolyzovaným ethylsilikátem 40) byly prováděny na připravených modelových rzích kontaminovaných síranem železnatým v plošné koncentraci 5000 mg.m⁻² exponovaných jednak ve vlhké neznečištěné atmosféře (95% relativní vlhkosti) po dobu 3 měsíců a jednak i 1 rok na bývalých atmosférických korozních stanicích Praha-Letňany, Ústí n. Labem a Kašperské Hory. Pomocí IČ spektroskopie bylo prokázáno [12], že silikátem upravené vrstvy korozních produktů obsahují podstatně méně složky α-FeOOH v porovnání s neupravenými korozními produkty, což by potvrzovalo předpoklad, že gel kyseliny křemičité brání stárnutí a krystalizaci amorfního oxyhydroxidu Fe. Dále bylo ověřeno, že úprava rzi gelem kyseliny křemičité brání vzniku a plošnému šíření síranových hnízd, což bylo zjišťováno autoradiograficky za pomocí radioaktivního izotopu síry ³⁵S.

U povlaků vytvořených z anorganických gelů dochází při vysýchání a vytvrzování gelové vrstvy ke vzniku trhlinek v důsledku zániku kapilárních sil, přičemž náchylnost k praskání a velikost trhlin obecně roste s tloušťkou vrstvy. Trhlinky v gelové vrstvě snižují její mechanickou odolnost proti abrazi i bariérovou ochrannou funkci. V praxi se ukázalo, že u jakkoli nemodifikovaných anorganických gelů vzniklých např. z TEOS či ethylsilikátu 40 dochází k praskání vrstvy již při tloušťkách řadově desetiny µm, max. pak 1 µm [21, 22] a lze tedy zhotovit povlaky v této max. tloušťce. Naproti tomu, modifikací organickou pryskyřicí lze v závislosti na její koncentraci v gelové vrstvě zvýšit horní toleranční mez tloušťky bez výskytu trhlin až na několik µm, což platí i pro přípravek Silgel Stabil. Trhlinky jsou u tlustších povlaků (tzv. bahenní praskání), např. zinksilikátových nátěrů, patrny již pouhým okem (viz obr. 9), zatímco u tenčích povlaků v řádu µm teprve pod mikroskopem při zvětšení min. v řádu desítek.

Obr. 9 – Trhliny – "bahenní praskání" organicky nemodifikovaného zinksilikátového nátěru při tloušťkách vrstvy nad 130 μm, patrné pouhým okem



Obr. 10 – Trhlinky na některých místech ve vrstvě stabilizátoru 2 x Silgel Stabil aplikovaného na rzi v tloušť ce suché vrstvy řádově μm po expozici 7 dnů v korozní zkoušce čistá kondenzace, snímek z optického mikroskopu při zvětšení cca 80x



6 Ochranná účinnost silikátového stabilizátoru Silgel Stabil

Ochranná účinnost stabilizátoru Silgel Stabil, a to jednak ve verzi bez následné aplikace Urychlovače (označení SilGel), jednak po působení Urychlovače (označení úpravy SilGel U), byla provedena v porovnání s jedním typem komerčně vyráběného kyselého taninového stabilizátoru (pH 1,5) s účinnými složkami přírodní tanin (obsah 8%) a kyselinou fosforečnou (12%) označeného jako TAN a tzv. slepým pokusem, tj. stejně mechanickým způsobem upravenou rzí, ale bez jakékoli další úpravy (označení SLEP). Při úpravě vzorků rzi byly provedeny vždy 2 nánosy stabilizátorů štětcem a v případě SilGel U navíc i jeden nános Urychlovače (zhotovení po zaschnutí stabilizátoru SilGel a působení po dobu cca 2 hod) a poté důkladný oplach vodou k dosažení neutrální reakce povrchu. Pro přípravu zkušebních vzorků byly použity silně zarezlé ocelové plechy s výrazně důlkovým charakterem vrstvy rzi, které byly před nánosem stabilizátorů mechanicky očištěny drátěným kartáčem na stupeň DSt2 (ČSN EN ISO 8501-1) a otřeny suchým hadrem. Charakteristika zkorodovaného povrchu pro přípravu zkušebních vzorků byla následující:

 množství nepřilnavé rzi odstranitelné okartáčováním 	19 g/m ²
 množství zbytkové přilnavé rzi 	255 g/m ²
 přibližná tloušťka přilnavé zbytkové vrstvy rzi 	100–120 μm
obsah chloridů ve rzi	40 mg/m ²
• obsah síranů ve rzi	550 mg/m ²
• stáří rzi	neznámé, odhad několika desetiletí
• lokalita vzniku rzi	areál chemického závodu Pragochema

Pro posouzení ochranné funkce výše uvedených stabilizátorů rzi byly provedeny tyto laboratorní zkoušky:

a) Korozní zkouška v kondenzační komoře bez znečištění dle [23] po dobu 168 hod. Výsledky zkoušky jsou fotograficky zdokumentovány, viz obr. 10.

Obr. 10 – Vzhled vzorků exponovaných v korozní zkoušce kondenzační 168 hod



U SilGel U vznikl na povrchu jakýsi šedavý nálet, což je způsobeno popraskáním vrstvy a vznikem stíratelných šupinek – je patrné při pozorování optickým mikroskopem již při zvětšení 30x. Je tedy zřejmé při porovnání variant SilGel a SilGel U, že působení Urychlovače nepříznivě ovlivňuje kvalitu gelové vrstvy.

Nevýhodou vizuálního hodnocení vzorků exponovaných v korozní zkoušce je to, že jen obtížně lze rozlišit rez ze stávajícího zarezlého povrchu a novou při aktivní korozi vzniklou rez. Proto byla ještě provedena tzv. ferroxylová zkouška na indikaci aktivní koroze, kdy filtrační papír namočený do roztoku 1% roztok K_4 Fe(CN)₆ + 3% NaCl byl přitisknut na povrch vzorku, tak aby pod ním nevznikly vzduchové bublinky, ponechán cca 10 minut a po sejmutí byly v místě aktivní koroze patrny na papíru modré body nebo plošky berlínské modře, z jejichž četnosti a velikosti lze usuzovat na míru aktivní koroze, viz obr. 11 (u variant SilGel, SilGel U a TAN pro 1 exponovaný vzorek uvedeny vždy 2 otisky – rub a líc).





U var. SilGel jsou korozní plošky velmi malé, ale četné, zatímco u SiGelU jsou četnější spíše větší plošky. Pokud předpokládáme, že k aktivní korozi dochází pouze v místech porušení celistvosti povlaku, lze z otisku ferroxylové zkoušky lze usuzovat na velikost trhlin a jejich četnost. Var. SilGel U vykazuje tedy větší trhliny, které se projeví až samovolným odlupováním vrstvy, zatímco var. SilGel s menšími trhlinkami si i při lehkém mechanickém namáhání (otěru hadrem) zachovává svoji celistvost (viz obr. 10). Ochranná funkce var. TAN s nejvyšší četností korozních bodů vykazuje nejnižší ochrannou funkci a dokonce ještě nižší než neupravená vrstva rzi u var. SLEP.

b) Modelová zkouška schopnosti stabilizátorů zabraňovat uvolňování rzi vzniklé při aktivní korozi a tím i zhodnocení jejích bariérově ochranných vlastností – trvalý ponor zarezlého a stabilizátorem upraveného povrchu v demi vodě po dobu 22 dnů (528 hod), odběr vzorků lázně v pravidených časových intervalech a stanovení obsahu Fe metodou AAS a sledování rychlosti nárůstu konc. Fe ve vodní lázni a přepočet na jednotku exponované zarezlé plochy, viz obr. 12. Ve zkoušce lze současně posoudit i fixační funkci stabilizátoru zabránit nežádoucímu stékání rzi z povrchově upravených ocelových či litinových stavebních prvků na okolní fasády.

Obr. 12 – Uspořádání modelové ponorové zkoušky fixační schopnosti stabilizátorů proti uvolňování iontů železa – vzhled výluhů po ukončení zkoušky (528 hod ponoru): kádinky označené 1 a 3 – úprava rzi stabilizátory SilGel, 2 a 4 – stabilizátory SilGel U, 5 – taninový stabilzátor TAN, 6 – slepý pokus bez úpravy rzi SLEP



Obr. 13 – Výsledky ponorové zkoušky – časová závislost nárůstu koncentrace Fe uvolněné při aktivní korozi zarezlých povrchů exponovaných ve vodní lázni: SilGel – silikátový stabilizátor, SilGel U – silikátový stabilizátor + Urychlovač, SilGel N – silikátový stabilizátor s obsahem povrchově organicky modifikovaných nanočástic SiO₂ (velikost primárních částic 20 nm, měrný povrch 150 g/m², obsah v přípravku 2,6%), SilGel NU – silikátový stabilizátor s obsahem nanočástic SiO₂ (2,6%) + Urychlovač, TAN – taninový stabilizátor, SLEP – slepý pokus.



7 Shrnutí a závěry

Na základě obou provedených zkoušek lze formulovat tyto praktické závěry:

• Nově naformulovaný přípravek Sil Gel Stabil (odpovídá testované var. SilGel) je možné v 1-2 nánosech

zhotovených nejlépe štětcem využít ke zvýšení ochranných vlastností již vytvořené rzi proti aktivní korozi jako samostatná úprava bez nutnosti vrchních nátěrů. Aplikace přípravku na povrch zbavený nepřilnavé rzi mechanicky v 1 až 2 nánosech, přičemž počet nánosů bude záviset na tloušťce zbytkové rzi – u rzi o tloušťce do cca 50 μm postačí jeden nános, u tlustších vrstev pak dva nánosy.

 Nejlepší schopnost pro fixaci rzi, tj. nejnižší rychlost nárůstu koncentrace iontů Fe při aktivní korozi při trvalém ponoru vzorků stabilizátorů ve vodní lázni vykazuje z testovaných typ SilGel (viz obr. 13). Nejhorší se naopak ukazuje stabilizátor TAN, který zcela postrádá schopnost fixace rzi.

Přídavek nanočástic SiO₂ v silikátových stabilizátorech (var. SilGel N a SilGel NU) nezvýšil fixační schopnost přípravku na rez a tím i jeho bariérově-ochrannou funkci (obr. 13).

• Na rozdíl od taninového typu TAN, silikátový stabilizátor SilGel bez následného působení Urychlovače vytvrzení prakticky nezabarvuje ani jinak nemění vzhled upravené rzi (viz porovnání var. SilGel a TAN, obr. 10). Avšak při následné aplikaci Urychlovače se již v některých případech může projevit nerovnoměrné zabarvení rzi do šedivého odstínu způsobené trhlinami ve vrstvě a samovolným odlupováním povlaku ve formě drobných volně ulpěných šupinek gelu patrné už pouhým okem, viz obr. 10. Vznik trhlinek v tlustších vrstvách (aplikace SilGel 2x štětcem) je patrný i u var. SilGel (bez následného působení Urychlovače). Na rozdíl od vrstev SiGel U (s následnou aplikací Urychlovače), avšak trhlinky zde nejsou viditelné pouhým okem, ale až pod mikroskopem při min. 30x zvětšení. Vznik takových trhlinek ve vrstvě sice nesníží mechanickou pevnost gelového povlaku (povlak zůstává i v místě výskytu trhlinek soudržný a neodlupuje se samovolně), může však dojít ke snížení jeho bariérově-ochranné funkce. Při hodnocení bariérově-ochranné funkce gelových povlaků, nýbrž je nutno respektovat maximální horní toleranční mez tloušťky, aby bylo zabráněno praskání vrstvy.

 Na rozdíl od var. TAN, kdy princip inertizace volných iontů Fe²⁺ spočívá v chemické reakci za vzniku nerozpustných chelátů Fe, působí silikátový stabilizátor SilGel spíše jako utěsňovač mikropórů ve stávající vrstvě rzi a – za předpokladu, že nedojde k popraskání vrstvy gelu při nadměrných tloušťkách vrstvy – vykazuje i jako samostatná úprava rzi určitou bariérově-ochrannou funkci.

 Protože dominantní funkce silikátového stabilizátoru SilGel nespočívá v chemické reakci se rzí, jako je tomu u taninových stabilizátorů typu TAN, nebude zřejmě jeho účinnost tak ovlivněna stářím rzi a její tloušťkou (viz diskuse v kap. 4)

• Urychlovač vytvrzení iniciuje vznik trhlinek v gelové vrstvě SilGel, které se projeví jako šedivý nálet (viz var. SilGel U, obr. 10), a tím způsobí určité snížení její bariérové ochranné funkce (viz otisky ferroxylové zkoušky var. SilGel vs. var. SilGel U).

Zkoušky kompatibility organických nátěrů se rzí upravené přípravkem SilGel zatímnepřinesly očekávané výsledky – oproti nátěrům zhotovené přímo na neupravené rzi vykazují výrazné snížení přilnavosti, hodnoceno mřížkovým řezem dle ČSN EN ISO 2409.

Pokud jde o přípravek SilGel Stabil, nabízí se tyto možnosti jeho využití:

 Výrazné snížení další rychlosti koroze již zarezlých ocelových dílů používaných bez ochranných povlaků a/nebo fixace zarezlého povrchu proti stékání rzi a nežádoucího znečišťování okolních fasád korozními produkty.

 Stabilizace vrstvy rzi na železných kovech v případech, kdy je požadováno zachovat původní vzhled zarezlého povrchu, např. u některých historických kovářsky zhotovených artefaktů.

• Alternativní použití se nabízí ke stabilizaci a fixaci patiny vznikající na nízkolegovaných patinujících ocelí při vytváření jejích ochranných vlastností ještě v počátečním stadiu (do několika let).

Literatura

- [1] Schmid E.V., Exterior Durability of Organic Coatings, FMJ Internat. Publication, 1988, s. 176
- Bartoníček R., Volba materiálu a protikorozní ochrana v chemickém průmyslu, SNTL Praha, 1980, s. 301
- [3] ČSN EN ISO 12944-4. Nátěr. hmoty protikorozní ochrana ocel. konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – část 4: Typy povrchů podkladů a jejich příprava, 2008

- [4] Novák P., Hron T., Msallamová Š, Kouřil M. "Nový indikační sytém pro demonstraci korozního článku s různým ovzdušněním", *Chemické listy*, 105, 273–277 (2011)
- [5] Příspěvek,,Atmosférická koroze", dostupné na http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/p_atmos.htm
- [6] Majzlan M., Navrotsky A., Schwertmann U. "Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 1049–1059 (2004)
- [7] Schwertmann U. "Solubility and dissolution of iron oxides", *Plant and Soil* 130, 1–25 (1991)
- [8] Yamashita et al "The Long Term Growth of the Protective Rust Layer Formed on Weathering Steel by Atmospheric Corrosion during a Quarter of the Century", *Corrosion Sci.* 36(2), 283–299 (1994)
- [9] Almeida E., Morcillo M. "The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid", *Corrosion Sci.*, 39(9), 1561–1570 (1997)
- [10] Barrero C.A., Ocampo L.M., Arroyave C.E. "Possible improvements in the action of some rust convertors", *Corrosion Sci.* 43,1003–1018 (2001)
- [11] Selucká A., Mazík M. "Stabilizace zkorodovaných železných předmětů taniny", Sborník přednášek z konference Povrchové úpravy železných kovů, Technické muzeum Brno, 2012
- [12] Bartoň K., Kuchyňka D., Bartoňová S. "Vytváření ochranných rzí na nízkouhlíkových ocelích", KOM 25(6), 21–25 (1981)
- [13] Iler R.K., The Chemistry of Silica, Willey Int. Publ., N.Y. 1979 či ruský překlad Chimija kremnězema, Moskva, 1982
- [14] Zelinger J. a kol. Chemie v práci konzervátora a restaurátora, Academia Praha, 1987
- [15] Wheeler G., Alkoxysilanes and Consolidation of Stone, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 2005
- [16] Biskup E. "Záchrana vzácných omítek státního hradu Pernštejn", Povrchové úpravy 1, 12 (2009)
- [17] Franzani E. et al "Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatment", *Cement & Concrete Composites* 44, 69–76 (2013)
- [18] Bartoň K., Kuchyňka D., "Způsob zvýšení ochranné účinnosti rzí vzniklých na nelegovaných ocelích a litinách atmosférickou korozí", AO č. 206482, 1980
- [19] Schutt G.T. "Method for treating oxidized steel surfaces", US Pat. 4071380, 1978
- [20] Montes E. "Primer over hand-cleaned rusted steel", US Pat. 4647479, 1987
- [21] Guglielmi M. "Sol-Gel Coatings on Metals", J.of Sol-Gel Sci. and Technol. 8, 443-449 (1997)
- [22] Wang D., Bierwagen P. "Sol-gel coatings for corrosion protection", Progr. in Org. Coat.64, 327–338 (2009)
- [23] ČSN 038131 "Korozní zkouška v kondenzační komoře", režim zkoušky A, vydána 7/1973

TECHNOLOGIE VYSOCE ÚČINNÝCH FOTOKATALYTICKÝCH POVRCHŮ A JEJÍ PRAKTICKÉ VYUŽITÍ

ŠEFL P.

Advanced Materials-JTJ

Summary

The second generation of photocatalytic coatings is based on using a new type of binder. This significantly increases the usable photocatcive surface of the photocatalyst and thereby significantly increases the photocatalytic activity of the coating layer. By making the coating is created highly efficient photocatalytic surface. Its effectiveness is approaching the pure photocatalytic activity of the photocatalyst.

Surfaces that achieve at least 30 percent or more of photocatalytic activity of pure photocatalyst are capable of highly efficient purification of air and water from hazardous substances, odors and microorganisms. They also let you create areas with permanent disinfection function against which the microbes are unable to develop resistance. They exhibit an exceptionally strong self-cleaning ability which fully prevent the deposition of atmospheric dirt and algae and fungi on the surface of buildings in the horizon of decade or more.

The representative of second generation of photocatalytic coatings are products of Advanced Materials-JTJ. They have a brand FN.

Key words

Advanced Materials-JTJ, FN coatings, photocatalysis, highly efficient photocatalytic surface, air purification, self-cleaning effect, disinfection, nanotechnology

Úvod

Vědecko-technický rozvoj přináší nové druhy materiálů a technologií, které nám poskytují nové kvality a zcela nové možnosti v nejrůznějších oblastech lidské činnosti. Poměrně novou skupinou jsou i technologie a výrobky založené na využití fotokatalýzy.

Fotokatalýza, která je řazena mezi fotochemické procesy byla systematicky prozkoumána a popsána až v sedmdesátých letech dvacátého století japonským profesorem A. Fujishimou.

Nejběžněji využívaným fotokatalyzátorem je nanokrystalický anatas (forma TiO_2). "Jednou ze specifických vlastností nanokrystalického anatasu je fotokatalytická aktivita anatasu umožňující degradovat na povrchu jeho nanočástic, působením ultrafialového záření za pokojové teploty, veškeré organické struktury, včetně mikroorganismů. Nakonec dochází k jejich úplné oxidativní mineralizaci, tedy přeměně na jednoduché anorganické sloučeniny (vodu, oxid uhličitý a příslušné minerální kyseliny). Tyto děje jsou založeny na pohlcování světelných kvant polovodičovou elektronovou strukturou anatasu, což vede ke vzniku dvojic kladných a záporných nábojů. Ty se na povrchu nanočástic transformují na vysoce reaktivní radikály, které následně atakují veškeré organické látky a mikroorganismy obsažené v okolním vodném roztoku popř. plynné fázi. Tím je zahájen sled jejich degradačních reakcí vedoucí nakonec až k neškodným minerálním produktům.

Druhou významnou vlastností anatasu je jeho fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita. Neozářený povrch anatasu má, podobně jako je tomu u jiných oxidů kovů, hydrofobní charakter. Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky, které rozptylující světlo, a tím vytvářejí neprůhlednou vrstvu. Působením ultrafialového záření se však povrch anatasu stává silně hydrofilním, vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm dokonale průhledný molekulární film, po kterém další voda snadno stéká [1].

Objev fotokatalýzy otevřel možnost vytváření materiálů a technologií, které budou světelnou energii využívat k čištění vody a vzduchu a pro povrchy se samočistící a permanentní desinfekční funkcí. Efekty, které nově objevený jev nabízel, se rychle staly inspirací pro vědce a inženýry, kteří se snažili využít vlastnosti nanočástic TiO, pro praktické aplikace v konkrétních výrobcích a technologiích.

Fotokatalytické produkty první generace

Od konce osmdesátých let se již na trhu začaly objevovat (zejména v Japonsku) první produkty s fotokatalytickým efektem. Šlo především o nátěrové hmoty, jejichž složkou byl prachový nanokrystalický TiO, (anatas). Následně se na trhu objevily i další fotokatalytické materiály využívající fotoaktivní TiO₂: keramika, sklo a beton a také fólie a textilie (devadesátá leta a přelom století). Tato první generace fotokatalytických produktů však do značné míry zaostala za prvotními nadšenými představami o praktické využitelnosti fotokatalýzy. Byly sice fotokatalytické, ale jejich účinnost byla, v porovnání s čistým fotokatalyzátorem, velmi nízká. Hlavní příčinou je velmi malý celkový povrch nanokrystalů fotokatalyzátoru na němž mohla u těchto produktů probíhat fotokatalytická reakce (využitelný fotoaktivní povrch).

Typickým příkladem jsou fotokatalytické nátěrové hmoty se silikátovou matricí. Většina nanokrystalů fotokatalyzátoru je v nich obalena silikátovým pojivem a jen povrch některých z nich je otevřen pro přístup vzduchu a ultrafialového záření (viz obr. 1).

Obr. 1 – Fotografie z elektronového mikroskopu: silikátové pojivo v nátěrové vrstvě obaluje většinu nanokrystalů fotokatalyzátoru



Takové pojivo fakticky redukuje využitelný fotoaktivní povrch nátěrové vrstvy. Fotokatalytická účinnost v důsledku toho dosahuje u fotokatalytických nátěrových hmot první generace obvykle jednoho až dvou procent fotokatalytické účinnosti čistého fotokatalyzátoru. Malá velikost využitelného fotoaktivního povrchu a tím i poměrně nízká fotokatalytická účinnost se vztahuje i k dalším fotokatalytickým produktům první generace jako je beton, keramické dlaždičky, sklo a textilní materiály. Produkty s nízkou fotokatalytickou účinnosti sice mají schopnost čistit vzduch a vodu, likvidovat mikroorganismy a vykazují samočistící vlastnosti, ale tyto efekty jsou velmi limitované. Jejich praktická využitelnost pro skutečně účinné čištění vzduchu a vody je proto problematická.

Fotokatalytické produkty druhé generace

Obecně lze říci, že čím větší má konkrétní materiál využitelný fotoaktivní povrch, tím je fotokatalyticky účinnější a tím je také schopen účinněji čistit vzduch, vodu, likvidovat mikroorganismy a zajišťovat samočistící funkci. Cestou ke zvýšení fotokatalytické účinnosti konkrétního materiálu je vyvinutí takové matrice, která maximalizuje využitelný fotoaktivní povrch nanokrystalů fotokatalyzátoru. Produkty, které splňují tuto podmínku označujeme za fotokatalytické produkty druhé generace.

Příkladem jsou fotokatalytické nátěrové hmoty s označením FN^{\otimes} (FN), které vyvinula a již šestým rokem dodává na trh česká společnost Advanced Materials-JTJ. Fotografie z elektronového mikroskopu ukazuje vysoce porózní mikrostrukturu FN nátěrové vrstvy, v níž jsou nanokrystaly TiO₂ koncentrovány na povrchu členitých houbovitých útvarů minerálního pojiva, kde jsou pevně ukotveny. Zde jsou dobře přístupny vzduchu i ultrafialovému záření (3D porózní morfologie minerální nátěrové vrstvy s povrchovým ukotvením fotokatalyzátoru). Jeden metr čtvereční plochy, opatřené FN nátěrem, obsahuje typicky 500 m² fotoaktivního povrchu nanokrystalů fotokatalyzátoru.

Obr. 2 – Fotografie z elektronového mikroskopu: mikrostruktura nátěrové vrstvy vytvořené FN



Povrchy ošetřené těmito nátěry vykazují mnohonásobně vyšší fotokatalytickou účinnost při čištění vzduchu a vody od organických (i některých anorganických) látek, než je tomu u konkurenčních nátěrových hmot, které využívají silikátovou nebo sol-gel matrici. Nátěr s označením FN®3 dosahuje téměř účinnosti čistého fotokatalyzátoru.



Obr. 3 – Porovnání fotokatalytické účinnosti produktů na současném trhu (na základě testů podle ISO 22197-1 a 22197-3; 2011)

Technologie vysoce účinných fotokatalytických povrchů

Fotokatalytické produkty druhé generace přinášejí technologii vysoce účinných fotokatalytických povrchů, jejíž fotokatalytická účinnost se přibližuje účinnosti čistého fotokatalyzátoru. Povrchy, které dosahují alespoň 30 a více procent fotokatalytické účinnosti čistého fotokatalyzátoru jsou schopny vysoce účinně čistit vzduch i vody od nebezpečných látek, zápachu a mikroorganismů, umožňují vytvářet plochy s trvalou desinfekční funkcí, proti níž si mikroorganismy nejsou schopny vytvořit odolnost. Vykazují mimořádně silnou samočistící schopnost, která plně zabraňuje usazování atmosférické špíny a růstu řas i plísní na povrchu budov v horizontu deset i více let. Pro provoz technologie v interiérech je nutno zajistit aby byl fotokatalytický povrch vytvořený FN aktivován ultrafialovým světlem, které do místnosti může pronikat jako složka denního světla okny, nebo je dodáváno umělým zdrojem UV záření (zářivka nebo LED). V exteriéru dodává dostatečné množství ultrafialového záření Slunce.

Uplatnění v interiérech

Technologie vysoce účinných fotokatalytických povrchů vytvářených FN nátěry (FN povrch) dosahuje typicky účinnosti dekontaminace vzduchu od 50 % polutantů při jediném kontaktu světlem aktivovaného FN povrchu se vzdušnou masou. Má široké uplatnění ve zdravotnických zařízeních, školách, domácnostech, hotelích, restauracích, kancelářích i průmyslových provozech a chovech živočichů. Obecně slouží v interiérech budov jako spolehlivá, nízkonákladová čistička vzduchu, která je schopna nahradit investičně i provozně nákladné tradiční technologie zejména tam, kde je vzduch nutno čistit od relativně nízkých koncentrací škodlivin nebo zápachu. FN povrch zároveň likviduje všechny mikroorganismy, které s ním přijdou do kontaktu. Tím snižuje, v prostorech, kde je aplikován, i koncentrace bakterií a virů a zmenšuje riziko přenosu nákaz. FN povrch je technologií, která komplexně zkvalitňuje vnitřní prostředí v budovách. Pro dosažení vysoké kvality vzduchu ve vnitřním prostředí budov je vhodné doplnit technologii FN povrchu jednoduchou, spolehlivou a úspornou čističkou vzduchu, která má ionizátor a snižuje prašnost s pomocí elektrostatických filtrů a samozřejmě zajistit větrání, aby se předešlo hromadění CO₂.

Technologie FN povrchů je dnes uplatněna ve stovkách domácností v mateřských a základních školách, zdravotnických zařízeních domovech seniorů, v hotelech, kuchyních a restauracích, na toaletách i v průmyslových provozech v České republice, na Slovensku, ve Španělsku, Irsku, Velké Británii, v Číně, USA, Kanadě, Novém Zélandu a v mnoha dalších zemích.

Velmi perspektivní je uplatnění technologie FN povrchů v nemocnicích. FN nátěry se zde aplikují především na povrchy, které nejsou pravidelně desinfikovány (např. strop). Právě na takových površích se mohou vyvíjet odolné kmeny bakterií, které působí nozokomiální infekce. Aktivovaný FN povrch velmi účinně likviduje jakoukoli bakterii. Nejenom že ji zabije, ale její mrtvé tělo i dokonale rozloží (spálí) tak, že po něm nezůstanou žádné zbytky. Uplatnění FN nátěrů v nemocnicích vytváří další článek systému hygienických opatření, který může významně přispět ke snížení rizika vzniku a přenosu nebezpečných nemocničních nákaz.

Uplatnění technologie FN povrchů v domácnostech, ve školách a na pracovištích v oblastech se sníženou kvalitou ovzduší vytváří v interiéru budov zdravější prostředí a tím snižuje nemocnost lidí, kteří v něm pobývají. FN nátěry jsou využívány lidmi trpícími alergiemi, protože snižují koncentrace alergenů v místnostech, kde jsou aplikovány.

Obr. 4 – Peking, ČLR – největší a nejmodernější spalovna odpadů v Asii (velíny i vlastní provoz spalovny jsou vybaveny FN nátěry a systémem UV osvětlení – technologie výrazně redukuje zápach spojený s provozem spalovny)



Obr. 5 – Praha, ČR- Uplatnění FN nátěrů jako technologie pro eliminaci pachu z jídla v kuchyni



Obr. 6 – Praha, Nemocnice Motol – dětská hematologie – uplatnění FN nátěrů ve zdravotnickém zařízení



Obr. 7 – ČR, Ostravsko, Paskov – Mateřská škola – uplatnění FN pro vytvoření zdravějšího vnitřního prostředí pro děti v oblasti se špatnou kvalitou ovzduší. Dlouhodobé sledování nemocnosti podle metodiky hygienických stanic ČR dokladuje snížení nemocnosti dětí v obdobích zvýšeného výskytu respiračních nákaz typicky o 30–50 %



Uplatnění v exteriéru

Nejběžnějším uplatněním technologie FN povrchů v exteriéru je vytváření samočistících povrchů zdí fasád a střech, na kterých se neusazuje atmosférická špína a nerostou na nich řasy ani plísně a zůstávají dlouhodobě zcela čisté.

Tak jako u jiných skupin výrobků, jsou i mezi nátěrovými hmotami značné rozdíly v kvalitě – v tom jak účinně a jak dlouho jsou schopny plnit úlohy, ke kterým jsou určeny. To platí i pro nátěry deklarující samočistící funkci. Pominu-li ty, u kterých je deklarace samočistící schopnosti pouhým marketingovým trikem, platí u každého výrobku to, že se samočistící funkce v důsledku vlivů vnějšího prostředí a stárnutí materiálu postupně oslabuje.

Prakticky všechny nátěry založené na využití hydrofobního efektu nedokážou zabránit zanášení povrchu špínou, ale pouze tento proces zpomalí. Hydrofobita totiž v období, kdy neprší, nedokáže zamezit přilepení lepivých složek špíny na povrch nátěrové vrstvy. Smytí takové špíny je pak již obtížné i s použitím tlakové vody. Erozivní povětrnostní vlivy a rozkladné působení UV záření pak postupně oslabují i hydrofobní efekt.

Samočistící účinek nátěrových hmot využívajících fotokatalýzy je závislý na tom jaká je fotokatalytická účinnost konkrétního nátěru (rozdíly mezi jednotlivými produkty mohou být i více než stonásobné) a přirozeně i na tyto nátěry působí eroze v důsledku povětrnostních vlivů. U první generace nátěrových hmot s pojivovou matricí na bázi silikátu nebo sol-gel, která má nízkou fotokatalytickou účinnost, platí, že jejich samočistící schopnosti pouze zpomalují znečištění povrchu, nedokážou ho však zastavit.

Vysoce účinný fotokatalytický povrch, který vytvářejí FN nátěry, je schopen dlouhodobě (i desítky let) nejenom plně eliminovat usazování atmosférické špíny, ale také efektivně brání růstu řas a plísní a návazně i lišejníku a mechů. Efekt může být ve vnějším prostředí ukončen pouze odstraněním nátěrové vrstvy (např. sedřením nebo dlouhodobým působením eroze) nebo jejím překrytím jiným materiálem (např. nátěrem), který zamezí přístupu světelné energie. Výrobce poskytuje, díky mimořádně účinnému fotokatalytickému efektu svého materiálu, na tuto funkci (pro svislé plochy) desetiletou garanci, kterou návazně poskytují svým zákazníkům i certifikované firmy, které se aplikací FN zabývají.

Hlavní výhody použití FN:

 ošetřený povrch se dlouhodobě (na svislých plochách deset i více let) nezanáší atmosférickou špínou a neporůstá řasami, plísněmi, mechy a lišejníky. Špína, řasy a plísně jsou proaktivně likvidovány fotokatalytickým efektem. Ošetřený povrch zůstává zcela čistý,

- · špína není schopna proniknout do podkladu a hloubkově ho penetrovat,
- · zaschlá nátěrová vrstva je inertní a chemicky nereaguje s podkladem,
- nátěrová vrstva je vysoce paropropustná a umožňuje podkladu "dýchat",
- plná samočistící funkčnost nátěrové vrstvy se dá snadno obnovit provedením nového nátěru,

• nátěr lze snadno odstranit mechanickými prostředky (kartáč a voda) bez použití chemie aniž by došlo k poškození podkladu.

Obr. 8 – Praha, Barrandov – prezentační a testovací stěna FN povrchu. Na stěně byly záměrně ponechány některé plochy bez ošetření FN nátěrem. V podmínkách silně znečištěného vzduchu automobilovým provozem (denně zde projede 30–40 tis. automobilů). Plochy bez ochranného FN povrchu rychle tmavnou v důsledku usazování atmosférické špíny



Obr. 9 – Náhrobní deska – teraso-natřeno FN®1- těsně po provedení nátěru (2011)



Obr. 10 – Náhrobní deska – teraso-natřeno FN®1- po dvou letech (2013)





Obr. 11 – Náhrobní deska – teraso-natřeno FN®1-po čtyřech letech (2015)- hrob vlevo

Obr. 12 – Villa Bianca I (Praha 6) – obklad – mramor, ošetřeno FN®1 (2012)



Technologie FN povrchů je v současnosti, díky vysoké účinnosti, při čištění vzduchu, prakticky jediným prostředkem, který je schopen (pokud by byl použit masově a s preferencí míst s koncentrovaným znečištěním) účinně snižovat koncentrace imisních látek rozptýlených ve vzduchu velkých měst a průmyslových aglomerací.

Jak prokázali ing. Jiří Rathouský a Mgr. Radek Žouželka z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR ve své nejnovější studii, eliminace škodlivin z ovzduší pomocí FN nátěrů je vhodná nejenom pro molekuly organických látek, ale také pro oxidy dusíku (NOx). Výsledky měření jednoznačně dokládají, že vysoce účinný fotokatalytický povrch vytvořený FN nátěry radikálně snižuje jak koncentrace NO, tak i NO₂ v laminárním i turbulentním proudění vzduchu, při různých koncentracích a vlhkosti a to nejenom v počátečním, ale i dlouhodobě ustáleném stavu.

Pro konkrétní podmínky pražského Smíchova (lokalita Anděl) vychází, podle zmíněné studie, že 1 m² fasády domu, natřené FN nátěrem, odstraní za jeden rok z ovzduší 0,3 kg NOx (NO + NO₂). Jde o plné odstranění v důsledku navázání oxidů dusíku rozptýlených ve vzduchu do kyseliny dusičné a návazně do dusičnanů.

Literatura

[1] Jirkovský, J., *Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém*, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského ČAV, oddělení elektrochemických materiálů, Sborník-Jirkovský-přednáška, 2008 (http://www.jh-inst. cas.cz/3nastroje/data/dokument/soubor/Sbornik_Jirkovsky_prednaska_LS2008.pdf)

SAMOČISTÍCÍ NÁTĚR NA DŘEVO S FOTOKATALYTICKÝMI ČÁSTICEMI SELF-CLEANING COATING FOR WOOD WITH PHOTOCATALYTIC PARTICLES

BENDÁKOVÁ N.^{1,2}, MILIČ R.², PODZIMEK Š.^{1,2}

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

2 Synpo, akciová společnost, Pardubice, nela.bendakova@synpo.cz

Summary

This paper deals with preparation of photocatalytic composite material which is used in organic coating for wood. The composite material provides cleaning and antimicrobial properties. Different carriers were used for treatment with titanium dioxide or zinc oxide. Photo-effectiveness of the composite material was evaluated with degradation of the azo dye Orange II. Formulations were prepared from blend of acrylic and alkyd binder. Coatings with photoactive particles were exposed in QUV chamber. A degradation of binders was monitored by change of gloss. Electron scanning microscope was used for detailed close-up particles or coatings.

Key words

Photo-catalysis, TiO,, ZnO, Orange II, QUV, electron scanning microscope

Úvod

Z hlediska legislativy je vyvíjen čím dál tím větší tlak na minimum toxických látek, v tomto případě snižování množství biocidů v nátěrových hmotách. To vede k hledání alternativních možností pro zvýšení trvanlivosti a odolnosti nátěrů. Jednou z možností je použití fotokatalyzátorů. Fotokatalyzátory lze používat opakovaně, aniž by to mělo významný vliv na jejich účinnost, oproti tomu organické biocidy se časem vyčerpají. Je obecně známo, že fotokatalyzátory mají nežádoucí účinky na organické povlaky díky vzniku vysoce reaktivních radikálů vytvořených fotokatalytickou reakcí s kyslíkem, které je mohou poškodit. Pojivo odolné proti degradaci fotokatalyzátory, například silikátové, není vhodné pro aplikace na dřevo. Integrace fotokatalyzátoru do organického povlaku navrženého v patentu (EP 2373748A1) však nabízí řešení.

Oxid titaničitý a oxid zinečnatý jsou polovodiče s podobnými fotokatalytickými vlastnostmi. Vlivem světla o vlnové délce kratší než 385 nm dochází k aktivaci TiO₂. ZnO pohlcuje UV záření o vlnové délce kratší než 370 nm. Šířka zakázaného pásu určuje minimální energii světla potřebnou k tomu, aby bylo možné excitovat elektrony z valenčního do vodivostního pásu. Pro oxid titaničitý ve formě anatasu a oxid zinečnatý je tato energie 3,2 eV. Fotokatalytický účinek obou oxidů je ovlivněn velikostí, tvarem částic, měrným povrchem a spektrálními vlastnostmi. V přítomnosti vody jsou u obou oxidů generovány vysoce reaktivní hydroxylové radikály, které atakují organický substrát. Mezi výhody těchto katalyzátorů patří vysoká fotokatalytická aktivita, nízká cena, stabilita ve vodních systémech a nízká toxicita pro životní prostředí.

Popis experimentálních metod

Nosiče s fotoaktivními vrstvami byly připraveny dvěma metodami: mokrou depozicí a sol-gel procesem. Metodou mokré depozice byl na povrch nosiče navázán titanát, který byl hydrolyzován na TiO₂. Po vysušení takto upravených nosičů následovala kalcinace. Pomocí sol-gel metody a následné kalcinace byly připraveny tenké vrstvy TiO, a ZnO. Tím vznikla anatasová forma TiO, a aktivní forma ZnO.

Šířka zakázaného pásu upravených nosičů byla měřena pomocí spektrofotometru Shimadzu UV 2600 v režimu měření od 200–1400 nm s kalibrací na $BaSO_4$. K analýze byla použita spektra odrazivosti. Výsledkem je hodnota energie potřebné pro přechod z valenčního do vodivostního pásu v eV (tabulka 1).

Účinnost nosičů s fotoaktivní vrstvou byla porovnána pomocí degradace vybraného azobarviva. Azobarvivo Oranž II (CAS 633-96-5) bylo fotolyzováno v 0,0014% vodném roztoku s upravenými nosiči na Petriho miskách pomocí UV záření nízkotlakých fluorescenčních Hg výbojek (Blacklight BL 350). Tyto zdroje poskytují UV záření mezi 315 nm a 400 nm s intenzitou 4,8 mW.cm⁻² ve vzdálenosti 15 cm. Katalytická účinnost na povrchu upravených nosičů s TiO₂ a ZnO byla sledována úbytkem absorbance při odbarvování Oranže II. Absorbance roztoků byla měřena spektrofotometricky při vlnové délce 485 nm.

Pro nátěrový systém byla zvolena kombinace alkydového a akrylátového pojiva. Byly připraveny laky s obsahem 10 obj. % upravených částic a pro srovnání s 0,2 obj. % anatasové formy TiO₂ (Hombicat N100, CAS 13463-67-7). Nátěry byly připraveny aplikátorem se štěrbinou 150 μm. Odolnost na povětrnosti byla sledována urychleným stárnutím nátěrů v QUV komoře (QUV/solar eye Weathering Tester, Q-Panel Lab Products, GB) s fluorescenčními lampami s energií záření 0,48 W.m⁻².m⁻¹ při vlnové délce 310 nm. Degradace laku byla sledována měřením lesku (Micro-gloss-master, Sheen, GB). Lesk 60° byl měřen před a po expozici 3, 7, 14, 21 a 28 dní v QUV komoře.

Skenovací elektronový mikroskop TM3000 (Hitachi) s rentgenovým spektrometrem pro prvkovou analýzu v programu Quantax70 byl použit pro sledování vzhledu upravených částic a povrchu nátěru před a po expozici UV záření.

Výsledky a diskuze

Připravené fotoaktivní nosiče jsou charakterizovány v tabulce 1. Na částicích s TiO₂ upravených sol-gel metodou je vidět struktura "žil" (Obr. 1), oproti tomu částice se ZnO mají na povrchu "zrníčka" (Obr. 2). Na obrázku 3 a 4 jsou na základě prvkové analýzy ukázky upravených částic E s TiO₂ a ZnO, kde středně šedá barva znázorňuje Si (substrát nosiče) a světlá až bílá buď Ti nebo Zn. Šířka zakázaného pásu nosičů s tenkou vrstvou TiO₂ nebo ZnO se pohybuje kolem hodnoty 3,2 eV tak, jako tomu je u fotokatalyzátorů bez nosičů, kromě plných částic D, kde je pro iniciaci vzniku radikálů nutná energie 3,49 eV.

Nosič	Hustota	Střední velikost	Šířka zakázaného pásu [eV]		
	[g.cm ⁻³]	částic [µm]	upr. TiO ₂ ^{gel}	upr. ZnO ^{gel}	
А	0,5	20	3,26	3,13	
В	0,6	16	3,27	3,11	
С	1,1	11	3,29	3,18	
D	2,5	4	3,49	3,13	
Е	2,5	10	3,28	3,17	

Tab. 1 – Charakteristika fotoaktivních nosičů upravených vrstvou TiO₂ a ZnO

Obr. 1 – Částice C upravené TiO,gel

Obr. 2 – Částice A upravené ZnOgel





Bylo zjištěno, že Oranž II splňuje za daných podmínek model heterogenní fotokatalýzy, jelikož není fotolyzována bez použití fotoaktivních nosičů. Na obrázku 5 jsou uvedeny doby ozařování jednotlivých typů nosičů v závislosti na poklesu absorbance o 50, 75 a 99 %, kdy dochází téměř k úplnému odbarvení roztoku barviva. Z obrázku je zřejmé, že nosiče s vrstvou ZnO jsou účinnější než s TiO₂. To je možno vysvětlit různým složením a velikostí nosičů a také strukturou a specifickým povrchem fotoaktivních vrstev a rozdílnými spektrálními vlastnostmi. Nosiče s TiO, mají různou fotokatalytickou účinnost v závislosti na použité metodě přípravy tenké vrstvy.



Obr. 5 – Pokles absorbance v závislosti na čase ozařování pro jednotlivé typy nosičů

■ pokles absorbance o 50% 🔹 pokles absorbance o 75% 🔳 pokles absorbance o 99%

Ztráta lesku po expozici v QUV komoře kvantifikuje degradaci nátěru. V žádném ze vzorků nebylo po 28 dnech expozice pozorováno křídování. Byl vybrán nosič A (duté částice) a D (plné částice) s úpravou TiO₂^{gel} nebo ZnO^{gel}. Bylo potvrzeno, že anatas s průměrnou velikostí částic 2 μm u nátěrové hmoty (NH) rozruší strukturu pojiva po expozici UV záření, což bylo provázeno nejvýznamějším poklesem lesku (obr. 6). U nátěrů s upravenými fotoaktivními částicemi větší velikosti byl zjištěn menší pokles lesku.



Obr. 6 – Normalizované hodnoty lesku 60° po expozici v QUV komoře

Obrázek 7 ukazuje nátěr s upravenými částicemi A před osvitem v QUV komoře a vpravo po osvitu 21 dní. Většina částic je před osvitem pokryta nátěrem, ale po osvitu dojde k degradaci pojiva na částicích a tato obnažená fotoaktivní vrstva může působit na organické polutanty. Pojivo okolo částic není osvitem významně poškozeno. Pokud je do nátěru přidán pouze anatas s průměrnou velikostí částic 2 µm, dojde po 21 dnech v QUV komoře (obr. 8) k narušení struktury povrchu laku oproti neexponovanému vzorku vlevo.





Obr. 8 – Formulace s 0,2 obj. % částic TiO, před osvitem (vlevo), po osvitu (vpravo)



Závěr

Hlavním cílem bylo navrhnout organický nátěrový systém, který je odolný proti UV záření a má samočisticí vlastnosti díky fotokatalytickému účinku. Do formulace byly zavedeny inertní mikronové částice obalené TiO_2 ve formě anatasu nebo ZnO, s tloušťkou vrstvy v nanometrech, připravené různými metodami. Skrz modifikované částice nemůže pronikat světlo, tím nedochází k degradaci pojiva na spodní ploše částic a ty tak zůstávají ukotveny v nátěru. Takový povlak má samočistící vlastnosti, ale degradace pojiva je minimální.

Příprava fotoaktivní vrstvy metodou sol-gel lépe vyhovuje pro vybrané typy nosičů. Složení celé fromulace včetně upravených částic bylo optimalizováno z hlediska mechanických a lakařských vlastností. Výhodou je trvanlivost fotoaktivních částic, degradace organických polutantů bez použití biocidů, jistou nevýhodou je, že systém dobře funguje pouze za dostatku světla.

DEFECTS OF POWDER COATINGS APPLIED ON GALVANIZED STEEL DUE TO HYDROGEN CHARGING OF STEEL

DEFEKTY PRÁŠKOVÝCH POVLAKŮ NA ŽÁROVĚ ZINKOVANÉ OCELI VLIVEM NAVODÍKOVÁNÍ OCELI

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o.

Summary

This case study presents defects not associated with the actual hot-dip galvanizing process itself but with the additional coating procedure. A multi-coat system of hot dip galvanizing and powder coating is relative frequently used type of surface treatment for various products. In powder coating many various defects forming pinholes or bubbles are a common problem. There are many reasons for this defect. This paper presents failure analysis methodology and the step-by-step approach to the particular case study.

Key words

Hot-dip galvanizing, powder coating, pinholes, bubbles, hydrogen charging of steel

Introduction

Hot-dip galvanising is economic way of corrosion protection for wide number of household and industrial steel products. The industrial application of galvanized steels and galvanized steel with paint coatings dates to the half of 19th century. In common practice there are used two basic types for paint coating application:

• traditional (liquid) paints – the great development came with the progress of chemical industry (phenol formaldehyde resin discovery – 1910, nitrocellulose production – 1920, alkyd resins production 1930),

• powder coatings used in industrial application longer than 30 years.

The yearly average increase of powder coating application is ca 7-9 % in the last 15 years in the world. The choice of thermoset PC has a lot of advantages interesting for applying firms:

1) powder coating is immediately prepared for application,

2) they reduce the health risks for paint shop workers,

3) the cured coating has very good properties,

4) they do not contain thinner, do not release VOC emission into air.

Applied coatings melt at higher temperature when the chemical reaction occurred together with polymerization leading to curing and forming hard coating. These coatings are used for decorative and protective industrial applications. In case of decorative coatings the thickness varies in range 20–80 μ m. For functional thermoset coatings there are required coating thickness from 60 μ m to 80 μ m [1]. The powder coatings are mostly applied in paint shop by electrostatic spraying. Other methods cover immersion into fluid bed and tribo technology application. Applied coatings are then cured at temperature 160–220 °C for period ca 15–30 minutes. Higher temperature allows running of powder and its adhesion to metal's surface. After cooling the powder coating forms hard, resistant and uniform coating.

The powder coatings require suitable and careful preparation of surface. Similar as at traditional (liquid) paints' application the maximum care must be given to surface cleanness and anchoring profile is important, too. Type and level of surface preparation are significant affected by surface conditions and substrate type, type of contamination and requires for final products. The principles of preparation of metallic surfaces are:

- removal of impurities including salts, welding spatter, mill scale, grease, oils, etc.,

- forming of surface guarantee required coating adhesion,

- achievement of uniform condition of substrate surface.

The shape of products is significant for powder coating application. Mainly for electrostatic way of application the product shape must be consider so the sheltered areas without coating do not occurred.

Experimental methods

Steel panels with dimensions 950 x 1770 x 4.5 mm were galvanized, pre-treated by layer of iron phosphate and the finally the layer of powder coating was applied. There was found significant amount of defects in the form of pores, cavities, small craters (Fig. 1).

Fig. 1 – The amount of defects in powder coating layer - pores, cavities, craters

The measured powder coating thickness on panels was relative high – see Table 1. The measurement was performed by non-destructive method by gauge tool Dualscope MP 40 with dual probe EDX 10 pro measuring the individual values of thickness of zinc coating and organic coating in the same point. The calibration was done on associate etalon of galvanized L-profile by calibrate foils. The local thickness of zinc coating in range 90–140 μ m and powder coating in range 220–380 μ m was estimated on cross section of panel.

Panel side	Coating	Number of	Thickness [µm]				
		measure- ment	Average	Maximum	Minimum	Standard deviation	
1	organic zinc	50	221 76	305 82	198 68	16,2 3,3	
2	organic zinc	50	241 71	423 81	189 59	34,7 5,2	

Tab. 1 - Thickness of coatings on steel panel

The thickness of zinc coating is in accordance in requirements of standard EN ISO 1461 for steel substrates with wall thickness 4.5 mm. The thickness of powder coating is over the recommended values (according to standard EN 13438 the minimal thickness value is $60 \mu m$, according to powder coating supplier the minimal thickness value is $70-80 \mu m$).

There were taken samples from panel and performed a lot of microscopic evaluations to found the primary reason of defects. Analysis of defects' forming reason obtained both macroscopic and microscopic evaluation of surface and layers of both coatings. This approach enables to obtain the basic information about development of defects. It was necessary to evaluate both coatings (powder and zinc coatings) individually and also the boundary between organic coating and galvanized substrate. There were made samples of cross sections for evaluation of coating system by light optical microscope. The cross sections were recorded in magnitude in range from 10x to 1000x.

Results and discussion

In Fig. 2 there are selected images of surface of powder coating with defects. The regular circle defects' average varies between 300 and 600 μ m. |It is necessary to distinguish between the type of identified defects. The pores with circle shape were generated by expanded gas. The same reason leads to forming of craters as sunken areas created after ruptured bubbles which did not have time to heal. The shape of these defects is specific, it has the same primary reason and it is different from e.g. blisters created as the result of moisture penetration on the coating/substrate boundary. The zinc corrosion products usually formed under such blisters and the defects' shape is very unregularly. The amount of bubbles respectively caverns with circle shape and different sizes non-uniformly distributed in powder coating layer were found through whole thickness of powder coating layer (fig. 3).



Fig. 2 - Defects (craters) on outside (surface) of powder coating layer

Fig. 3 - The defects' appearance from inside of powder coating layer



After removing of powder coating there were found defects on galvanized surface in the shape of craters and cavities (fig. 4). Detailed microscopic evaluation of zinc layer shows that the primary reason of defects is in this zinc layer obtaining a lot of craters and cavities (fig. 5). There were found also foamed structures of metallic zinc (fig. 6). The defects in powder coating layer just following these ones in zinc coating layer (fig. 7).





Fig. 5 - Details of pores and cavities in galvanized zinc layer opened into powder coating layer




Fig. 6 - Foamed layer of galvanized zinc

Fig. 7 – The carry-over of defect from galvanized zinc layer into blue coloured powder coating layer (closed pore (left) and open pore (right))



Probably reasons of defects forming in surface treatment of steel panels:

- the hydrogen created during the pickling of rusted and mill scaled steel surface and absorbed into steel matrix. Recombination and release of hydrogen occurred just at ambient temperature but it taken long time because it depends on temperature. This means that significant hydrogen amount may release from steel during galvanizing procedure and also during the baking of powder coating. Gaseous hydrogen expanded, leaks through soft zinc layer to the surface and creates there cavities, craters, foam as was proved by microscopic analysis.

- the similar defects in powder coating layer may be caused also the residual moisture in capillaries of foamed zinc coating. The surface of galvanized steel is wetted during phosphatising bath procedure and water trapped in capillaries can be removed only after long-term drying. This capillary bonded water is removed just at higher temperatures above 130–150 °C, so up to procedure of melting and starting of crosslink of powder coating layer [2]. Defects caused by high pressure of water vapour released from capillaries in zinc coating cannot be excluded, too.

Conclusion

Combined (duplex) surface treatment system created by galvanized zinc coating and powder coating is the type of surface treatment giving protective and decorative properties of products for 25 years period. Any defects in surface treatment reduce its corrosion and decorative quality.

The hydrogen ingress of steel may be easily occurred during the cleaning of scaled steels by acid pickling and hydrogen absorbed in steel may release and create defects both in zinc layer and powder coating layer during subsequent thermal procedures. In presented study it was proved that defects formed in zinc and powder coating layers after application of powder coating on galvanized steel due to expansion of released hydrogen. The microscopic analysis was performed to identify the reason of the defects. Defect analysis gives answer to question why defects formed, how they progress and what possibilities may prevent of repeated occurrence of this problem.

This study was prepared with financial support of Ministry of Industry and Trade of Czech Republic in the frame of project MPO – IF 3/2015.

Reference

- [1] G. D. Patange, Performance of Paint Coating on Galvanized Steel in Coil Coating LineSteel world, 34, 2009
- [2] E.G. Belder, H.J.J. Rutten, D.Y. Perera, Cure characterization of powder coatings, *Progres in Organic Coating*, Volume 42, Issues 3–4, 2001, p.142–149

THE REDDEST IRON OXIDE PIGMENTS EVER

SPIEGELHAUER S.

LANXESS Deutschland GmbH, Germany

Introduction

Bright, yellow shade red iron oxides can be synthesized in a number of ways. The predominant manufacturing route is the Penniman process which is primarily used in China. The quantity of pigment produced by the Penniman process accounts for almost 1/3 of the total global market for synthetic iron oxide pigments. In the following presentation, several possible production routes are described and we will focus on a new modified version of the Penniman red process which can be used to achieve a highly saturated red iron oxide with a yellow undertone. Several options to control the Penniman production process will be discussed with the aim of reaching targeted color values. Comparisons between Penniman reds and bright, saturated reds from alternative manufacturing processes will be discussed.

Influencing factors for Penniman build up

Iron oxide red pigments are produced globally by 4 major production processes. In the "Laux Process" nitrobenzene reacts in a redox reaction with cast iron. The reaction can be con-trolled to produce all colors, including red. However, only the production of yellow and black Laux iron oxide pigments is used commercially. The latter is subjected to a further calcination step under oxidizing conditions to produce red iron oxide pigments. The principle raw materials for the "Precipitation Process" are iron salts, such as iron sulphate or iron chloride, derived from various sources. Precipitation is performed by adding caustic soda in the presence of air as the oxidizing agent. To ensure a uniform color development a suitable iron oxide seed is added. This technique also applies to the "Penniman Processes" where steel reacts with nitric acid in the presence of air. The pigment growth is carried out by the reaction of iron with oxygen in the presence of iron nitrate. Finally, the Copperas process uses iron sulphate which is roasted under oxidizing conditions. All four processes pose specific challenges when it comes to achieving sustainable, resourcefriendly production. They also have their strengths and weaknesses regarding the target color space. A new modified Penniman process is able to reach an optimum of saturation and brightness without compromising in terms of sustainability, energy efficiency or water conservation.



Fig. 1 - Industrial FeO production processes (simplified display)

The Laux process offers a wide color range with particular strength in medium and bluish red color shades. The relatively hard consistency of the primary particles has its most positive effect in grades with large particle diameters. The strength of the Copperas and Penniman red grades lies in their bright, yellowish color space, which can only be achieved to a limited extent by the Laux process. Medium red tones can be obtained with both the Laux process and precipitation. The Copperas process currently offers the opportunity to prepare pigments with the highest development of bright yellow shade reds. Recent research has therefore aimed at achieving this color space by employing the Penniman process.



Fig. 2 - Iron Oxide Red made via the Penniman and Laux process with limited access to bright saturation

The Penniman Red process is made in several steps. Raw materials for this process are iron in the form of steel, nitric acid, water in the form of steam and air. To achieve defined and clean shades it is necessary to grow the particles around a defined seed. During all the production steps by products like NOx gases or ammonium nitrate are emitted and must be taken into consideration for a sustainable process. The simplified animation shows the growing of the pigment particle. In the first step Fe^{2+} adsorbs on the seed surface under the regeneration of nitric acid followed by the oxidation with oxygen. The generated nitric acid attacks the iron and NO gas and NH⁴⁺ is formed. The Fe^{2+} is adsorbed at the surface and the cycle starts again. The formation of NO and NO₂ is detectable as brownish gas. Our development work surprisingly revealed that, in addition to the known nitrogen oxide emissions, significant quantities of laughing gas (nitrous oxide, N₂O) are formed. Nitrous oxide is an extremely critical greenhouse gas – 300 times more potent in its effects than carbon dioxide, which already enjoys notoriety.





Looking at the color properties of bright yellowish iron oxide reds made by the Penniman process in China, it is possible to draw conclusions about the pigment build-up curve. The displayed Penniman grades are all on a similar build up curve. The yellow points and the red triangles represent the color properties of various crude iron oxides before processing. For color determination the materials have been milled on a laboratory scale. It is clear that in both full shade and reduction the red component (a^*) and the yellow component (b^*) do not reach the color space of a red iron oxide pigment made by the Copperas process which is shown as black square in the graph. We have intensively analyzed many different commercially available samples from the red market to learn more about the limitations of the process. After analyzing these Penniman red products, we developed ideas on how to extend the typical Penniman Red color space. After extensive research and more than 1 000 Penniman red trials we were able gain a very deep understanding of the process, the mechanism and how to control the typical color development curve of the process.

Fig. 4 – The color development curve of the traditional Penniman Red process can be presumed from commercially



Through the experience gained from the various Penniman pretrials we succeeded in the determination of the influencing factors which have a direct effect on the pigment build up. In the case of bright yellow shade red iron oxide pigments it is thus possible to widen the color development curve to reach higher a^* and b^* color values. Furthermore, through specific measures, the build up curve can be precisely stopped at the desired color shade to enable a number of targeted color spaces to be achieved.

Fig. 5 – The color development curve of the traditional Penniman Red process can be presumed from commercially available red iron oxide products



The influencing factors are complex and need to be applied in the right way and at the right dosage. Raw material selection and the seed quality is of fundamental importance. Besides that, the control of the reaction progress and the reaction conditions must be coordinated. No single factor is decisive, a combination of different factors will result in the highest pigment quality.

Fig. 6 – New Red process defined different influencing factors to control the pigment build up and thus the color development



Narrow particle size distribution typically leads to a color development curve which reaches higher *a** values. A precondition for this is a wellcontrolled pigment growth which significantly increase the brightness and chromaticity.



Fig. 7 - For color development curve with higher chromacity particles appear more even

Coloristic of New Red Pigments

For the evaluation of pigment performance in paints and coatings, bright yellow shade iron oxide reds from various manufacturing processes were selected. The representative sample from the New Red Penniman process was designated as "Pigment 6 New Red". Two commercially available pigments from the Penniman Process were also used. In the above table the color properties in a midoil alkyd with "Pigment 1 Copperas" as reference are displayed.



Fig. 8 - Selected bright shaded yellows for comparison trials

In both full shade and reduction (1:5 with TiO₂) "Pigment 6 New Red" shows the highest red values (a^*). It is noticeable that pigments from the different manufacturing processes do not show consistent red values (a^*) in full shade and reduction. High red values in full shade often give low values in reduction and vice versa.

Fig. 9 - New red pigment with higher reddish cast compared to bright red pigments from the market



The differences on the b^* axis are even more pronounced. The illustration shows "Pigment 6 New Red" as reference. In both full shade and reduction, all other pigments tested showed a significant shift towards blue. In reduction the level was up to 5 units.





The draw down comparison of "Pigment 6 New Red" and "Pigment 1 Copperas" in a midoil alkyd system shows the outstanding performance of pigments made by the new Penniman technology. Taking "Pigment 1 Copperas" as reference, the yellow component (b^*) in full shade is higher by 1 unit for "Pigment 6 New Red" whereas the red component (a^*) remains unchanged. Additionally a slightly lighter appearance develops.

In reduction, the drift towards a more yellow cast with respect to "Pigment 6 New Red" is more pronounced. The yellow component (b^*) increases by 5 units. Coupled with an increase of the red component (a^*) by approx. 1 unit "Pigment 6 New Red" surpasses the color properties of all current Penniman and Copperas iron oxide pigments available in the market.

The extraordinary color development can be predicted by just looking at the pure pigment powder. On the left side "Pigment 6 New Red" made using the new modified Penniman process is shown. The right side shows Pigment 1 made by the Copperas process.





The diverging color spaces are due, among other things, to differences in the particle morphology and particle size distribution. The exact color parameters cannot, however, be predicted using a direct correlation with the particle morphology or particle size distribution. Light, yellowish red pigments tend to exhibit a smaller particle size and an especially narrow particle size distribution, while darker red pigments are significantly larger. Due to light scattering, the size of the primary particles exert an influence on the chromaticity, tinting strength and opacity. The interaction of visible light in the wavelength range from 380 to 780 nm and particles reaches an optimum if the particles are in the magnitude of half the wavelength of the absorbed light. In the case of red iron oxide pigments, this optimum is at a particle size distribution a high amount a fine particles in the optimum particle size range. The determination of the particle size distribution by means of the laser diffraction method is an indirect method that calculates the values from a formula that contains, among other things, the complex refractive index for hematite. The refractive index is not yet sufficiently defined and distinctive. Therefore, the values should be interpreted only comparatively. The measurement is related to the particle volume, i.e. larger particles are represented disproportionately.



Fig. 12 - New Red with high amount of particles with ideal pigment size

Characterization of New Red Pigments

Another important feature for the characterization of iron oxides is their ability to be incorporated at high loadings without affecting the viscosity course. The final system should follow an approximate Newtonian flow behavior which is an advantage in enabling greater versatility during production.

To determine viscosity, the pigments were incorporated in a universal pigment concentrate with a pigment content of 61,5 %. The measurement was carried out by means of a cone/plate viscometer. "Pigment 6 New Red" shows an approximate Newtonian flow in the low shear range up to 2000 s⁻¹ whereas the "Pigment 1 Copperas" is inconsistent.



Fig. 13 - Viscosity behavior in a universal pigment concentrate

Dispersibility of a pigment in a paint system is influenced by the number of aggregates and agglomerates in the pigment and by the forces holding the larger particles together. The nature of the forces could be Van der Waals forces like in the example of carbon black, hydrogen bridges as in the case of organic pigments or electrostatic forces in the case of inorganic pigments. The forces acting between particles are larger the smaller the particles are. Dispersibility is also influenced by the forces acting on the particles caused by the dispersing equipment. These forces are defined by the type of equipment and the viscosity of the mill base. The particle size of the pigments and the forces holding the particles together are given by nature. But the number of aggregates can be influenced by the pigment manufacturer by the intensity of milling. The quality of dispersion can be clearly illustrated by a photographic means. The white dots on the grinding gauge images represent protruding particles after 15 minutes dispersing with a high speed dissolver. The scaling ranges from 0 to 100 μ m.

The grind values of "Pigment 6 New Red" lie in the same dimension as "Pigment 5 Laux". All other tested pigments showed an increased particle occurrence in the range 40–80 µm.



Fig. 14 - Easy dispersibility by using New Reds from the modified Penniman process

Conclusion

With the new Penniman technology we succeeded in reaching highest saturation ever seen for iron oxide red pigments.

All this made possible by discovering the major influencing factors for the Penniman reaction. The New Red types are characterized through:

- surpassing levels of red (a^*) and yelow (b^*) component,
- · excellent performance in paints and coatings systems,
- · uniform shaped particles,
- very narow particle size distribution.

CARBON BLACK PIGMENTS FOR COATING SYSTEMS

PIGMENTOVÉ SAZE PRO NÁTĚROVÉ HMOTY

ZOUHAR D.1, KUMM R.2

1 Grolman s.r.o. 2 Orion Engineered Carbons S.A.

Summary

The presentation shows basic principles of carbon black pigments. Structure of the pigment particles and carbon black manufacturing methods are described. Influence of particle size, structure and surface oxidation on colorimetric values and dispersibility is shown. Principles of specialty "Easy to disperse" and conductive grades are presented.

Key words

Pigment, Carbon Black, Orion, Conductive Black, Dispersibility

EFFECTIVE FUNCTIONAL ADDITIVES FOR LOW TO ZERO VOC COATINGS FUNKČNÍ ADITIVA PRO NÁTĚROVÉ HMOTY S NÍZKÝM ČI ŽÁDNÝM OBSAHEM TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

IONESCU E.

SOLVAY NOVECARE

Summary

In the last decades, the market share of waterborne coatings gain more and more interest versus the solvent-borne formulations, the main driver being the conversion to a more environmental-friendly medium, reducing also VOC content of waterborne formulations. Under those circumstances was noticed a reduction or elimination of glycols and volatile coalescent from formulations, requesting the same or superior performances of those low-VOC coatings compared with the high-VOC predecessors. As an answer to those technical requirements, two functional additives were developed: the Freeze-Thaw additive (Rhodoline FT 100E) – which targets the improvement in freeze/thaw stability of low to zero-VOC binders and latex paints and the OTE additive (Rhodoline OTE) – targets the increase in open time of low to zero-VOC binders and latex paints, without compromising overall film performance.

Key words

Freeze-thaw stability, open-time evaluation, color-acceptance

ANTICORROSION EFFICIENCY OF ALKYD COATINGS CONTAINING POLYANILINE SALTS

ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST ALKYDOVÝCH POVLAKŮ OBSAHUJÍCÍCH POLYANILINOVÉ SOLE

KOHL M., KALENDOVÁ A.

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

Summary

Polyaniline salts, which fall in the class of conductive polymers, find use in many branches of science and technology. Owing to their easy preparation, non-toxicity and high stability, they are also of interest in the formulation of organic coatings. The aim of this work was to assess the effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of alkyd coatings. The polyaniline salts were prepared by oxidative polymerization of aniline using ammonium peroxodisulphate as the oxidative reagent. The polymerization process was conducted in an acid medium, using phosphoric acid, sulphuric acid or hydrochloric acid as the doping acid. The polyaniline salt density and oil number values were determined and the critical pigment volume concentration was calculated. Subsequently, the polyaniline salts were used in alkyd coatings at pigment volume concentrations 0, 1%, 5%, 10% and 15%. The organic coatings were subjected to an accelerated cyclic corrosion test in order to assess their anticorrosion efficiency.

Keywords

Conductive polymers, polyaniline salt, organic coating

1 Introduction

Recently, conductive polymers have received considerable attention. Among the important conductive polymers are polyaniline, polythiophene and polypyrrole [1]. Owing to their properties and reasonable preparation costs, such materials have become popular in many branches of science and technology, where the feasibility of using them as substitutes for common metals or other inorganic materials has been studied. Many papers describing their properties as a basis for new uses have been published [2]. Other conductive polymers, such as poly(phenylenediamine), have been investigated to this end as well [3].

Polyaniline (PANI) can be prepared in five different forms (Fig. 1) which differ in their oxidation state, chemical structure, color, stability and electrical properties. One of the polyaniline species, green protonated emeraldine (polyaniline salt), is electrically conductive, appreciably more than conventional polymers and nearly as much as semiconductors [4, 5]. The structure of the conductive polyaniline species includes an anion, which counterbalances the positive charge of the chain. The anion is derived from the acid used in the protonation process. The acid type and concentration affect polyaniline salt conductivity. Both mineral and organic acids can be used for protonation [6, 7]. Recent studies have focused on chemical synthesis [8], chemical stability [9–11] and electrical conductivity [12–15] of the various polyanilines.



Fig. 1 – Polyaniline forms [16]

Polyaniline has a potential for advanced applications owing to its outstanding ecological stability, easy preparation and reversible acid/base doping/dedoping chemistry [17]. Polyaniline can be subjected to an oxidationreduction reaction during which it gains or loses electrons from the surrounding environment; this property may potentially be exploited of in coating materials (paints) by providing enhanced corrosion protection to the base material [18–23]. The mechanism of metal passivation may be due to the redox catalytic effect of PANI. As indicted in Fig. 2, iron is directly oxidised to a ferric state, where ferric oxide is formed and acts as a passivating layer. This direct oxidation process is accelerated by PANI by providing ferric rather than ferrous iron, which is water soluble. The oxidation power of PANI is characterised by the type of doping agent [23, 24].

Fig. 2 – Schematic description of the catalytic passivation of iron by PANI [22, 23]



2 Experimental methods

2.1 Synthesis

The polyaniline salt synthesis route is based on the equation shown in Fig. 3. The synthesis started by preparation of 250 ml of a 0.2 M aniline solution in a 0.8 M solution of an acid, i.e. phosphoric acid (H_3PO_4), sulfuric acid (H_2SO_4), hydrochloric acid (HCl). A 0.25 M solution of ammonium peroxodisulfate (250 ml) was also prepared. Both solutions were mixed and and stirred for 60 min. The polymerization process was accompanied by a color change. After 24 hours, the polymerization product was separated by filtration on Buchner funnel and rinsed with a dilute solution of the acid that was used for synthesis, followed by acetone. The rinsed product was allowed to dry in air for 24 h and then dried at 60 °C in a drier. Five polyaniline salt types were thus prepared: PANI-H₃PO₄, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl.

Fig. 3 – Oxidative polymerization of aniline [16]



2.2 Specification of the pigments employed

The critical pigment volume concentration (CPVC) of the pigments was calculated from the density (determined using Autopycnometer Micromeritics 1320) and oil absorption (determined according to the Czech State Standard 67 0531 using the "pestle – mortar" method) [24].

2.3 Formulation and preparation of organic coatings

The binder for the organic coatings was an alkyd resin whose technical data are shown in Table 1. The organic coatings contained the polyaniline salts at pigment volume concentrations (PVC) 0 %, 1 %, 5 %, 10 %, and 15 %. Organic coatings were dispersed using a Disolver-type equipment at 4,000 r.p.m. for 40 minutes.

Trade name /manufacturer	CHS – Alkyd S 471x60, Spolchemie a.s., Ústí nad Labem, Czech Republic			
Composition	Soybean-based air-drying medium oil alkyd resin, supplied as a 60 % (low-viscosity) solution in xylene, oil length 47 %			
Technical data	Density: 1.01 g.cm ⁻³ Acid number: ≤6 mg KOH/g Viscosity: 0.8–1.7 Pa.s (25 °C) Dry matter: 60 % Solvent: xylene			

Tab. 1 - Technical data of the alkyd resin serving as the binder

2.4 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 mm \times 102 mm \times 0.8 mm (Standard low-carbon steel panels S-46, Q-Lab Corporation) by an applicator with a 250 μ m slit. The second layer was put on steel plates using a 200 μ m 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.

2.4.1 Accelerated cyclic corrosion test in an atmosphere of SO, 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 SO_2 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 1632 h of exposure.

3 Results and discussion

3.1 Pigment specification

The basic parameters of the polyaniline salts are provided in Table 2. The densities of the salts were within the range of 1.37–1.57 g.cm³. The relatively low densities suggest that the sedimentation rate in organic coating

materials will not be high. This hypothesis was verified experimentally by a 120-day storability/stability test during which the samples were kept at room temperature. No gel formation or appreciable viscosity change in the organic coating materials was observed during the test. The CPVC values of the polyaniline salts lay within the range from 27.9 % to 30.5 %. The CPVC depends on density and on the oil absorption, the latter providing indirect information on the pigment's specific surface area, particle size distribution and porosity. Knowledge of the CPVC is a prerequisite for appropriate formulation of the pigmented organic coating material.

Polyaniline salt	Polyaniline salt [g.cm ⁻³]		CPVC [%]			
PANI-H ₃ PO ₄	1.47 ± 0.02	152	28.9			
PANI-H ₂ SO ₄	1.48 ±0.02	159	27.9			
PANI-HCl	1.37 ± 0.02	153	30.3			
* Parameters are given as arithmetic averages within 5 measured values						

Tab. 2 - Densities, oil absorption and CPVC levels of the polyaniline salts

3.2. Accelerated cyclic corrosion test

Data describing the organic coatings' resistance against atmosphere with SO_2 are included in Table 3. The exposure time was 1632 hours. Four different corrosion effect types were examined in dependence on the PVC. No appreciable differences were observed between organic coatings pigmented with different polyaniline salts. This implies that the dopant type has no appreciable effect on the corrosion test result.

Tab. 3 – Results of the corrosion test performed in a condenser chamber with a content of SO₂ for coatings after 1632 h of exposure, DFT = 90 \pm 10 μ m

	PVC	Bliste	ering	Corr	osion
Sample	[%]	Metal base [dg]	In a cut [dg]	Metal base [%]	In a cut [mm]
	0	-	8D	0.03	2–3
	1	-	8MD	0.01	1–2
PANI-H ₃ PO ₄	5	-	8MD	0.01	1–2
	10	8M	8M	0.03	0.5-1
	15	8M	8F	0.1	0-0.5
	0	-	8D	0.03	2–3
	1	-	8MD	0.01	1–2
PANI-H ₂ SO ₄	5	-	8M	0.01	0.5-1
	10	-	8M	0.03	0.5-1
	15	8M	8F	0.1	0-0.5
	0	-	8D	0.03	2–3
	1	-	8MD	0.01	1–2
PANI-HCl	5	-	8MD	0.01	1–2
	10	-	8M	0.03	0.5-1
	15	8M	8F	0.1	0-0.5
*	All the parameters	s are given as arithm	etic averages with	nin 5 measured value	es

While no blisters on the film surface emerged in test with the non-pigmented organic coating, blisters were observed near the test cut. The resulting test cut corrosion occupied a distance of 2-3 mm from the cut. The occurrence of blisters in the test cut and hence, the test cut corrosion diminished with increasing PVC of the polyaniline salts in the organic coatings, to make as little as 0-0.5 mm at the highest PVC tested, i.e. PVC = 15%. The results of the test cut corrosion in the accelerated corrosion test bear out the catalytic passivation mechanism at the metal/ coating interface. However, blisters on the film surface are formed at this PVC, inducing increased corrosion of the panel surface. This anticorrosion efficiency reduction can be explained in terms a decrease in the barrier effect if the organic coating contains the polyaniline salt at a high concentration. In fact, if the barrier effect is reduced, the aggressive medium can penetrate more easily through the film and attack the coated substrate. The barrier effect reduction has also been observed within other studies examining the anticorrosion efficiency of conductive polyaniline species [25].

4 Conclusions

The objective of this work was to assess the effect of the pigment volume concentration and polyaniline salt type on the corrosion properties of organic coatings containing pigments of that type. In an accelerated corrosion test, the corrosion efficiency depended on the PVC, whereas the polyaniline salt type did not affect that parameter appreciably. The corrosion efficiency was higher (exceeding that of the non-pigmented coating) especially at polyaniline salt volume concentrations within the 1% to 10% range. The anticorrosion efficiency decreased slowly as the PVC was increased above the 10% level. The mechanism of catalytic passivation at the metal/coating interface is borne out by the test cut corrosion data obtained from this accelerated corrosion test.

5 References

- U. Abaci, H. Y. Guney, U. Kadiroglu, Morphological and electrochemical properties of PPy, PAni bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/PAni–PEDOT, PAni/PPy–PEDOT), *Electrochimica Acta* 95 (2013) 214–224.
- [2] B. Somboonsub, S. Srisuwan, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserthdam, D. A. Scola, G. A. Sotzing, Comparison of the thermally stable conducting polymers PEDOT, PANi, and PPy using sulfonated poly(imide) templates, *Polymer* 51 (2010) 4472–4476.
- [3] J. Stejskal, Polymers of phenylenediamines, Progress in Polymer Science 41 (2015) 1–31.
- [4] E. A. Sanches, J. M. S. da Silva, J. M. de O. Ferreira, J. C. Soares, A. L. dos Santos, G. Trovati, E. G.R. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, Nanostructured Polyaniline Emeraldine-base form (EB-PANI), a structural investigation for different neutralization times, *Journal of Molecular Structure* 1074 (2014) 732–737.
- [5] 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* 160 (2010) 955–960.
- [6] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid, Powders, thin films, and colloidal dispersions, *Polymer* 47 (2006) 42–43.
- [7] J. Stejskal, P. Kratochvíl, M. Helmstedt, Langmuir 12 (1996) 3389-3392.
- [8] T. L. A. Campos, D. F. Kersting, C. A. Ferreira, Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 3–5.
- [9] L. Ding, X. Wang, R. V. Gregory, Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder, Synthetic Metals 104 (1999) 73–78.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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* 160 (2010) 1668–1671.
- [13] R. Singh, V. Arora, R. P. Tandon, A. Mansingh, S. Chandra, Dielectric spectroscopy of doped polyaniline, *Synthetic Metals* 104 (1999) 137–144.

- [14] 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.
- [15] K. Yılmaz, A. Akgoz, 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.
- [16] M. Kohl, A. Kalendová: Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings, *Progress in Organic Coatings*, 86 (2015) 96–107.
- [17] T. Siva, K. Kamaraj, S. Sathiyanarayanan, Epoxy curing by polyaniline (PANI) Characterization and self-healing evaluation, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 1095–1103.
- [18] N. Y. Abu-Thabit, A. S. H. Makhlouf, 17 Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection, *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* (2014) 459–486.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] T.K Rout, G Jha, A.K Singh, N Bandyopadhyay, O.N Mohanty, Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistence, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 16–24
- [23] B. Wessling, Scientifi c and Commercial Breakthrough for Organic Metals, Synthetic Metals 85 (1997) 1313-1318.
- [24] D. Veselý, A. Kalendová, Anticorrosion efficiency of ZnxMgyAl2O4 core-shell spinels in organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 5–20.
- [25] A. B. Samui, A. S. Patankar, J. Rangarajan, P. C. Deb, Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 1–7.

THE INVESTIGATION PROPERTIES OF DIETHYL PHOSPHITE IN POLYANILINE BASE DEPENDING ON THE PVC

NECHVILOVA K., KALENDOVA A.

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

Summary

The topic of diethyl phosphite (DEPH) is absolutely new and unexplored in the field of paints. The aim of this object is a primary characterization of this material and an assessment concentration range with different value PVC of pigment. Individual particles of polyaniline base was coated with a DEPH layer then it was applied in model paint films as a corrosion inhibitor. A solvent-based epoxy-ester resin was used as a binder for the organic coating investigated. Examined model paints were applied to steel and glass panels where were their resistance to physico-mechanical test such as mechanical strength, hardness and adhesion. Organic coatings were exposed to various kinds of corrosive environment. The evaluated parameters were corrosion evidences of which were determined by a complex anticorrosion efficiency of the coating system.

Key words

Diethyl phosphite, polyanilin, organic coating

Introduction

Corrosion protection of materials is an issue which has been addressed by human society for many many years. Metal surfaces are protected from corrosion by applying various coating materials. The binders, inorganic and organic pigments contained in the coating materials and the paints themselves are subject to constant research, development and innovations with a view to making them environmentally friendlier and improving their properties and anticorrosion efficiency [1]. Conductive polymers of the polyaniline (PANI) type have been known for more than 30 years and are finding application as "plastic semiconductors". Their efficiency is due to the conjugated double bonds system in the PANI chains, providing electron exchange between an organic coating containing a PANI component and the substrate metal [2, 3]. Furthermore, the coating material consists of an organic binder containing a dispersed pigment powder, which is selected in dependence on the desired efficiency of the whole system. The present work is devoted to the properties of organic coating materials where the 3 major components are important: an epoxy-ester resin as the binder and the pigment powders - PANI as a conductive species, viz. an emeraldine salt, and in combination with diethyl phosphite (DEPH). Diethyl phosphite ($C_2H_2O_2P(O)$) H, a phosphorous acid derivative, is a colourless water-soluble compound which finds use, for instance [5, 6], as a reductant but is an entirely new and unexplored material in the paint industry. The diethyl phosphite-PANI combination opens up an entirely new area for research and potential application. It is feasible to assume that this combination may be used in coatings for active protection of metals by chemical and electrochemical mechanisms.

Experimental

Preparation of polyaniline base

Polyaniline was prepared by standard oxidation of 0.2 M aniline hydrochloride with 0.25 M ammonium peroxydisulfate in aqueous medium at the room temperature [2]. The solids were subsequently converted to polyaniline base in 1 M ammonium hydroxide, and dried at room temperature in air and then over silica gel. The PANI base was suspended in diethyl phosphite without using any organic diluent or water. After 3 days, the solids were collected on a filter, washed with ethanol, and dried in air, and then over silica gel. Pigment DEPH/PANI was prepared by Academy of Science.

Pigment specification

The DEPH/PANI pigment was prepared and characterised by using a Micrometric 1320 AutoPycnometer (reading with a precision to 3 decimal places) as per CSN EN ISO 787-10, and by measuring linseed oil consumption per 100 g of the pigment (CSN EN ISO 787-5) by the mortar-and-pestle method (CSN 67 0531) in order to calculated the critical pigment volume concentration (CPVC). The particle shape was examined on a JEOL – JSM 5600 electron microscope. This was sufficient for the starting tests.

Now, a model paint series containing the pigment at volume concentrations PVC = 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, and 17% was formulated. The pH and specific electric conductivities of a 10% aqueous extract of the pigment powder were measured during 4 weeks as per CSN EN ISO 789-9 and CSN EN ISO 787-14. The suspension was filtered, and a clean and pre-weighed steel panel was submerged in the filtrate for 17 days, after which the panel was removed from the extract and the corrosion loss (Km) was measured.

Formulation and preparation of the paints

A solvent-based epoxy-ester resin (WorléeDur D46, Worlée Chemie, Germany) was used as the binder. The model paints were prepared by adding the pigment at volume concentrations PVC = 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, and 17% and homogenising the system. A bead mill was used for dispersing the material at 3000 rpm for 45 minutes. Nuodex Combi (0.1 wt.%) was added as a siccative. Two reference standards were also used: the non-pigmented epoxy-ester resin itself and a paint containing polyaniline at PVC = 5%, prepared in hydrochloric acid. The paints were applied to glass and steel panels.

Physical-mechanical properties of the paint films

Paint films were tested by destructive test to flexibility, elasticity, total resistance of the paint film. These tests were made on steel panels size 102 mm x 60 mm x 0.9 mm. Film thickness was measured with a type magnetic thickness gauge according to ISO 2808.

Paint film adhesion measured by the cross-cut test method (CSN ISO 2409)Depending on the film thickness was used special cutting knife with the blades 2 and 3 mm apart. The grid square, defined area, was made up to the substrate. The grid was assessed on the 0–5 scale, 0 denoting the highest resistance.

Paint surface hardness measured on a pendulum system by Persoz and Konig (CSN ISO 67 3076)

The relative surface hardness was measured, on the pendulum apparatuses by Persoz and Konig, towards glass standard repeatedly during 82 days.

Impact resistance measured by the falling weight test (CSN ISO 6272)

The weight of 1 000 g was allowed to fall on the averse and reverse of the paint film. The height was evaluated by which not to damage paint film.

Resistance to indentation measured on an Erichsen apparatus (CSN ISO 1520)

This test examines paint film resistance to the indentation of a steel ball 20 mm in diameter. The result of this cupping test is the smallest indentation depth, in mm, at which the paint film is damaged.

Resistance to bending over a cylindrical mandrel (CSN ISO 1519)

The result of this test is the largest mandrel diameter (in mm) on which the paint film suffers damage.

Accelerated corrosion tests

The accelerated corrosion tests were conducted on steel panels size 152 mm x 102 mm x 0.8 mm. A cut (7 cm long) was made through the film to the substrate. These effects of corrosion were evaluated after removing the paint films of individual corrosive environments (according CSN EN ISO 4628-2 to 4628-5): blisters on the film surface (ASTM D 714-78), corrosion in the test cut (ASTM D 1654-92) and corrosion of the steel substrate after removing the paint film (ASTM D 610-85).

Results and discussion

A series of model paints containing DEPH/PANI at PVC = 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, and 17 % was prepared, and the paint that was most resistant to a selected aggressive environment was identified by laboratory tests. The results were compared to those obtained with the reference paints, i.e. the non-pigmented epoxy-ester resin and a paint containing the polyaniline salt at PVC = 5%, prepared in hydrochloric acid in order to use the same conditions of preparation of the PANI base. The results are presented in Tables 1 and 2.

PVC	RSH Persoz [%]	RSH Konig [%]	OPMR [%]	F _{max} [N]	pH 0. day	pH 21. day	pH 38. day	S 0. day [µS/cm]	S 21. day [µS/cm]	S 38. day [µS/cm]	K _m [%]
					DEP	H/PAN	[
1	16.5	10.9	100	182	4.55	4.05	5.45	14	57	67	49.3
3	33.1	23.4	99	159	5.52	3.91	5.15	5	53	42	62.0
5	21.6	15.4	99	191.5	5.73	3.68	5.32	7	64	46	69.6
10	17.9	14.5	97	311	6.03	3.34	5.34	7	140	75	67.0
15	16.7	17.6	94	161.5	6.03	3.17	4.72	7	230	131	54.3
17	17.9	16.1	93	193.5	5.95	3.16	5.28	7	234	130	53.1
Pigm.	-	-	-	-	4.32	2.65	4.82	489	1160	597	96.2
			(Compera	tive co	ating of	f HCl/P	ANI			
HCI/P	34.7	24.2	92	312.5	6.02	3.16	4.39	15	119	73	56.9
Pigm.	-	-	-	-	1.46	1.45	1.59	381	19850	12840	254.4
				Non-pig	mented	epoxy	ester r	esin			
W	34.4	24.9	100	174.5	3.62	3.36	5.22	92	195	232	48.5
R.H ₂ O	_	-	_	_	4.32	2.65	4.82	489	1160	597	96.2

Tab. 1 - Properties of the test paint films and pigment powders

Relative surface hardness of the paint films was measured during 82 days. The highest hardness, 34% relative to the glass standard, was observed for the reference materials - HCl/PANI and the epoxy-ester resin itself. In the pigmented paint series, the surface hardness was highest at PVC = 3%: in fact, the hardness was affected by the resin itself at PVC < 3%, and by the effect of the pigment particles, which made the paint film softer, at PVC > 3%. The same patterns were observed during hardness measurements by the methods of Persoz and König. Increasing DEPH/PANI content deteriorates slightly the paint's overall physico-mechanical properties (OPMR) but the relative values were never below 92%. Limiting was the result of the drop test applied to the reverse side: the films were damaged by the weight drop from 50 cm as the PVC was approaching the critical limit (CPVC). The best levels, 99% to 100 %, were achieved at PVC = 1%, 3%, 5% and, of course 0% (the non-pigmented epoxy--ester resin itself); the level was 97 % at PVC = 10 %, at which the highest tearing-off force, $F_{max} = 311$ N, had to be applied to detach the paint film from the substrate. The pH and electrical conductivity levels of aqueous extracts of the paint films and of the pigment powders were measured during 21 days. On day 21 the suspensions were filtered, and clean and preweighed steel panels were submerged in the filtrates and left there for 17 days. After the exposure the panels were removed, cleaned with a pickling solution and weighed again. The results were used to calculate the corrosion losses relative to those in redistilled water (R. $H_2O - pH$ 7.3–7.6). The pH values of the DEPH/PANI pigment itself in the baseline state and on day 21 were 4.32 and 2.65 respectively. After submerging the steel panel, the pH returned ultimately (on day 38) back to 4.82. The system with the HCl/PANI reference pigment was highly acid because the pigment was present in its conductive form - the pH lay within the range of 1.4–1.6 throughout the entire measuring period. The initial pH levels differed as much as 2 units in the DEPH/ PANI concentration series but approached one another on day 21, when all of them lay within the narrower range of pH 3.16-4.05 depending on the deprotonation of the PANI base. The pH increased by 1 to 2 units after submerging the steel panels into the extracts; the increase correlated with the corrosion losses, which increased up to PVC = 5% and decreased again at higher pigment concentrations. The lowest value, $K_m = 49.3\%$, was observed at PVC = 1%. The non-pigmented resin provided a similar value. The results were very similar for the more pigmented paint films. Both DEPH and PANI as pigments are conductive. Their conductivity remained preserved in the paint films. The maximum conductivity (S) was observed on day 21, after submerging the steel panel into the extract, the conductivity decrease due to electron exchange and formation of corrosion products.

PVC	AENaCl [%]	AESO2 [%]	OAE [%]	CAE[%]					
DEPH/PANI									
1	56	36	46	73					
3	70	36	53	76					
5	94	64	79	89					
10	88	78	83	90					
15	48	82	65	79,5					
17	84	70	77	85					
	Comper	ative coating of H	CI/PANI						
HCI/PANI	45	77	61	76,5					
Non-pigmented epoxy-ester resin									
W	39	39	39	69,5					

Tab. 2 - Evaluation of corrosion tests

The paint films were exposed to the corrosive environments of a salt mist (CSN ISO 92 27) and of a mist with SO, (CSN ISO 32 31), with condensed moisture in both environments. The samples were exposed for 1344 hours in the salt chamber and for 1368 hours in the SO, chamber. The following parameters were evaluated: blistering of the paint film surface and of the film in an artificial cut made in the film, corrosion of the substrate metal surface beneath the film, and corrosion in the cut. Each parameter was assigned a score number, and the arithmetic mean of the scores represented the paint film's overall anticorrosion efficiency (AE). The paint that was best resistant to the NaCl mist contained DEPH/PANI at PVC = 5%. The occurrence of blisters on the paint film surface decreased with increasing PVC, as did the occurrence of blisters in the cut. No specific trend with respect to the PVC can be identified for corrosion on the substrate metal surface. In fact, the particle distribution in the film would have to be considered. The films containing the pigment studied were superior to the reference materials, i.e. the binder with the HCl/PANI pigment and the bare resin. In other words, the pigment provided better anticorrosion protection to the substrate metal. In the test using the SO₂ mist, the samples with PVC = 1% and 3 % were inferior to the reference materials, because of too low a participation of electron exchange in the PANI base, which was present in an amount that was insufficient to passivate the damaged surface. Hence, the use of so low pigment concentrations is not advisable. The degree of blistering decreased with increasing PVC. Blister were absent from the cut at PVC = 5% and 10%. Corrosion of the metal surface was nearly identical, lying within the ASTM interval (3-16), except for PVC = 10%. The data from the two corrosion environments were combined and averaged to obtain the paint's overall anticorrosion efficiency (OAE). The best result was obtained for the paint with PVC = 10%. followed by PVC = 5%. The same applies to the combined anticorrosion efficiency CAE, which is the arithmetic mean of OAE and OPMR. All the model paints containing DEPH/PANI except that with PVC = 1% possessed higher CAE values than the reference coating materials.

Conclusion

Model coating materials containing the new pigment DEPH/PANI were prepared and their basic properties examined. A series of paints containing the pigments at concentrations PVC = 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, and 17% was set up and the paint system that exhibited the best results both in physico-mechanical tests and in anticorrosion tests was sought and identified. It is the paint containing the pigment at PVC = 10% (KAU = 90%), followed by PVC = 5%. In this range of PVC = 5%–10% the film exhibits good adhesion, does not peel off, even if exposed to corrosion environments. The paint films exhibit lower surface hardness values, thereby becoming tougher and more plastic. Forthcoming study will focus on the mechanism of the anticorrosion protection provided by the paint films.

References

- M. Kohl, A. Kalendová, J. Stejskal, The effective of polianiline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 512–517
- [2] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, Pure Appl.Chem. 74 (5) (2002) 857-867
- [3] J. Prokeš, J. Stejskal, M. Omastová, Polyanilin a polypyrrol dva představitelé vodivých polymerů, *Chemiclé listy* 95 (2001) 484–492
- [4] T. C. Cank, K. Kaya, I. E. Serhatli, Boron containing UV-curable epoxy acrylate coatings, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 1911–1918
- [5] D. Gong, W. Dong, J. Hu, X. Zhang, L. Jiang, Living polymerization of 1,3-butadiene by a Ziegler-Natta type catalyst composed of iron(III) 2-ethylhexanoate, triisobutaluminium and diethyl phosphite, *Polymer* 50 (2009) 2826–2829
- [6] J.-P. Leymonie, Phosphites and Phosphates: When Distributors and Growers alike could get confused, New AG International – Product & Trends (2007) 27–36

OXOVANADIUM(IV) 2-ETHYLHEXANOAT A JEHO EFEKT NA ZASYCHÁNÍ ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC O RŮZNÝCH OLEJOVÝCH DÉLKÁCH

OXOVANADIUM(IV) 2-ETHYLHEXANOATE AND ITS EFFECT ON DRYING ALKYD RESINS ABOUT DIFFERENT OIL LENGHTS

PREININGER O.1, HONZÍČEK J.1, VINKLÁREK J.96

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

2 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Pardubice

Summary

Alkyd resins modified with polyunsaturated fatty acids (e.g. linoleic acid, linolenic acid) are able to provide polymeric film without addition of any curing agents but this process is generally very slow. Therefore, the use of catalysts, so-called driers, is necessary for acceleration of the drying process and improvement of the physical properties of resulting polymeric film. Commercially used cobalt-based driers, e.g. cobalt(II) 2-ethylhexanoate

(Co-Nuodex), belong to the most powerful drying agents. However, pronounced toxicity of cobalt(II) compounds stimulate a legislative pressure on the paint-producing industry to replace them with less toxic agents. Oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate was established as a new primary drier for alkyd-based paints. The series of experiments has demonstrated an excellent drying activity toward solvent-borne alkyd resins of different oil length at considerably lower metal concentration than optimal for commercial cobalt(II) 2-ethylhexanoate.

> Key word Alkyd, vanadium, cobalt, autoxidation

1 Úvod

Na vzduchu schnoucí pojiva jsou ve velké míře používány v moderních organických povlacích. Přítomnost dvojné vazby v jejich molekule umožňuje reakci se vzdušným kyslíkem. Výsledkem této reakce je vznik pevného trojrozměrného filmu. Tato reakce se nazývá oxopolymerace nebo také autooxidace[1]. Alkydové pryskyřice zaujímají podstatnou část produkce na vzduchu schnoucích nátěrových hmot. Jejich zasychání je však poměrně dlouhé, a z toho důvodu je nutné do těchto pojiv přidávat katalyzátory pro urychlení zasychání. Tyto katalyzátory se nazývají sikativy[2, 3]. V současné době jsou nejpoužívanějšími sikativy sloučeniny kobaltu jako například kobalt(II) 2-etylhexanoat (Co-Nuodex). Nicméně prokázaná toxicita kobaltnatých sloučenin[4, 5] stimuluje legislativní tlak na nahrazení tohoto sikativu v nátěrových hmotách netoxickými alternativami. V současné době jsou známé vysoce aktivní sikativy na bázi manganu [6, 7] nebo železa [8-10], ale i přes to hledání nových ekonomicky výhodných a vysoce účinných látek stále probíhá. Náš výzkum začal se sloučeninami vanadu a to konkrétně s VO(acac), a jeho deriváty. Tyto látky jsou za určitých podmínek aktivnější než kobaltnatý sikativ a také jejich toxicita je zanedbatelná [11, 12]. Nevýhodou těchto sloučenin je jejich relativně nízká rozpustnost v alkydové pryskyřici což omezuje jejich použití. Proto jsme se v další fázi výzkumu zaměřili na rozpustnější sloučeninu vanadylu a to komplexu s kyselinou 2-etylhexanovou (obr. 1). Sikativační aktivita tohoto komplexu byla testována na různých alkydových pryskyřicích. Získané výsledky byly srovnány s komerčním kobaltnatým sikativem Co-Nuodex (obr. 1).

Obr. 1 – Chemická struktura použitých sikativů



2 Experimentální část

2.1 Použité materiály a chemikálie

Komerční kobaltnatý sikativ Co(II) 2-ethylhaxanoat (Octa-Soligen Cobalt 10 in D60, Co-Nuodex) byl dodán

firmou Borchers GmbH, antioxidant Exkin (meko) byl dodán firmou Servo Delden. Jako pojivo byly použity 4 alkydové pryskyřice: CHS-Alkyd T501 WX55 (**T50**, alkyd o střední olejové délce modifikovaný talovým olejem, číslo kyselosti=8 mg KOH/g), CHS-Alkyd S401X55 (**S40**, alkyd o krátké olejové délce modifikovaný sojovým olejem, číslo kyselosti=7 mg KOH/g), CHS-Alkyd S471X60 (**S50**, alkyd o střední olejové délce, modifikovaný sojovým olejem, číslo kyselosti=7 mg KOH/g), CHS-Alkyd S621W60 (**S60**, alkyd o dlouhé olejové délce modifikovaný sojovým olejem, číslo kyselosti=6 mg KOH/g). Koncentrace kovu je udávána v hm. % na sušinu pojiva.

2.2 Měření doby zasychání

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.

2.3 Měření povrchové tvrdosti

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 utlumena z 12° na 4°. Čím je modelový film tvrdší, je zaznamenáván vyšší počet kyvů. Na očištěné a odmaštěné skleněné desky (20 cm x 10 cm) byl nanesen film pomocí krabicového pravítka se štěrbinou 150 µm (tloušťka mokrého filmu). Tvrdost filmu byla měřena po dobu 100 dní. Naměřené hodnoty byly vztaženy k počtu kyvů na skleněném standardu a vyjádřeny jako relativní tvrdost v procentech.

3 Výsledky a diskuze

Sikativační aktivita byla studována na čtyřech rozpouštědlových alkydových pryskyřicích: střední alkydová pryskyřice modifikovaná talovým olejem (**T50**) a na třech alkydových pryskyřicích modifikovaných sojovým olejem o krátké, střední a dlouhé olejové délce (**S40**, **S50** a **S60**). Pro stanovení sikativační aktivity byly připraveny modelové filmy které obsahovaly 0,1; 0,03; 0,01 a 0,005 hm.% V na sušinu pojiva. Pro porovnání byly připraveny filmy, které obsahovali komerční kobaltnatý sikativ **Co-Nuodex** o koncentracích 0,1; 0,06 a 0,03 hm.% Co na sušinu pojiva. Naměřené výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 1.

Pro alkyd T50 byly nalezené časy zasychání a výsledné relativní tvrdosti srovnatelné s komerčním kobaltnatým sikativem. Jako optimální se jeví koncentrace 0.03 hm. % vanadu na sušinu pojiva, kdy celková doba zaschnutí byla stejná jako u kobaltnatého sikativu o koncentraci 0,1 hm. %. Stejně tak i povrchová tvrdost byla srovnatelná. Dlouhé doby zasychání byly nalezeny pouze u mnohem nižších koncentrací (0,01 a 0,005 hm. %) což je dobře patrné z celkových časů zasychání, které přesáhly 20 hodin. Povrchová tvrdost pro tyto systémy však byla jen nepatrně nižší. Pro koncentraci 0,1 hm. % V byla celková doba zaschnutí také velmi krátká, ale oproti koncentraci 0,03 hm% nebyl tento čas výrazně nižší. Také u povrchové tvrdosti nebyla zaznamenána výrazně vyšší hodnota v porovnání s koncentrací 0.03 hm % V. V případě pryskyřic modifikovaných sojovým olejem (S40, S50 a S60) byla sikativační aktivita VO-oktoatu velmi vysoká a v některých systémech byla jeho účinnost podstatně vyšší než účinnost kobaltnatého sikativu. Rozsah vhodných koncentrací VO-oktoatu je velmi závislý na olejové délce alkydu. V případě krátkého alkydu S40 se jako optimální rozmezí jeví 0,05-0,005 hm. % V na sušinu pojiva. V navrhovaném koncentračním rozsahu nebyla celková doba zaschnutí delší než 10 h a povrchová tvrdost se pohybovala v rozmezí 59,5-49,9 %. Při použití vyšší koncentrace byl již systém přesikativován což je dobře patrné z prodloužení časů τ1 a τ2. Aktivita VO-oktoatu v alkydové pryskyřici S50 je velmi podobná aktivitě v alkydu T50. Také u tohoto alkydu byly nejlepší výsledky dosaženy u koncentrace 0,03 hm.%. Hlavní rozdíl je ten, že při koncentraci 0,1 hm.% jsou již patrné náznaky přesikativování, kdy došlo k prodloužení celkové doby zaschnutí. V případě dlouhého alkydu S60 se rozmezí ideální koncentrace posunulo do vyšších hodnot 0,1-0,03 hm. %. V tomto rozmezí byly naměřeny krátké doby zaschnutí, ale povrchová tvrdost byla nižší než u ostatních alkydů a to okolo 37 %. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s filmem, který obsahoval kobaltnatý sikativ (39,4 %). Ze získaných výsledků se tedy jako ideální koncentrace pro všechny 4 testované alkydové pryskyřice jeví 0,03 hm% vanadu na sušinu pojiva. Z toho důvodu byly další měření prováděny právě s touto koncentrací.

Obsah kovu (hm.%)	Alkyd	$ au_1^a$ [h]	τ ₂ ^b [h]	H _{rel;10d} ^c [%]	H _{rel;100d} ^d [%]
_	T50	>24	>24	4.6	41.7
0,1		0,5	3,2	23,0	57,0
0,03	VO-oktoat/T50	1,5	4,5	23,3	55,9
0,01	vO-oktoat/150	0,3	22,9	18,9	49,1
0,005		5,2	22,6	14,9	41,1
0,1		3,4	4,5	23,4	60,6
0,06	Co-Nuodex/T50	4,8	10,6	22,9	59,5
0,03		6,5	13,2	22,1	52,5
_	S40	>24	>24	6,8	45,7
0,1		2,8	10,5	34,0	60,1
0,03	VO-oktoat/S40	0,9	2,2	30,6	59,5
0,01		0,7	3,9	28,9	54,1
0,005		3,5	6,9	28,0	49,9
0,1		5,5	7,6	25,9	61,2
0,06	Co-Nuodex/S40	2,7	6,9	35,3	58,5
0,03		5,5	15,4	35,8	57,4
_	S50	>24	>24	2,4	33,8
0,1		1,6	5,5	28,6	56,4
0,03	VO -1-44/850	1,5	3,3	25,0	54,1
0,01	vO-oktoat/550	4,1	14,3	18,7	47,8
0,005		16,6	23,1	17,0	44,3
0,1		5,2	6,7	20,7	54,1
0,06	Co-Nuodex/S50	7,7	9,5	20,6	53,7
0,03		19,2	24,0	22,4	49,8
_	S60	>24	>24	2,4	18,8
0,1		0,7	1,8	17,9	45,1
0,03	VO-oktoat/S60	1,2	2,1	13,4	37,2
0,01		2,5	14,2	9,6	30,2
^{<i>a</i>} I. fáze zasychá	ní. ^{<i>b</i>} celková doba zasc	hnutí. ^c relativní tv	rdost po 10 dnech	. ^d relativní tvrdos	st po 100 dnech

Tab. 1 – Doby zasychání (
τ) a relativní tvrdost ($\rm H_{rel}$) alkydových filmů s obsahem VO-
oktoatu a Co-Nuodex o různých koncentracích

Pro přiblížení se reálným systémům byla provedena měření s metyletylketoximem (**meko**) jako antioxidačním aditivem. Získané výsledky z měření doby zasychání a povrchové tvrdosti jsou uvedeny v tabulce 2. Tyto výsledky ukázaly, že **meko** jen nepatrně ovlivňuje působení **VO-oktoatu** jako sikativu. Téměř pro všechny modelové systémy byly pozorovány lehce kratší časy zasychání $\tau 1$ a $\tau 2$ stejně tak i tvrdost po 10 dnech dosahovala vyšších hodnot. Jediným negativním efektem **meko** byla nižší finální tvrdost některých systémů. Nicméně i tyto systémy dosahovaly podstatně vyšších tvrdostí než filmy, které neobsahovaly sikativ. Naměřené hodnoty naznačují, že **meko** zabraňuje vzniku pevné tenké vrstvy na povrchu filmu a tím tak zlepšuje difúzi kyslíku a tím i prosychání filmu v počátečních stádiích.

Formulace	$rac{ au_1^a}{[h]}$	τ ₂ ^b [h]	H _{rel;10d} ^c [%]	H _{rel;100d} ^d [%]		
VO-oktoat/T50/meko	1,8	5,4	28,7	57,1		
VO-oktoat/S40/meko	0,5	1,8	32,0	50,7		
VO-oktoat/S50/meko	1,2	3,2	25,6	47,0		
VO-oktoat/S60/meko	0,8	4,0	16,1	33,0		
^{<i>a</i>} experiment byl prováděn s koncentrací 0,03 hm.% vanadu na sušinu pojiva a koncentrace meko byla 0,2 hm. %, ^{<i>b</i>} viz tabulka 1.						

Tab. 2 – Efekt meko na sikativační aktivitu VO-oktoatu^a

4 Závěr

Tato práce dokázala velmi vysokou sikativační aktivitu **VO-oktoatu**. Při koncentraci 0,03 hm. % na sušinu pojiva je jeho aktivita v různých rozpouštědlových alkydech podobná komerčnímu kobaltnatému sikativu **Co-Nuodex** při koncentraci doporučené dodavatelem (0,1 hm. %). Na rozdíl od předchozí studie se sloučeninami VO(acac)2 [11], aplikace **VO-oktoatu** není limitována jeho rozpustností, jelikož byl připraven jako roztok v kyselině 2-etylhexánové a byl velmi dobře mísitelný se všemi použitými alkydy. Pro přiblížení chování **VO-oktoatu** v reálných systémech byly připraveny filmy, které obsahovali antioxidant **meko**. Z výsledků je velmi dobře patrné, že **meko** má jen velmi malý vliv na působní vanadylového sikativu a neomezuje tak jeho použití do nátěrových hmot.

5 Literatura

- [1] Hofland, A, "Alkyd resins: From down and out to alive and kicking", Prog. Org. Coat., 73, 274–282 (2012)
- [2] Bieleman, JH, "Progress in the Devolopment of Cobalt-free Drier Systems", Macromol. Symp., 187 (1), 811–821 (2002)
- [3] van Gorkum, R, Bouwman, E, "The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes", Coord. Chem. Rev., 249 (17–18), 1709–1728, (2005)
- [4] Lison, D, De Boeck, M, Verougstraete, V, Kirsch-Volders, M, "Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds" *Occup. Environ. Med.*, 58 (10), 619–625, (2001)
- [5] De Boeck, M, Kirsch-Volders, M, Lison, D, "Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity", *Mutat. Res.*, 533 (1–2), 135–152 (2003)
- [6] Warzeska, ST, Zonneveld, M, van Gorkum, R, Muizebelt, WJ, Bouwman, E, Reedijk, J, "The influence of bipyridine on the drying of alkyd paints: a model study", *Prog. Org. Coat.*, 44, 243–248 (2002)
- [7] Oyman, ZO, Ming, W, Micciche, F, Oostveen, E, van Haveren, J, van der Linde, R, "A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings", *Polymer*, 45 (22), 7431–7436 (2004)
- [8] Erben, M, Veselý, D, Vinklárek, J, Honzíček, J, "Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints", J. Mol. Catal. A: Chem., 353–354, 13–21 (2012)
- [9] de Boer, JW, Wesenhagen, PV, Wenker, ECM, Maaijen, K, Gol, F, Gibbs, H, Hage, R, "The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers", *Eur. J. Inorg. Chem.*, (21), 3581–3591, (2013)
- [10] Pirš, B, Znoj, B, Skale, S, Zabret, J, Godnjavec, J, Berce, P, Venturini, P, "The Influence Of Co/Sr and Fe/Sr Driers on Film Formation of High Solid Alkyd Coatings", Acta Chim. Slov., (62), 52–59 (2015)
- [11] Preininger, O, Vinklárek, J, Honzíček, J, Mikysek, T, Erben, M, "A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints", *Prog. Org. Coat.*, (88), 191– 198 (2015)
- [12] Srivastava, AK, "Anti-diabetic and toxic effects of vanadium compounds", Mol. Cell. Biochem., 206 (1-2), 177–182 (2000)

TENKÉ FILMY JAKO FUNKČNÍ VRSTVY

THIN FILMS AS FUNCTIONAL LAYER

HEJDOVÁ M.1, ČERNOŠKOVÁ E.2

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

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

Summary

Thin films are now increasingly used in many technologies. They used in manufacturing electronic components, creating a hard surface tips of the various instruments and surfaces resistant to wear. The thickness of the thin films ranges from several nanometers to several hundred micrometers. It can say that in almost every real application surfaces are covered with a thin layer, either intentionally or deposited adsorbed from the environment. All the layers affect the mechanical and surface properties for micro and nano-scale.

Key words

Thin film, spin coating, sputtering

1 Úvod

Za tenký film je považován vzorek o tloušťce v řádu jednotek mikrometrů (obvykle i méně), který byl nanesen na vhodnou podložku (substrát). Takový tenký film získává specifické vlastnosti oproti objemovým vzorkům stejného složení např. vyšší elektrický odpor, ale také zvýšený výskyt strukturních poruch v krystalové mřížce [1]. Základními specifikacemi tenkých filmů jsou dobrá adheze na podložku, rovnoměrnost tloušťky, absence děr atd.

2 Fyzikální metody přípravy tenkých filmů

Pro přípravu tenkých filmů metodami fyzikální depozice přes plynnou fázi (PVD – physical vapour deposition) je společným znakem depozice vzorku bez chemické reakce na cestě mezi zdrojem a substrátem. Tyto metody lze dále rozdělit na metody termické napařování a naprašování. [2].

2.1 Termické napařování

2.1.1 Vakuově – termické napařování

Podstatou vakuového napařování je rychlá kondenzace par napařovaného materiálu na podložce – substrátu. Je tak zamezeno vzniku energeticky výhodnějšího krystalického stavu. Tato technika je náročná na parametry vakua vzhledem k závislosti střední volné dráhy částic na tlaku. Je také nutné zajistit čistotu substrátu a vhodnou rychlost napařování. Základními parametry tenkých filmů, jak již bylo řečeno, jsou homogenita a rovnoměrnost. To je zajišťováno systémy rotujících držáků substrátů. Mezi nejběžnější patří: plochá deska, kopule, buben a planetární systém (obrázek 1). Posledně jmenovaný se skládá ze tří rotujících kopulí nebo pěti rotujících desek nad zdrojem deponované látky. Tyto držáky vzorků vykonávají během vlastního napařování dvojí rotaci – kolem své osy a zároveň rotují jako celek nad odpařovací lodičkou. Tato metoda zajišťuje ideální polohu substrátů vůči zdroji a dosahuje se s ní nejlepší homogenity vrstvy (±1 %). Na kvalitu finální vrstvy má vliv i rychlost napařování [1].





Zdroj deponovaného materiálu (objemový vzorek skla) je uložen v tantalové lodičce do centra tohoto systému a zahříván nejčastěji v odporové spirále ze žáruvzdorného materiálu (W, Mo). Celý systém vakuové napařovačky vypadá tak, jak je schematicky naznačeno na obrázku 2.

Obr. 2 – Vakuová napařovačka: 1-zvon, 2-držák substrátu, 3-měření tloušťky, 4-okénko, 5,7,10-štít, 6-závora, 8-vzorek, 9-sběrnice, 11-transformátor, 12-vakuová pumpa [1]



2.1.2 Metoda mžikového napařování

Jinak také nazývaná metoda "flash" je v podstatě modifikované vakuové napařování. Jedná se o to, že napařovaný materiál je do napařovací podložky (lodičky) dopravován v malých dávkách v pravidelných intervalech. Výrazně se tak zamezí frakčnímu odpařování jednotlivých prvků z napařovaného materiálu, a proto je tato metoda ideální pro napařování vícesložkových systémů. V ideálním případě je vzorek předehříván na vysokou teplotu, a proto se ihned po styku s odporovou spirálou vypařuje. To přispívá k tomu, že v ideálním případě mají vzorky naprosto totožné složení jako napařovaný objemový vzorek [2].

2.1.3 Napařování se zahříváním svazkem elektronů

Tato metoda se označuje jako elektron beam evaporation method (EBE method). Od odporového napařování se liší tím, že kinetická energie – v podobě vysokoproudého elektronového svazku je dodávána do horní části napařovaného materiálu. Druhým rozdílem je to, že lodička je chlazena vodou a odpařovaná látka s ní v podstatě nereaguje, takže ji není potřeba měnit [1].

2.1.4 Naprašování

Jedna z nejběžnějších metod užívaných pro přípravu tenkých vrstev. Její výhody spočívají v lepší adhezi vrstvy k substrátu, v možnosti připravit tenké filmy z vysokotajících materiálů a slitin a v neposlední řadě je depozice možná na větší plochy. Princip spočívá v odebírání naprašovaného materiálu z "terčíku" na katodě a jeho přenášení plazmou na anodový "terčík".

3 Chemické metody přípravy tenkých filmů

Tyto metody spočívají v chemické depozici přes plynnou fázi (v anglické literatuře označovány jako CVD metody). Jsou založeny na principu tepelného rozkladu těkavých reaktantů nebo jejich reakci s jinou sloučeninou v plynné fázi nebo na vyhřívaném substrátu. Produkt takové reakce se pak ukládá na substrát v podobě tenkých filmů [1].

3.1 Termická CVD

U této metody dochází po termické iniciaci (odporový, vysokofrekvenční ohřev, infračervené záření) k reakci plynných sloučenin v těsné blízkosti nebo přímo na vyhřívaném substrátu za vzniku tenkých filmů. Výhodou této metody je hlavně její reprodukovatelnost a výroba čistých a dobře přilnavých tenkých filmů. Existuje velké množství metod s termickou aktivací a dělí se podle tlaku vzduchu, při kterém se tenké filmy připravují (od APCVD - atmosferic pressure CVD až po UHVCVD – ultra high vacuum CVD) [1].

3.2 Nanášení z roztoku

Touto metodou se připravují tenké filmy nejen z chalkogenidů ale i například polymerové povlaky (polymer + těkavé rozpouštědlo), ochranné kovové povlaky – bezproudovým pokovováním (poniklování), máčení v tavenině roztoku (pozinkování, pocínování), eletrolytická depozice katodických/anodických vrstev a další.

3.2.1 Metoda spin - coating

Podstatou této metody přípravy tenkých filmů je nanesení materiálu, ze kterého chceme TV vytvořit, v podobě roztoku v těkavém rozpouštědle na substrát. Poté se substrát se vzorkem odstředí v centrifuze po definovanou dobu při definovaných otáčkách [3;4]. Vrstva vzniká díky radiálnímu proudění kapaliny v důsledku rotace. Tak se vytvoří tenká vrstva roztoku, ze kterého se postupně odpařuje těkavé rozpouštědlo. V poslední části přípravy by se měla vrstva ještě vytemperovat při zvýšené teplotě, aby se odpařily zbytky rozpouštědla. Existuje zde spousta faktorů, které zásadně ovlivňují kvalitu připravené vrstvy a to: typ rozpouštědla, viskozita roztoku, složení rozpuštěného vzorku, rychlost otáček, doba odstřeďování, doba temperace a jiné. Tato metoda je používána již velmi dlouho a to hlavně z důvodů její technické nenáročnosti, neboť se provádí za atmosférického tlaku. Je hojně používána v mikroelektronice při přípravě tenkých filmů polymerů na křemíkových destičkách, dále pak při mikrolitografii atd. [5;6].

4 Literatura

[1] D. A. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP Publishing, Bristol and Philadelfia, (1995).

- [2] L. Eckertová, Fyzika tenkých vrstev, SNTL Praha, (1973).
- [3] G. C. Chern, I. Lauks, J. Appl. Phys., 10, str.6979-6982, (1982).
- [4] T. Lauks, ed., Electrochem. Soc. Proc, 93, (1982).
- [5] F.C. Eze, Physica B, 160, str. 365-368, (1990).
- [6] M. Stuchlík, *Příprava tenkých vrstev chalkogenidů arsenu metodou spin-coating*, diplomová práce, FCHT, Pardubice, (**1998**).

BIOLOGICKY ODBOURATELNÉ POLYMERY NA BÁZI VYBRANÝCH POLY-OLEFINŮ

BIODEGRADABLE POLYMERS BASED ON SELECTED POLYOLEFINS

PUKOVÁ K., VEČEŘA M., PROKŮPEK L., LINHART K.

Univerzita Pardubice, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Summary

The work deals with degradable polymers, more particularly polyolefins containing natural a polymer component which accelerates microbial decomposition and thus shortens the time of degradation of the polymer mixture in the environment. The tested mixtures were composed of the most frequently used polyolefins (polyethylene and polypropylene) containing starch and polylactic acid, respectively, in the concentration of 2, 5, and 10 wt. % in the mixture. Specimens were prepared and subjected to simulated weathering. The rate of degradation for both types of mixtures was measured and evaluated by standard analyzes and tests.

Keywords

Polyolefins, starch, polylactid acid, biodegradation, polymer aging

1 Úvod

V současné době je téměř každý čtvrtý výrobek na polymerní bázi. Vzniklá situace nabádá k celosvětovému řešení najít takový materiál, který má nejen vlastnosti polymeru, ze kterého byl vytvořen, jako je pevnost, tvrdost, houževnatost a dostatečná trvanlivost. Rovněž by měl mít i vlastnosti přírodního polymeru a to schopnost se ve správném prostředí, které zajišťují mikro-makroorganismy, vlhkost, UV záření a jiné faktory rozložit na látky, které jsou přírodě vlastní a mají zde přirozený koloběh. Splnění všech výše popsaných požadavků, které jsou na výrobek kladeny, dosahujeme zvolením správného poměru mezi základním polymerem a jeho degradabilní složkou. Jednotlivé vzájemné poměry složek jsou následně testovány a sledovány po několik let ve výzkumu, než je nalezen jejich ideální poměr pro dokonalé užití výrobku.

2 Popis, příprava a degradace vzorků

Vzorky byly vytvořeny z polyethylenu (HDPE) a polypropylenu (PP), které jsou jedny z nejužívanějších polyolefinů. Z nich byly vytvořeny směsi se škrobem a kyselinou polymléčnou, jako rozložitelnou složkou, o postupných koncentracích 0, 2, 5 a 10 %. Polymerní směsi polyolefinů a rozložitelné složky byly homogenizovány (extruder W&D ZDS-K28) a metodou vstřikování (vstřikovací lis NEO80) byly vyrobeny destičky a normovaná tělíska. Vzorky byly podrobeny umělému stárnutí v QUV – panelu při 340 nm po dobu 440 a 726 hodin a byla změřena tvrdost dle Brinella.

3 Výsledky a diskuze

Výsledky tvrdosti jsou uvedeny jako průměr v jednotkách HK/5/15,6/60 a jsou uvedeny na obrázku 1. a 2.



Obr. 1 – Vzorky s obsahem kyseliny polymléčné

Přídavek kyseliny polymléčné se u obou polymerů projevil zvýšením tvrdosti.

Čistý polyethyelen vlivem UV záření mírně ztvrdl, ale s obsahem kyseliny polymléčné tvrdost klesá. Degradace se zejména projevila při nižší době stárnutí, delší působení UV záření se u polyethylenu s menším obsahem PLA projevil mírným ztvrdnutím.

Polypropylen je sám osobě náchylnější na degradaci UV záření, proto je i pokles tvrdosti výraznější a lineárnější než u polyethylenu. Významný skok poklesu tvrdosti je patrný u 10% koncentrace PLA a i při delší době osvitu se tvrdost snížila, ale už jen minimálně, výrazný skok nastal po kratší době ozáření.



Obr. 2 – Vzorky s obsahem škrobu

Obsah škrobu se neprojevil na tvrdost polyethylenu, ale u polypropylenu se s nárůstem koncentrace škrobu zvýšila tvrdost materiálu.

S dobou expozice tvrdost u vzorků na bázi polyethylenu narostla téměř lineárně, oproti vzorkům s PLA, kde ve většině případů poklesla. U čistého polyethylenu nebyl zaznamenán významnější posun tvrdosti v závislosti na době osvitu v QUV - panelu.

Čistý polypropylen a vzorek s nízkou koncentrací škrobu po 440 hodinách osvitu v QUV – panelu ztvrdl, ale delší doba expozice se již projevila poklesem tvrdosti, která byla stále vyšší než u počátečních vzorků. S nárůstem koncentrace přírodního polymeru tvrdost po expozici klesá v závislosti na době osvitu.

4 Závěr

Připravené směsi polyolefinů byly podrobeny urychlenému stárnutí v QUV – panelu po dobu 440 hodin a 726 hodin. Změny tvrdosti se u obou typů vzorků projevily výrazněji u osvitu 440 hodin v QUV – panelu, než u expozice 726 hodin v QUV – panelu, po této době stárnutí nebyl tak radikální posun hodnot, v porovnání s nižší dobou expozice. U polyethylenových směsí bylo pozorováno značné navýšení tvrdosti materiálu. Přídavek škrobu do obou typů směsí se projevil nejen v tvrdosti materiálu, ale i v barevném odstínu. Kyselina polymléčná se projevila jako lepší biodegradabilní složka než škrob.

ORGANICKÉ A ANORGANICKÉ POVLAKY S VYSOKÝM OBSAHEM ZINKU ORGANIC AND INORGANIC COATINGS WITH HIGH CONTENT OF ZINC

ANTOŠOVÁ, B.1, RYŠÁNEK, P.2, ANTOŠ, P.1, KALENDOVÁ, A.2

l Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem 2 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, FCHT, Univerzita Pardubice

Summary

Zinc silicate coatings or coatings based on inorganic silicate binder, together with organic coatings with zinc pigment, belong to the group of zinc coatings with high content of zinc metal, the content of zinc is approximately 80–95 weight % in non-volatile proportion of the coating. This work was focused on study of chemical and physico-mechanical properties of coatings pigmented with zinc metal, and on their resistance after exposition to various types of corrosion tests. Anticorrosive pigments – zinc metal particles – were used in two forms with different shape – isometric spherical particles and lamellar particles, which differed their oil number and morphology. As the binders were selected alkali silicates solutions – water glass of the following types: potassium water glass R25 (silicate modulus 3.7), sodium water glass R132 (silicate modulus 3.45), lithium water glass (silicate modulus 6.5) and tetraethylorthosilicate (TEOS 40). As chemical resistance organic binders were used: epoxy resin Beckopox VEH 2390w/75MP, epoxy-ester resin Duroxyn VAX 6127w/47WA and silicone resin Lukosil 130.

Anticorrosive properties of the prepared coatings were tested using condensation chamber, salt chamber and chamber with SO₂ with water vapour condensation, and also using Machu-Schiffman test. The highest resistance was found out for the coating based on silicone with bead zinc. Formation of osmotic blisters was found out only for the coatings based on epoxy resin. The influence of used binder to the physico-mechanical properties of the coatings was not determined. To increase the adhesion of the coating, the substrate had to be blasted using grid sand.

sana.

Key words Zinc rich paints, silicate paints

Úvod

Aplikace zinkem plněných nátěrových hmot na ocelové podklady je velmi účinná antikorozní ochrana, která se používá cca 50 let. Vysoký obsah zinku v nátěrovém filmu zajišťuje vodivý kontakt mezi částicemi zinkového prachu a ocelovým podkladem. Nátěr chrání v počáteční fázi elektrochemickým mechanismem, po vzniku korozních produktů a utěsnění pórů filmu přechází elektrochemický mechanismus v bariérový mechanismus. Zinkem plněné základové nátěrové hmoty se formulují na různé pojivové bázi. Z pojiv na bázi křemičitých sloučenin se používají jak organické sloučeniny (ethylsilikát), tak i anorganické sloučeniny – alkalické silikáty popř. jejich směsi. S ohledem na vzájemnou chemickou reaktivitu kovového zinku s vodou i alkáliemi jsou komerčně dostupné vodouředitelné zinksilikátové nátěry dodávané většinou jako dvousložkové – jedna složka je kapalná a obsahuje vodní sklo a druhá prášková obsahuje zinkový prach. V případě ethylsilikátu je pojivo stabilizováno přídavkem hydroxidu alkalického kovu nebo alkoholátem sodným, příp. je použita kombinace ethylsilikátu a alkyltitanátu. Pojivem pro antikorozní nátěrové hmoty mohou být epoxidové nízkomolekulární pryskyřice nebo roztoky středně molekulárních epoxidových pryskyřic v organických rozpouštědlech. Nátěry zhotovené na jejich bázi se vyznačují výbornou přilnavostí, vláčností, vysokou tvrdostí a dobrou odolností proti účinkům chemických vlivů. Vzhledem k sílícímu trendu ochrany životního prostředí se do popředí dostávají epoxidové vodou ředitelné systémy, které mají řadu výhod. Nízký obsah organických rozpouštědel, vynikající přilnavost i k lehkým kovům, velmi dobrá soudržnost mezi jednotlivými vrstvami, možnost aplikace na vlhký povrch a přijatelnost z hlediska životního prostředí. Mezi nevýhody lze uvést nižší chemickou odolnost, relativně krátkou dobu zpracovatelnosti a omezenou možnost barevných odstínů. Dispergovatelnosti ve vodě lze u epoxidových pryskyřic dosáhnout emulgací nebo chemickou modifikací. Dalším testovaným typem pojiva byla epoxyesterová pryskyřice. Estery epoxidových pryskyřic s mastnými kyselinami vysychavých i nevysychavých olejů patří mezi velmi rozšířená pojiva pro nátěrové hmoty na epoxidové bázi. Vyznačují se rychlým zasycháním, dobrým protvrzením a výbornou přilnavostí na kovy a plasty. Některé jejich vlastnosti (chemická odolnost, mechanické vlastnosti) lze vylepšit vypalováním esterů buď samotných nebo v kombinaci s aminopryskyřicemi. Díky vynikajícím vlastnostem se používají pro formulace nátěrů na automobily a základní nátěrové hmoty. Silikony neboli silikonové pryskyřice, které byly

také zkoušeny, jsou organicko-anorganické polymery, u nichž jsou křemíkové atomy spojeny kyslíkovými atomy a zbylé valence jsou vázány na uhlovodíkové zbytky ve formě methyl nebo fenyl skupin. Připravují se nejčastěji hydrolýzou alkyl- nebo aryl- silanů, získávaných zpravidla přímou syntézou z alkyl- nebo aryl- chloridů a elementárního křemíku s mědí jako katalyzátorem za teplot 250 až 450 °C. Silikonová pojiva mají dobrou odolnost proti vysokým teplotám, klimatu a dobře odolávají chemické korozi. Jsou-li plněny tepelně stálými pigmenty, odolávají po několik hodin vysokým teplotám. Silikonové lakové filmy vykazují vynikající separační vlastnosti. Vytvrzené silikonové pryskyřice ve formě lakovaných filmů i laminátů trvale odolávají teplotám 180 až 200 °C, krátkodobě snesou až 300 °C. Při vyšších teplotách dochází k odbourání organických skupin a ke křehnutí.

Pojivo/Vlastnost	Anorganický silikát	Organický silikát	Rozpouštědlový epoxid	Vodou ředi- telný epoxid
Korozní odolnost	Vynikající	Vynikající	Velmi dobrá	Velmi dobrá
Vrchní nátěr	Uspokojivý	Dobrý	Velmi dobrý	Velmi dobrý
Přilnavost	Velmi dobrá	Velmi dobrá	Dobrá	Dobrá
Soudržnost	Uspokojivá	Uspokojivá	Dobrá	Dobrá
Kvalita povrchu	Uspokojivá	Dobrá	Velmi dobrá	Dobrá
Bahenní praskání	Dobré	Ne tak dobré	Velmi dobré	Velmi dobré
Svařování	Vynikající	Vynikající	Uspokojivé	Špatné
Řezání	Vynikající	Vynikající	Uspokojivé	Špatné
Otěr	Vynikající	Vynikající	Velmi dobrý	Velmi dobrý
Pružnost	Omezená	Omezená	Dobrá	Uspokojivá
Skladovatelnost (měsíce)	9	6	12	12
Vytvrzování	5 dní	12 hodin	7 dní	7 dní
Zpracovatelnost (hodiny)	5	8–12	24–48	6
Bod vzplanutí	>100 °C	<23 °C	25–35 °C	>100 °C
Přetíratelnost 23 °C / 10 °C	2 h / 8 h	12 h / 24 h	1,5 h / 2 h	2 h / 3 h
Chemická odolnost	Vynikající při pH 6-10	Vynikající při pH 6-10	Nepoužívá se	Nepoužívá se
Teplotní odolnost	400 °C	400 °C	120 °C	120 °C
VOC g/l	0	470	420	140
Obj. % pevné fáze	75	60	60	55
Tolerance vysoké vlhkosti	Velmi dobrá	Vynikající	Uspokojivá	Velmi dobrá
Odolnost proti vodě	Velmi dobrá	Velmi dobrá	Vynikající	Velmi dobrá
Odolnost proti rozpouštědlům	Vynikající	Vynikající	Velmi dobrá	Velmi dobrá
Použitelnost	Uspokojivá. Potřeba speciální vybavení a odpaření vody pro zaschnutí.	Dobrá. Potřeba vlhkost k vytvrzení.	Velmi dobrá.	Dobrá. Musí být odpařena voda pro zaschnutí.

Tab. 1 – Typické vlastnosti povlaků s vysokým obsahem zinku

Experimentální část

Jako pojiva pro nátěrové hmoty 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).

Epoxidová pryskyřice Becopox VEO 2390w/75MP

Epoxyesterová pryskyřice Duroxyn VAX 6127w/42WA

Silikonová pryskyřice Lukosil 130

Antikorozní pigmenty – částice kovového zinku byly použity ve dvou tvarově odlišných formách – isometrické kulové částice a lamelární částice lišící se olejovým číslem a svou morfologií:

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 mastkem, u epoxyesterovových nátěrových hmot to byl vápenec a mastek. Jako dispergátor byl využit hexametafosforečnan sodný u alkalických silikátů, pro silikátovou pryskyřici to byla Metasperse 67 a pro epoxidovou a epoxyesterovou pryskyřici byl použit Additol VXW 6208. Po dispergaci byly nátěrové hmoty naneseny válečkem na otryskané ocelové panely v tloušť ce 30–50 µm pro testování antikorozních a mechanických vlastností a na skleněné desky pro změření tvrdosti filmů. Zkoušky byly provedeny třikrát vedle sebe a výsledky byly zprůměrovány.

Ocelové panely s nanesenými vzorky nátěrových hmot byly testovány v kondenzační komoře po dobu 1200 hodin, solné komoře po dobu 400 hodin a v komoře SO₂ s kondenzací vodní páry po dobu 240 hodin. Zrychlené korozní zkoušky chemické odolnosti byly provedeny podle Machu a Schiffmana v roztoku obsahujícím 5% NaCl, 0,5% kyseliny octové a 0,1% H_2O_2 . U vzorků byly provedeny celkem 3 cykly ve výše uvedeném roztoku při teplotě 37 °C + 8 hodin na vzduchu při laboratorní teplotě. Vzorky byly umístěny v klimatizační komoře Feutron zaručující požadovanou teplotu. Po ukončení každého cyklu byl posouzen stav nátěru (prokorodování, osmotické puchýře a koroze v řezu). Po sejmutí nátěru v horkém 20 %-ním hydroxidu sodném s práškovým zinkem bylo posouzeno podkorodování nátěru. 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 jednotných změn vzhledu,
- ČSN 03 8131 Korozní zkouška v kondenzační komoře,
- ČSN ISO 9227 Zkouška v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného,
- ČSN EN ISO 6988 Zkouška oxidem siřičitým s kondenzací vlhkosti,

- ČSN 67 3087 Laboratorní zkoušky účinnosti nátěrů na kovech Zrychlená ponorová zkouška odolnosti nátěrů proti podkorodování (postup dle Machu a Schiffmana)
- 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 přídržnosti povrchové úpravy stavebních konstrukcí k podkladu,
- ČSN EN ISO 2802 Nátěrové hmoty Stanovení tloušťky nátěru.

Výsledky a diskuze

V tabulce 2 je provedeno vyhodnocení ponorových zkoušek dle Machu a Schiffmana. Zkouška se vyznačuje značným chemickým atakem zkoušeného povlaku. Na nátěr působí kyselé, oxidační prostředí s obsahem solanky, významný vliv má i zvýšená teplota. Jediný povlak, který vydržel všechny tři cykly, byl povlak na bázi epoxyesterové pryskyřice, a to jak plněný kuličkovým, tak i lamelárním zinkem a povlak na bázi silikonové pryskyřice plněný lamelárním zinkem. Nátěr silikonové pryskyřice s kuličkovým zinkem nejevil známky poškození po prvním cyklu, po druhém a třetím cyklu se objevily korozní produkty zinku a železa. Další odolný povlak je povlak pojený vodou ředitelnou epoxidovou pryskyřicí plněný lamelárním zinkem, který beze změny vydržel dva cykly, po třetím cyklu se objevily malé puchýře po celé ploše zkoušeného panelu a povlak byl z jedné čtvrtiny prokorodován. U téhož pojiva, ale s kuličkovým zinkem se objevily puchýře již po prvním cyklu včetně určitého stupně prokorodování. Z nátěrů na bázi tetraethylortosilikátu byl odolnější nátěr plněný lamelárním zinkem. Pokud bychom srovnali pojiva od nejodolnějšího k méně odolným je pořadí následující: epoxyesterová pryskyřice > silikonová pryskyřice > epoxidová pryskyřice > tetraethylortosilikát > vodní skla. U povlaků na bázi vodních skel je obtížné stanovit pořadí, určité mírné rozdíly jsou patrné po prvním cyklu, po druhém a třetím cyklu se rozdíly stírají. Povlaky plněné lamelárním zinkem vykazují vyšší odolnost než povlaky plněné kuličkovým zinkem.

Značení: KZn – kuličkový zinek, LZn – lamelární zinek, EE – epoxyesterová pryskyřice, SON – silikonová pryskyřice, VSD – vodní sklo draselné, VSL – vodní sklo lithné, VSS – vodní sklo sodné, TEOS – tetraethylortosilikát, EP – epoxidová pryskyřice.

Vzorek	Strana	MS-1 cyklus	MS-2 cyklus	MS-3 cyklus
EE+KZn	Líc Rub	Beze změny Beze změny	Beze změny Beze změny	Beze změny Beze změny
EE+LZn	Líc Rub	Beze změny Beze změny	Beze změny Beze změny	Beze změny Beze změny
SON+KZn	Líc Rub	Beze změny Beze změny	KP Zn a Fe 25 % KP Zn a Fe 25 %	KP Zn a Fe 50 % KP Zn a Fe 50 %
SON+LZn	Líc Rub	Beze změny Beze změny	Beze změny Beze změny	Beze změny Beze změny
VSD+KZn	Líc	50 % prokorodováno KP Zn a Fe 0,1 % oprýskáno	100 % prokorodováno KP Zn a Fe 1 % oprýskáno	100 % prokorodováno KP Zn a Fe 10 % oprýskáno
	Rub	50 % prokorodovano KP Zn a Fe 1 % oprýskáno	KP Zn a Fe 0,1 % oprýskáno	KP Zn a Fe 0,1 % oprýskáno
VSD+I Zn	Líc	10 % prokorodováno KP Fe a Zn	25 % prokorodováno KP Fe a Zn	75 % prokorodováno KP Fe a Zn
V OD V DZII	Rub	Beze změny	KP Zn	100 % ztráta přilnavosti 100 % podkorodování
VCL V7-	Líc	30 % prokorodováno KP Zn a Fe	60 % prokorodováno KP Zn a Fe	80 % prokorodováno KP Zn a Fe
VSL+KZn	Rub	30 % prokorodováno KP Zn a Fe	60 % prokorodováno KP Zn a Fe	80 % prokorodováno KP Zn a Fe
VSI +I Zn	Líc	50 % prokorodováno KP Zn a Fe	75 % prokorodováno KP Zn a Fe	90 % prokorodováno KP Zn a Fe
	Rub	50 % prokorodováno KP Zn a Fe	75 % prokorodováno KP Zn a Fe	90 % prokorodováno KP Zn a Fe
	Líc	75 % puchýře M 10 % prokorodováno	100 % puchýře L 100 % prokorodováno KP Fe	100 % ztráta přilnavosti 100 % podkorodování
EP+KZn	Rub	5 % puchýře S 10 % prokorodováno KP Fe	5 % puchýře M 50 % prokorodováno KP Fe	20 % puchýře M 50 % prokorodováno KP Fe
EP+LZn	Líc	Beze změny	Beze změny	100 % puchýře S 25 % prokorodování
	Rub	Beze změny	Beze změny	25 % prokorodování
TEOS+K7n	Líc	100 % podkorodováno 10 % oprýskáno	90 % prokorodováno KP Zn a Fe	90 % prokorodováno KP Zn a Fe
	Rub	100 % podkorodování Oprýskáno	90 % prokorodováno KP Zn a Fe	90 % prokorodováno KP Zn a Fe
TEOS+I 7n	Líc	KP Zn	KP Zn a Fe 1 % oprýskáno	100 % podkorodováno KP Zn a Fe 50 %
TEO3TLAI	Rub	KP Zn	KP Zn a Fe 50 %	Ztráta přilnavosti 100 % podkorodování

Tab. 2 – Vyhodnocení zkoušky dle Machu-Schiffmana

VSS+KZn	Líc	100 % podkorodováno 10 % oprýskáno	100 % podkorodováno 25 % ztráta přilnavosti	100 % podkorodováno 100 % ztráta přilnavosti			
	Rub	100 % podkorodováno oprýskáno	100 % podkorodováno Ztráta přilnavosti	100 % podkorodováno 100 % ztráta přilnavosti			
VSS+LZn	Líc Rub	KP Zn KP Zn	KP Zn a Fe KP Zn a Fe	100 % podkorodováno KP Zn a Fe 100 % podkorodováno			
				KP Zn a Fe			
Puchýře: L – velké, S – malé, M – střední, KP – korozní produkty							

Fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou do značné míry ovlivněny typem použitého pojiva. Povlaky na bázi anorganických silikátů se vyznačují nižší přilnavostí a křehkostí, z tohoto důvodu se doporučuje silikátové povlaky nanášet na otryskaný kovový podklad. Přehled dosažených hodnot fyzikálně-mechanických vlastností je uveden v tabulce 3. Odolnost úderu byla u všech zkoušených nátěrů shodná a to maximálně dosažitelná. Odolnost hloubení v Erichsenově přístroji byla dle očekávání nízká, vyšší hodnoty byly dosaženy u nátěrů pojených organickou pryskyřicí. Hodnoty odolnosti v ohybu jsou rozkolísané a nelze z nich vyčíst nějakou souvislost. Hodnoty přilnavosti jen výjimečně přesahují jeden megapascal a do určité míry jsou ovlivněny homogenitou otryskání kovového podkladu. Adhese hodnocená mřížkovou zkouškou se pohybuje od nuly do dvou, což je přijatelná úroveň. Tvrdost povlaků byla měřena kyvadlem proti sklu a pohybuje se cca mezi 20 až 50 procenty.

Pojivo/ Pigment	Hloubení [mm]	Úder [cm]	Ohyb [mm]	Tvrdost [%]	Přilnavost [MPa]	Mřížka [st.]
EE/KZn	10	100	6	29,7	0,65	2
EE/LZn	9	100	6	20,5	1,09	1
SON/KZn	2	100	15	24,6	0,39	1
SON/LZn	4	100	5	28,3	0,85	0
VSD/KZn	3	100	12	50,4	1,10	1
VSD/LZn	2	100	20	45,7	0,39	0
VSL/KZn	2	100	15	52,6	0,93	2
VSL/LZn	10	100	5	18,1	0,91	0
EP/KZn	3	100	8	43,2	1,16	0
EP/LZn	10	100	5	19,1	0,28	0
TEOS/KZn	4	100	15	49,1	0,90	1
TEOS/LZn	4	100	8	25,2	0,66	2
VSS/KZn	2	100	25	33,7	0,74	0
VSS/LZn	3	100	8	35,3	0,60	0

Tab. 3 – Fyzikálně-mechanické vlastnosti

V kondenzační komoře byly ocelové panely s povlaky exponovány po dobu 1 200 hodin. Osmotické puchýře se objevily pouze u nátěrů pojených epoxyesterovou a epoxidovou pryskyřicí (s lamelárním zinkem) a kupodivu i u nátěru z draselného vodního skla s lamelárním zinkem. Silikátové povlaky jsou hodně pórovité a osmotické puchýře ve většině případů nevznikají. Nejvyšší odolnost projevily povlaky pojené silikonovou pryskyřicí, následované epoxidovou pryskyřicí a tetraethylortosilikátem. Za nimi následují povlaky z vodního skla sodného, vodního skla lithného, epoxyesterové pryskyřice a vodního skla draselného. Povlaky z anorganických silikátů se vyznačují vyšším prokorodováním a nižším podkorodováním, způsobeným pravděpodobně alkalickou reakcí výluhu

pojiva. Vliv tvaru zinkových částic není patrný a nelze vysledovat nějaký trend, o trochu lepší se zdají být povlaky s kuličkovým zinkem.

Pojivo	Prokorodování		Osmotické puchýře		Podkorodování		Koroze v řezu
Strana	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc
EE+KZn	Ri 1 (S1)	Ri 2 (S1)	4-S2	4-S2	5	5	0,6
EE+LZn	Ri 0	Ri 0	2-S2	3,5-83	2,3	2,7	2,2
SON+KZn	Ri 0	Ri 0	0	0	0,7	0,7	0,1
SON+LZn	Ri 0,33 (S2)	Ri 0,33 (S2)	0	0	0,3	0,7	0,1
VSD+KZn	Ri 3 (S2)	Ri 2 (S2)	0	0	5	4,7	0,3
VSD+LZn	Ri 4 (S5)	Ri 2 (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
EP+KZn	Ri 2 (S2)	Ri 1,7 (S2,5)	0	0	1,3	2,3	0,2
EP+LZn	Ri 0,33 (S2)	Ri 0	3,3-82	3,3-82	2,3	2,3	1,2
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

Tab. 4 – Kondenzační komora po 1200 hodinách

V solné komoře byly ocelové panely testovány po dobu 400 hodin. Osmotické puchýře byly patrné pouze u povlaku z epoxyesterové pryskyřice plněné kuličkovým zinkem a to pouze na líci a u povlaku z draselného vodního skla. V solné komoře jsou panely zatěžovány zejména z lícní strany a tak na rubové straně došlo k prokorodování pouze u obou povlaků s lithným vodním sklem a u povlaku s epoxidovou pryskyřicí plněnou kuličkovým zinkem. Odolnost povlaků z pohledu pojiva klesá v pořadí: silikonová pryskyřice > tetraethylortosilikát = epoxyesterová pryskyřice > vodní sklo draselné = epoxidová pryskyřice = vodní sklo sodné > vodní sklo lithné. Povlaky bez známky korozního napadení byly dva: nátěr ze silikonové pryskyřice plněný kuličkovým zinkem a povlak z tetraethylortosilikátu plněný rovněž kuličkovým zinkem. Povlaky plněné kuličkovým zinkem vykazovaly o trochu vyšší ochrannou účinnost ve srovnání s povlaky plněnými lamelárním zinkem.

V komoře s oxidem siřičitým a povšechnou kondenzací vody byly ocelové panely testovány po dobu 240 hodin. Nejvyšší odolnost vykázaly povlaky ze silikonové pryskyřice a epoxidové pryskyřice. Následující pořadí pojiv je: epoxyesterová pryskyřice > tetraethylortosilikát > lithné vodní sklo > vodní sklo sodné > draselné vodní sklo. Povlaky plněné kuličkovým zinkem vykazovaly o trochu vyšší ochrannou účinnost ve srovnání s povlaky plněnými lamelárním zinkem.
Pojivo	Prokore	odování	Osmotické puchýře		Podkorodování		Koroze v řezu
Strana	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc
EE+KZn	Ri 1 (S2,7)	Ri 0	5-S2	0	3,7	0	2,0
EE+LZn	Ri 2 (S4)	Ri 0	0	0	1,7	0	5,9
SON+KZn	Ri 0	Ri 0	0	0	0	0	0
SON+LZn	Ri 3,3 (S5)	Ri 0,67 (S2)	0	0	2,3	0	14,3
VSD+KZn	Ri 1,7 (S2,7)	Ri 0	0	0	5	0	2,0
VSD+LZn	Ri 0,67 (S4)	Ri 0	4,7-83	5-83	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
EP+KZn	Ri 3,7 (S4,7)	Ri 1 (S3)	0	0	5	3,3	3,0
EP+LZn	Ri 2,3 (S3,3)	Ri 0	0	0	4	1,3	4,4
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	6,0

Tab. 5 – Solná komora po 400 hodinách

Tab. 6 – Komora SO_2 s kondenzací vodní páry po 240 hodinách.

Pojivo	Prokore	odování	Osmotické puchýře		Podkorodování		Koroze v řezu
Strana	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc	Rub	Líc
EE+KZn	Ri 1 (S1)	Ri 2 (S1)	0	0	3,7 (S3)	4 (S3)	0,2
EE+LZn	Ri 0,67 (S2,5)	Ri 1 (S2)	0	0	0	0	0,5
SON+KZn	Ri 0	Ri 0	0	0	0	0	0,1
SON+LZn	Ri 0	Ri 0	0	0	0	0	0,2
VSD+KZn	Ri 5 (S3,7)	Ri 5 (S4)	0	0	5 (S4)	5 (S4)	0,5
VSD+LZn	Ri 5 (S4)	Ri 5,7 (S4)	1,7-S4	5,3 - S4	5 (S4)	5 (S4)	0,4
VSL+KZn	Ri 2 (S3,7)	Ri 2 (S3,3)	0	0	2 (\$3,7)	2 (\$3,7)	0,2
VSL+LZn	Ri 5 (S5)	Ri 5 (S5)	0	0	5 (S5)	5 (S5)	1,4
EP+KZn	Ri 0	Ri 0,67 (S3)	0	0	0	0	0,1
EP+LZn	Ri 1 (S2)	Ri 2 (S3)	0	0	0	0	2,6
TEOS+KZn	Ri 0	Ri 0	0	0	0	0	0,1
TEOS+LZn	Ri 5 (S5)	Ri 5 (S5)	0	0	5 (S5)	5 (S5)	20
VSS+KZn	Ri 5 (S2,7)	Ri 5 (S3)	0	0	5 (S2,7)	5 (S3)	0,4
VSS+LZn	Ri 5 (S5)	Ri 5 (S5)	0	0	5 (S5)	5 (S5)	20

Závěr

Byly testovány nátěrové hmoty bohatě plněné zinkem o různém tvaru částic. Byl použit zinek lamelární (destičkový) a kuličkový zinek (isometrický). Míra plnění (OKP) byla upravena dle olejového čísla. Povlaky byly zkoušeny v kondenzační a solné komoře a v komoře s oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vodní páry. Pokud shrneme výsledky ze všech třech komor je možno ochrannou účinnost povlaků podle typu pojiva rozdělit do čtyřech skupin se zhruba stejnou účinností ve skupině:

- 1. Silikonová pryskyřice
- 2. Epoxidová pryskyřice, tetraethylortosilikát
- 3. Epoxyesterová pryskyřice
- 4. Vodní sklo sodné, vodní sklo lithné, vodní sklo draselné

Povlaky plněné kuličkovým zinkem vykazovaly o trochu vyšší ochrannou účinnost ve srovnání s povlaky plněnými lamelárním zinkem.

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).

Literatura

- [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, ÚCHTML, 2003.
- [3] Antošová, B., Kalendová, A., Hájková, P., Antoš, P. Silikátové povlaky s vysokým obsahem zinku, Sborník VII. Konference pigmenty a pojiva, 10.–11.11.2014, s. 140–145, Chemagazín s.r.o., Pardubice, ISBN 978-80-260-7210-2.

SYNTÉZA AKRYLÁTOVÝCH HVIEZDICOVITÝCH POLYMÉROV AKO MODIFIKÁTORI VLASTNOSTÍ ROZTOKOVÝCH NÁTEROVÝCH HMÔT

BOHÁČIK P.¹, PODZIMEK Š.^{1,2}, ŠPAČEK V.²

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

2 Synpo a.s, Pardubice

Práca je zameraná na prípravu hviezdicovitého poly-(izobutyl)metakrylátu s rôznym počtom ramien pomocou Group Transfer Polymerization (GTP). Hviezdicovité polyméry je možné pripraviť viacero postupmy: arm-first, core-first, a coupling-onto synthesis. V tejto práci bol použitý postup arm-first. Budú študované roztokové vlastnosti pripravených hviezd, hlavne vplyv počtu ramien na exponent Mark-Houwinkovej rovnice. Fyzikálne vlastnosti hviezdicovitých polymérov a ich správanie ako unimolekulárne micely im dáva možnosť využitia v mnoho aplikáciách ako aditíva do motorových olejov, disperganty v kozmetike, potencionálne nosiče liečiv alebo na úpravu viskozity a vlastností náterových hmôt.

VYUŽITÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE PRO STUDIUM CHEMICKÉ A MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY VYBRANÝCH LAKAŘSKÝCH PRYSKYŘIC UTILIZATION OF HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY FOR STUDY

OF CHEMICAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF SELECTED LACQUER RESINS

KADLECOVÁ M.1, PODZIMEK Š.1,2

1 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Pardubice, st27128@student.upce.cz 2 Synpo a.s., Pardubice

Summary

The aim of this work is the characterization of selected new and traditional binders using various techniques of liquid chromatography. High performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC-MS) and gel permeation chromatography (GPC) were used to analyze polyglycidol and epoxy resins based on bisphenol A.

Key words

Liquid chromatography, characterization, epoxy resins, polyglycidol

1 Úvod

Polyglycidol je poměrně nový materiál, mezi jehož hlavní výhody využití patří zejména jeho vysoká funkčnost a s tím související velmi dobrá reaktivita. Z toho důvodu byla studována jeho struktura ve spojení s možným využitím v lakařských aplikacích. Přítomnost velkého počtu hydroxylových funkčních skupin umožňuje další úpravy, kterými lze cíleně měnit vlastnosti materiálu [1–3]. Dalším charakterizovaným materiálem byly epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A. Jedná se o tradiční materiály, ale není mnoho informací o jejich analýze pomocí LC-MS. Práce je zaměřena na identifikaci hlavních i vedlejších komponent [4, 5].

2 Výsledky a diskuze

Jako první byla provedena analýza polyglycidolu pomocí hmotnostního spektrometru (viz. obr. 1), kdy byly vybrány vhodné ionizační podmínky, za kterých byl následně materiál podroben LC-MS.

Obr. 1- MS spektrum polyglycidolu v módu pozitivní elektrospray ionizace



V hmotnostním spektru lze identifikovat jednotlivé oligomery do polymeračního stupně dvacet s vrcholem distribuce při polymeračním stupni osm. Následná LC-MS analýza byla provedena v módu HILIC [6], kde došlo k částečné separaci do polymeračního stupně jedenáct, ale ve srovnání s předchozí analýzou tato technika ne-

poskytla žádné výhody. Třetím krokem bylo využití derivatizace polyglycidolu fenylisokyanátem za vzniku uretanů [7] a následná analýza pomocí gelové permeační chromatografie. Na obr. 2 je uveden chromatogram derivatizovaného polyglycidolu s využitím refraktometrického detektoru a na obr. 3 je znázorněna diferenciální a integrální distribuční křivka derivatizovaného polyglycidolu.



Obr. 2 – Chromatogram derivatizovaného polyglycidolu





V tabulce 1 jsou uvedeny příslušné průměry molární hmotnosti: M_n -číselný, M_w -hmotnostní a z-průměr. Bylo provedeno pět stanovení pro pět různých derivatizací.

Analýza č.	\mathbf{M}_{n}	$\mathbf{M}_{\mathbf{w}}$	M _z
1	1670	2690	4280
2	1680	2740	4470
3	1710	2810	4570
4	1690	2750	4450
5	1630	2640	4560
$Pr \mathring{u}m \check{e}r \pm SD$	1680 ± 30	2730 ± 60	4470 ± 120

Tab. 1 – Průměry molární hmotnosti

Z výsledků je patrné, že derivatizace je dobře reprodukovatelná. Z dat získaných pomocí gelové permeační chromatografie byl vypočten vrchol distribuce při polymeračním stupni jedenáct. Z předchozích analýz a příslušných dat vyplývá, že se jedná o oligomer s polymeračním stupněm v řádech jednotek až několik desítek s vrcholem distribuce přibližně při polymeračním stupni deset.

Dalším úkolem byla charakterizace epoxidových pryskyřice na bázi bisfenolu A, jejichž struktura je znázorněna na obr. 4.



Obr. 4 – Struktura epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A

n = 0,1,2,3,...

K analýze byly využity techniky MS, LC-MS a kapalinové chromatografie ve spojení s detektorem diodového pole (DAD, Diode Array Detector). Nejprve byla provedena analýza pomocí hmotnostního spektrometru a byly vybrány vhodné ionizační podmínky. Na obr. 5 A je znázorněno spektrum získané za takových ionizačních podmínek, kdy má větší intenzitu monomer diglycidyletheru bisfenolu A (DGEBA) a na obr. 5 B za podmínek, kdy více ionizuje dimer a trimer DGEBA.

Obr. 5 A – MS spektrum epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro monomer diglycidyletheru bisfenolu A







Za těchto ionizačních podmínek byla následně provedena LC-MS analýza. Získané chromatogramy epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A CHS-EPOXY 530 jsou uvedeny na obr. 6 A a 6 B.

Obr. 6 A – LC-MS chromatogram epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro monomer diglycidyletheru bisfenolu A



Obr. 6 B – LC-MS chromatogram epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro dimer a trimer diglycidyletheru bisfenolu A



Pro porovnání je na obr. 7 uvedena i analýza pořízená pomocí detektoru diodového pole.



Obr. 7 – UV chromatogram epoxidové pryskyřice

Poměry m/z odpovídající jednotlivým analyzovaným *n*-merům a nejčastější adukty, které je možné pozorovat ve spektrech, jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 – Poměry m/z odpovídající jednotlivým n-merům a nejčastější adukty, které je možno pozorovat ve spektrech

	m/z					
n-mer	Μ	$[M + NH_4]^+$	[M + Na] ⁺	$[M + K]^{+}$		
Monomer $(n = 0)$	340	358	363	379		
Dimer $(n = 1)$	624	642	647	663		
Trimer $(n = 2)$	908	926	931	947		
Tetramer $(n = 3)$	1192	1210	1215	1231		

Na obr. 6 A a B odpovídají těmto n-merům DGEBA píky s retenčními časy: 4,89 min pro monomer, 14,87 min pro dimer, 18,62 pro trimer. Po přiblížení je viditelný i tetramer s retenčním časem 24,23 min. Na obr. 6 A se před monomerem eluuje neznámý pík s retenčním časem 2,62 min, jehož hmotnostní spektrum je znázorněno na obr. 8.





Ve spektru lze pozorovat amonné, sodné a draselné adukty, odpovídající hmota neznámého píku je rovna 358. Monomer má příslušný poměr m/z = 340. Diference od monomeru je tedy +18, což je charakteristické pro otevření epoxidového kruhu vodou. Analogicky toto můžeme pozorovat i u dimeru a neznámého píku s $t_r = 13,39$ min a také u trimeru a neznámého píku s $t_r = 16,67$ min na obr. 6 B. Identifikace ostatních minoritních píků je součástí současného výzkumu.

3 Závěr

GPC po derivatizaci umožňuje charakterizaci molekulárně hmotnostní distribuce polyglycidolu. LC-MS lze použít k detailní identifikaci hlavních i vedlejších komponent epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A.

Literatura

- Dworak A., Slomkowski S., Basinka T. Gosecka M., Walach W., Trzebicka B.: *Polimery* 58, 641–649 (2013).
- [2] Dworak A., Baran G., Trzebicka B., Walach W.: Reactive & Functional Polymers 42, 31-36 (1999).
- [3] Hans M., Keul H., Moeller M.: Polymer 50, 1103-1108 (2009).
- [4] Fuchslueger U., Rissler K., Stephan H., Grether H. J., Grasserbauer M.: Journal of Applied Polymer Science 72, 913–925, (1999).
- [5] Shiono S., Karino I., Ishimura A., Enomoto J.: J. of Chromatography 193, 243-253, (1980).
- [6] Nováková L., Douša M. a kolektiv: Moderní HPLC separace v teorii a praxi I., Praha (2013).
- [7] Blau K., Halket J. M.: Handbook of Derivates for Chromatography 2, John Wiley & Sons (1993).

SELF-CROSSLINKABLE LATEXES WITH COVALENTLY LINKED FLAME RETARDANT

ZARYBNICKA L., MACHOTOVA J., VECERA M.

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

Summary

The paper describes the development of transparent one-component coating systems based on the core-shell acrylic aqueous dispersions prepared using emulsion polymerization technique. A flame retardant based on the derivative of phosphazene was covalently incorporated into the structure of the latex particles. The advantages of these coating systems include: zero content of volatile organic compounds, protective and safety features especially from the viewpoint of flammability and also the ability to form chemical links due to keto-hydrazine crosslinking reaction which takes place after the application of a paint coating at ordinary temperatures. These coating systems were tested in terms of their film-forming properties, chemical resistance, mechanical characteristics and flame retardation.

Key words

Self-crosslinkable latex, flame retardant

Introduction

Currently, an increasing interest in exploiting of waterborne polymer coatings is related to the growing pressure on environmental protection, especially the need to comply with legislation restricting the volatile compounds (VOC) and emissions related to the use of solvent-based polymer coating systems. The aqueous colloidal polymer dispersions, i.e. latexes are used in many applications such as adhesives, additives for paper, paints and cosmetics, synthetic rubbers, floor polishes and sealants. The colloidal polymeric particles can be prepared to exhibit a desired morphology, composition, particle size distribution, surface groups and a molecular weight [1].

Coating systems based on conventional latexes have a relatively poor water resistance and unsatisfactory hardness, which limits their practical use in many areas. When introducing a chemical crosslinking into water-based paints, an increase in mechanical strength, chemical stability and solvent resistance of a final film is usually achieved. Recently, the subject of increased interest attracted self- crosslinkable latexes wherein the networking mechanism is based on the reaction of a carbonyl group which is part of the polymeric latex particles and dihydrazide, dissolved in the aqueous phase of latexes [2–5]. This keto-hydrazine crosslinking reaction proceeds very quickly at normal temperatures. It is acid catalyzed and takes place during film formation after volatilization of alkalizing agents (see Fig. 1).

Phosphazenes were discovered in the 30s of the last century and nowadays a wide variety of application in everyday life is known. A series of derivatives was evolved from the basic hexachloro-cyclo-triphosphazene. Phosphazenes have excellent heat resistance; therefore they find particular application as flame retardants [6]. The aim of this work was to develop a stable one-component transparent coating system excelling in reduced flammability which is based on the core-shell acrylic latex containing a covalently linked derivative of hexachloro--cyclo-triphosphazene.

Fig. 1 – Scheme of keto-hydrazine crosslinking reaction occurring during film-formation; the reaction between hydrazine groups present in the adipic acid dihydrazide and keto groups derived from copolymerized diacetone acrylamide



Results and discussion

The prepared self-crosslinkable latexes (Table 1–2) were applied to glass and steel panels (wet film thickness 120 microns) and silicone forms (wet film thickness 1.200 mm). Paint films were allowed to dry in a climatic room at 23 °C for 30 days. Then they were tested by destructive testing of mechanical resistance (grid adhesion test according to DIN EN ISO 2409, bending test on a cylindrical mandrel according to DIN EN ISO 1519, cupping test according to DIN EN ISO 1520 and falling weight test according to DIN EN ISO 6272). Additionally, a gloss of paint films was determined using a gloss-meter Micro TRI Gloss (BYK Gardner, Germany) at 60° geometry, hardness was measured according to ČSN EN ISO 1522 using the Persoz Pendulum Automatic device 500 (Tesla, Czech Republic), flammability was evaluated by oxygen index (LKC) according to ISO 4589-2. The water absorption by the latex films was measured by immersing samples in distilled water at 23 °C. The water absorption, A is given by $A = 100(w_t - w_0)/w_0$, where w_0 is the sample weight before immersion and w_t is the sample weight after immersion in water during given time. The swollen films were carefully removed from water, and water from the film surface was removed by touching the polymer with a filter paper. For each sample, three specimens of the approximate dimensions $20 \times 20 \times 0.75$ mm³ were tested and averaged values of the results were collected as a function of time.

Tab. 1 – Composition of monomer feeds for the preparation of self-crosslinkable latexes with flame
retardant present in the shell layer of latex particles.

	Contents of monomers [wt. %] MMA/BA/KMA/derivative of phosphazene/DAAM				
Sample	core	shell			
A/A	49/49/2/0/0	49/51/2/0/5			
A/B	49/49/2/0/0	41.95/50.95/2/0,1/5			
A/C	49/49/2/0/0	41,9/50.9/2/0.2/5			
A/D	49/49/2/0/0	41.8/50.8/2/0.4/5			
Where: MMA – methyl methacrylate, BA – butyl acrylate, KMA – methacrylic acid, DAAM – diacetone acrylamide					

Tab. 2 – Composition of the polymerization system

The reactor charge				
Water	80 g			
Disponil FES 993 IS	0.5 g			
Ammonium persulfate	0.4 g			
Emulsion of monomers (core)				
Water	75 g			
Disponil FES 993 IS	7.3 g			
Ammonium persulfate	0.4 g			
Monomers	100 g			
Emulsion of monomers (shell)				
Water	75 g			
Disponil FES 993 IS	7.3 g			
Ammonium persulfate	0.4 g			
Monomers	100 g			

The self-crosslinkable aqueous dispersions of latex particles were prepared, containing a phosphazene flame retardant covalently linked into the structure of polymer chains. All latexes showed negligible content of coagulum and were stable for over 6 monhts. The particle size of the core was about 130 nm, while the particle size of the core-shell particle was in the range between 155.6–172.7 nm, both in the case of dispersions of particles containing different flame retardant amount in the core phase and in the case of dispersions containing flame retardant in the shell phase. It can be stated that there were prepared latex particles with core-shell structure whose size was not affected by the presence or quantity of phosphazene the latex particle. Furthermore, it was found that the copolymerized derivative of phosphazene affected the MFT of the aqueous dispersions.

Conclusion

The one-component coating systems based on core-shell acrylic aqueous dispersions have been prepared using emulsion polymerization technique. Flame retardants based derivative of phosphazene were copolymerized into the structure of latex particles. It was found that the studied coating systems showed a transparent nature, favorable mechanical properties, improved chemical resistance to water and are currently being tested in terms of their flammability. The advantages of these coating systems include zero VOC content, as well as the ability to form chemical links due to keto-hydrazine crosslinking reaction which takes place after the application of the paint coating at ordinary temperatures.

References

- [1] Kessel N., Illsley D.R., Keddie J.L.: J. Coat. Technol. Res. 5, 285 (2008).
- [2] Koukiotis Ch.G., Karabela M.M., Sideridou I.D.: Prog. Org. Coat. 75, 106 (2012).
- [3] Li M., Lin X., Li X., Wang H.: Appl. Mech. Mat. 469, 3 (2014).
- [4] Koukiotis Ch.G., Sideridou I.D.: Prog. Org. Coat. 69, 504 (2010).
- [5] Zhang X., Liu Y., huang H., li Y., Chen H.: J. Appl. Polym. Sci. 123, 1822 (2012).
- [5] Bačovská R.: Reakce lineárních chlorofosfazenů s adamantany, Bakalářská práce, Masarykova univerzita v Brně, 2008.

ANTIDEGRADANTS APPLICATION IN THE POLYMERIC BINDER

NÁDVORNÍKOVÁ Z., VEČEŘA M.

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

Summary

This paper deals with the stabilization of polymers by covalently bound antidegradants. Most manufacturers of additives stabilize their products by adding stabilizers which may be eluted from the matrix during application, causing faster degradation of the producs. This is not only environmentally unfriendly, but also uneconomical. In this case we focused on the stabilization of stabilizer covalently bonded over the functional group. Prepared systems are characterized by selected analytical and thermal methods, 1H and 13C NMR, gel permeation chromatography. Furthermore, the systems were subjected to accelerated aging conditions in QUV panel, and then measured by a spectrophotometer, and hardness, gloss, adhesion and thickness were also measured.

Key words

Antidegradants, polymers, stabilizers

Introduction

Low molecular weight antidegradants used to protect polymers from environmental effects (heat, light, oxygen) can be washed out of the matrix or evaporate in a challenging environment – especially at higher temperatures – This causes a decrease in their concentrations, and thereby reduce the effectiveness of stabilization, and also leads to environmental contamination. The stabilized polymer systems exposed to weathering usually undergo photooxidation and termooxidation, causing unwanted chemical changes (degradation). Degradation results in the loss of their useful properties [1, 2].

Antidegradants protect polymer from variously initiated oxidation. They can be classified as antioxidants, light stabilizers, antiradiants, flame retardants and metal deactivators. Antistatics and biocides belong to specific antidegradants. In this article, particular attention will be given to antidegradants preventing thermo-oxidative degradation, so called antioxidants and antidegradants preventing photo-oxidation degradation, so called Light stabilizers.

The light stabilizers are substances which strongly absorb UV – radiation and convert it into harmless radiation of lower energy level than what would attack the polymer. Beside strong absorption in the desired area, important for UV – stabilizers is the fact that the stabilizer is thermally and chemically stable. Based on the effect UV – stabilizers can be divided into:

- 1. UV absorbers, which include e.g. substituted derivatives of 2-hydroxybenzophenone, and benzotriazole,
- 2. quenchers of excited states e.g. various nickel chelates and
- 3. radical scavengers.

Very important UV – stabilizers are sterically hindered piperidine derivatives, so-called HALS (hindered amine light stabilizers), which during the degradation process are oxidized to nitrooxides which act as radical scavengers. That formes alcyloxyamines, which then regenerate nitrooxides in the reaction with peroxoradicals in Denisov's cycle (Figure 1) [5, 6].



The concentration of low molecular weight commercialy added antidegradants decreases with time mainly due to extreme conditions such as high temperatures, exposure to liquids that cause leaching or evaporation or mechanical stress. This reduces their effect, it can be prevented by increasing the molar weight of antidegradants. The disadvantage is that it can only be prevented to a certain amount only and also the price of the product is increasing. The active substance may be attached to a macromolecule using two types of synthesis:

1) polymerization of low molecular weight derivative antidegradant bearing suitable polymerizable group, e.g. vinyl group, or its copolymerization with the other monomer or

2) connecting the low molecular weight antidegradant to a preformed polymer chain by suitable chemical reaction. One macromolecule may carry multiple substituents, decreasing the vapor pressure and thus its ability to diffuse through the polymer matrix.

Type 1) is used for the incorporation of monomers bearing e.g. UV absorbers, antioxidants or radical scavengers on the basis of HALS to the polymer chains. Antidegradants bound in this manner may have a maleimide structure, vinyl structure or norbornene structure attached as polymerizable functional group. Certain polymerizable bearing vinyl group antidegradants are commercially available.

In process step 2) the presence of reactive groups is used, which can be suitably adapted to connect molecules of antidegradants, it is called grafting of polymer. If the added molecule of antidegradant contains a thiol group, it can be easily added on a hanging vinyl group by radical mechanism by using a radical initiator. Another possibility for preparing the polymeric stabilizer is the use of a liquid and hydrogenated liquid rubbers having pendant vinyl groups. The vinyl group canbe used fora multistage polymer-analogous reaction at the end of which to a stabilizer or HALS-type antioxidant, respectively their combination is connected 7.

Results and discussion

Commercially available high impact polystyrene (HIPS) from Croatian company Dioki group – DOKI PO-LISTIREN 485, containing about 10 wt. % of butadiene units, of which units of the type 1,2 is about 4 wt. %, is stabilized by low molecular weight antidegradants by the manufacturer already. These stabilizers and other additives have been removed by triple precipitation into methanol. To the purified polystyrene UV stabilizer HALS was bounded in a multi-step reaction. (Figure 2).





Thus prepared stabilized polymer was characterized by elemental analysis, referred in Table 1, gel permeation chromatography, by determining the iodine value. Coatings were prepared (CSN 67 3049), which were subjected to accelerated aging in a QUV panel (ASTM D 4587). Coating of the individual systems are transparent and have been compared with coatings of commercially supplied polymers from the manufacturer as well as with paints, purified from the added additives. Depending on the time the painting were being measured using a gloss-meter Micro TRI Gloss (BYK, Gardner, Germany; ISO 2813), resistance of the coating by a grid method was determined (ISO 2409), hardness was measured according to ČSN EN ISO 1522 using an automatic device pendulum Persoz 500 (TESLA, Czech Republic). Further the coatings were measured using a spectrophotometer and compared to the value of yellowness (CSN 67 3067).

Sample	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	i.n.
HIPS	91,9	8,1	х	х	27,8
HIPS + HEMA	89,2	8,3	х	2,5	22,7
HIPS + HEMA + IPDI	88,3	8,1	0,3	3,3	22,3
$HIPS + C_{10}H_{21}NO$	86,6	8,1	1,2	4,1	21,5

Tab. 1 - The results of elemental analysis and iodine numbers of various degrees of polymerization

Conclusion

Covalently stabilized polymer was prepared by multistage polymerization and it has been subjected to accelerated aging in a QUV panel. Values monitored versus time were compared with the commercially supplied additively stabilized polymers and with commercially available polymers without additives. In comparison to the addition – added stabilizers the covalent-bonded stabilizers are better in the longer terms. The stabilized polymers have a longer service life, improved mechanical and optical properties and do not release dangerous substances into the environment.

References

- Kriston I.: Some aspects of the degradation and stabilization Phillips type polyethylene; Ph.D thesis; Laboratory of Plastics and Rubber Technology; Budapest Univerzity of Technology and Economics; Budapest 2010.
- 2. Podešva J., Kovářová J., Spěváček J., Strnadová J.: Chemické Listy 98, s. 544, 2004.
- 3. Pospíšil J., Pác J. v knize: Stabilizace polyolefinů (Pospíšil J., Pác J., Holčík J. ed.), s. 22, Academia, Praha 1985.
- 4. Vogl O., Albertsson A. Ch., Janovic Z.: Polymer, Vol. 26, 1288, 1985.
- 5. Podešva J., Kovářová J.: Chemické Listy 104, s. 1034, 2010.
- 6. Botkin J.H.: SPE International Polyolefins Conf. 2007, Houston, Texas, February 2007.
- Kovářová J., Podešva J.: VII. Slovensko-česká konferencia POLYMÉRY 2012, sb. L27, s. 52, Smolenice 2012, ISBN 978-80-970923-0-6, EAN 9788097092306.

VPLYV MECHANICKEJ PREDÚPRAVY OCELE NA KVALITU POVLAKU S OBSAHOM Catio₃

IMPACT OF BASE MATERIAL MECHANICAL TREATMENT ON QUALITY OF ORGANIC COATING CONTAINING CaTiO₃

GUZANOVÁ A.¹, BREZINOVÁ A.¹, LANDOVÁ M.¹, DRAGANOVSKÁ D.¹, KALENDOVÁ A.²

1 Katedra strojárskych technológií a materiálov, Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach 2 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Summary

The article assesses the impact of the base material surface pretreatment before application of paints based on CaTiO3. As pretreatment method was chosen abrasive grit blasting with three kinds of blasting abrasives: brown corundum, steel grit and steel shot. There were realized corrosion test in corrosion chamber, adhesion pull-off and cross-cut tests with aim to determine the suitability of surface treatment.

Key words

Organic coating, abrasive blasting, adhesion

Úvod

Organické povlaky sú najpoužívanejším spôsobom ochrany povrchov v strojárstve a to vďaka ich jednoduchej aplikácii a ekonomickej výhodnosti. Z toho dôvodu existuje veľké množstvo typov organických povlakov pre rôzne použitie. Ich hlavnou úlohou je zabezpečiť ochranu konštrukcie pred koróznym napadnutím. Korózno – inhibičné pigmenty sú neoddeliteľnou súčasťou antikoróznych náterov. V oblasti výskumu a vývoja sa pozornosť venuje najmä vývoju netoxických antikoróznych pigmentov, ktoré by nahradili pigmenty na báze olova a chrómu. Príspevok pojednáva o hodnotení adhézie povlaku na báze metylsilikónovej živice, pigmentovanej perovskitom (CaTiO₃) a s plnivom CaCO₃. Cieľom príspevku je poukázať na to, že okrem formulácie náterovej hmoty sa na jej životnosti a účinnosti podieľa aj správna predúprava základného materiálu pred jej aplikáciou.

Metodika experimentu

Základný materiál pre hodnotenie predúpravy povrchov a aplikáciu povlakov bola použitá neušľachtilá konštrukčná oceľ S235JRG2. Rozmery vzoriek určených na predúpravu a aplikáciu povlakov bol 100 x 50 x 2 mm.

Predúprava povrchu bola realizovaná pneumatickým tryskaním. Boli použité tri druhy tryskacích prostriedkov – hnedý korund, oceľová drvina a oceľový granulát. Zrnitosť hnedého korundu a oceľovej drviny bola 0,9 mm a zrnitosť oceľového granulátu bola 0,6 mm. Vzorky boli obojstranne otryskané pri tlaku vzduchu 0,6 MPa, uhol tryskania bol 75°.

Po otryskaní a ofuku stlačeným vzduchom bolo stanovené zaprášenie očisteného povrchu metódou snímania samolepiacou páskou podľa STN ISO 8502-3.

Na povrchoch po tryskaní bola hodnotená drsnosť v zmysle normy STN EN ISO 4287 dotykovým profilomerom Mitutoyo SJ-301 parametrami Ra (stredná aritmetická odchýlka profilu) a Rz (maximálna výška nerovností profilu).

Nanášanie povlaku bolo realizované striekacou pištoľou HVLP (High Volume Low Presure). Konzistencia náterovej hmoty bola upravená xylénom. Pracovný tlak pri striekaní bol 0,3 MPa.

Hrúbka povlakov počas striekania bola kontrolovaná meracím hrebeňom a po vytvrdení magnetickým hrúbkomerom.

Adhézia povlakov k substrátu bola meraná odtrhovou skúškou, ktorá je pre náterové látky definovaná normou STN EN ISO 4624. Adhézia povlaku je vyjadrená napätím, ktoré je podielom ťahovej osovej sily potrebnej na odtrhnutie povlaku pripevneného vhodným lepidlom k protikusu s definovanou plochou. Limitujúci faktor pri tejto skúške je kohézia lepidla. Adhézia povlakov bola hodnotená aj skúškou mriežkovým rezom v zmysle normy STN EN ISO 2409.

Korózna odolnosť povlakov bola stanovená pomocou zrýchlených laboratórnych testov na skúšobných vzor-

kách s rezom. Skúšobné nátery boli testované dvoma spôsobmi – stanovením odolnosti voči čistej vlhkej atmosfére (EN ISO 6270) s celkovou dĺžkou trvania testu 504 hodín a stanovením odolnosti voči kvapalinám ponorom (STN 67 3087). Skúšobný chemický roztok mal nasledovné chemické zloženie: NaCl (50 g), 30% H_2O_2 (5 ml) a 100% CH₃COOH (10 ml) a destilovaná voda (1 000 ml). Cyklus zahŕňal ponorenie vzoriek v roztoku pri teplote 37 °C po dobu 16 hodín, kondicionovanie na vzduchu pri teplote 23 °C po dobu 8 hodín. Cyklus sa opakoval trikrát v celkovom čase 72 hodín.

Na vyhotovenie skúšobných náterov bola použitá experimentálne pripravená náterová hmota, kde pojivom je metylsilikónová živica, pigment s obsahom 12 obj.% je $CaTiO_3$ – Perovskit (oxid titaničito vápenatý) a plnivo je Omyacarb 2VA.

Výsledky experimentálnych meraní

Vzhľad otryskaných vzoriek môžeme vidieť na obr. 1. Dosiahnuté hodnoty drsnosti pre jednotlivé tryskacie prostriedky sú uvedené v tab.1.



Obr. 1 – Otryskané vzorky a) bez úpravy b) hnedý korund c) oceľová drvina d) oceľový granulát

Tab. 1 – Výsledky merania drsnosti otryskaných vzoriek

Predúprava	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát
Ra [µm]	1,1	4,9	5,52	3,46
Rz [μm]	7,16	39,53	37,92	23,51

Najvyššie hodnoty drsnosti dosahoval povrch otryskaný ostrohranným TP s vyššou tvrdosťou – oceľovou drvinou. Najnižšia drsnosť bola zaznamenaná pri použití granulátu s menšou zrnitosťou. Povrch po použití guľatých abrazív je tvorený guľovými vrchlíkmi. Výsledky stanovenia množstva a veľkosti prachových častíc na očistených povrchoch sú uvedené v tab. 2.

1ab. 2 Standy chie mnozstva a verkosti prachovy ch castie	Tab.	2 –	Stanoveni	e množstva	a	veľkosti	prachových	častíc
---	------	-----	-----------	------------	---	----------	------------	--------

Typ predúpravy	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát
Množstvo častíc	1	5	4	3
Trieda veľkostí častíc	1	2	2	1

Zo stanovených výsledkov vyplýva, že pri úprave povrchu hnedým korundom je povrch otryskaného materiálu najviac znečistený prachovými časticami pochádzajúcimi zo štiepenia jeho zŕn. Nekovové tryskacie prostriedky sú náchylnejšie na drobenie a štiepenie pri náraze na substrát než kovové tryskacie prostriedky, čo potvrdzuje aj vykonaný test.

Hrúbka náteru CaTiO₃ sa pohybovala v rozmedzí 135–158 μ m. V tab. 3 sú uvedené namerané hodnoty odtrhovej sily a adhézia neexponovaných povlakov pri rôznych typoch predúpravy, v tab. 4 sú uvedené odtrhové sily a adhézia povlakov exponovaných v čistej vlhkej atmosfére. V tab. 5 sú uvedené odtrhové sily a adhézia povlakov exponovaných ponorom.

	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát
Odtrhová sila [N]	307	1914	2209	1718
Adhézia [MPa]	0,43	3,9	4,5	3,5

Tab. 3 – Odtrhové sily a adhézia neexponovaného povlaku

Tab. 4 – Odtr	hové sily a ad	hézia povlaku	exponovaného v	čistej vlhke	j atmosfére
					.7

	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát	
Odtrhová sila [N]	250	1669	2307	1276	
Adhézia [MPa]	0,35	3,4	4,7	2,6	

Tab. 5 – Odtrhové sily a adhézia povlaku exponovaného ponorom

	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát
Odtrhová sila [N]	440	1816	2405	1669
Adhézia [MPa]	0,62	3,7	4,9	3,4

Adhézne porušenie povlaku sa najčastejšie vyskytovalo pri predúprave podkladu oceľovým granulátom. Z uvedených výsledkov vyplýva, že povlaky aplikované na odmastený substrát bez mechanickej predúpravy nie sú v substráte zakotvené, styková plocha medzi povlakom a substrátom je malá, povlaky majú nedostatočnú adhéziu. Zdrsnenie povrchu substrátu zlepšuje adhéziu povlakov. V tab. 6 sú uvedené výsledky mriežkovej skúšky povlakov po aplikácii povlakov a po expozícii v koróznych podmienkach.

Tab. 6 – Mriežková skúška	a neexponovaných	povlakov
---------------------------	------------------	----------

	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát
CaTiO ₃				
Adhézia [MPa]	0,43	3,9	4,5	3,5

Povlaky aplikované na povrch bez úpravy nie sú do substrátu mechanicky zakotvené, povrch je príliš hladký, kontaktná plocha medzi povlakom a substrátom je malá. Zdrsnenie povrchu ostrohranným tryskacím prostriedkom výrazne zvyšuje adhéziu povlaku. Z výsledkov vyplýva, že na predúpravu oceľového substrátu pred aplikáciou uvedených povlakov je možné odporučiť ostrohranné tryskacie prostriedky, nakoľko poskytujú ostré záseky vhodné na mechanické zakotvenie povlakov, kým guľatý tryskací prostriedok dáva povrch s odtlačkami guľovitého tvaru bez ostrých zásekov. To sa prejavuje aj nižšou adhéziou pri mriežkovej skúške. Hnedý korund je bežné abrazivo, ktoré sa používa na zdrsňovanie a čistenie povrchov aj pod žiarovo striekané povlaky s veľmi vysokou dosahovanou adhéziou. V tab. 7 a 8 je uvedený vzhľad skúšobného rezu povlaku po expozícii povlakov v konden-začnej komore a po ponore v skúšobnom roztoku.

	Bez úpravy	Hnedý korund	Ocel'ova drvina	Oceľový granulát
CaTiO ₃	9	9		-4
Šírka podkorodovania [mm]	0	1	1	1

Tab. 7 – Korózna skúška v kondenzačnej komore

Vplyv predúpravy substrátu sa na podkorodovanie povlakov v okolí rezu po expozícii v čistej vlhkej atmosfére výrazne neprejavil. Pri agresívnejšej forme koróznej skúšky povlakov ponorom sa však ukázalo, že najväčšie podkorodovanie v okolí rezu bolo u neotryskaných vzoriek, najlepšiu odolnosť mali povlaky na otryskanom povrchu oceľovou drvinou.

Záver

Príspevok mal za cieľ poukázať na význam čistoty a morfológie povrchu pripraveného na aplikáciu organických náterových hmôt. Z testovaných tryskacích prostriedkov je z hľadiska dosahovanej adhézie možné odporučiť na predúpravu oceľových substrátov najmä ostrohranné abraziva, hnedý korund alebo oceľovú drvinu. Tie vytvárajú na povrchu morfológiu vhodnú na mechanické zakotvenie následne aplikovaných povlakov. To prispieva k ich adhézii, znižuje riziko odlupovania povlaku, a tiež riziko podkorodovania pri mechanickom narušení súdržnosti povlakov. Pred aplikáciou povlakov na očistený povrch je však potrebné venovať náležitú pozornosť očisteniu otryskaných povrchov stlačeným vzduchom, pričom sa minimalizuje podiel voľne priľnutých častíc pochádzajúcich zo samotného abraziva.

Poďakovanie

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu VEGA 1/0600/13 – Výskum a vývoj progresívnych kompozitných povlakov a vrstiev pre inovácie strojárskych výrobkov.

Literatúra

- HAJKOVÁ, T., HEJDOVÁ, M., KALENDOVÁ, A.: Anticorrosion properties of perovskites surface modified with conducting polymers in alkyde coatings. *Acta Metallurgica Slovaca*. 20, 2 (2014), p. 217–228. ISSN 1338-1532
- [2] GUZANOVÁ, Anna: Metódy hodnotenia vlastností vrstiev a povlakov. Košice: Technická univerzita v Košiciach. 2014, 46 s. ISBN 978-80-553-1698-7
- [3] KALENDOVÁ, A., VESELÝ, D., KOHL, M., STEJSKAL, J.: Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings. *Progres in organic coating*, 77 (2014), 1465–1483
- [5] KALENDOVÁ, A., KUKAČKOVÁ, H.: Study of anticorrosion properties of inorganic pigments with a polyaniline phosphate layer. Transfer inovácií, 15 (2009), 14–19.
- [6] BREZINOVÁ, J., GUZANOVÁ, A., DRAGANOVSKÁ, D.: Abrasive Blast Cleaning and Its Application. Pfaffikon: Trans Tech Publications, 2015. 107 p. ISBN 978-3-03835-995-1.

SEKUNDÁRNE ZNEČISTENIE POVRCHOV PO MECHANICKEJ PREDÚPRAVE TRYSKANÍM

SECONDARY CONTAMINATION OF THE SURFACE AFTER MECHANICAL PRETREATMENT BY BLASTING

GUZANOVÁ A., BREZINOVÁ J., KONCZ J., DRAGANOVSKÁ D., LANDOVÁ M.

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

Summary

The article discusses the issue of the application of blasting agents for pretreatment of surfaces before applying protective coatings. Studied were selected secondary effects of selected blasting agents. Also for the secondary surface contamination selected substrates was used method of measuring surface reflectance, the method of assessment of surface cleanliness adhesive tape qualitative analysis of monitoring the presence of abrasive particles means a quantitative analysis of the amount of the particulates blasting agent.

Key words

Úvod

Technológia tryskania patrí do skupiny mechanického opracovania povrchu základného materiálu, ktorého nástroj – tryskací prostriedok (ďalej len TP), vyvoláva pri dopade v jeho povrchových vrstvách kvalitatívne zmeny, pri čom vzniká charakteristická morfológia povrchu. Pri dopade TP na otryskávaný základný materiál vznikajú kvalitatívne premeny oboch zúčastnených subjektov. V praxi sa technológia tryskania využíva v širokom rozsahu. Typickými aplikáciami tryskania sú odokovinenie, odhrdzavenie, zdrsnenie povrchu, hladenie povrchu, tvorba vhodnej morfológie povrchu zdrsnených valcov pre matovanie plechov, predúprava povrchu pod povlaky anorganické a organické, dekoratívna úprava povrchu, odstraňovanie starých náterov, spevňovanie povrchu, zvýšenie únavovej a korózno-únavovej pevnosti, úprava zvarov a ich okolia, a pod. Povrch, vytvorený tryskaním, pri opakovanom zaťažení akumuluje plastickú deformáciu. Čistota otryskaného povrchu je dôležitým faktorom ovplyvnenia vzhľadu otryskaného povrchu. Nečistoty na otryskanom povrchu sú tvorené zvyškami okovín, kovovými časticami, ktoré vznikli oterom alebo trieštením zŕn TP, prípadne vtlačením zaseknutých zŕn TP do povrchu základného materiálu. Dôsledkom znečistenia povrchu môže byť zaprášenie povrchu substrátu pri použití jednorázových tryskacích prostriedkov (vysokopecná troska, minerálne TP), ktoré spôsobujú vznik deliacej vrstvy medzi povlakom a substrátom. To má za následok zníženie adhézie povlaku k základnému materiálu. [1, 2] Predkladaný príspevok sa zaoberá hodnotením znečistenia oceľových povrchov po mechanickej predúprave tryskaním.

Metodika experimentu

Pri experimentálnych prácach boli použité tri druhy materiálov a to zliatina hliníka (AW 1050 A). Jej chemické zloženie je Al \geq 99,5 %, Cu \leq 0,05 %, Fe \leq 0,4 %, Si \leq 0,3 %, Ti \leq 0,05 %, Zn \leq 0,07 %, ostatné \leq 0,03 %. Tvrdosť materiálu je 44 HV pri zaťažení 196,1 N a čase zaťaženia 10 s. (ďalej len materiál 1). Druhým materiálom bola žiaruvzdorná oceľ (x5 Cr Ni 1810) C \leq 0,07 %, Cr 17–20 %, Ni 8–10 %, Mn \leq 2 %, P \leq 0,045 %, S \leq 0,03 %, Si \leq 1 %, tvrdosť materiálu je 190 HV pri zaťažení 196,1 N a čase zaťaženia 10 s. (ďalej len materiál 2) a žiaruvzdorná oceľ (x15 Cr Ni Si 2520) C \leq 0,2 %, Cr 24–26 %, Ni19–22 %, Mn \leq 1,5 %, P \leq 0,045 %, S \leq 0,03 %, Si \leq 1 %, tvrdosť tohto materiálu je 158 HV pri zaťažení 196,1 N a čase zaťaženia 10 s. (ďalej len materiál 3). Rozmery skúšobných vzoriek boli 100 x 30 x 2 mm.

K realizácii experimentálnych prác boli zvolené ľahké tryskacie prostriedky hydrogenuhličitan sodný (ďalej len NaHCO₃), sypná hmotnosť NaHCO₃ bola $\rho_s = 1250$ g.dm⁻³. Druhým tryskacím prostriedkom bola sklenená balotina, sypná hmotnosť balotiny bola $\rho_s = 1500$ g.dm⁻³. Použitý tlak tryskania bol 0,7 MPa, vzdialenosť dýzy od povrchu základného materiálu bola 200 mm. Znečistenie povrchu bolo hodnotené na základe *merania odrazivosti* svetla od otryskaného povrchu. Ďalšou metódou pre hodnotenie čistoty otryskaných povrchov bola *metóda snímania lepiacou páskou* (STN EN ISO 8502-3). Slúži na posudzovanie čistoty povrchu oceľových podkladov pred aplikáciou náterových látok a na stanovenie prachu na oceľovom povrchu pred aplikáciou náterov.

Výsledky experimentálnych prác

Na základe uvedenej metodiky bolo hodnotené sekundárne znečistenie tryskaných povrchov. Výsledky merania odrazivosti sú zobrazené na obr. 1.





Z nameraných hodnôt je možné konštatovať, že najnižšia odrazivosť dosahoval materiál 3. Čo sa týka materiálu 2 dosiahol najvyššiu hodnotu odrazivosti povrchu pri použití NaHCO₃. V závislosti na čase je možné konštatovať, že pre materiál 1 a 2 sa odrazivosť povrchu znižovala s pribúdajúcim časom. Na druhej strane v závislosti od použitého TP je zrejmé, že vyššie hodnoty vykazoval základný materiál pri použití TP NaHCO₃.

V súlade s metodikou hodnotenia čistoty povrchu pomocou lepiacej pásky boli zhotovené fotografické snímky lepiacich pások, na ktorých boli viditeľné zachytené nečistoty z otryskaného povrchu. Z týchto snímok bolo následne určené množstvo prachových častíc a ich trieda veľkosti podľa STN EN ISO 8502-3.



	Množstvo prachových častíc				
Čas tryskania	5 s		20) s	
ТР	Balotína NaHCO ₃		Balotína	NaHCO ₃	
Materiál 1	2	4	1	4	
Materiál 2	3	3	3	4	
Materiál 3	3	4	3	3	

Tab. 1 – Množstvo prachových častíc po tryskaní balotinou a NaHCO,

Obr. 2 – Množstvo prachových častíc po tryskaní balotinou a NaHCO,



Z vyše uvedeného je zrejmé, že množstvo prachových častíc stanovené podľa STN EN ISO 8502-3 pre materiál 1 bolo nižšie pri použití balotiny. Pri použití TP NaHCO₃ dosahovalo množstvo prachových častíc stupeň 4. Materiál 2 vykazoval pri použití balotiny taktiež nižšie hodnoty prachových častíc ako pri použití NaHCO₃, V prípade materiálu 3 boli vyššie hodnoty prachových častíc pri použití TP balotiny. Uvedená skutočnosť zodpovedá kvalite materiálu TP a základného materiálu, predovšetkým tvrdosti.

Záver

Z výsledkov je možné konštatovať, že balotina nespôsobuje sekundárne znečistenie, je preto možné odporučiť tento TP ako konečnú predúpravu povrchu. TP NaHCO₃ nie je vhodný na konečnú predúpravu kovového povrchu tryskaním, pretože vzniká sekundárne znečistenie povrchu. Po nanesení povlaku by vznikla deliaca vrstva medzi povlakom a základným materiálom, čo môže znížiť kvalitu aplikovaných povlakov. Odstrániť nežiadúcu vrstvu je možné oplachom povrchu materiálu s prídavkom inhibítorov korózie. Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu VEGA 1/0600/13 – Výskum a vývoj progresívnych kompozitných povlakov a vrstiev pre inovácie strojárskych výrobkov.

Literatúra

- BREZINOVÁ, J. et al.: Abrasive Blast Cleaning and Its Application. 1. vyd., Pfaffikon: Trans Tech Publications, 2015, p. 107, ISBN 978-3-03835-995-1.
- [2] Hugh B.Lee, Terre Haute, and Robert L. Akre, Linton : BLASTING PROCESS, Maumee Collieries Company, November 5, 1953, Serial No. 390, 384
- [3] M. Achtsnick, P.F. Geelhoed, A.M. Hoogstrate, B. Karpuschewski : Modelling and evalution of the micro abrasive blasting process, 15th International Conference on Wear of Material, Volume 259, Issues 1–6, July–August 2005, pp. 84–94
- [4] Kay Y. Blohowiak, Joseph H. Osborne, Kenneth A. Krienke : Surface pretreatment for sol coating of metals, The Boeing Company, November 4, 1996
- [5] J. Wolak, P. Worm, I. Patterson and J. Bodoia : Parameters Affecting the Velocity of Particles in an Abrasive Jet, J. Eng. Mater. Technol 99(2), Apr 01, 1977, pp.147–152

SYNTÉZA AKRYLÁTOVÝCH HVIEZDICOVITÝCH POLYMÉROV AKO MODIFIKÁTORI VLASTNOSTÍ ROZTOKOVÝCH NÁTEROVÝCH HMÔT

BOHÁČIK P.1, PODZIMEK S.1,2, ŠPAČEK V.2

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice 2 Synpo a.s, Pardubice

Summary

This work is focused on the preparation of star-like polymers based on polyisobutyl methacrylate with different number of arms. These polymers were prepared by Group Transfer Polymerization (GTP). Star-like polymers are defined as macromolecules that have linear polymeric arms and central core. The synthesis of a star polymers is classified into one of three methods: arm-first, core-first and coupling-onto synthesis. In this work, arm-first synthesis was used. Star-like macromolecules can be used e.g. as additives in motor oils, dispersants in cosmetics industry, for the drugs delivery transfer, and for the viscosity modification of coatings.

Key words

Star-like polymers, GTP polymerization, Mark-Houwink equation

Úvod

Práca je zameraná na prípravu hviezdicovitého polyizobutylmetakrylátu s rôznym počtom a dĺžkou ramien. Hviezdicovité polyméry je možné pripraviť tromi cestami: arm-first, core-first a coupling-onto synthesis [1]. V tejto práci bola použitá metóda arm-first. U pripravených hviezdicovitých polyméroch budú študované roztokové vlastnosti, hlavne vplyv počtu ramien na exponent Mark-Houwinkovej rovnice. Hviezdicovité polyméry sa správajú ako malé nanočastice, čo im dáva možnosť využitia v mnoho aplikáciách ako aditíva do motorových olejov, potencionálne nosiče liečiv, úprava viskozity a vlastností náterových hmôt [2–4]. Hviezdicovité polyméry boli pripravené metódou Group Transfer Polymerization (GTP).

GTP polymerizácia

GTP polymerizácia je "kvázi-živá" oxyaniónová polymerizácia, predovšetkým určená pre kontrolovanú polymerizácie α , β – nenasýtených karboxylových kyselín. Polymerizácia je iniciovaná pomocou silyl ketén acetálov a nukleofilných katalyzátorov. GTP bolo objavené Websterom a jeho týmom v DuPont Experimental Station in Wilmington, Delaware medzi rokmi 1970–1980. V prvých rokoch od objavenia bol mechanizmus polymerizácie založený na hypotéze kovalentného (neiónového) mechanizmu, podľa teórie že, polymérny reťazec je chránený trimetylsilylovou skupinou ktorá, reakciu iniciovala cez transfer na nasledujúci monomér. Experimentálne dáta ukázali, že GTP prebieha oxyanionickým mechanizmom (disociatívny GTP mechanizmus) s enolátom ako aktívnym centrom. Ale nedávny objav katalýzy GTP pomocou N-heterocyklických karbénov nabúral teóriu disociatívneho GTP mechanizmu. V prvých rokoch prevládal asociatívny a disociatívny mechanizmus GTP polymerizácie. Disociatívny mechanizmus je založený na tvorbe enolátov ako aktívnych centier. Schéma disociatívneho a asociatívneho mechanizmu je na obrázku 1.

Obr. 1 – Možný mechanizmus GTP polymerizácie, asociatívny a disociatívny mechanizmus [7]



GTP má veľa atribútov klasickej živej aniónovej polymeryzácie, vrátane možnosti prípravy blokových kopolymérov, kopolymérov zakončených funkčnou skupinou, príprava polymérov otvorením kruhu (epoxidovej skupiny). Pomocou GTP je možné pripraviť relatívne jednoducho polyméry o molekulovej hmotnosti približne do 20000 g/mol a o polydisperzite 1,1–1,6.

GTP polymerizácie najlepšie fungujú s meta/akrylátovýmy monomérmy, s funkčnými skupinami vhodnými pre dalšie reakcie [5–7].

Syntéza hviezdicovitého poly-(izobutyl)metakrylátu a jeho charakteristika

Pre prípravu hviezdicovitého polyizobutylmetakrylátu bola použitá metóda arm-first. Syntéza bola spravená v tetrahydrofuráne (THF) ako rozpúšťadle, za katalýzy tetrabutylamónium acetátu (TBAAc), a s použitím iniciátoru trimetylsilylketén acetálu (TMSKA). Syntéza prebiehala pod inertým plynom – argónom. Množstvo iniciátoru bolo vypočítané na príslušnú dĺžku ramien tj. 4000 g/mol. Najprv boli pripravené ramená, a tie boli zosietované prídavkom etylénglykoldimetakrylátu (EGDMA) do výraznejšieho nárastu viskozity. Reakcia bola ukončená prídavkom metanolu.

Po príprave hviezdicovitého polyizobutylmetakrylátu bol produkt prezrážaný a zmeraný na Gélovej Permeačnej Chromatografii (GPC). Meranie pomocou GPC nie je možné považovať za presné, lebo kolóny boli štandardizované na polystyrénové štandardy. Použité kolóny boli od firmy Agilent PLgel Mixed-C, 300 x 7,5 mm, o veľkosti častíc 5 μm. Náplň je styrén-divinylbenzénový gél. Veľkosť pórov v absolútnych jednotkách výrobca neudáva, je udaná písomným označením C, kolóny separujú v rozmedzí molekulových hmotností 200–2x 10⁶ g/mol.

Hviezdicovitý polyizobutylmetakrylát bude meraný aj asymetrickou frakcionáciou tokom v asymetrickom tokovom poli s viac uhlovým rozptylom svetla (A4F-MALS) v spojení s on-line viskozimetrom.

Prehľad syntetizovaných hviezd

V tabuľke 1 je uvedená modelová rada hviezdicovitého polyizobutylmetakrylátu s ramenamy o dĺžke teoretickej dĺžke 4000 g/mol, s rôznym prídavkom EGDMA. Číselne stredná relatívna molekulová hmotnosť ramien sa pohybuje v rozmedzí 4300–5300, čo približne zodpovedá teoretickému výpočtu dĺžky ramien. Hmotnostne stredná relatívna molekulová hmotnosť sa pohybuje v rozsahu 5100–7900. Tento rozdiel je spôsobený tým že, hmotnostne stredná relatívna molekulová hmotnosť (\overline{M}_w) a *Z*-priemer molekulovej hmotnosti (\overline{M}_z) sú citlivé na frakcie o vysokej molekulovej hmotnosti a číselne stredná relatívna molekulová hmotnosť (\overline{M}_w) je citlivá na frakcie o malej molekulovej hmotnosti, preto hodnoty \overline{M}_n sa výrazne nelíšia. Postupné zvyšovanie obsahu EGDMA sa prejavilo rastom molekulových hmotností (\overline{M}_w a \overline{M}_z u pripraveného hviezdicovitého polyizobutylmetakrylátu. Obsah EGDMA bol postupne zvyšovaný od 1,4 g po 2,5 g. Pri obsahu EGDMA nad 2,5 g došlo k gelácii produktu. Obsah EGDMA rastie postupne od PBH1 po PBH9.

Uniordy	Ramená Hviezdy						
nviezuy	M _n	\mathbf{M}_{w}	M _z	r	M _n	\mathbf{M}_{w}	M _z
PBH1	5036	7486	6820	1,32	18198	46451	74098
PBH2	5346	7902	7325	1,18	8033	10429	14182
PBH3	4267	7718	7974	1,15	56487	198943	437620
PBH4	4839	5565	6212	1,12	69238	88988	122072
PBH5	4556	5097	5683	1,26	50319	62488	78793
PBH6	5258	5924	6605	1,13	101268	160627	268933
PBH7	5356	6744	9514	1,32	78023	99873	131992
PBH8	4930	5777	7030	1,30	82745	119968	11092
PBH9	5206	7150	7882	1,25	94078	465179	181114

Tab. 1 – Modelová rada hviezdicovitého poly-(izobutyl)metakrylátu s ramenamy o dĺžke teoretickej dĺžke 4000 g/mol, s rôznym prídavkom EGDMA

Literatúra

- [1] Gao, H.; Matyjaszewski, K. Macromolecules 2008, 41, 1118-1125
- [2] Rhodes, R.B.; Stevens, C.A. US Patent 5,458,791. Oct. 17, 1995
- [3] Klok, H. et al. Macromolecules 2006, 39, 4507-4516
- [4] Matyjaszewski, K. et al. Biomacromolecules 2010, 11, 2199-2203
- [5] U.S Patent 4417034, November 22, 1983, O.W.Webster, du Pont de Nemours&Co.
- [6] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, and T. V. RajanBabu, J. Am. Chem. Soc. 105, 5706, 1983
- [7] Matyjaszewski, Davis, Vana, Encyclopedia of Polymer Science and Technology 14th edition, vol.11, p.501–614, 2014

COMPOSITE FILLERS AND THEIR INFLUENCE ON EMISSIVITY

MAUER M.^{1,2}, KALENDA P.¹, HONNER M.³, VACÍKOVÁ P.³ 1 INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MACROMOLECULAR MATERIALS, FCT, UNIVERSITY OF PARDUBICE, PARDUBICE, CZECH REPUBLIC, mauerm@bgsysht.cz 2 BG SYS HT LTD., PARDUBICE, CZECH REPUBLIC 3 RESEARCH CENTRUM-NEW TECHNOLOGIES, UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA, PILSEN. CZECH REPUBLIC

This paper deals with the possibility to influence emissivity of an inorganic composite by changing the filler composition. These composites can also be used in power-producing equipment and can increase the efficiency of this type of equipment thanks to high emissivity. Development of system which will provide a very high emissivity (0.90–0.99) within a short wavelength range is the intention of our project. Spectral zone in IR band (1.5–6.4 μ m) is interesting in furnaces with operational temperature 700–1 200 °C. For example lining materials usually have emissivity of 0.20–0.40 in this spectral zone, steel has emissivity of 0.50–0.70. This provides sufficient area for emissivity improvement by the developed surface films [1–5]. Chromium Oxide is active ingredient which is contained in basic formula of BG HitCoat[®]. Also other active ingredients (Iron powder, Kaolin, Silicon Carbide, Boron Nitride and Aluminum Nitride) were built in matrix of the composite. Thermal stability up to 900 oC was analyzed.

High Temperature Pulse Laser (HTPL) method was applied for measurement of total emissivity. It was evaluated from time flow of surface temperature and heat flux in the course of specimen cooling. High-efficiency diode laser was used for heating, surface temperature was measured by contactless Si probe. Radiant flux was scanned by wideband analyzer unit.

Furrier Transform Infra-Red (FTIR) Spectroscopy method was applied for measurement of spectral emissivity. Laser beam was used for heating. Spectral dependence of surface film radiation was measured in comparison with reference film (layer of Cr2O3 sprayed at each specimen) as well as reference film in comparison with black body. These tests demonstrated that filler composition is able to influence emissive properties in range of short IR wavelength ($1.5-4.0 \mu m$) within 0.7-1.5 times (against the reference).

Calorimetric loops with various coatings were used for operating measurement of heat flux properties. They were tested in operation equipments in chemical and power industries.

Both laboratory and operating tests demonstrated that filler composition is able to influence emissive properties. Materials with high emissivity can influence heat flux properties and increase efficiency of the equipments. The absorbed energy will re-emit through furnace atmosphere and will not heat it up again however it will heat up super heaters (reactive tubes) more effectively.

References

[1] K. Takada, Bull. Ceram. Soc. Jpn. 23 (1998) 310

[2] I. Benko, Int. J. Global Energy 17 (2002) 60

[3] G.D. Stefanidis et al., Chemical Engineering Journal 137 (2008) 411-421

[4] J.Dai, X.Wang, G.Yuan, J.Physics 13 (2005) 63-66

[5] Z. Dan et al., J. Univ. Sci. Technol. Beijing 15 (2008) 627-632

Ravago Chemicals

Founded in 2012, initially as a joint-venture, to bundle 60 years of expertise and to distribute speciality chemicals for major suppliers across EMEA.

With offices and warehouses in most of the European countries, Turkey, Dubai and Africa, Ravago Chemicals established a commercial network with local presence to serve its customers and suppliers in the best possible way. We offer a comprehensive product portfolio of speciality additives and chemical materials.





Asociace výrobc ů nátěrových hmot České republiky Association of Paint Manufacturers of the Czech Republic

AVNH ČR byla založena v roce 1994 jako dobrovolné profesní sdružení výrobců, výzkumných ústavů, distributorů nátěrových hmot

a surovin pro jejich výrobu. Na základě stanov nabízí všem členům možnost využít široké nabídky spolupráce v hájení jejich specifických společných a individuálních zájmů pokud nejsou v rozporu se společnými zájmy Asociace.

AVNH ČR je od r. 1995 kolektivním členem Svazu chemického průmyslu ČR.

Sídlo

Řádnými členy Asociace je celkem 16 firem, z toho 12 výrobců a dodavatelů nátěrových hmot, 1 výzkumná společnost, 3 dodavatelé surovin, resp. obalů. Přidruženými členy jsou 1 vydavatel odborného časopisu, 2 chemické univerzity, 1 ústav chemické univerzity, Cech malířů a tapetářů a 2 asociace z příbuzných oborů.

Členská základna představuje cca 70%ní podíl na trhu nátěrových hmot vyrobených v České republice a cca 30%ní podíl na celkově prodaných NH v ČR včetně dovozu.



Učňovská 1 ,190 00 Praha 9 www.avnh.cz mail: avnh@avnh.cz tel: 266 106 421 IČO: 60459727

Řádní členové

ARDAGH METAL PACKAGING CZECH a.s. AUSTIS, a.s. BARVY A LAKY HOSTIVAŘ. a.s. BARVY A LAKY TELURIA. s.r.o. BUILDING PLAST, s.r.o. COLORLAK, a.s. DCH SINCOLOR, s.r.o. DRUCHEMA, družstvo pro chemickou výrobu a službv HEXION a.s. KM PLUS spol. s r.o. MANKIEWICZ PRŮMYSLOVÉ BARVY A LAKY. k.s. NÁTĚROVÉ HMOTY. s.r.o. PPG DECO CZECH a.s. PRECHEZA a.s. SEVEROCHEMA, družstvo pro chemickou výrobu SYNPO, a.s.

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 měřící příslušenství

FT-Raman mikroskopie

tál pro výrobce a uživatele	í a služby Fórum Odkazy 🐺 English	Diamonto o notico	riginenty a pojiva		VIII. odborná konference, Seč, 0203.11.2015	Z kalendáře:	1418.09.2015	MSV 2015, mezinárodní strojírenský veletrh, Brno, ČR	_{ku} 1519.09.2015	For Arch 2015, výstava, Praha, ČR	2324.09.2015	Laborexpo, výstava laboratorní techniky, Praha, ČR	e-mail: nh@nh c2
AOTY CZ po	Suroviny Zařízer		a a Slovenskii	surovin pro nátěrové hmoty		adiční podzimní výstavy,		iěhla tradiční výstava ECS v iěta jste mohli navštívit Barvy	vovatelů pod hlavičkou Czech ovského výrobce disperzí na stár		u konat na Seči konference o plnili i další zajímavé akce.		uuhrazana
NÁTĚROVÉ HN	vy Kalendář Výrobci	Z obsahu:	termíny výstav a konferencí katalog výroboů v Čechách	katalog vyrobcu v čečnačni revidujeme katalog výrobců krátké reportáže z výstav	Ze zbráv:	ázdninové přestávce nás čekají tr	ı v Brně a For Arch v Praze.	dposledním dubnovém týdnu prok vystavovateli prakticky z celého sv	ém stánku několika českých vysta ezu, Spolchemii, Synthesii a sokol	stavovala distribuční firma Radka.	ikem listopadu se letos bude znov ech. Do rubriky Kalendář jsme do		lá hmotv cz - 2012 všechna bráva
	Úvod Zpráv		<u>Kalendář:</u> Wírohci	<u>Suroviny:</u> Fórum:		11.09.15: Po pr	strojírenský veletrť	30.04.15: V pře Norimberku. Mezi	Teluria na společn Trade, dále Preché	Hexionu. Nově vys	12.03.15: Začát pigmentech a pojiv		© nátěrov

Thorson Chemical

Více než 20 let úspěšný dodavatel chemických produktů, tónovacích systémů a strojů pro průmysl nátěrových hmot

Seznam zastoupení pro Českou republiku a Slovensko:

	AFCONA	AFCONA ADDITIVES - aditiva pro nátěrové hmoty
	Ascotec	ASCOTEC – antokorozivní aditiva
nické viny		PO.INT.ER – aminová tvrdidla pro epoxidové systémy
Chem suro	Picassian	PICASSIAN - pojiva pro vodou ředitelné nátěrové hmoty, pro tiskařské a UV tvrditelné barvy
		LAIEX – emulze a kopolymery pro různá průmyslová odvětví
	MAFLON	MAFLON - fluoropolymery
ъ, э,	FASTE FLUID	Fast & Fluid – stroje pro tónování nátěrových hmot
itroji aříze	₽b	Oliver & Batlle – zařízení pro výrobu nátěrových hmot
ο ñ	🛌 x-rite	X-rite – spektrofotometry
	arichemie	Arichemie – pigmentové preparace

	arichemie	Anchemie – pigmentove preparace
ní ání	BICCS*	BICCS – tónovací systém průmyslový
inová olorov	PROTEC	PROTEC Systempasten GmbH – tónovací systém deko
a ko		NCS Colour – barevný management
	<u>с</u> т	Trust Chem – organické pigmenty

lity	RÓHBIG	Röhrig – štěrky a písky z tvrdých hornin nejvyšší kvality
pecial	Larand Chemical Corp.	Larand HGS – duté skleněné kuličky
Sp	Pardam	Pardam – anorganická a polymerní nanovlákna

Chemie



AVISON – čisté chemikálie a syntetické látky

THORSON CHEMICAL Praha s.r.o., Černošická 145, CZ-155 31 Praha 5

Tel.: +420-257 923 529, +420-257 923 589



Your bridge to ...

... chemical specialties in Europe

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



International Distribution

www.labimexcz.cz info@labimex.cz

LABIMEX CZ





TESTOVACÍ KOMORY

(🛏 Liebisch

PRO ENVIRONMENTÁLNÍ ZKOUŠKY V LABORATOŘÍCH



⇐ korozní solné a kondenzační komory

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

komory pro sluneční \Rightarrow

simulace xenonovým světlem

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

UV testery ultrafialovým zářením

testy nátěrových hmot, plastů, textilu

← klimatické a teplotní komory, sušárny

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



ZKUŠEBNÍ PANELY

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

LABIMEX CZ s.r.o.

Poradenství, dodávky, instalace, Na Zámecké 11 zaškolení, servis záruční a pozáruční, kalibrace......zajišťuje: prazak@labime

ČR: Ing. Milan Pražák Na Zámecké 11 Iční, 140 00 Praha 4 prazak@labimex.cz 00420 241 740 120 00420 602 366 407

SR: Ing. Jozef Maco Rakol 'uby 697 916 31 Kočovce j.maco@t-zones.sk 00421 327 798 346 00421 910 970 699

17 .

04UN



BINDER





Dodavatel surovin a aditiv pro nátěrové hmoty.

POJIVA

- Epoxidové pryskyřice a tvrdidla
- Vodou ředitelné alkydové emulze
- Melamin-formaldehydové pryskyřice
- Blokové kopolymery styrenu, isoprenu a butadienu
- Fenolické pryskyřice

PIGMENTY

- Antikorozní pigmenty fosforečnan zinečnatý, lamelární Zn
- Organické pigmenty
- Hliníkové pigmenty a pasty
- Nerezové pigmenty
- Perleťové pigmenty na bázi syntetické slídy a skla

ADITIVA

- Inhibitory bleskové koroze
- Kapalné organické inhibitory koroze
- Pyrogenní oxid křemičitý
- Mikronizované PE vosky
- Promotéry adheze
- Molekulová síta
- Uhlíková vlákna

PLNIVA

- Kalcinované a propírané kaolíny
- Mastek

Nordmann, Rassmann Czech Republic s.r.o., Pekařská 12, 155 00 Praha 5 Tel: 724 076 165, e-mail: <u>mp@nrc-czech.cz</u>


The next Generation in Wet Grinding!

NETZSCH Agitator Bead Mill ALPHA®

- New modular machine platform for three grinding systems:
 - = Discus The revolutionary, universal useable disk grinding system
 - = ZETA® The grinding system for operation in the circulation or multi-passage mode
 - = MACRO The new peg grinding system for highest power input in passage operation
- Ergonomic design for best user comfort
- Setting new standards in terms of flexibility, user friendliness and efficiency

ETZSCH



А*грна*® 22



NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH Sedanstraße 70 95100 Selb Germany Tel.: +49 9287 797-0 Fax: +49 9287 797 149 www.netzsch.com/alpha

progollab

HAAKE Viscotester iQ rotační reometr

Objevte rozdíl.





reddot design award winner 2015



pragolab.cz/viscotesteriq

Univerzita Pardubice

Centrum transferu technologií a znalostí (CTTZ)

Jednotné kontaktní místo pro zájemce o spolupráci s univerzitou z podnikového a průmyslového sektoru.

Co můžeme nabídnout komerčním partnerům?

- představíme aktuální technologie k licencování
- vyhledáme vědecké partnery na univerzitě pro smluvní výzkum
- nabízíme využití výzkumné, vývojové a laboratorní kapacity univerzity
- zajištujeme právní náležitosti pro smluvní výzkum a nastavení účinné ochrany duševního vlastnictví
- poskytujeme odborné konzultace v oblasti transferu technologií

Činnost CTTZ v číslech za rok 2014:

- 14 mil. Kč byl objem spolupráce s podniky za rok 2014
- přes 32 mil. Kč z projektů aplikovaného výzkumu vztaženo na rok 2014 a Univerzitu Pardubice
- 400 zakázek v rámci spolupráce na tvorbě a přenosu inovací s aplikační sférou s více než 200 subjekty
- 300 revidovaných smluv
- 1000 poskytnutých konzultací v oblasti transferu technologií
- 24 pořádaných akcí na téma ochrany duševního vlastnictví, komercializace a podpory podnikání, přes 600 účastníků



Kontaktujte nás:

Centrum transferu technologií a znalostí Univerzita Pardubice nám. Čs. legií 565 530 02 Pardubice https://vav.upce.cz/ Tel +420 466 037 533 E-mail cttz@upce.cz



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

Železité 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



ORECHEZA 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



Wild colours Versal[®] HP REDS & HP YELLOWS > high performance pigments

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





ČASOPIS PRO CHEMICKO-TECHNOLOGICKOU A LABORATORNÍ PRAXI



ZASÍLANÝ **ZDARMA** V ČR A SR VÍCE NEŽ **4 000 ČTENÁŘŮ ON-LINE VERZE** NA INTERNETU

WWW.CHEMAGAZIN.CZ

SEZNAM ÚČASTNÍKŮ LIST OF PARTICIPANTS

Platný k 25.10.2015 / Valid to 25/10/2015

1	ANTOŠ Petr	CHEMAGAZÍN s.r.o.
2	ANTOŠOVÁ Barbora	Výzkumný ústav anorganické chemie, a s
3	BACHLER Marco	Allnex
4	BAJER Miroslav	Severochema družstvo pro chemickou výrobu Liberec
5	BANDŽUCH Jan	SYNPO as
6	BEDNÁŘOVÁ Klára	Technický a zkušební ústav stavební s n
7	BENDÁKOVÁ Nela	SVNPO a s
8	BERAN František	STACHEMA CZ STO
9	BEZKOČKA Karel	Lučební závody a s. Kolín
10	BLAHUŠIAKOVÁ Alevandra	3U s r o
11	BOHÁČIK Peter	Univerzita Pardubice
12	BORÝSEK Petr	Synthesia a s
12	BOTL ÍK Pobert	Polychem composite CS
13	BOILIK Köbel	Province a s
14	BROŽ Michal	STACHEMA CZ s r o
16	DROZ Michai DDŮNA Dotr	2D CHEM a ro
10	CARICAROVÁ Martina	Padka spal, a.r. o. Dardubico
1/	CADICAROVA Martina	Rauka spoi. S I. O. Palduolee
10	CAMEN Mishel	
19		Omya s.r.o.
20	ČEDNÝ Mistal	liechnicky a zkusedni uslav slavedni, s.p.
21	ČESÁKOVÁ Lonka	DEC Dage Crack e c
22	ČILIÁK Martin	PPG Deco Czech a.s.
23	DENK Karal	Radka spoi. s r.o. Pardubice
24	DENK Karel	Pragocnema s.r.o.
25	DOLECEK Josef	PARZLICH S.r.O.
26	DRAPELA JIRI	VIION s.r.o.
27	DRDOVA SKODOVA Jana	HET spol. s r.o.
28	DYGRYNOVA Květa	Stachema CZ s.r.o.
29	EMINGEROVA Radka	Stachema CZ s.r.o.
30	FOJTIK Jaroslav	Detecha, chemické výrobní družstvoí
31	FROSOVA Dana	Radka spol. s r.o. Pardubice
32	FRYAUF Vladimír	Fryauf FilMix s.r.o.
33	GERGEL Peter	Lanxess Central Eastern Europe
34	GIBA Josef	Preciosa a.s.
35	GOEBEl Adolf	Precheza a.s.
36	GOLDA Jan	SPECION, s.r.o.
37	GONSIOR Kamil	Orion Engineered Carbons GmbH
38	GOTZMANN Radek	Synthesia, a.s.
39	GUBOVÁ Jarmila	KORA a.s.
40	HÁJKOVÁ Tereza	Univerzita Pardubice
41	HÁJKOVÁ Mária	Synpo, a.s.
42	HANKA Pavel	Radka spol. s r.o. Pardubice
43	HAVRÁNEk Jiří	Stachema CZ s.r.o. Kolín
44	HENYCH Vladimír	Vodní sklo a.s.
45	HONNER Milan	Západočeská univerzita v Plzni, Nové technologie - výzkumné centrum
46	HONNEROVÁ Petra	Západočeská univerzita v Plzni, Nové technologie - výzkumné centrum
47	HRDINA Radim	Univerzita Pardubice
48	HROMÁDKO Miroslav	Synthesia, a.s.
49	CHLOSTOVÁ Lenka	Synthesia, a.s.
50	CHVOJKA Martin	SVÚM a.s.

51 IONESCU Elena 52 IZÁK Jan JAKEŠ Petr 53 54 JANDA Pavel 55 JEHLÁŘOVÁ Eva JELÍNEK Josef 56 57 KADLECOVÁ Michaela 58 **KAFAR** Marek 59 KALENDOVÁ Andréa 60 KLIMOVIČ Michal 61 KOHL Miroslav 62 KOLÁŘOVÁ Eva 63 KONCZ Jurai KONVIČKA Zdeněk 64 65 KOSINOVÁ Veronika 66 KOŠÍKOVÁ Helena KOZINOVÁ Lenka 67 68 KRÁL Josef KREJČÍKOVÁ Štěpánka 69 70 KŘIVÁNEK Jiří 71 KUBIŇÁK Rastislav 72 KUDROVÁ Andrea 73 KUMM Rotraut 74 KUSYN Daniel 75 KUTLÍK Jozef 76 KYSUČAN Petr 77 LANDOVÁ Mariana 78 LEIDAR Erhard 79 LIŠKOVÁ Vlasta LOUČKA Pavel 80 81 MACHAČKA Vladislav 82 MACHOTOVÁ Jana 83 MAREČEK Petr MARTÍNEK Josef 84 85 MATOUŠKOVÁ Monika MATÝS Jakub 86 87 MAUER Milan 88 MÉSZÁROS Michal 89 MIKSA Daniel 90 MILIČ Richard MINAŘÍKOVÁ Jana 91 92 MINDOŠ Luboš 93 MOTYČKA Aleš 94 MUDROŇOVÁ Kateřina 95 NÁDVORNÍKOVÁ Zuzana NAVRÁTIL Dušan 96 NECHVÍLOVÁ Kateřina 97 98 NEJEZCHLEBOVÁ Ladislava 99 NĚMCOVÁ Dana 100 NOVÁK Jiří 101 NOVÁK Petr 102 OSTRČIL Marek 103 OTÁHAL Roman 104 PALLICH Martin

SOLVAY NOVECARE Synthesia, a.s. Momentive Performance Materials a.s. AceTrade, s.r.o. Precheza a.s. AUSTIS výroba s.r.o. Univerzita Pardubice Pointner & Rothschädl Ges.m.b.H. Univerzita Pardubice Pragolab s.r.o. Univerzita Pardubice Kolářová Eva Technická univerzita v Košiciach Precheza a.s. Synthesia, a.s. Brenntag Slovakia s.r.o. STACHEMA CZ s.r.o. ECT. s. r. o. Radka spol. s r.o. Pardubice Thorson Chemical Praha, s.r.o. Azelis Slovakia, s.r.o. Vodní sklo a s Grolman s.r.o. Radka spol. s r.o. Pardubice Radka spol. s r.o. Pardubice Ravago Chemicals Czech Republic s.r.o. Technická Univerzita Košice Preciosa a s Synthesia. a.s. RADKA Pardubice a.s. Synthesia, a.s. Univerzita Pardubice LANIK s.r.o. Azelis Czech republic VITON s.r.o. Azelis BG SYS HT s.r.o. SVÚM a.s. Habich GmbH Synpo, a.s. Synthesia, a.s. SVÚOM Praha s.r.o. AceTrade s.r.o. Nicolet CZ s.r.o. Univerzita Pardubice Rokospol a.s. Univerzita Pardubice Azelis STACHEMA CZ s.r.o. Detecha, chemické výrobní družstvoí Biesterfeld Silcom s.r.o. Precheza a s Brenntag CR s.r.o. Brenntag CR s.r.o.

105 PATROVSKÝ Josef Vepco 106 PIKAL Petr Precheza a.s. 107 POLEDNO Michal Nordmann, Rassmann Czech Republic s.r.o. 108 PRAŽÁK Milan Labimex CZ s.r.o. 109 PREININGER Ondřej Univerzita Pardubice Vodní sklo a.s. 110 PRCHAL Radek 111 PROCHÁZKOVÁ Eva Kittfort Praha s.r.o. 112 PROKŮPKOVÁ Petra Synpo, a.s. 113 PŘIKRYL Jan Precheza a.s. 114 PUKOVA Kateřina Univerzita Pardubice 115 PYTEL Martin Synthesia, a.s. 116 RATAJSKÝ Petr Rokospol a.s. 117 RESCH Petr Fryauf FilMix s.r.o. 118 RIEDELMAJEROVÁ Adriena CHEMOLAK a.s. MB - SVING s.r.o., divize Chemie, Green Square Říčany 119 ROT Jan 120 RÜCKEROVÁ Adéla Univerzita Pardubice VÚAnCh a.s. 121 RYŠÁNEK Petr 122 SLAPNIČKA David Estrella Es-Press spol. s r.o. 123 SLIŽ Jaroslav Lankwitzer CR, Spol. s.r.o. 124 SLUKA Tomáš 3M Česko spol. s.r.o. 125 SOUKUP Ondřej Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s. 126 STRNÁDKOVÁ Daniela Radka spol. s r.o. Pardubice 127 SZNAPKA Patrik BASF s.r.o. Praha 128 ŠEC Karel Nicolet CZ s.r.o. 129 ŠEFL Pavel Advanced Materials-JTJ s.r.o. 130 ŠÍDLO Petr 3P-CHEM s.r.o. 131 ŠINDELÁŘ Jan Lankwitzer CR, Spol. s.r.o. 132 ŠTEFANOVOVÁ Eleońora CHEMOLAK a.s. 133 TOMCZAK Robert Covestro 134 TORMA Petr 3P-CHEM s.r.o. 135 TRÁVNÍČKOVÁ Eva Masarykova Univerzita Brno 136 TŮMA Zdeněk Colorlak, a.s. 137 VALÁŠEK Pavel Precheza a s 138 VÁLEK Jaroslav Severochema, družstvo pro chemickou výrobu, Liberec 139 VEČEŘA Miroslav Univerzita pardubice 140 VESELÝ Pavel Lučební závody a.s. Kolín 141 VIDLÁKOVÁ Kateřina Precheza a.s. 142 VITÁČKOVÁ Elena STACHEMA CZ s.r.o. 143 VLASÁKOVÁ Jarmila SYNPO, a.s. 144 VODŇANSKÝ Jan Ravago Chemicals Czech Republic s.r.o. 145 VOCHYÁN Lubomír Allnex 146 VOKÁČ Jaroslav PPG Deco Czech a.s. 147 VYKYPĚLOVÁ Alice Synthesia, a.s. 148 WIDZISZ Richard Azelis Czech republic 149 ZÁRYBNICKÁ Lucie Univerzita Pardubice 150 ZATLOUKAL Mojmír BASE s.r.o. Praha 151 ZELENKA Petr RADKA Pardubice a.s. 152 ZGONI Hedvika SYNPO. a.s.: Univerzita Pardubice 153 ZOUHAR David Grolman s.r.o. 154 ZOUHAROVÁ Anna Arkema s.r.o. 155 ZSIGO Martin Brenntag Slovakia s.r.o.

Sborník/Conference proceedings VIII. konference pigmenty a pojiva 8th conference on pigments and binders

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

Vydání/Issue:

I.

Vydáno/Published: 11/2015

Tisk/Tisk: Tiskárna Rentis s.r.o., Pardubice

ISBN 978-80-906269-0-4 © CHEMAGAZÍN s.r.o., 2015





ISBN 978-80-906269-0-4