

SBORNÍK XI. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA



*PROCEEDINGS
OF THE XI. CONFERENCE
ON PIGMENTS AND BINDERS*

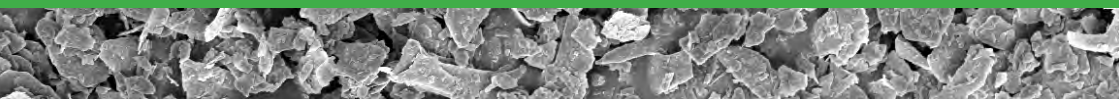
5.–6. listopad 2018
05–06/11/2018

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**



XI. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA
5.-6. listopad 2018 • Kongres hotel JEZERKA, Seč
www.pigmentyapojiva.cz

THE XI. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS
05-06/11/2018 • Congress hotel JEZERKA, Seč, Czech Republic
www.pigments-binders.eu

Sborník/Conference proceedings

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

Vydavatel/Editor:
CHEMAGAZÍN s.r.o.

Vědecký výbor/Scientific committee:
Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EURING, EurChem – předseda
Prof. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Ph.D., RNDr. Petr PIKAL,
Ing. Michal POLEDNO, Ph.D., Ing. Daniel KUSYN

Odborný garant/Professional quarant:
Prof. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Ph.D., Ústav chemie a technologie
makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice

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

www.pigmentyapojiva.cz

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

ISBN 978-80-906269-3-5
© CHEMAGAZÍN s.r.o., 2018

OBSAH/CONTENT

NOVINKY VE SVĚTĚ TiO_2

TiO₂ WORLD NEWS

PŘÍKRÝL J., JEHLÁŘOVÁ E. 8

VYUŽITÍ TiO_2 VE FASÁDNÍCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMECH

TiO₂ USAGE IN FACADE COATINGS

PINKOVÁ B., JEHLÁŘOVÁ E. 10

MULTIFUKČNÍ FOTOKATALYTICKÉ NÁTĚRY PRO ZATEPLENÉ FASÁDY ETICS A JEJICH EKOLOGICKÉ VYUŽITÍ

MULTIFUNCTIONAL PHOTO CATALYTIC COATINGS FOR INSULATED „ETICS“ FACADES AND THEIR ENVIRONMENTAL USE

PROCHÁZKA J., ŠEFL P. 15

KOMPOZITNÍ FOTOKATALYZÁTORY NA BÁZI TiO_2 – AKTIVNÍHO UHLÍ A JEJICH APLIKACE PRO ČIŠTĚNÍ VZDUCHU

COMPOSITE PHOTOCATALYST BASED ON TiO_2 – ACTIVE CARBON AND THEIR APPLICATION IN AIR TREATMENT

Baudys M, Vislocká X., Krýsa J. 19

KALCINOVANÝ KAOLÍN V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

CALCINED KAOLIN IN PAINTS AND COATINGS

KŘIVÁNEK J., PLEETH A. 23

ALTIRIS® MACRO TITANIA – INFRA-RED REFLECTANCE AND BEYOND

ROBB J. 27

TENSILE STRESS OF COATING FILMS

VLIV CHEMICKÉHO SLOŽENÍ POJIV NA NAPĚTÍ NÁTĚROVÝCH FILMŮ

TESAŘOVÁ D., HLAVATÝ J., JEŘÁBKOVÁ E. 28

WATER-BASED BINDERS BASED ON SELF-CROSSLINKING LATEXES CONTAINING ZnO NANOPARTICLES WITH INCREASED PHYSICAL CHEMICAL AND MECHANICAL RESISTANCE

VODOU RIEDITELNĚ SPOJIVÁ NA BÁZE SAMOSIETŮJÍCÍCH LATEXOV S OBSAHEM NANOŠTRUKTÚRNÉHO ZnO SO ZVÝŠENOU FYZIKÁLNĚ CHEMICKOU A MECHANICKOU ODOLNOSTÍ

DANKOVÁ M., MACHOTOVÁ J., KALEDOVÁ A., HOCHMANNOVÁ L. 37

POLYURETHANE BINDERS AND ADHESIVES USING RECYCLED POLYURETHANE WASTE – NEW ASPECTS

POLYURETANOVÁ POJIVA A LEPIDLA VYUŽÍVAJÍCÍ RECYKLOVANÝ POLYURETANOVÝ ODPAD – NOVÉ ASPEKTY

BERAN R. 41

COLOUR STABILITY OF OAK WOOD TREATED WITH IRON OXIDE NANOPARTICLES AND AMMONIA FUMING

BAREVNÁ STÁLOST DUBOVÉHO DŘEVA PO OŠETŘENÍ NANOČÁSTICEMI OXIDŮ ŽELEZA A ČPAVKOVÁNÍ

PAŘIL P., BAAR J. 43

NOVÉ POVINNOSTI Z LEGISLATIVY

NEW OBLIGATIONS FROM LEGISLATION

STUHLÍK J. 46

SORTIMENT EKOLOGICKÝCH ALKYDOVÝCH POJIV SPOLCHEMIE JAKO ODPOVĚĎ NA ZPŘÍŠŇUJÍCÍ SE LEGISLATIVU A POPTÁVKU TRHU

THE RANGE OF BIOBASED ALKYD BINDERS IN RESPONSE TO TIGHTENING LEGISLATION AND MARKET DEMAND

ŠAFRÁNKOVÁ J. 47

THE SPECIAL QUALITIES AND NEW PIGMENTS IN SYNTHESIA ASSORTMENT

SPECIÁLNÍ KVALITY A NOVÉ PIGMENTY V SORTIMENTU SYNTHESIA, A.S.

CHLOSTOVÁ L. 50

AN ECONOMICAL WAY FOR FORMULATING IN-PLANT TINTERS FOR USE IN WATERBORNE PAINTS

BIELEMAN J. 51

ADVANCEMENTS IN ADDITIVES FOR OPTIMIZATION PERFORMANCE OF WATERBORNE INDUSTRIAL COATINGS

ESTANIEL A.M. 51

TALC-SUCCESSFUL REPLACEMENT OF OTHER FILLERS

SKOCZYLAS-JAŃCZYK M. 52

EFFICIENT TECHNOLOGY OF LIQUID PREPERATIONS OF FILLERS AND PIGMENTS INSTEAD OF INLIQU- INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR WATER BASED SYSTEMS

HÖGLINGER G. 52

NOVÉ TRENDY VE SMÁČENÍ A DISPERGACI PIGMENTŮ

NEW TRENDS IN WETTING AND DISPERSING OF PIGMENT

RESCH P. 53

NOVINKY V MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPII PIGMENTŮ A POJIV

MOLECULAR SPECTROSCOPY NEWS FOR ANALYSIS OF PIGMENTS AND BINDERS

ŠEC K. 58

VYUŽITÍ FT-IR MIKROSKOPIE PRO ANALÝZU VÍCEVRSTVÝCH NÁTĚRŮ

USE OF FTIR MICROSCOPY FOR ANALYSIS OF MULTI-LAYERED COATINGS

MATOUŠEK D., NEUMAN J. 58

ANALÝZA PROTIKOROZNÍCH ÚPRAV OCELI STOLNÍM RASTROVACÍM ELEKTRONOVÝM MIKROSKOPEM PHENOM XL

ANALYSIS OF ANTI-CORROSION COATINGS ON STEEL WITH DESKTOP SCANNING ELECTRON MICROSCOPE PHENOM XL

DUDÁK M. 59

NOVÉ POVINNOSTI Z LEGISLATIVY

NEW OBLIGATIONS FROM LEGISLATION

STUHLÍK J. 60

URYCHLENÉ KOROZNÍ ZKOUŠKY DLE NOREM VOLVO A FORD

ACCELERATED CORROSION TESTS ACCORDING TO VOLVO AND FORD STANDARDS

MEDVEC P., BRÁBNÍKOVÁ R. 61

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF ZINC PIGMENTED COATINGS CONTAINING POLYANILINE SALT

STUDIUM KOROZNÍ ODOLNOSTI ZINKEM PIGMENTOVANÝCH POVLAKŮ S OBSAHEM POLYANILINOVÉ SOLI

KOHL M., KALEDOVÁ A., MINDOŠ L. 66

DEVELOPMENT OF A NEW ECO-FRIENDLY BINDER FOR LACQUERING PURPOSES

VÝVOJ NOVÉHO EKOLOGICKY ŠETRNÉHO POJIVA PRO LAKAŘSKÉ ÚČELY

STEINEROVÁ D., KALEDOVÁ A., MACHOTOVÁ J., HOCHMANNOVÁ L. 72

PREPARATION OF TUNGSTEN-CONTAINING MICROPARTICLES FOR RADIATION SHIELDING

PŘÍPRAVA MIKROČÁSTIC S OBSAHEM WOLFRAMU VYUŽITELNÝCH PRO STÍNĚNÍ ZÁŘENÍ

Z. VORÁČ, B. PIJÁKOVÁ, M. KOROUS, M. ALBERTI 76

OBJASNĚNÍ PŘÍČIN DELAMINACE VRSTVY POGUMOVÁNÍ ŽELEZNIČNÍ CISTERNY POMOCÍ MIKROSKOPICKÉ ANALÝZY

CLARIFICATION OF THE RAILWAY TANKER RUBBER COATING'S DELAMINATION CAUSES BY MICROSCOPIC ANALYSIS

MINDOŠ L. 78

VANADYLOVÝ KOMPLEX PŮSOBÍCÍ JAKO SIKATIV PRO ALKYDOVÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

VANADYL COMPLEX AS A DRIER FOR ALKYD PAINTS

MACHÁLKOVÁ A., VINKLÁREK J., HONZÍČEK J. 82

VYTVRZOVÁNÍ ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC NETOXICKÝMI SIKATIVY NA BÁZI VANADU

CURING OF ALKYD RESINS BY NON-TOXIC VANADIUM-BASED DRIERS

CHARAMZOVÁ I., VINKLÁREK J., HONZÍČEK J. 83

AN INVESTIGATION OF BIOMATERIAL ADHESION ON SUPERHYDROPHOBIC OR/AND PHOTOCATALYTIC ACTIVE FAÇADE PAINT TREATMENT

VÝZKUM PŘILNAVOSTI BIOMATERIÁLU NA SUPERHYDROFOBNÍ A/NEBO FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍ ÚPRAVU FASÁDNÍHO NÁTĚRU

KOROUS M., PIJÁKOVÁ B., TRÁVNÍČKOVÁ E., VORÁČ Z. 84

MODIFICATION OF POWDER FILLERS WETTABILITY BY PLASMA TREATMENT

MODIFIKACE SMÁČIVOSTI PRÁŠKOVÝCH PLNIV POMOCÍ PLAZMATU

PIJÁKOVÁ B. 88

SELF-CROSSLINKING LATEX COATING BINDERS WITH EMBEDDED NANOPARTICLES OF ZnO AND/OR MgO

SAMOSÍŤUJÍCÍ LATEXOVÁ POJIVA NÁTĚROVÝCH HMOT S INKORPOROVANÝMI NANOČÁSTICEMI ZnO A/NEBO MgO

MACHOTOVÁ J., KALEDOVÁ A., PEJCHALOVÁ M. 89

HROMADNÉ KATAFORETICKÉ LAKOVÁNÍ A TESTOVÁNÍ FUNKČNOSTI KATOD

BULK CATAPHORETIC PAINTING AND TESTING CATHODES

HYLÁK K., KREIBICH V., DRAŠNAR P., MATUŠKA Z. 90

THE INFLUENCE OF MIXING ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF ANTISTATIC COATINGS CONTAINING NANOPARTICLES

VLIV MÍCHÁNÍ NA FUNKČNÍ VLASTNOSTI ANTISTATICKÝCH POVLAKŮ OBSAHUJÍCÍ NANOČÁSTICE

ZOUBEK M., KUDLÁČEK J., KREIBICH V., JIROUT T. 95

NÁTĚROVÉ HMOTY PRO DOČASNOU PROTIKOROZNÍ OCHRANU

PAINTS FOR TEMPORARY CORROSION PROTECTION

KUDLÁČEK J., ZOUBEK M., KREIBICH V., SLOVINEC M., MATAS F. 100

KOROZNÍ ODOLNOST MODERNÍCH CHEMICKÝCH PŘEDÚPRAV POVRCHU

CORROSION RESISTANCE OF MODERN CHEMICAL PRE-TREATMENTS OF THE SURFACE

SVOBODA J., KUDLÁČEK J., KREIBICH V., HERRMANN F. 106

INZERCE / ADVERTISEMENT 114–141

INFORMATION ON DEVELOPMENT AND CURRENT STATE CLH TiO₂ PROPOSAL*INFORMACE O VÝVOJI A STAVU NÁVRHU NA CLH KLASIFIKACI TiO₂*

PIKAL P.

*Precheza a.s., Nábř. Dr.E.Beneše 24, Přerov***Summary**

Although scientific evidence indicates clearly that TiO₂ is harmless, RAC committee recommended to classify it as the inhalation carcinogen cat. 2 in September 2017. After that during CARACAL meeting in June 2018 several member states expressed their reluctance to directly add TiO₂ to REACH annex VI. They want to perform thorough substance evaluation before taking further steps in classification procedure. This should give TDMA necessary time for extensive scientific programme to address perceived data gaps in available data. The aim of studies is to evaluate toxicological differences and/or similarities among various TiO₂ types and group them. After that extensive toxicological testing will be performed only with the most potent grades.

Key wordsCarcinogenicity, TiO₂, Inhalation, ECHA

About one year ago RAC committee recommended to classify [1] TiO₂ as carcinogen category 2, despite of clear evidence from human epidemiology studies [1]. Interesting is that their justification is based more or less only on one animal study [3] and they stated that carcinogenic potential is not limited to TiO₂ but it could be applied to any poorly soluble low toxic material (PSLT). After that classification process was moved to European Commission and during June CARACAL meeting member states representatives expressed their opinion about this issue.

Positions vary from direct and unconfined inclusion to CLP regulation, annex IV through setting back the process until further studies according to REACH regulation are finished, setting specific limits to powder materials according to their particle size to adding TiO₂ and other PSLT to CLP Annex II with specific statement on packaging (Warning, contains respirable dust, Follow safety instructions). Although EC still wants to implement classification voting is postponed to October or December 2018 as they would like to reach some consensus about this matter before voting.

RAC reasoning pointed out to perceived knowledge gaps and therefore TiO₂ producers (TDMA) raised a 15 mil EUR scientific program to address those issues. First step was to streamline all tests and choose the representative grades from products portfolio. Ten types (anatase, rutile, coated uncoated, pigmentary and nano) were chosen for screening tests. Results from those screening test will serve as background for subchronic animal studies and finally chronic animal study. All this will take time so complete results are expected around 2024.

We want to demonstrate that studies performed in accordance to OECD rules for toxicity/carcinogenicity confirm our statements about non-toxic and non-carcinogenic nature of TiO₂. After completion we also hope to cover all perceived data gaps for pigmentary and nano TiO₂.

Type	Particle	Structure
Uncoated anatase	nano	Anatase
Uncoated anatase	pigmentary	Anatase
Uncoated mixed phase	nano	Mixed
Alumina and organic coated rutile	nano	Rutile
Silica coated rutile	nano	Rutile
Alumina coated rutile	pigmentary	Rutile
Aluminium phosphate coated rutile	pigmentary	Rutile
Silica/Alumina heavy coated rutile	pigmentary	Rutile
Uncoated rutile	pigmentary	Rutile
Zirconia/Alumina coted rutile	pigmentary	Rutile

Tab. 1: Representative TiO₂ types

We assume that both inhalation and ingestion studies will be performed but not all with above mentioned 10 materials. All studies will be performed according to OECD rules.

Priority	Study type	Test items
1	Bioaccessibility in biological media	10
2	Oral toxicokinetics in rats including tissue distribution Oral bioavailability in human volunteers, blood kinetics	3 1
3	EOGRT study with E171 – EFSA data requirement	1
4	IACM study - inflammatory	3
5	Repeated dose subchronic toxicity, rats, 90 days,	3
6	Combined chronic oral tox/carcinogenity, rats	???
7	Screening tests for inhalation toxicity	10
8	Subchronic inhalation toxicity, rats	???
9	Chronic inhalation toxicity (rats)	Probably 1
10	Oral development toxicity (rabbit)	1

Tab. 2: Overview of studies to be performed under TDMA sponsoring

Literatura

- [1] Committee for Risk Assessment Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of Titanium dioxide 14 September 2017
- [2] Ellis, E.D. et al., Occupational exposure and mortality among workers at three titanium dioxide plants, *American Journal of Industrial Medicine* Volume 56, Issue 3, pp 282–291, March 2013
- [3] Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellmann, B., Koch, W., and Levsen, K., Chronic inhalation exposure of Wistar rats and two different strains of mice to diesel engine exhaust, carbon black and titanium dioxide. *Inhalation Toxicol.* 7, 533–556.

VYUŽITÍ TiO₂ VE FASÁDNÍCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMECH

TiO₂ USAGE IN FACADE COATINGS

PINKOVÁ B., JEHLÁŘOVÁ E.

Precheza a.s., Přerov

Summary

Titanium dioxide grades PRETIOX, produced by the company Precheza a.s., can be used in a number of applications (coatings, plastics, pharma, etc.). In this project were tested different type of TiO₂ in various types of facade coatings. The optical parameters for facade coatings were monitored and the weather stability was measured.

Key words

PRETIOX, titanium dioxide, facade coatings

1 Úvod

Oxid titaničitý (TiO₂) – titanová běloba patří mezi nejvíce používané bílé pigmenty. Používá se v celé řadě průmyslových odvětví, od výroby nátěrových hmot, přes plastikářský, papírenský a stavební průmysl až po kosmetický a farmaceutický průmysl. Tato široká oblast využitelnosti TiO₂ klade velmi rozdílné požadavky na kvalitu TiO₂, jež je určena pro jednotlivé aplikační oblasti. Kvalitou se rozumí jednak:

- dobré zpracovatelské parametry (zejména dobrá dispergovatelnost v daném aplikačním prostředí);
- dobré optické parametry (bělost, podtón, krycí schopnost).

Aplikační a zpracovatelské vlastnosti TiO₂ je možné ovlivnit v průběhu výroby pomocí celé řady parametrů (např. anorganická a organická povrchová úprava, vhodné mletí) [1].

V rámci tohoto příspěvku jsou diskutovány vybrané výsledky získané během hodnocení různých typů TiO₂ použitých v různých fasádních barvách. Příspěvek vznikl ve spolupráci s firmou Colorlak, a.s.

2 Fasáda

Slovo fasáda pochází z francouzského slova face, což v překladu znamená tvář či líc a jedná se o vnější stěnu budovy a o její konečnou úpravu. Fasáda je velmi důležitou součástí každé stavby. Plní ochrannou funkci a také si díky ní vytváříme první dojem o stavbě a je tudíž nutné, aby pozorovatele zaujala. Nejdříve zaujme barva (v současné době je na trhu celá škála barev od tmavě šedé, přes celé barevné spektrum až po bílou barvu), popřípadě struktura (hladká, rýhovaná atd.) a typ fasádní barvy. V současné době se nejčastěji používají následující fasádní systémy:

- akrylátový (disperzní) systém;
- silikátový systém;
- silikonový systém.

Každý fasádní systém se skládá z celé řady komponent. Hlavní složkou je pojivo (na bázi akrylátu, silikonu, silikátu), následují plniva (vápenec), pigmenty (TiO₂, barevné pigmenty), aditiva (biocidní látky, dispergátory atd.). V současné době se nejvíce využívají akrylátové a silikonové fasádní systémy. Barevnost fasád úzce souvisí s módními trendy. V současné době jsou velmi populární různé odstíny šedé (od velmi tmavých až po úplně bílé odstíny).

3 Testované typy fasádních barev

Akrylátový fasádní systém

Tento systém se vyznačuje vynikající pružností, rychlým zasycháním, vysokou kryvostí a přilnavostí. Jedná se o systém na bázi polyakrylátu, vápencových plniv a kvalitních pigmentů, s přidávkou fungicidních látek.

Silikátový fasádní systém

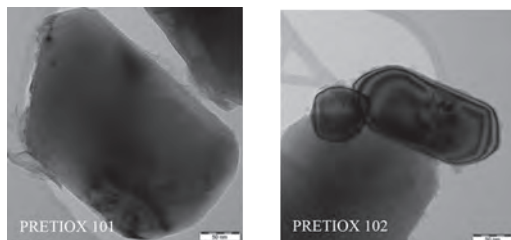
Silikátový fasádní systém se používá velmi často pro obnovu historických a památkově chráněných objektů. Vyznačuje se vysokou odolností vůči oděru, zašpinění a vynikající paropropustností. V systému je přítomno i draselné vodní sklo.

Silikonový fasádní systém

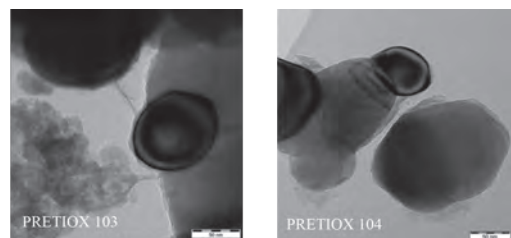
Jedná se o kombinaci akrylátového a silikonového pojiva. Díky tomu lze dosáhnout velmi dobré trvanlivosti systému, který je paropropustný a přitom ale nepropustný pro vodu (déšť).

4 Testované typy TiO₂

Do testování byly zahrnuty 4 vzorky titanové běloby s označením PRETIOX 101 až 104. Na obr. 1 a 2 jsou uvedeny vybrané snímky získané pomocí transmisního elektronového mikroskopu (měřítko 50 µm).



Obr. 1 – Snímky TEM (50 µm) - vzorky Pretiox 101 a 102



Obr. 2: Snímky TEM (50 µm) - vzorky Pretiox 101 a 102

Z obrázků 1 a 2 je zřejmé, že se odlišuje vzorek s označením Pretiox 103. U tohoto vzorku je patrné velké množství závojų (anorganická povrchová úprava), které jsou vysráženy mimo částice TiO₂.

4 Průběh testování

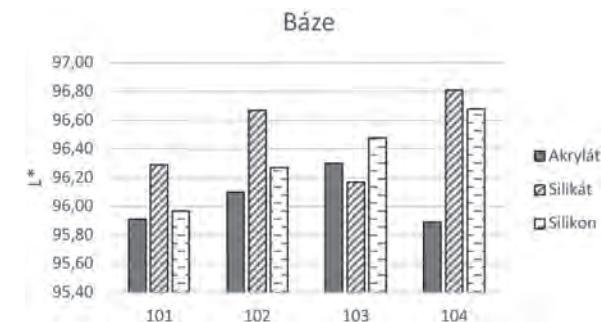
Jak již bylo zmíněno, byly sledovány tři fasádní systémy, 4 vzorky titanové běloby a 6 barevných systémů (báze, bílá barva, šedá barva, červená barva, modrá a žlutá barva). Celkem tak bylo připraveno cca 100 vzorků, u kterých byly stanoveny optické parametry [2] a bylo provedeno hodnocení povětrnostní odolnosti (toto stanovení stále ještě probíhá a jsou tak k dispozici pouze částečné výsledky). Byly připraveny i různé typy náťahů na cementotřískové desce (cetris deska). A to jednak pomocí malířského válečku (simulace skutečného nátěru) a pomocí natahovacího pravítka. Na obrázku 3 je patrná odlišnost ve struktuře mezi jednotlivými typy náťahů.



Obr. 3: Typy náťahů

5 Hodnocení získaných výsledků – vstupní optické parametry

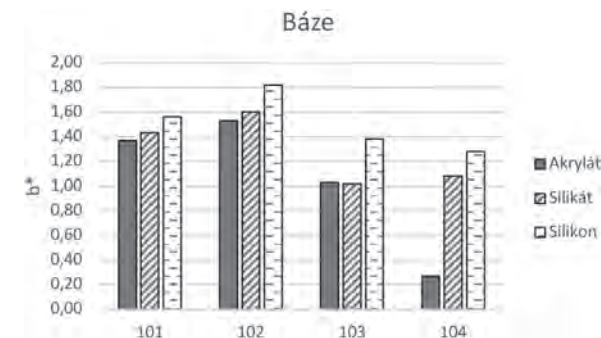
Vzhledem k velkému množství dat jsou v tomto příspěvku prezentovány pouze vybrané výsledky. Na obr. 4 je uvedeno hodnocení parametru L* u základních bází v různých fasádních systémech.



Obr. 4: Hodnocení bází – prostor CIE Lab – parametr L*

Z obr. 4 je zřejmé, že vzorek Pretiox 104 dosahuje velmi vysokých hodnot sledovaného parametru L* v silikátovém a silikonovém systému. Na druhou stranu v akrylátovém systému jsou u tohoto vzorku detekovány jedny z nejnižších hodnot. V akrylátovém systému dosahuje velmi dobrých výsledků vzorek Pretiox 103.

Dalším velmi sledovaným parametrem je b*, které se používá pro hodnocení žlutosti nátěru, viz. obr. 5.



Obr. 5: Hodnocení bází – prostor CIE Lab – parametr b*

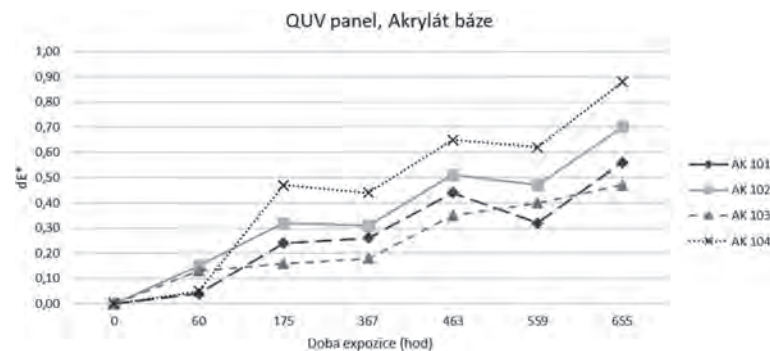
Z obr. 6 je zřejmé, že vzorky Pretiox 101 a Pretiox 102 se vyznačují vyšší žlutostí, a to ve všech porovnávaných fasádních systémech.

Vzorek Pretiox 103 se vyznačuje velmi dobrou univerzálností použití v jednotlivých fasádních hmotách. Vzorek Pretiox 104 je velmi vhodný do silikátových a silikonových systémů.

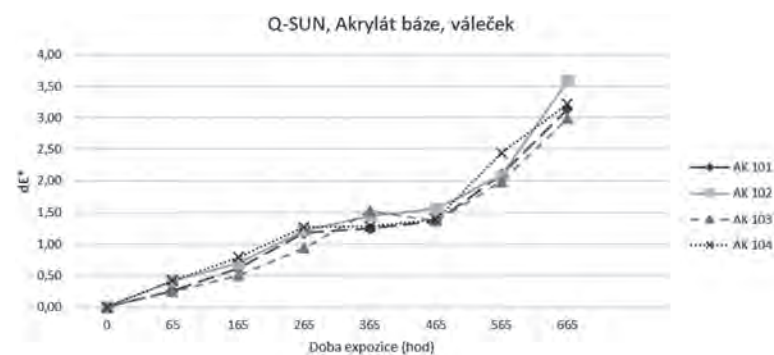
6 Hodnocení získaných výsledků – testy povětrnostní odolnosti

K tomuto hodnocení se používají tzv. testy zrychleného stárnutí, které se provádějí pomocí QUV a Q-sun panelů. Pro hodnocení se nejčastěji používá parametr ΔE^* vystihující celkovou barevnou změnu. Výbrané výsledky (pro akrylátový systém) jsou uvedeny na obrázcích 6 a 7.

V praxi se používá častěji QUV panel (záření 300–400 nm, fluorescenční lampa), který lépe simuluje podmínky venkovní vlhkosti než Q-sun. Velkou předností přístroje Q-sun (záření 300–800 nm, xenonová lampa) je vysoká podobnost filtrovaného záření se zářením slunečním, což poskytuje dobrou korelaci s výsledky získanými na povětrnostních stanicích. Q-sun lépe simuluje podmínky venkovního záření než QUV panel.



Obr. 6: QUV panel – průběžné výsledky hodnocení akrylátové báze – ΔE^*



Obr. 7: Q-sun panel – průběžné výsledky hodnocení báze (váleček) – ΔE^*

Z hodnocení vzorků v QUV panelu vyplývá, že k největším barevným změnám dochází u vzorku Pretiox 104. Vzorky Pretiox 101 a 103 vykazují velmi podobné chování.

Nátahy pomocí válečku poskytují informace o chování systému ve strukturovaném nátahu. Z obr. 7 je zřejmé, že všechny hodnocené vzorky se chovaly velmi podobně.

7 Závěr

Je zřejmé, že i v oblasti různých fasádních systémů (akrylát, silikon, silikát) se jednotlivé typy TiO_2 chovají rozdílně. Záleží pak na odběrateli, zda preferuje univerzálnější typ TiO_2 anebo požaduje pro jednotlivé

fasádní systémy specializované typy TiO_2 .

V současné době vyrábí Precheza a.s. několik typů TiO_2 , které je možno použít ve fasádních systémech:

- **Pretiox R200M** – jemně mletý rutilový typ TiO_2 pro interiérové aplikace, pro exteriérové aplikace pouze ve spojení s velmi kvalitním pojivovým systémem;
- **Pretiox RGU** – mikronizovaný rutilový typ TiO_2 , který má univerzální možnost použití;
- **Pretiox RGZW** – mikronizovaný rutilový typ TiO_2 pro vysoce odolné systémy.

LITERATURA

- [1] Winkler J., *Titanium Dioxide production, properties and effective usage*. eBook. Vincentz
- [2] Šulcová P., *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Skripta. Univerzita Pardubice, 2000

MULTIFUKČNÍ FOTOKATALYTICKÉ NÁTĚRY PRO ZATEPLENÉ FASÁDY ETICS A JEJICH EKOLOGICKÉ VYUŽITÍ

MULTIFUNCTIONAL PHOTO CATALYTIC COATINGS FOR INSULATED „ETICS“ FACADES AND THEIR ENVIRONMENTAL USE

PROCHÁZKA J., ŠEFL P.

Advanced Materials-JTJ

Summary

The latest studies confirm that one square meter of photocatalytic coating (FN) on a facade can decontaminate over 3 million cubic meters of air per year and purify enough air for 250 people to breathe for one day.

Fifteen square-meters of such treated photocatalytic facade offsets emissions from the operations of one diesel-powered passenger car. In addition, the highly oxidative semiconductor effect on FN coating-painted facade creates a maintenance-free, self-cleaning surface, extending life of the façade and saving money on its maintenance.

Key words

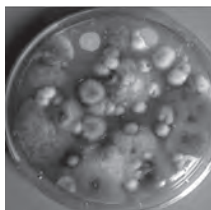
FN[®] photocatalytic coatings, air purification, protective coatings, self-cleaning coatings, decontamination, depollution, environmental applications

Zateplené fasády ETICS

Nové technologie ve stavebnictví umožňují výrazné úspory energie, ale na druhou stranu, návratnost nákladů na pořízení zateplených systémů je hraně ekonomické rentability. K této kalkulaci je nutné přidat náklady na údržbu zateplených fasád (ETICS), které mnohdy představují náklady, rovnající se pořízení zateplených systémů.

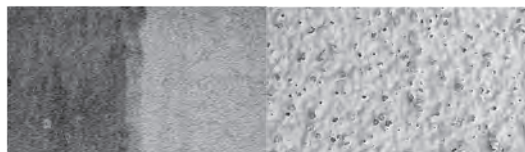
Kvalita akrylátových barev se sice výrazně zlepšila, ale chemické prostředky během pár let vyprchají a fasáda se následně stává živnou půdou pro mikroorganismy, především řasy a plísně.

Na obr. 1 vlevo je otisk kontaminované vnější stěny na agar po kultivaci mikroorganismů a typické zastoupení plísni rodů *Alternaria* a *Cladosporium*, sterilního mycelium a bakterií.



Obr. 1: Otisk agaru na vnější stěně po kultivaci mikroorganismů

Černozelené povlaky mikroorganismů na fasádách jsou většinou z nás velmi dobře známé (obr. 2a vlevo) a při revitalizaci kontaminované fasády neexistuje jednoduché řešení, které by zaručilo její dlouhodobou ochranu.



Obr 2a: Kontaminovaná zateplená stěna, s levou polovinou porostlou plísněmi a pravou polovinou chráněnou svrchním fotokatalytickým nátěrem, 2b detail omyté fasády

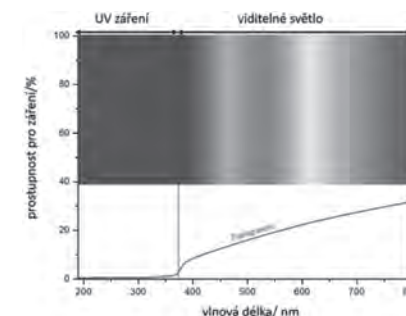
Jak ukazuje zvětšený obrázek fasády po omytí tlakovou vodou, její povrch se otevře a je ještě přístupnější pro mikroorganismy než před umytím (obr. 2b).

Revitalizace zateplené fasády a její ochrana pomocí chemických přípravků má bohužel pouze krátkodobý efekt, ale v poslední době se naskytá nechemické řešení jak uchovat fasádu dlouhodobě čistou – Funkční fotokatalytické nano nátěry (FN[®]). Kontrast při jejich použití oproti běžné fasádě je zřejmý z obr. 2a, který ukazuje rozdíl ošetřené a neošetřené fasády po 7 letech (nátěr byl nanášen na již značně kontaminovanou fasádu).

Advanced Materials-JTJ během posledních dvanácti let úspěšně demonstrovali dlouhodobou funkci fotokatalytických Funkčních nátěrů (FN[®]) pro velmi účinnou ochranu povrchů proti špíně a mikroorganismům a pro efektivní ekologické čištění vzduchu od exhalátů z průmyslu a dopravy.

Ochrana proti UV záření

Velmi atraktivní je ochranná vlastnost fotokatalytické vrstvy proti UV záření a degradaci fasádní barvy jeho vlivem. Fotokatalytická vrstva nátěrů FN absorbuje krátké vlnové délky a snižuje tak degradaci podkladové barvy UV zářením až 10 000x (obr. 3). Nátěr zároveň využívá tuto absorbovanou energii UV záření ke své aktivaci a zprostředkování mnoha dalších ochranných a ekologických funkcí.



Obr. 3: Adsorpce FN nátěru v UV oblasti

Samočistící vlastnosti

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

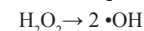
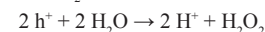
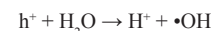
Fotokatalýza TiO₂ je polovodičový jev, kdy po absorpci fotonů o určité energii se na povrchu tohoto polovodiče n-typu vytvoří oxidačně redukční potenciál o energii 3,2 eV. Jinými slovy, povrch oxidu titaničitého, který je aktivován absorbovanou energií UV spektra s maximem 365 nm vlnové délky, vykazuje elektronový deficit o energii 3,2V (rovnice 1).



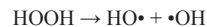
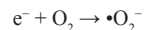
Vlivem této nerovnováhy dojde při kontaktu s organickými látkami k vytržení elektronu z jejich vazeb a na místo rozbité vazby se v molekule okamžitě váže vzdušný kyslík, čímž se organické látky rychle mineralizují až na molekuly H₂O a CO₂.

Kromě přímého přeskočení elektronu a rozbití vazby, který je dominantní, existují v přítomnosti vody paralelní jevy, prostředkované OH^{*} radikály.

Oxidační reakce: (2)



Redukční reakce na povrchu TiO_2 : (3)



Jev fotokatalýzy se podobá horké nano plotýnce, kde nezávisle na teplotě okolí, při kontaktu s jejím povrchem probíhá proces oxidace organických látek poháněný světlem. Tento polovodičový efekt je na rozdíl od účinků chemických oxidačních látek zcela nevyčerpatelný.

Čištění vzduchu od exhalací a kompenzace civilizačních dopadů

Velmi podstatnou funkcí fotokatalytického povrchu je jeho schopnost čistit vzduch od exhalací a snižovat tak znečištění vytiženého prostředí.

Podle údajů ministerstva životního prostředí žije na území se zhoršenou kvalitou ovzduší 51 % obyvatelstva ČR a toto teritorium představuje 22 % rozlohy ČR. V posledních 5 letech byly uzákoněny nové emisní limity, závazné v celé EU a fotokatalýza je jedinou levnou technologií, která pomůže tyto limity také plnit. International Agency for Research on Cancer (IARC), součást World Health Organization (WHO), klasifikovala v květnu 2012 spaliny z dieslových motorů jako karcinogeny pro člověka (Group 1). Direktiva EU 1999/30/ES zároveň požaduje výrazné snížení emisí oxidu dusíku a to již od ledna 2010 ve všech členských zemích EU a nedávné snížení povolených koncentrací benz(A)pyrénu pod 1 ng/m^3 reaguje na jeho vysokou nebezpečnost. Benz(A)pyrén se dnes vyskytuje nejenom v ovzduší, ale bohužel také ve spodních vodách.

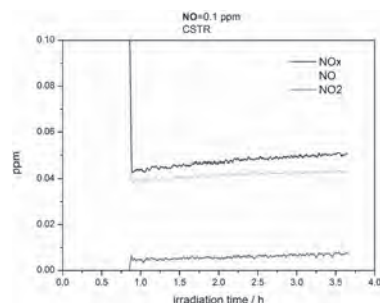
Fotokatalýza je jediná technologie, která dokáže vyčistit milion kubických metrů vzduchu za méně než 20 korun a zároveň se investice na pořízení fotokatalytických ploch mnohonásobně vrátí úsporami nákladů za jejich údržbu.

Ekologické budovy – zařízení pro dekontaminaci vzduchu

Budova natřená fotokatalytickým nátěrem FN[®] nejenom prodlužují životnost fasády a chrání ji před zašpiněním, ale zároveň účinně plní ekologickou funkci pro dekontaminaci ovzduší.

Před čtyřmi lety Advanced Materials-JTJ ošetřila zvukové bariéry u frekventovaného silničního městského okruhu v Praze na Barrandově, kde vlivy počasí a exhalátů z dopravy degradují a špiní běžné povrchy, zatímco, fotokatalytické plochy zůstávají stále čisté.

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

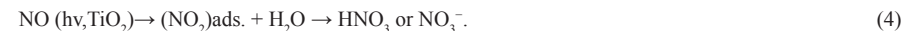


Obr. 4: Měření úbytku NOx na fotokatalytických plochách zvukových bariér na Barrandově po dvou letech vystavení vlivu počasí a dopravy

Výsledky této práce Dr. Radka Žouželky a ing. Jiřího Rathouského byly publikovány v prestižním odborném časopise *Applied Catalysis B: Environmental* 217 (2017), 466–476, pod názvem „Photocatalytic abatement of NOx pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology“. Práce

byla vysoko ceněna i proto, že autoři poskytují i modelové kalkulace určené pro projektanty a architekty, které jim umožňují zpracovat fotokatalytické plochy do environmentálních bilancí při konkrétních urbanistických projektech.

Práce má zásadní charakter i z důvodů, že se nedrží striktně pouze ISO 22197-1 metody laminárního proudění NO a jeho konverze na NO₂, ale popisuje i srovnání podle navržené normy CEN v turbulentních podmínkách. Tato práce vyjasňuje celkovou bilanci NOx (rovnice 4) kdy uvádí, že všechny molekuly oxidu dusnatého během relativně krátké doby přejdou ve vzduchu na oxid dusičitý. Dále je tato práce výjimečná, protože se poprvé věnuje chování NO₂ na čistých TiO₂ vrstvách a fotokatalytickém povrchu nátěrů FN[®].



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

Tento praktický pokus ukazuje na vynikající použitelnost fotokatalytických nátěrů FN[®] pro dekontaminaci vzduchu v praxi a je nutné zdůraznit, že na globálním trhu, kde existuje několik fotokatalytických typů produktů nemá v účinnosti srovnání. Pro dekontaminaci vzduchu, stejně jako pro ochranu povrchů hraje účinnost nátěrů kritickou roli. Výrobky s účinností likvidace zplodin pod deset procent se nekvalifikují pro zlepšení kvality ovzduší z jednoduchého důvodu – ve městech a urbanistických celcích neexistuje dostatek ploch k natření. K dosažení stejného účinku jaku u nátěrů FN[®] potřebují ostatní systémy dvacetkrát až padesátkrát vyšší plochu ($1 \text{ m}^2 \text{ FN}^{\text{®}} = 50 \text{ m}^2$ komerčních výrobků – obr. 5)



Obr. 5: Porovnání účinnosti fotokatalytických systémů pro odbourávání VOC a NOx exhalátů na dnešním trhu

Závěr

Ochrana povrchů a životního prostředí pomocí multifunkčních nátěrů přináší nové kvality a možnosti, které pomáhají zlepšit kvalitu našeho života, stejně jako zmírnit civilizační dopady na životní prostředí. Technologie FN[®] nano nátěrů reprezentuje špičku v oboru, se kterou si lze snadno představit individuální kompenzaci exhalací, které vytváří naše automobily a naše činnost. Stačí vzít stětec do ruky.

KOMPOZITNÍ FOTOKATALYZÁTORY NA BÁZI TiO_2 – AKTIVNÍHO UHLÍ A JEJICH APLIKACE PRO ČIŠTĚNÍ VZDUCHU

COMPOSITE PHOTOCATALYST BASED ON TiO_2 – ACTIVE CARBON AND THEIR APPLICATION IN AIR TREATMENT

BAUDYS M^{1,2}, VISLOCKÁ X.², KRÝSA J.²

¹ Technopark Kralupy University of Chemistry and Technology Prague

² Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology Prague

Summary

This contribution deals with the preparation and characterisation of immobilized composite titania powders with various carbon loading. Presence of active carbon due to its adsorption capability may concentrate chemical species in the vicinity of semiconductor, or it should also allow for desorption and transfer of species in a semiconductor. The aim was to prove the influence of the type of active carbon, its content and the intensity of milling on the rate of removal of NO_x in a single-pass flow-through reactor under ISO conditions.

It was found that samples of composite photocatalyst after intensive milling exhibit higher NO_x removal efficiency compared to pure TiO_2 P25. It was also found that the presence of active carbon positively influence the rate of toluene removal which exhibit about 16% conversion compared pure TiO_2 .

Key words

TiO_2 , active carbon, photocatalysis, NO_x removal, toluene removal

Introduction

Photocatalytic degradation of organics pollutants in aqueous phase or in the air has attracted increasing attention during the past decades. Most studied photocatalyst is titanium dioxide of anatase modification which is cheap and reasonable [1–3]. To improve photocatalytic activity and to reduce recombination reaction some papers dealing with modification by carbon material such graphene [4] or carbon nanodots [5]. Such material show very good electric conductivity, thus they can reduced recombination processes in the photo catalyst.

This paper deals with modification of titanium dioxide with active carbon (AC). Active carbon due to its high adsorption capability may concentrate chemical species in the vicinity of the photocatalyst or it should also allow for desorption and chemical transport of species in to the semiconductor.

In this paper two type of active carbon differing with their way of preparation were investigated. Composite photo catalyst with differing carbon loading were prepared and characterised in terms of photocatalytic efficiency of pollutant removal from gaseous phase.

Experimental

As a photo catalysts was used commercial material AEROXIDE P25 (Evonik), which consists of 73% of anatase and 27% of rutile with crystal size of anatase 22 nm (XRD) and specific surface area about 45 m^2/g (BET isotherm). As active carbon were used two types of active carbon differing with the way of preparation. The first material AC1 was obtained by Czech supplier Penta and is produced by pyrolysis of coconuts husk. The second material AC2 was obtained by China manufacture and is produced from coke processes.

Composite photocatalyst were prepared by the mixing method described in paper [6]. The ratio of

AC/ TiO_2 was set to 0.01 and 0.07. After drying, composites were treated using milling in laboratory shaker (IKA KS 130) in the presence of glass spheres (diameter 1 mm).

The textural properties was measured using 3 Flex surface characterisation analyser (Micromeritics). Photocatalytic experiment were performed in trough flow reactor according to standard ISO 22197-1. Particle size distribution was observed using Mastersizer 3000 (Malvern).

Results and discussion

In Fig 1 and 2 are shown adsorption isotherms of active carbon marked AC0 (produced by pyrolysis of coconut shells) and AC10 (produced from coke processes). Adsorption isotherm of third studied carbon AC20 has very similar isotherm to AC10 thus it is not shown here. From adsorption isotherms (type Ib and IVa) it can be concluded that both samples are mixture of micropores and mesopores differing with their ratio. From the ratio of micropores volume (obtained from the t-plot) and total pore volume it can be concluded that AC10 and AC20 contain more micropores (ratio of micropores 55% and 58%) compared to AC0 which is more mesoporous (ratio of micropores 20%)

Sample name	S BET [m^2/g]	t-plot external surface area [m^2/g]	total pore volume [cm^3/g]	t-plot micropore volume [cm^3/g]	ratio of micropore volume to total pore volume [%]
AC0	1700	10 101	1.37	0.29	21.23
AC10	891	296	0.44	0.24	55
AC20	889	254	0,430	0,25	59
TiO_2 P25	46	44	0.078	0	0

Table 1: Texture properties of used powder materials

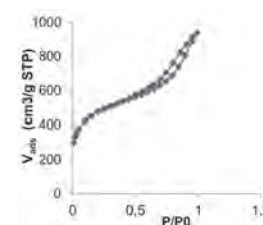


Fig. 1: Adsorption isotherm of AC0

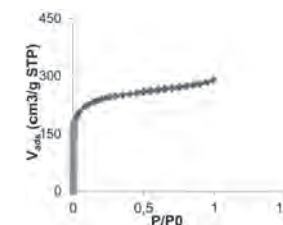


Fig 2: Adsorption isotherm of AC10

Texture properties of used powder materials are shown in Table 1. It follows that contrary to active carbon, TiO_2 P25 is purely mesoporous.

In Figs 3 and 4 they are shown comparison of particle size distribution depending on time of milling for samples AC0 and AC20. It follows that before milling AC0 forms relative big particles (about 50 μm). After 72 hours of milling using 100 RPM we can see no significant difference in particle size distribution. Using 200 RPM, milling is more intensive and we can see shift to lower particles (5 μm), but some part of big particles (50 μm) remains in the system. For sample AC20 the situation is very similar and the intensive milling at 200 RPM do not lead to reduction of particle size).

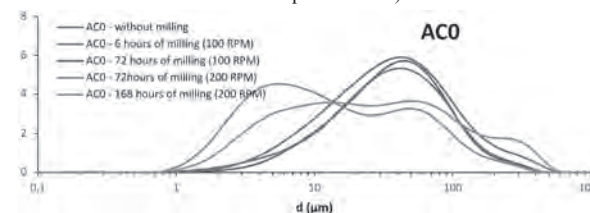


Fig 3: PSD curve for sample AC0 – depending on type of milling

Composite photocatalyst were prepared with ratio of AC/TiO₂ 0,01 and 0,07 respectively. The motivation was to prepared composite containing lower amount of active carbon in which the effect of shielding of UV light is no to significant. Results of photocatalytic activity expressed as amount of removed NO₂ and removed amount NO_x depending on various type of milling treatment are expressed in Figs 5 and 6 respectively.

For samples which were treated using soft milling at 100 RPM 18 hours no significant differences in photocatalytic activity was observed. After 168 hours of intensive milling at 200 RPM, we can see that the photocatalytic activity expressed as amount of removed NO_x is significantly higher compared to pure TiO₂ or unmilled composite.

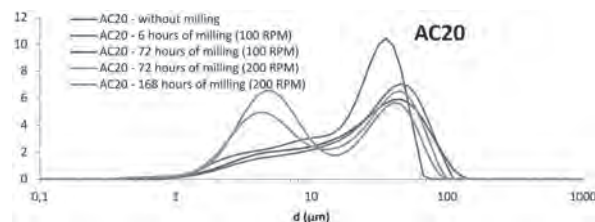


Fig 4: PSD curve for sample AC20 – depending on type of milling- sample

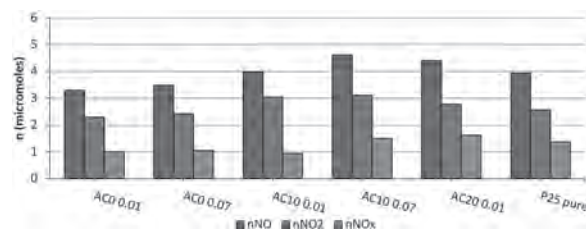


Fig. 5: Results of NO_x removal composite photocatalysts (18 hours of milling at 100 RPM)

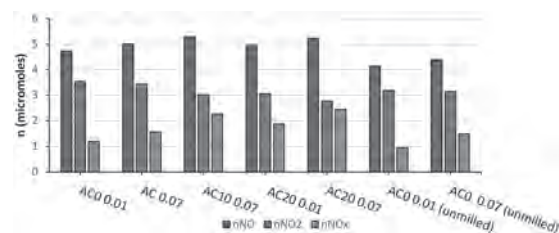


Fig. 6: Results of NO_x removal – composite photocatalysts (168 hours of milling at 200 RPM)

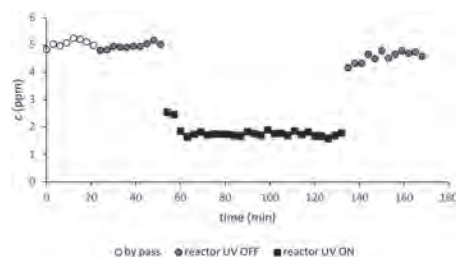


Fig 7: Concentration dependence of toluene during photocatalytic experiment – sample containing ratio of TiO₂ and AC 0.01 (18 hours of milling at 100 RPM)

The second pollutant which removal was also investigated is toluene. Concentration dependence of toluene is shown in Figs 7 and 8 for composite with ratio AC/TiO₂ 0,01 and for pure TiO₂ respectively. Contrary to NO_x experiment a lower present of active carbon positively influence the rate of toluene removal which increases from 49 (pure TiO₂) to 65 % (composite photocatalyst containing ratio of AC0 0,01).

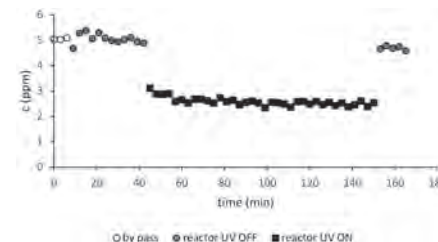


Fig 8: Concentration dependence of toluene during photocatalytic experiment – sample containing pure TiO₂

Conclusions

Effect of active carbon loading in composite photocatalysts containing TiO₂ P25 was investigated using removal of NO_x and toluene. Attention was paid to the effect of various time and intensity of milling. In case of NO_x removal positive effect of active carbon was observed for composites after 168 hours of milling at 200 RPM. Such composite exhibit higher photocatalytic activity compared to pure TiO₂. In case of toluene removal, positive effect was observed in samples containing lower content of active carbon (ratio AC/TiO₂ 0.01). Compared to pure TiO₂ P25 the conversion of toluene is about 15% .

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (project LTACH17007).

References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.
- [2] J.-M. Herrmann, Catalysis Today 53 (1999) 115–129
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catalysis Today 147 (2009) 1–59.
- [4] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang and J. Li ACS Nano 4 (2009) 380–386
- [5] K.M. Omer, N.N. Mohammad, S.H. Baban, A.Q. Hassan Journal of Photochem and Photobiol A: Chemistry 364 (2018) 53–58
- [6] Araña J. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. 44(2): p. 161–172

KALCINOVANÝ KAOLÍN V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

CALCINED KAOLIN IN PAINTS AND COATINGS

KŘIVÁNEK J.¹, PLEETH A.²

¹ THORSON CHEMICAL Praha

² CMP

Summary

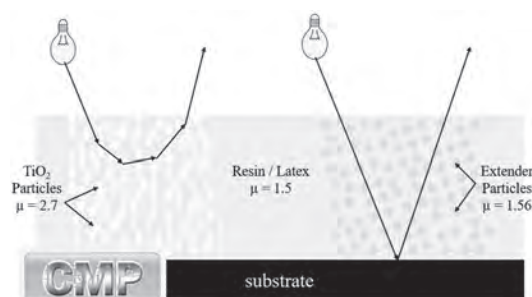
Calcined Kaolin can be used to reduce the cost of paint formulation. The lamellar particles improves utilization of TiO₂ in the paint and this way is also improved the opacity.

Key words

Kaolin, lamellar pigment, paint

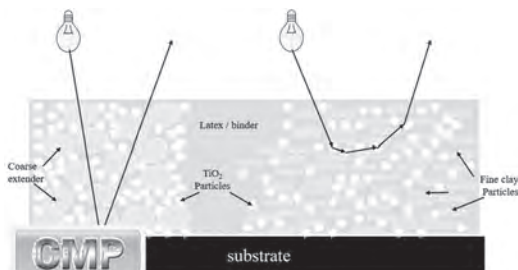
Jako lamelární plniva bývají označovány materiály, jejichž částice mají podobu tenkých destiček. V nátěrových hmotách jsou obvykle používána pro bariérové vlastnosti zlepšující korozní odolnosti nátěrových vrstev. V obdobích nárůstu ceny titanové běloby však nabývá na významu i schopnost těchto plniv zvyšovat krycí vlastnosti pigmentů.

Krycí vlastnosti titanové běloby jsou odvozeny od rozdílu mezi indexem lomu pojiva a pigmentu. Plniva naopak mají index lomu blízký pojivu a jejich kryvost je mizivá.



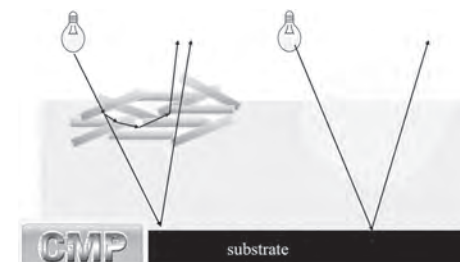
Obr. 1: Princip kryvosti pigmentů

Pokud ovšem reálně máme ve formulaci směs pigmentu a plniva, pohybujeme se mezi dvěma extrémními situacemi. Jedna se vyznačuje velkými částicemi plniv, které umožňují průchod světelných paprsků až k substrátu a snižují krycí sílu pigmentu. Druhou krajní možností je použití jemných, ideálně lamelárních plniv, s částicemi vhodné velikosti. V tomto případě jsou částice pigmentu optimálně distribuovány v nátěrové vrstvě a kryvost se zvyšuje.



Obr. 2: Kryvost ve směsi pigmentů a plniv

Dalším faktorem souvisejícím s kryvostí je objemová koncentrace pigmentů. Pokud je vyšší než kritická, objevují se v nátěrové vrstvě vzduchové bublinky. Při použití jemných lamelárních plniv dochází k lomu světla na rozhraní plnivo vzduch a zvyšuje se kryvost.



Obr. 3: Vliv vzduchových bublinek na kryvost nátěru

Z uvedeného je zřejmé, že s využitím lamelárních plniv je možné dosáhnout zvýšení kryvosti bez navýšování obsahu pigmentu. Pro praktické použití jsou však důležité také vlastnosti konkrétního plniva, které významně ovlivňují možnosti jeho použití ve formulacích. Pro kalcinované kaolíny platí následující základní parametry:

Chemické složení:	aluminium silikát
Index lomu:	1,56
Hustota:	2,6 g/cm ³
Velikost částic:	2 μm
Spotřeba oleje:	60
Chemická stabilita:	výborná
Světelná odolnost:	výborná

Důležitá je i otázka zapracování plniva do nátěrové hmoty. U kalcinovaného kaolínu se vlastně jedná o malé keramické destičky, takže problémem není ani průchod perlovým mlýnem. Určitým problémem tak zůstává jen vysoká spotřeba oleje. Řešení závisí na konkrétním požadavku na nátěrovou hmotu, volbě vhodného typu kalcinovaného kaolínu a přístupu formulátora.

Pro lepší představu uvádíme dva příklady (tab. 1 a 2) formulací nátěrových hmot s použitím kalcinovaného kaolínu.

Name	Weight	Percentage [%]	Activity
Water	360	36,00	
Hydroxyethylcellulose	4	0,40	záhustka
5040	7	0,70	disperze
Wetting agent X405	2	0,20	smáčedlo
NXZ	1	0,10	odpěňovač
AMP95	2	0,20	PH regulátor
Biocid	2	0,20	biocid
Titanium dioxide	60	6,00	pigment
Calcined kaolin	120	12,00	aktivní plnivo
Calcium carbonate800	100	10,00	plnivo
Calcium carbonate1250	160	16,00	plnivo
Talcum powder	50	5,00	plnivo
NXZ	1	0,10	odpěňovač
Glycol	16	1,60	prevence zmrznutí
TEX	6	0,60	koalescent
RS998A	95	9,50	pryskyřice
ACRYSOL TT-935	4	0,40	záhustka
Water	10	1,00	
	1000	100,00	

Tab. 1: Formulace bílého nátěru s vysokým plněním

Name	Weight	Percentage [%]	Activity
Water	340	34,00	
Hydroxyethylcellulose	4	0,40	záhustka
5040	7	0,70	disperze
Wetting agent X405	2	0,20	smáčedlo
NXZ	1	0,10	odpěňovač
AMP95	2	0,20	PH regulátor
Biocid	2	0,20	biocid
Titanium dioxide	90	9,00	pigment
Calcined kaolin	80	8,00	aktivní plnivo
Calcium carbonate800	90	9,00	plnivo
Calcium carbonate1250	120	12,00	plnivo
Talcum powder	30	3,00	plnivo
NXZ	1	0,10	odpěňovač
Glycol	16	1,60	prevence zmrznutí
TEX	6	0,60	koalescent
RS998A	195	19,50	pryskyřice
ACRYSOL TT-935	4	0,40	záhustka
Water	10	1,00	
	1000	100,00	

Tab. 2: Formulace bílého nátěru s nižším plněním

Použití kalcinovaného kaolínu je jednou z cest, jak dosáhnout snížení nákladů nátěrové hmoty. Výsledný efekt však závisí na vyvážení řady vlivů ve formulaci. Komerční typy kalcinovaných kaolínů jsou určeny jak pro klasické interiérové a exteriérové fasádní nátěry, tak i pro rozpouštědlové typy nátěrových hmot.

ALTIRIS® MACRO TITANIA – INFRA-RED REFLECTANCE AND BEYOND

ROBB J.

*Venator***Summary**

Venator has introduced a range of titanium dioxide products designed to enable optimum solar reflectance to be achieved throughout color space. Management of solar gain enables diverse benefits including dimensional stability in plastics, lower temperatures in living spaces, reduced cooling bills, reduction of the urban heat island effect, mitigation of global warming and reduced peak demand on power stations. Specialist TiO₂ products to reflect near infrared radiation necessarily involve larger crystals than conventional TiO₂ pigments because larger crystal scatter longer wavelengths. In fact, each crystal of products in the ALTIRIS® range contains (depending on grade) between 4x and 64x as much TiO₂ as crystals of typical conventional TiO₂ pigment. These products find application in coatings, plastics, construction, fibres, films and inks.

The novel macro titania materials have been found to have some unusual properties which present new opportunities across the range of applications where TiO₂ is used. This talk will describe the properties which have been discovered and then explore some of the applications where these properties could bring a benefit.

TENSILE STRESS OF COATING FILMS**VLIV CHEMICKÉHO SLOŽENÍ POJIV NA NAPĚTÍ NÁTĚROVÝCH FILMŮ**

TESAŘOVÁ D., HLAVATÝ J., JEŘÁBKOVÁ E.

*Mendel University in Brno, Faculty of Forestry and Wood Technology,
Department of Furniture, Design and Habitat*

Summary

The aim of this contribution is the investigation the influence of the film coating formulation on physical-mechanical properties especially on the hardness of finished surfaces, the adhesion of films of lacquers to wooden substrates, the resistance of finished surface to impact, the resistance of finished surfaces to mechanical damage – the impact tests. Tensile tests on free films have been measured tensile stress by the devices Instron. There were investigated transparent nitrocellulose, polyurethane and UV curing high solid acrylic lacquers. The results showed confirmed the relation between elastic modulus and strain at break on physical-mechanical properties of finished surfaces.

Key words

Physical-mechanical properties, maximum force at break, tensile strain, hardness

Wood, as a natural construction material in use, needs the protection of by coating films to keep its beauty, colour and integrity. Wood movements due to swelling and shrinking induce stress to the surface coating. Results of this stress, between the wood surfaces and coating films, are the decreasing quality of physical-mechanical properties. The aim of the study is based on the hypothesis that this is caused by the relationship between the physical-mechanical properties and the tensile properties of lacquer films.

In this contribution there are presented the results of the investigation of the influence of influence of coating formulations and layers coats numbers on the physical-mechanical properties of furniture finished surfaces. Improving the physical-mechanical and durability of finished furniture surfaces is essential for the prolonging the life of the furniture [1,2]. The conclusions of this study could have great influence, not only on the coating performance but also on the quality of wooden-based products. The tensile properties of coating films have not been assessed yet in correlation with physical-mechanical properties

Objective

The aim of this study was to identify the relationship between influence of tensile strength during the tensile stress at break of the tested lacquer coating films, and the quality of mechanical-physical properties of the finished surfaces coated with the tested lacquers and in dependence of number of cold - warm cycles and number of tested coats.

Material, methods, equipment

Five different lacquers were tested for the evaluation of the influence of different test parameters; this means that five different resins have been investigated.

1. nitrocellulose lacquer,
2. top solvent polyurethane lacquer
3. basic solvent polyurethane lacquer
4. acrylic water borne lacquer
5. UV curing high solids acrylic lacquer
6. Polyurethane lacquer one or two layers

Preparing the samples:

Each one of the tested coating materials was applied to a sample of chipboard veneered with pine veneer. The amount of coating lacquer varied from 40 g/m² (UV curing high solids acrylic lacquer) to 300 g/m² (solvent polyurethane, basic solvent polyurethane lacquer, water borne lacquer and nitrocellulose lacquer).

Each one of the tested coatings was applied to on polyterephthalate foil by using the laboratory film applicator. The coatings were removed from the foil, in controlled environmental conditions immediately after drying/curing took place. The tested films were carefully detached by hand and cut size (using a scalpel). The size of the films was 10 mm x 50 mm. The specimens were oriented longitudinally.

Test methods and standards used

- Adhesion Paints and varnishes cross-cut standard ČSN EN ISO 2409
- ČSN 910277 Furniture. Testing the furniture surface coating. Method of determining the surface impact resistance
- BS 3962 part 6 The resistance of finished surfaces to mechanical damage – the impact tests
- ČSN EN ISO 2815 Buchholz indentation tests
- Tensile tests were performed using a test device by of the company Instron 3365 Machine Serial Number Locator with measurement software Blue hills
- ČSN EN ISO 527-3 Determination of tensile properties Part 3 The conditions for films and foils
- ČSN EN ISO 527-1 Determination of tensile properties Part 1 General principles
Polyurethane lacquer was tested for the evaluation of the influence of number of cold –warm cycles on the mechanical-physical properties. During one cycle there is changing temperature. One cycle consists from three steps:
1. Step - The samples are put into 50 °C for one hour.
2. Step - The samples are taken out from 50 °C and they are put into –30 °C for one hour
3. Step - The samples after them taking out from –30 °C the sample must stay for 15 minutes in the room temperature 23 °C.
After the third step the next cycle immediately continues.

Results and discussion

On the figure numbers 1, 2, 3, 4, 5 and 9 we can observe the physical-mechanical properties of the tested finished surfaces of the chipboard samples veneered with pine veneer. In figure numbers 6, 7, 8, 10, 11 and 12 are the results of measuring the tensile stress at break, force at break and elongation of tested lacquer films. The mean values and standard deviations of assessed properties were determinate and calculated for elongation of the sample of the lacquer film in maximum force (F_{max}). The charts have shown the behaviour of the coating films during the tensile tests. Great differences in behaviour during testing have appeared especially among the water borne lacquer films and UV coating films. The stress curves of tested each one tested coating materials were very different in dependence of used resin.

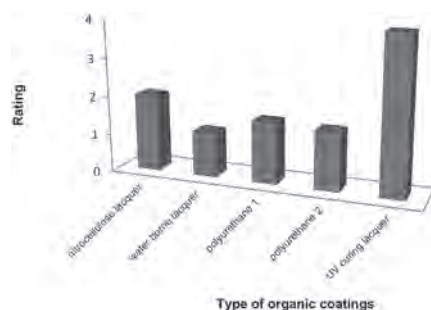


Fig. 1: Impact resistance of paints

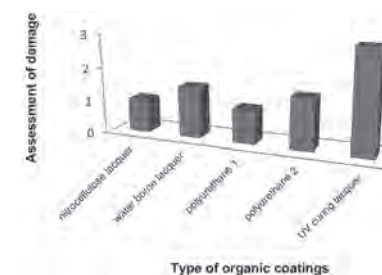


Fig. 2: Adhesion of paints – grid test

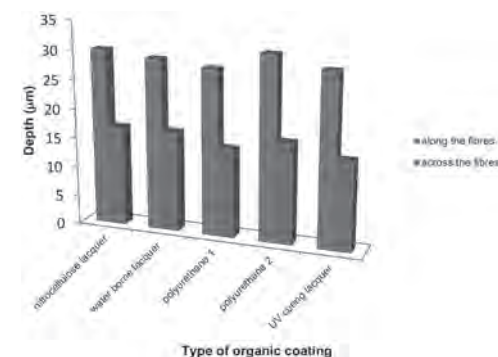


Fig. 3: Hardness of paints – micro-hardness

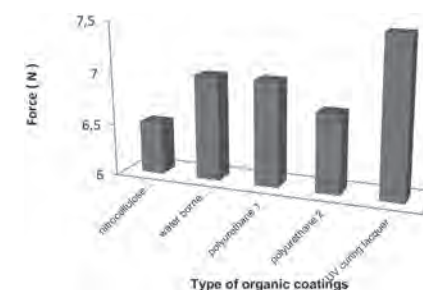


Fig. 4: Surface resistance to scratches of paints

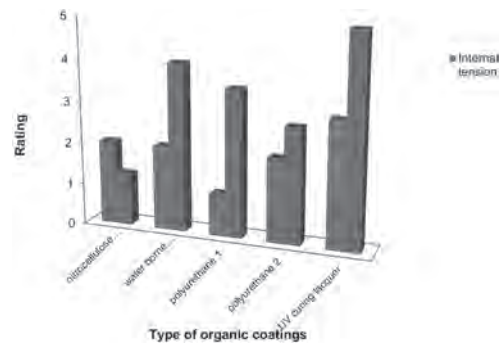


Fig. 5: Internal tension and smoothness of lacquer films

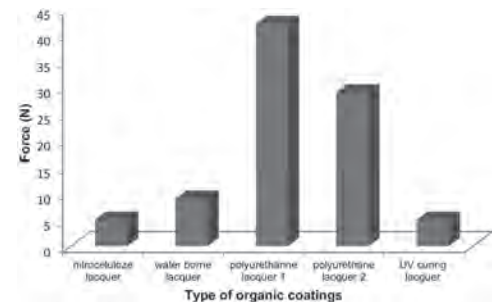


Fig. 6: Force at the break of lacquer films

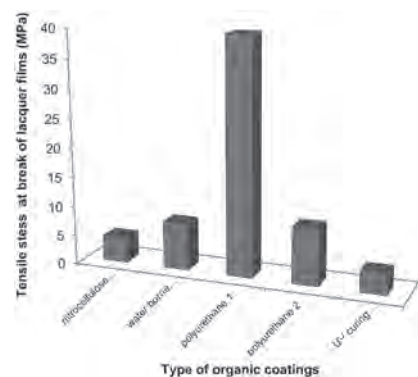


Fig. 7: Tensile stress at the break of lacquer films

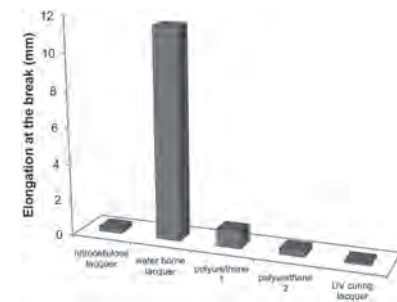


Fig. 8: The elongation at the break of lacquer films

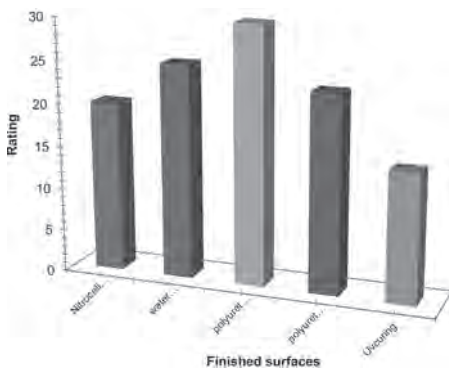


Fig. 9: Evaluation of finished surfaces physical-mechanical properties

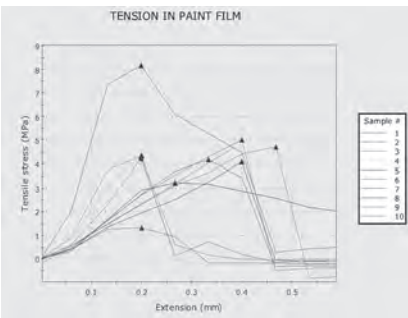


Fig. 10: Tensile tension in samples of lacquer films nitrocellulose

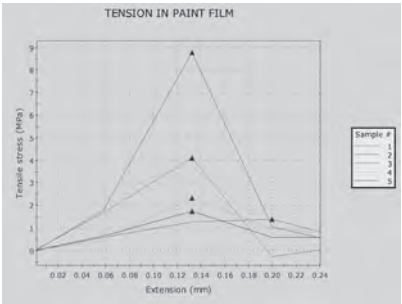


Fig. 11: Tensile tension in samples of lacquer films UV curing lacquers

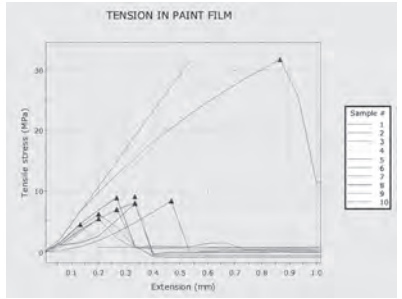


Fig. 12a: Tensile tension in samples of lacquer films lacquer films polyurethane-2K

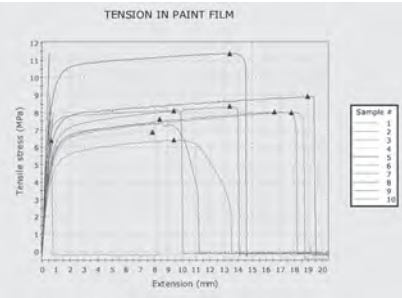


Fig. 13: Tensile tension in samples of water borne lacquer

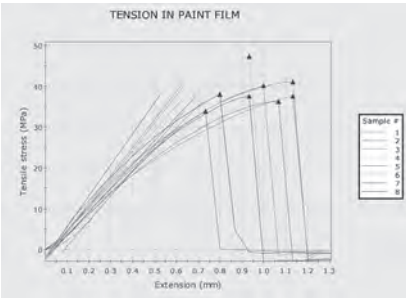


Fig. 14: Tensile tension in samples of lacquer films of polyurethane-1K

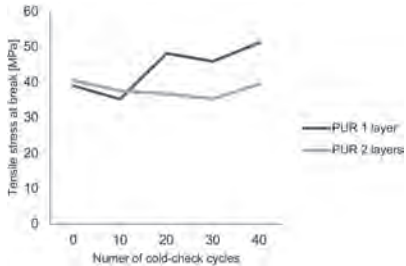


Fig. 15: Tensile stress of lacquer films at their break.

	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]
Number of cold-check cycles	0	10	20	30	40
Average	39,013	35,19	48,129	45,86	51,188
Maximum	56,959	38,652	56,793	50,766	59,69
Minimální	28,881	28,505	33,343	37,823	40,365
Standard deviation	8,3505	3,2108	6,6693	3,6409	5,934
Median	35,315	36,235	50,519	46,696	52,792

Table 2: Tensile stress of lacquer film finished by one layer of polyurethane lacquer

	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]	σ_t [MPa]
Number of cold-check cycles	0	10	20	30	40
Average	40,4691	37,4962	36,6965	35,2242	39,4205
Maximum	64,049	42,715	41,471	39,172	42,257
Minimální	27,408	25,658	30,268	29,823	37,507
Standard deviation	9,2322	4,41572	3,51735	2,50394	1,51257
median Medián	39,69	37,924	37,2215	34,8615	39,148

Table 3: Tensile stress of lacquer film finished by two layers of polyurethane lacquer

	Hardness [mm] 0 cycle	Hardness [mm] 10 cycles	Hardness [mm] 20 cycles	Hardness [mm] 30 cycles	Hardness [mm] 40 cycles
Average value	-0,010	-0,010	-0,010	-0,012	-0,010
Reference sample	-0,013	-0,013	-0,012	-0,016	-0,015

Table 4: Surface hardness – direction of measurement along fibers

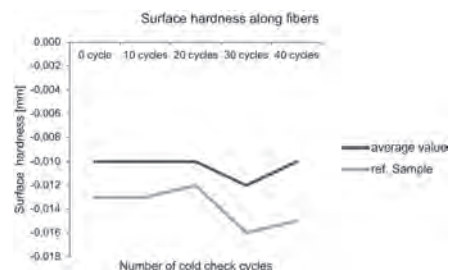


Fig. 16: Changes of hardness tested surface – direction of measurement along fibers

Conclusion

In this contribution we achieved very important results. When we have compared the results of physical-mechanical properties of finished surfaces and the results of tensile stress at break of lacquer films, we found the relationship between tensile stress and physical-mechanical properties. The results of physical-mechanical properties are summarized in figure 9, the results of the assessment of tensile stress of coating films are expressed in figure 6 and the forces at break of lacquer films are shown in figure 7, and when we put them together we compared all results. These achieved and compared results confirmed our hypothesis about the relationship between the physical-mechanical properties of lacquers films and the ultimate tensile stress of free coating films.

The coating film of the polyurethane lacquer 1K delivered the best results during the investigation of physical-mechanical properties of finished surfaces and kept the highest tensile stress at the break of lacquer films. UV curing lacquer films provided the worst results in both of the testing methods (physical –mechanical). When we compared both of figures 6 and 7 to the results in figure 9, we could see the relationship between the tested physical-mechanical properties of finished surfaces and lacquers films made from the same coating materials. The results of surface hardness are summarized in figure 16 table 3. When all results were put together it was possible to compare them. These achieved and compared results confirmed our hypothesis about the relationship between the physical-mechanical properties of lacquers films and ultimate tensile stress of free coating films. The results of surface hardness especially in direction along the wooden fibres are improving its properties in dependence of number of cycles. The harmonization of the tensile test conditions for free wood coatings is mandatory before talking about threshold values or limits for mechanical properties. This study has shown that it is very important to investigate the tensile stress of free coating films during the development of coating materials.

Acknowledgement

This study was kindly supported by Grant Agency pro, the supported project Design and development of unique planar composite elements of wood-based flooring for sports and theatre space TH 02020984

References

- [1] Podgorski, L., Meijer, M. D. and. Lanvin, J. D. (2016) Influence of coating formulation on mechanical properties and weathering performance, *10th Wood coating congress*, Amsterdam pp. 7,1

- [1] Schrip, C. and Bausmstak, R. (2016) News about testing of films mechanics of exterior wood coatings-Parameters, challenges and possibilities, *10th Wood coating congress*, Amsterdam pp. 3, 3
- [1] Musche, N., Erdodi, G., Bird, J. and Pourahmady N. (2016) Unique self-crosslinking polyurethane for wood coatings, *10th Wood coating congress*, Amsterdam pp. 3,3
- [1] Huxol, A. Riegel, A. and Dekomien, K. (2015) Development of an algorithm for measuring the quality of high gloss surfaces correlated to human perception, *5th International Conference on Production Engineering and Management*, 99 – 110, Hochschule Ostwest-falen-Lippe and University of Applied Sciences, Universita degli studi di Trieste, ISBN978-3-9416445-11-0, 2015
- [1] Schulz, U. (2009) *Accelerated testing: nature and artificial weathering in the coatings industry*, in Hannover, Vincentz Network, ISBN 978-386630-908-1

WATER-BASED BINDERS BASED ON SELF-CROSSLINKING LATEXES CONTAINING ZnO NANOPARTICLES WITH INCREASED PHYSICAL CHEMICAL AND MECHANICAL RESISTANCE

VODOU RIEDITEĽNÉ SPOJIVÁ NA BÁZE SAMOSIEŤUJÚCÍCH LATEXOV
S OBSAHOV NANOŠTRUKTÚRNÉHO ZnO SO ZVÝŠENOU FYZIKÁLNE
CHEMICKOU A MECHANICKOU ODOLNOSŤOU

DANKOVÁ M.¹, MACHOTOVÁ J.¹, KALEDOVÁ A.¹, HOCHMANNOVÁ L.²

¹ University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology
of Macromolecular Materials

² SYNPO a.s.

Summary

The aim of this study was synthesis and subsequent testing of physical chemical and mechanical properties of new self-crosslinking acrylic dispersions using keto-hydrazide self-crosslinking chemistry. Latexes were synthesized by emulsion polymerization, this process is environmentally friendly and we can produce a wide range of polymeric dispersions. The methacrylic acid, methyl methacrylate, butyl acrylate and diacetone acrylamide were used as the main monomers for latex synthesis. To the latexes during the synthesis, zinc oxide nanoparticles were added in a total concentration of 1.5 wt%. Incorporation of nanoparticles into latex during synthesis stable polymer dispersions are formed exhibiting excellent physical-chemical and mechanical properties. For comparison, the properties of the novel latexes were monitored in parallel with the properties of selected commonly available aqueous dispersions of the polymers.

Key words

Water-borne binders, self-crosslinking acrylic latex, emulsion polymerization, ZnO nanoparticles

Introduction

Binders based on water-soluble dispersions is one with the most sought after and most progressive foundations for paints in the present day. They perfectly replace their counterparts based on organic solvents. These binders provide coatings with flawless appearance and excellent physical-mechanical properties [1]. One important task of formulation of water-borne coatings is to achieve an acceptable balance of their properties. This rule is closely linked to the legislation on the reduction of harmful substances. These harmful substances are referred to as volatile organic compounds – VOC. All organic compounds or their mixtures (except for methane) which have a vapor pressure $\geq 0,01$ kPa at 20 °C or have the respective volatility under specific conditions of their use. When these substances are present in the atmosphere, they can react with NO_x to produce photochemical oxidants in the presence of sunlight. In connection with low content solvents in water-borne coatings increasing their fire protection and above all, decreases the negative impact on the environment [2].

Polymer dispersions are two-component systems, where the polymer forms a dispersed component in the water that forms a continuous environment. The polymer is water insoluble. Dispersions are typically produced by emulsion polymerization, it's made from suitable monomers in the presence of an initiator and substances that stabilize not only the emulsion but also the resulting polymer. Binders based on acrylic copolymers are characterized by rapid drying and good physical or mechanical properties. We can improve their properties by increasing their crosslinking. There are two ways to increase cross-linking density, the first is the crosslinking of the polymer in the synthesis itself. The second way to increase is the introduction of post-crosslinking, which takes place during the polymer product formation phase [3].

The post-crosslinking mechanism is most often based on the reaction of the carbonyl group contained in the polymer latex particles and the diamine dissolved in the aqueous phase of the system. Carbonyl group support is most commonly diacetone acrylamide, which is incorporated into the system during emulsion polymerization synthesis as a comonomer. For successful cross-linking, a small amount of diamine must be added to the resulting dispersion, most commonly used are dihydrazides soluble in the aqueous phase. The

keto-hydrazide reaction is acid-catalyzed and does not proceed until the alkalizing agents have evaporate. By crosslinking the carbonyl and hydrazide groups, the major drawbacks of conventional dispersions are removed. For example, low tolerance to solvents, surface stickiness at higher temperatures or brittleness at low temperatures but also increases mechanical strength of the resulting surface [4].

Experimental

Materials and synthesis of polymer dispersions

For the experimental part, the self-crosslinking acrylic dispersions containing 1.5 wt.% ZnO nanoparticles and nanoparticle-free dispersions as compared were synthesized. The following monomers were used to prepare the dispersions: methacrylic acid (KMA), butylacrylate (BA), methyl methacrylate (MMA) and diacetone acrylamide (DAAM). Additionally, crosslinking agent – adipic acid dihydrazide, initiator – sodium peroxodisulfate, emulsifier – Disponil FES 993 and nanostructured ZnO.

The dispersions were synthesized by emulsion core-shell polymerization according to the following procedure. Distilled water and emulsifier were added to the reaction vessel. The agitator and supply of inert gas (N₂) were switched on in the assembled apparatus. The reactor was heated to 85 °C. Distilled water, initiator (NH₄)₂S₂O₈ solution, Disponil FES 993 emulsifier, and Core-forming monomers were introduced into the emulsifying flask. Stirring to resulted in a polymer emulsion. After stabilization of the temperature in the reaction vessel at 85 °C and the homogenization of the emulsion, were added the initiator into to reaction flask. Thereafter, the dripping monomer is started for 60 minutes at 85 °C. During the polymerization of the „core“ latex particles, an emulsion of monomer shells (monomers, water, initiator solution and ZnO nano powder) was prepared. Monomers (BA, MMA, KMA) was introduced into first Ehrlenmayer flask (250ml). Water, emulsifier, initiator, the ZnO nanoparticles and DAAM were weighed into the second flask. The nanoparticle suspension was dispersed for 10 minutes using a Heidolph dispergator at 20000 rpm. Subsequently, the flask was fitted with a stopper and placed in an ultrasonic bath, where it was left for 60 minutes at temperature 25 °C. Subsequently, the suspension was pre-dispersed a short time and transferred to a monomer bank. The resulting mixture was added dropwise to the reaction vessel for about 60 minutes. At the end of the second addition, the mixture was maintained at 85 °C for another 120 minutes with continued stirring. Finally was created latex cooled in a reaction vessel under an inert atmosphere to 25 °C, filtered and stored in a PE bottle.

In the synthesized latexes, were determined their basic characteristics as Brookfield's apparent viscosity, density, dry matter, pH and minimal film-forming temperature. Furthermore the stability of the dispersions was evaluated by monitoring the formation of agglomerates or viscosity growth during exposure to 60 °C for 30 days (corresponding to 1/2 years of storage under normal conditions).

Preparation of Test Coatings

Paint samples for physical, mechanical and chemical tests were prepared under constant conditions at a temperature of 23 ± 2 °C and a relative humidity of $50 \pm 5\%$. The coatings were applied using a special ruler with slots a defined slit size. Dry film thickness (CSN EN ISO 2808) was 60 ± 10 µm. Steel and glass panels of different sizes were used as the backing material, depending on the test. The test coatings were tested on hardness by a Persoz type pendulum (Pendulum damping test CSN EN ISO 1522), gloss shine of film coating (Determination of gloss value at 20°, 60° and 85° ISO 2813), methylethylketone (MEK) resistance test (ASTM D 4752-10) and mechanical resistance to impact deformations (Falling-weight test, small-area indenter CSN EN ISO 6272-2), Bend test - cylindrical mandrel (CSN ISO 1519) and Cupping depth test (CSN EN ISO 1520). Additionally, adhesion test using a grid method according to (Cross-cut test CSN EN ISO 2409) was performed.

Results and discussions

The prepared self-crosslinking latexes have been characterized by their characteristics, which have been compared with properties of selected commercially available water-borne dispersions with a different film-forming mechanism. The results of the characteristic properties of the crude dispersions are given in Table 1.

It can be seen from Table 1 that the dry matter content of all binders is very similar. The pH values were very close to all binders and ranged predominantly in the neutral to weakly alkaline region, but only the urethanized alkyd emulsion Hydrosol D 101 (HDS) was a pH in the more acidic region. The viscosity of bin-

ders were significantly different, the synthesized binders exhibited much lower values than the comparative ones. The highest viscosity value was styryl-acrylic binder Axilat 2431 (AX1). Lastly, the minimal film-forming temperatures were measured, which were up to three times lower in the synthesized binders, which was a great advantage in film making, because it was not necessary to use it a coalescent agents.

Sample	Viscosity [mPa.s]	pH	Density [g/cm ³]	Dry matter [%]	MFFT [°C]
LZn	16	8.38	1.0291	43.86	7.1
L0	28	8.44	1.0131	51.23	5.8
AX1	510	7.87	1.0471	50.64	23.4
EPX	407	7.76	1.0831	55.02	–
HDS	39	5.34	1.0391	49.84	–

Table 1: Characteristic properties of aqueous dispersions

For the synthesized binders of self-crosslinking acrylic latexes containing ZnO nanoparticles (LZn) and latexes, which are not contain nanoparticles (L0), were established the other properties, the size of the latex particles present, the ash content and the zeta-potential (Table 2). Due to the knowledge of ash content and the theoretical content of nanoparticles was calculated actual value of nanoparticle content. The zeta-potential of –32.6 mV for LZn and –39.0 mV for L0, shows that the dispersions are stable and do not form agglomerates. After testing for long-term stability, the presence of nanostructured ZnO did not affect the stability of the dispersion because there was no increased viscosity and no agglomerates during in the exposed temperature of 60 °C.

Sample	Size of latex particles [nm]	Zeta potential [mV]	Ash content [%]	Theoretical nanoparticle content [%]	Actual nanoparticle content [%]
LZn	135.1	–32.6	1.153	1.5	0.898
L0	140.3	–39.0	0.255	0	0

Table 2: Properties of the synthesized dispersions

Properties of paint films

The selected paints properties of coating films are shown in Table 3. The synthesized self-crosslinking latexes showed significantly better appearance compared to comparative ones; the paint films were smooth, particle-free, turbid-free and bubbled. The films were rigid, flexible with high gloss and transparency. Due to the presence of nanostructured ZnO in the system, a markedly higher MEK resistance was demonstrated than with nanoparticle-free binders, probably related to the existence of complex bonds between Zn²⁺ ions and carboxyl groups bonded to polymer chains. Besides the excellent physicochemical properties, the coating films also showed high mechanical strength.

Sample	Hardness [%]	Gloss [20°]	MEK test [s]	Cupping test [mm]	Impact test [cm]	Bend test [mm]
LZn	23.54	139	221	>10	65	4
L0	27.87	138	33	>10	40	4
AX1	37.41	121	28	>10	20	4
EPX	42.96	132	142	>10	5	6
HDS	20.58	162	27	>10	15	6

Table 3: Physical chemical and mechanical properties of coating films

Conclusion

The aim of this work was to study the properties of new synthesized binders based on self-crosslinking latexes. The binders were synthesized as a binder with nanoparticulate ZnO content and as a nanoparticle-free binder. Tests have shown that a binder containing 1.5 wt.% ZnO exhibited complex better properties, in particular higher chemical and mechanical resistance, compared to nanoparticles and other water-borne binders (with a different film forming mechanism). This binder has after to pigmentation the promising properties for use in water-borne coatings for metals as coatings with increased corrosion resistance and for mineral substrates as interior coatings with antimicrobial effect.

Acknowledgment

The Technological Agency of the Czech Republic (TH02010140) is gratefully acknowledged for supporting this work.

Reference

- [1] PARMAR, R., K. PATEL a J. PARMAR. High-performance waterborne coatings based on epoxy-acrylic-graft-copolymer-modified polyurethane dispersions. *Polymer International* [online]. 2005, 54(2), 488-494 [cit. 2018-09-13]. DOI: 10.1002/pi.1712. ISSN 0959-8103.
- [2] Směrnice MŽP ČR č. 04-2006 [online]. [cit. 2017-08-11]. dostupné z [http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/\\$pid/MZPMSFHMV9DV/\\$FILE/042006.pdf](http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/$pid/MZPMSFHMV9DV/$FILE/042006.pdf)
- [3] KESSEL, N. et al. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2008, 5(3), 285-297 [cit. 2018-09-20]. DOI: 10.1007/s11998-008-9096-6. ISSN 1547-0091.
- [4] WANG, R.M. et al. Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2011, 71(4), 369-375 [cit. 2018-08-29]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.04.007. ISSN 03009440.

**POLYURETHANE BINDERS AND ADHESIVES USING RECYCLED
POLYURETHANE WASTE – NEW ASPECTS**

*POLYURETANOVÁ POJIVA A LEPIDLA VYUŽÍVAJÍCÍ RECYKLOVANÝ
POLYURETANOVÝ ODPAD – NOVÉ ASPEKTY*

BERAN R.

Univerzita Pardubice

In last two years the possibility of using recycled polyurethane foam waste in PUR adhesives was studied. Two principal ways are evaluated simultaneously: physical and or chemical methods.

Polyurethane (PUR) foam waste has been becoming serious problem worldwide. Because polyurethane foam has many unique properties, it brings benefits in various industrial and consumer sectors, like flexible foams in furniture, automotive, textile industries and rigid foams as heat insulation in construction and appliance industry.

Current methods of PUR foam waste recycling are based mainly in rebinding foam crumb with PUR binder. Rebound crumbled foam uses PUR binder, but use of rebound PUR foam is limited. It is reason why recycling method of polyurethane is studied with focus on preparation of polyurethane binders and adhesives.

Physical recycling may be also named like mechanical depolymerisation or more exactly like foam micronisation. Micro-milling on two-roll calender mill is efficient method especially for rigid PUR foam thanks to its rigidity and higher glass transition temperature. During micro milling the rigid foam particle is reduced below 20 microns and the surface reactivity is increased by this way. Effect of the chemical activity was studied by indirect hydroxyl and amine number measurement. Micro-powder was mixed with pure virgin polyol with known parameters and final OH and NH number were compared with virgin polyol as is demonstrated in the following table:

	OH number [mg KOH/g]	Amine number [mg KOH/g]	Total OH+NH reactivity [mg KOH/g]
Virgin polyol (Lupranol 1000/2)	57,4	0,0	57,4
Virgin polyol + 10% of rigid PUR foam powder	53,3	4,6	57,9

The result showed that total reactivity of mixture with powder is similar like for virgin polyol. Of course, amino-groups have certain auto-catalytic activity, so the polyurea formation will be accelerated by reaction with isocyanates in comparison with virgin polyol. The result also discover the weakest bond in polyurethane structure, because micro-milling gives no OH but only NH groups, so the polymer is broken in place of NH-CO bond.

The second possibility how to recycle the polyurethane foam is its chemical decomposition. Expected product of polyurethane chemolysis is a corresponding polyol while isocyanate part of the polymer is difficult to isolate from the reaction mixture. Commonly glycols, acids or amines are used for this job. For specific properties ε-caprolactam has been used in this study. Among advantages of caprolactam controled decomposition belongs mainly fast reaction and lower energy demand for depolymerisation. The reaction product is used consequently for further reactions with isocyanates in one part or two part polyurethane adhesives.

Basic application parameters of recycled polyol modified adhesives were measured and compared. Maximally 20% of virgin polyol can be replaced with recycled polyol. Recycled polyol has somewhat different properties compared with virgin polyol due to shorter molecules, branched chains, higher hydroxyl number and certain content of amino groups responsible for autocatalytic effect of polyurea reaction with isocyanates. Adhesive containing recycled polyol exhibit faster crosslinking reaction and stiffer adhesive film.

Adhesives based on mixture virgin/recycled polyol may find use in wood gluing, insulation panels' lamination, and dish washing sponges production. Polyurethane binders can be used for rubber crumb bonding or

antiskid safety road coatings. The application possibilities will become next step of the study.

Acknowledgement

I would like to express my thanks to The Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials by University in Pardubice and company Ana-Aqualine s.r.o. Libceves.

COLOUR STABILITY OF OAK WOOD TREATED WITH IRON OXIDE NANOPARTICLES AND AMMONIA FUMING

BAREVNÁ STÁLOST DUBOVÉHO DŘEVA PO OŠETŘENÍ NANOČÁSTICEMI OXIDŮ ŽELEZA A ČPAVKOVÁNÍ

PAŘIL P., BAAR J.

Ústav nauky o dřevě, Mendelova univerzita v Brně

Summary

The paper deals with reactive wood staining by ammonia and iron oxide nanoparticles. These techniques are used for changing the colour of wood surface. Darkening of wood surface is an increasing demand from customers. This study investigates and evaluates the efficacy of colour wood modifications and the influence of accelerated ageing on wood surface. Both chemical modifications led to darkening of oak surface and nanoiron treatment gave the oak surface a darker colour. All modified samples get gradually lighter during exposure compared to unmodified oak, which intensively darkened at the beginning of exposure. All samples similarly showed reddening and yellowing of wood surface. The most intensive change in chromaticity parameters was observed in nanoiron treated oak and is explained by the oxidation of iron and rust occurrence.

Key words

Nanoparticles, iron oxide, ammonia, wood, reactive stain, Quercus sp., artificial sunlight

Introduction

Colour of wood and its stability are very important characteristics and aesthetic aspects for product market and customer requirements.

One of the most widely used reactive stains is ammonia fuming, which leads to light brown or even black colour. Ammonia fuming has a lot of limitations like health risk, legislative restrictions, environmental problems and technology difficulties. Ammonia fuming is frequently applied to oak wood but it can potentially be used to treat a number of other wood species as well [3, 7].

A similar technique for wood darkening is based on the reaction of polyphenolic structure and metal ions. This reaction has been used and known for decades. Plant polyphenols are excellent chelators of metal ions and create grey or blue-black complexes. [1, 4, 5].

Darkening of wood due to chemical reaction between iron oxide nanoparticles and polyphenols is a new patented method for wood staining. It was invented to replace ammonia fuming. It is not toxic and there are no legislative restrictions. Also, the technological process is simpler compared to ammonia fuming [6].

The aim of this study was to examine the colour change, the colour stability and weathering resistance (dry mode) of oak wood modified by ammonia fuming and iron oxide nanoparticles.

Methods

Wood samples

Predominantly radial-textured heartwood and sapwood samples of oak (Quercus sp.) were used in this study. The first consisted of untreated specimens, the specimens of the second one were treated by ammonia gas and the third type of specimens were vacuum impregnated with iron oxide nanoparticles. Dimension of samples were 60 × 30 × 5 mm³ (L × R × T) and they had no visible defects.

Ammonia fuming

The wood samples were fumed with ammonia. The fuming was performed in a closed atmosphere composed of ammonium gas. Samples were placed into the vacuum sac, which was evacuated and ammonium gas was subsequently overdrawn. Samples were lying in this atmosphere for three days at a temperature of 20 °C, and then were excluded and conditioned in a dark room.

Iron oxide nanoparticles treatment

The treatment of samples was carried out using the laboratory vacuum pressure impregnation plant (JHP-1-0072). The concentrations of 0.4, 4, and 40 g/l were chosen for testing based on preliminary test results. The impregnation solution contained demineralized water (dissolving) and the impregnation substance (prepared by precipitation of iron(II) and/or iron(III) ions in basic medium). The samples were impregnated with one step in vacuum (absolute pressure 10 kPa) for one hour. Then they were removed from the solution, their surface was dried. All specimens were protected against sunlight after the treatment, for the duration of the testing. Prior to measurements, all samples were stored in standard conditions (20 ± 2 °C and 65 ± 5 % relative humidity).

Colour measurements

Colour was measured using a spectrophotometer (Konica Minolta CM-2500c; 10° standard observer, D65 standard illuminant) using CIEL*a*b* colour space. The three coordinates of CIEL*a*b* symbolized the lightness of the colour (L* = 0 yields black and L* = 100 indicates diffuse white), its position between red and green (a*, negative values indicate green, positive values indicate red) and its position between yellow and blue (b*, negative values indicate blue, positive values indicate yellow). Parameters L*, a*, and b* were measured and used for the calculation of the colour difference ΔE* using the following equation:

ΔE = ((ΔL*)² + (Δa*)² + (Δb*)²)^{1/2}, (1)

where ΔL*, Δa* and Δb* are defined as differences between the final and initial values (after and before modification or exposure). Measurements were made in two different locations on untreated surface of each sample and an average value was calculated.

Accelerated weathering

The accelerated wood ageing was simulated in a xenon test chamber Q-SUN Xe-3-HS. The samples were exposed to the exterior mode without artificial rain (DM – dry mode). The cyclic test parameters for DM were alternating 102 minutes of radiation with 18 minutes without radiation.

Results and discussion

Wood species rich in tannin-like compounds are coloured after the reaction with iron (and moisture) or ammonia. Strongly coloured tannin complexes are produced during these chemical reactions [2]. Table 1 shows significant darkening of oak heartwood and sapwood after nanoiron oxide treatment in all 3 concentrations. Concentrations of nanoiron oxide higher than 4 g/l do not contribute to further darkening of oak heartwood. The effect of concentration for oak sapwood is evident throughout the concentration range (Tab. 1). Ammonia treatment also induced darkening of wood but less intensive compared to nanoiron treatment (4 g/l) (Fig. 1, Tab. 2).

Concentration of nanoparticles	Heartwood	Sapwood
Non-treated	65.24	77.27
0,4 g/l	30.1	48.18
4 g/l	27.31	47.45
40 g/l	27.25	39.86

Tab. 1: Change in lightness (L) of oak heartwood and sapwood caused by treatment of different concentration of iron oxide nanoparticles solution

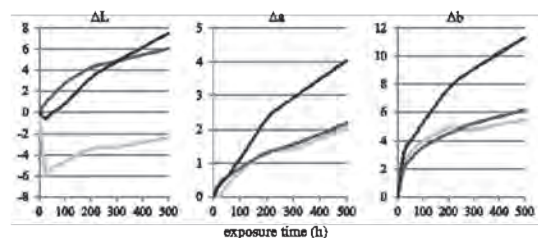


Fig. 1: The colour of native and treated oak wood before and after artificial sunlight exposure for 500 hours

	non-treated oak	ammonia	iron oxide nanoparticles
0 h	62.84	41	36.21
500 h	60.64	47.04	43.72

Table 2. Change in lightness (L) after artificial weathering in dry mode (concentration 4 g/l)

The native oak showed a steep drop in lightness after ca 25–50 hours of exposure followed by gradual re-increase during further exposure to artificial sunlight (Fig. 2). The darker surfaces generated by tannin reacting chemically with iron and ammonia evidently faded in the course of light exposure. In the case of chromatic parameters a^* and b^* , the ammonia treated oak more or less copied the colour change progress of native oak. On the contrary, the nanoiron treatment wood showed a double increase in both parameters. The colour of nanoiron treated wood after light exposure was more or less equivalent to the original colour of the ammonium-treated oak (Fig. 1). Distinct reddening (Figures 1, 2) of nanoiron treatment oak may be caused by the oxidation of non-precipitated iron particles.

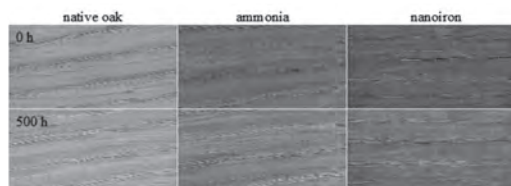


Fig. 2: Colour parameters variation during exposure to artificial sunlight (yellow – native oak, brown – ammonia treatment, black – nanoiron treatment).

References

- [1] Canevari C., et al., Chemical characterization of wood samples colored with iron inks: insights into the ancient techniques of wood coloring, *Wood science and technology*, 2016, p1057–1070
- [2] Farmer R.H., *Chemistry in the utilization of wood*, Pergamon Press, 1967
- [3] Miklečić J., Španić N., Jirouš-Rajković V., Wood color changes by ammonia fuming, *BioResources*, 2012, p3767–3778
- [4] Mila I., Scalbert A., Expert D., Iron with holding by plant polyphenols and resistance to pathogens and rots, *Phytochemistry*, 1996, p155–1555
- [5] Minemura N., Hon D. N. S., Color and discoloration, *Wood and cellulosic chemistry*, 2001, p385–442
- [6] Pařil P., Baar J., Dejmal A., Foret F., Křenková J., *Method of treating and dyeing of wood containing tanning products*, Industrial property office, 2016, patent no.: 306249
- [7] Weigl M., Pöckl J., Müller U., Pretzl H., Grabner M., UV-resistance of ammonia treated wood, in *3rd European Conference on Wood Modification*. 2007, p209–212

NOVÉ POVINNOSTI Z LEGISLATIVY NEW OBLIGATIONS FROM LEGISLATION

STUCHLÍK J.

SBLCore s.r.o.

Shrnutí

Připravované změny v harmonizovaných klasifikacích látek. Od 1.12.2018 bude povinné používat harmonizovanou klasifikaci látek podle Nařízení Komise (EU) č. 2017/776 [1] (tzv. ATP 10). Nařízení nově zavádí v harmonizovaných klasifikacích látek odhad akutní toxicity ATE, mění znění některých poznámek k látkám (odstraňuje odkaz na již nepoužívané S-věty) a zavádí dvě nové poznámky. Pozor, u nových poznámek se mohou lišit jejich jazykové mutace. O rok později, od 1.12.2019 bude povinné další Nařízení Komise (EU) č. 2018/669 [2], díky němuž po více než deseti letech dojde k doplnění názvů látek s harmonizovanou klasifikací v jazycích Evropské Unie a opravě některých chyb v názvech. V češtině asi nejznámější opravenou chybou bude „Xylem“.

Časté nedostatky při sestavování bezpečnostních listů. V praxi se často setkáváme s bezpečnostními listy, kde je nesoulad uváděných informací (např. je uvedeno REACH registrační číslo, ale klasifikace této registraci neodpovídá; nevhodné používání koncentračních rozmezí obsažených složek ve vztahu ke klasifikaci produktu). Jedná se o věci, které bývají kritizovány kontrolními orgány.

Ošetřené předměty – „ošetřeným předmětem“ je jakákoli látka, směs nebo předmět, které byly ošetřeny jedním nebo více biocidními přípravky nebo které takový přípravek nebo více takových přípravků záměrně obsahují. Výrobci a dovozci ošetřených předmětů musí zajistit, aby byly výrobky označeny nejen v souladu s nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 [3], o klasifikaci, označování a balení, ale i s dodatečnými požadavky podle nařízení (EU) č. 528/2012 [4], o biocidních přípravcích. Dodavatelé předmětů, pokud o to spotřebitel požádá, musí do 45 dnů poskytnout bezplatně informaci o biocidním ošetření ošetřeného předmětu.

Literatura

- [1] Nařízení Komise (EU) 2017/776 ze dne 4. května 2017, kterým se pro účely přizpůsobení vědeckotechnickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí
- [2] Nařízení Komise (EU) 2018/669 ze dne 16. dubna 2018, kterým se pro účely přizpůsobení vědeckému a technickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí
- [3] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006
- [4] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 528/2012 ze dne 22. května 2012 o dodávání biocidních přípravků na trh a jejich používání

SORTIMENT EKOLOGICKÝCH ALKYDOVÝCH POJIV SPOLCHEMIE JAKO ODPOVĚĎ NA ZPŘÍŠŇUJÍCÍ SE LEGISLATIVU A POPTÁVKU TRHU

THE RANGE OF BIOBASED ALKYD BINDERS IN RESPONSE TO TIGHTENING LEGISLATION AND MARKET DEMAND

ŠAFRÁNKOVÁ J.

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem

Summary

Alkyd resins are used like binders for paintings and coatings for tens years and there is increasing reason of their use as the most biobased binder. It is expected significant shift to high solid, solvent free and water born binders, because of tendency of reduce VOC. The physical and chemical properties, varnish evaluation and applications are described in the text below: high solid alkyds: CHS-ALKYD TRI 841, CHS-ALKYD TI 870, CHS-ALKYD S 830, CHS-ALKYD LM 920 and waterborne alkyds: CHS-ALKYD TI 870 V 50, CHS-ALKYD S 830 V 50.

Key words

Alkyd resin, high solid, solvent free, coating, VOC

Úvod

Alkydové pryskyřice mají rostoucí celosvětově velký význam v oblasti výroby a spotřeby nátěrových hmot založených na obnovitelných surovinách. Přibližně 24 % z celkového vyráběného množství nátěrových hmot je založeno právě na alkydových pryskyřicích. Na základě zpřísňující se legislativy ohledně obsahu těkavých organických látek v rozpouštědlových typech alkydů je pochopitelná snaha o vývoj nových typů materiálů s nízkým obsahem VOC a vysokým obsahem sušiny tzv. „high solid“ alkydů. Za „high solid“ materiály se považují alkydová pojiva s obsahem sušiny vyšším než 70 %, jejichž aplikační a lakařské vlastnosti se vyrovnají standardním materiálům za využití mnohem menšího či žádného množství těkavých organických látek. Další cestou k dosažení nízkého obsahu VOC jsou vodouředitelné alkydové disperze.

Takto vyvíjená pojiva tedy dokáží splnit nejen legislativní požadavky, ale zároveň přispívají i k trvalé udržitelnosti životního prostředí a drží krok s požadavky trhu.

Bezrozpouštědlová pojiva a vodouředitelné disperze

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. je největším výrobcem alkydových pojiv v ČR. V současné době nabízí široký sortiment krátkých, středních a dlouhých rozpouštědlových alkydů a vodouředitelných alkydových disperzí. Jedná se o pojiva, která jsou schopna konkurovat srovnatelným výrobkům předních zahraničních výrobců.

Stávající sortiment alkydových pojiv byl rozšířen o nové typy alkydů:

- Bezrozpouštědlová pojiva: CHS-ALKYD TRI 841, CHS-ALKYD TI 870, CHS-ALKYD S 830 a CHS-ALKYD LM 920,
- Vodouředitelné alkydové disperze: CHS-ALKYD TI 870 V 50 a CHS-ALKYD S 830 V 50.

Bezrozpouštědlová pojiva

CHS-ALKYD TRI 841: na vzduchu rychleschnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi mastných kyselin talového oleje (TOFA) a dehydratovaného ricinového oleje (DCO). Vykazuje nízké žloutnutí a dobrou venkovní stálost. Vhodné použití pro lazury na dřevo, impregnace a vrchní nátěry, pro antikorozivní nátěry, elastické emaily, ochranné nátěry dřeva a kovu, reaktivní rozpouštědlo pro dlouhé alkydy, pojivo pro tiskové barvy a pro pigmentové pasty.

- Viskozita (23 °C): 2,5–3,5 Pa.s,
- NVC: 97–100 %.

CHS-ALKYD TI 870: na vzduchu schnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi mastných kyselin talového oleje (TOFA). Vykazuje nízké žloutnutí a vysoký obsah bio složky. Vhodné použití pro ekonomické nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a lazury. Pro nátěry kovů, jako

pojivo pro tiskové barvy a pigmentové pasty.

- Viskozita (23 °C): 2,2–3,2 Pa.s,
- NVC: 97–100 %.

CHS-ALKYD S 830: na vzduchu schnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi sojového oleje. Vykazuje nízké žloutnutí a velmi dobré zasychání, je flexibilní a má zlepšenou UV stabilitu. Vhodné použití pro ekonomické nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a lazury v interiéru i exteriéru a jako reaktivní rozpouštědlo pro nátěrové hmoty s nízkým obsahem VOC.

- Viskozita (23 °C): 3,0–4,0 Pa.s,
- NVC: 97–100 %.

CHS-ALKYD LM 920: na vzduchu schnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi lněného oleje s obsahem bio složky 92%. Vykazuje výjimečně nízké žloutnutí, vynikající UV odolnost a vysokou odolnost vodě. Je rychleschnoucí a flexibilní. Vhodné použití pro vysoce uživatelské nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a lazury v interiéru i exteriéru.

- Viskozita (23 °C): 2,2–3,2 Pa.s,
- NVC: 97–100 %.

Vodouředitelné disperze

CHS-ALKYD TI 870 V 50: unikátní vodouředitelný dlouhý alkyd s vysokým obsahem bio složky, bez rozpouštědel a aminů. Vykazuje nízké žloutnutí a vynikající venkovní stálost. Je flexibilní a rychleschnoucí. Mrazuvzdorná disperze. Vhodné použití pro ekonomické nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a mořidla v interiéru i exteriéru.

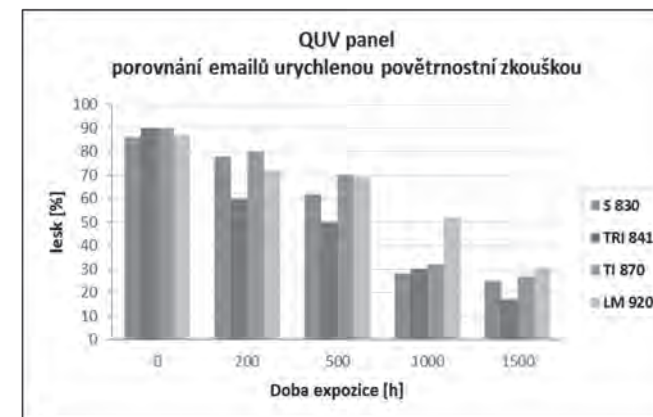
- Viskozita (23 °C): 0,0–0,1 Pa.s,
- NVC: 49–53 %.

CHS-ALKYD S 830 V 50: vodouředitelný alkyd (mléčná disperze), bez rozpouštědel a aminů, snadná zpracovatelnost, výborná penetrace dřeva. Vykazuje nízké žloutnutí a je rychleschnoucí. Vhodné použití pro ekonomické nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a mořidla v interiéru i exteriéru.

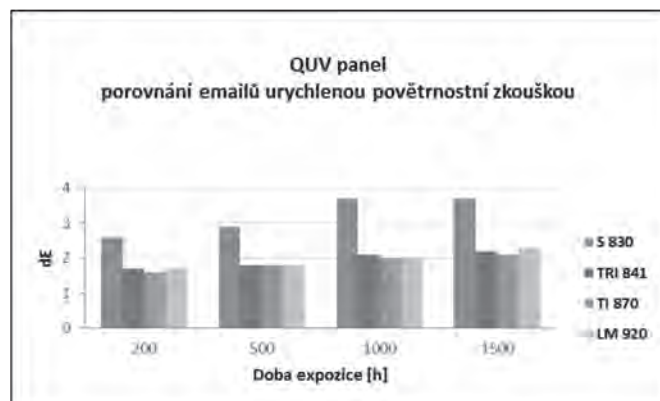
- Viskozita (23 °C): 0,01–0,1 Pa.s,
- NVC: 49–53 %.

Lakařské hodnocení bezrozpouštědlových pojiv

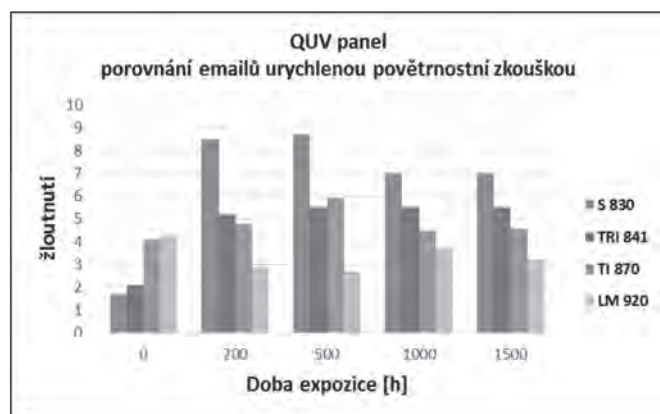
Na následujících obrázcích je vidět vzájemné porovnání emailů založených na jednotlivých typech alkydových pryskyřic: CHS-ALKYD TRI 841, CHS-ALKYD TI 870, CHS-ALKYD S 830, CHS-ALKYD LM 920. Emaily byly porovnávány z hlediska ztráty lesku, žloutnutí a celkové barevné odchylky.



Obr. 1: Závislost ztráty lesku na době expozice u vybraných typů emailů



Obr. 2: Závislost celkové barevné odchylky na době expozice u vybraných typů emailů



Obr. 3: Závislost žloutnutí na době expozice u vybraných typů emailů

ZÁVĚR

Z celkového lakařského hodnocení našich bezrozpouštědlových pojiv bylo do prezentace vybráno testování emailů na bázi alkydů S 830, TRI 841, TI 870 a LM 920 na QUV panelu (urychlená povětrnostní zkouška), a to z hlediska ztráty lesku, žloutnutí a celkové barevné odchylky.

Je třeba zdůraznit výsledky hodnocení u CHS-ALKYDU LM 920: ačkoliv je vyráběn z lněného oleje s obsahem bio složky 92%, vykazuje nejlepší výsledky, jak výjimečně nízké žloutnutí, tak oproti ostatním alkydům i menší ztrátu lesku, tedy má vynikající UV odolnost. Závěrem lze shrnout, že všechny testované typy alkydů ukazují mnohem lepší výsledky z QUV panelu než dlouhé alkydy rozpouštědlového typu.

V rámci našeho výzkumu ve Spolchemii a.s. Ústí nad Labem se zaměřujeme na přípravu dalších typů bezrozpouštědlových a vysokosušinových pojiv a vodorušídných diperz, které splňují přísnou legislativu o obsahu VOC.

THE SPECIAL QUALITIES AND NEW PIGMENTS IN SYNTHESIA ASSORTMENT

SPECIÁLNÍ KVALITY A NOVÉ PIGMENTY V SORTIMENTU SYNTHESIA, A.S.

CHLOSTOVÁ L.

Synthesia, a.s.

Summary:

Synthesia a.s., well-known European producer of qualified chemistry, would like to present new and special qualities of organic pigments.

Company Synthesia belongs to the foremost world producers of high grade organic pigments. We supply pigments for dyeing plastic and fibers, production organic coatings and printing inks. In our assortment there are classical azo pigments and HP (high performance) pigments.

We produce quality pigments for organic coatings. These pigments have brilliant shades, favourable colour strength and covering power. Thanks to this high quality and the fine application properties it is easy to process. Of these classical azo pigments, Synthesia is the proud European producer of high grade pigments (High Performance Pigments – HPP), mostly used in the most challenging types of coatings.

Our organic pigments give printing inks a clearer looking colour. Surface of pigment particle improving ripening pigment into grinding base during dispersion. All production steps during synthesis of pigment are controlled. Thanks to this we can offer pigments with perfect application properties of shade, transparency, rheology, stability to chemicals.

Pigments produced in Synthesia destined for plastic dyeing are most appreciated by renowned producers of plastics from all over the world. They need bright colours, good stabilities and quality which they can rely on. The technology used during the production pigments, predestines its usage in the most challenging types of applications across all sectors of industrial production and plastic dyeing.

We also offer to our domestic customers non-aqueous and aqueous pigment preparations for plastic dyeing, organic coatings and textile printing.

Company Synthesia places strong emphasis on environmental aspects and high purity of all its products.

AN ECONOMICAL WAY FOR FORMULATING IN-PLANT TINTERS FOR USE IN WATERBORNE PAINTS

BIELEMAN J.
PATCHAM (FZC)

Summary

In-plant tinting is a practical and economical way to color a wide range of aqueous paints. Highly concentrated tinters, preferably VOC free, are used at multiple dosages and combinations. Related to these widespread conditions of applications, robust stabilization agents are required in order to protect dispersed pigment particles from flocculation.

The selection of dispersing agents for tinters plays a vital role providing optimal dispersion and stabilization. Preferred are products, providing adsorption and stabilizing characteristics onto organic and inorganic pigment substrates.

Common practice is using a combination of 2 to 5 tinters for same tinting process; applying same dispersant in the various tinters reduces the risk of incompatibility. Obviously the required dosage of any tinter varies depending on required color shade.

An effective way preventing flocculation is by applying dispersing agents, providing electrostatic and entropic stabilization. The HMV (high molar volume) concept describes the stabilization mechanism of a new class of dispersing agents, designed to be used for tinters and colorants.

The formulation and application of tinters, formulated with same HMV dispersing agent is being explained in detail.

Starting formulations of a range of main commonly used pigments are being evaluated on tinting performance characteristics, which includes the application in dispersion paints.

Key words

Additives, dispersants, in-plant colorants, HMV, stabilization, waterborne paints, inorganic and organic pigments, coatings

ADVANCEMENTS IN ADDITIVES FOR OPTIMIZATION PERFORMANCE OF WATERBORNE INDUSTRIAL COATINGS

ESTANIEL A.M.
PATCHAM (FZC)

Summary

The development of low-VOC waterborne paints, substituting organic solvent-rich paints, is a real challenge in the industrial paint market. Additives are needed in order to correct manufacturing and performance attributes. Great advances have been made recently in developing additives for controlling properties such as pigment wetting, deaeration, and flow-and leveling.

Various practical examples of formulations and properties, making use of this recently introduced class of additives, will be demonstrated.

Key words

Waterborne, Industrial coatings, Additives, performance, solvent-borne coatings, wetting, deaeration, flow

TALC-SUCCESSFUL REPLACEMENT OF OTHER FILLERS

SKOCZYLAS-JAŃCZYK M.
euroMinerals GmbH

Summary

The use of fine talcs in paint formulations allows to reduce the titanium content in formulation without significant influence on parameters of the paint. It has also an impact on final costs of the formulation. Talc is a versatile mineral, can be used in water based and solvent based products.

The use of double classified talcs in interior and exterior coatings improves the appearance of the coating by reducing pinholes and cracks.

Co-grinded mineral of talc and dolomite can be used with a success in anticorrosive coatings. Due to lamellar structure and barrier effect it improves anticorrosive properties.

Key words

Talc, titanium dioxide extenders, pinholes and cracks reduction, anticorrosive properties, interior and exterior coating.

EFFICIENT TECHNOLOGY OF LIQUID PREPARATIONS OF FILLERS AND PIGMENTS INSTEAD OF INLIQU- INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR WATER BASED SYSTEMS

HÖGLINGER G.
euroMinerals GmbH

Summary

New possibilities for economical and fast production of Deco and DIY paints. A modular system for small and medium size paint companies for efficient production

Key words

Inliqu, liquid preparations, deco and DIY paints

NOVÉ TRENDY VE SMÁČENÍ A DISPERGACI PIGMENTŮ NEW TRENDS IN WETTING AND DISPERSING OF PIGMENT

RESCH P.

Fryauf Filmix s.r.o., zastoupení firmy Netzsch

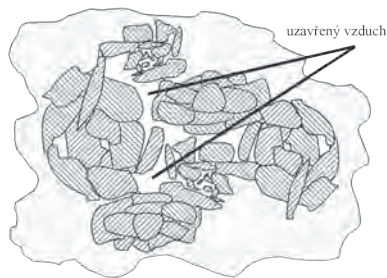
Summary

This lecture describes latest developments in preparation of pigment dispersions with different technologies and their differences.

Key words

Wetting of pigment, Dispersing of pigment.

Dispergaci obecně můžeme definovat jako smočení, oddělení a stabilizaci primárních částic.



Obr. 1: Příklad aglomerátu (shluku primárních částic a/nebo agregátů). Po smočení v kapalině zůstane uvnitř aglomerátu uzavřený vzduch, který zabraňuje smáčení vnitřních ploch kapalinou

V průmyslové výrobě (a v menších měřících i v poloprovozech či laboratořích) můžeme rozlišit dva typy zařízení, které slouží zároveň ke smáčení i dispergaci pigmentů:

- Pracující v nádobě se suspenzí: dissolvery, kombinovaná míchadla, míchadla pro viskózní materiály.
- In-line míchadla: stator-rotor, čerpací s dispergační komorou, využívající evakuaci prášku před smočením.

Dissolvery

Smočení prášků probíhá převážně na hladině. Po smočení dochází k rozbíjení aglomerátů (dispergaci) vzájemnou konfrontací jednotlivých pevných částic v suspenzi (tzv. autogenní dispergace). Suspenze je urychlována rychle se otáčejícím míchadlem. Efektivita dispergace závisí na rychlosti proudění suspenze (~ energie při konfrontaci pevných částic) a na podílu pevných částic v receptuře.

Výhody: jednoduché a flexibilní zařízení

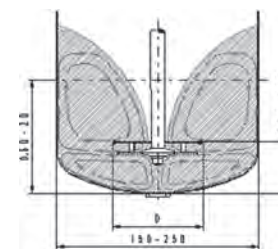
Nevýhody: pomalé smáčení s omezenými možnostmi kvality dispergace, ne vždy je možné zaručit bezprašnost, obtížná (často nemožná) automatizace výroby



Obr. 2: Příklad dissolveru Netzsch MasterMix, zde s pojízdnou nádobou.



Obr. 3: Různé dispergační disky pro dissolver, nahoře zleva: hrubý zubový disk, jemný zubový disk, dvojitý čerpací disk, dole: speciální čerpací disk pro vyšší viskozity, PU disk pro abrazivní materiály.



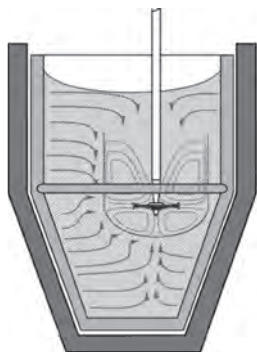
Obr. 4: Cirkulace produktu uvnitř disolverové nádoby s optimálními poměry velikostí nádoby a míchadla

Kombinovaná míchadla

Smočení prášků probíhá na hladině, nebo pod hladinou v případě dávkování plniv pod hladinu v evakuované nádobě. Dispergace probíhá obdobně jako u dissolveru, ale pouze v určité části nádoby. Transport materiálu v celé nádobě zajišťuje druhé (kotvové) míchadlo.

Výhody: vysoká efektivita, hospodárnost, velmi rychlé smočení velkých množství prášků (až 1 tuna za dvě minuty), snadné čištění

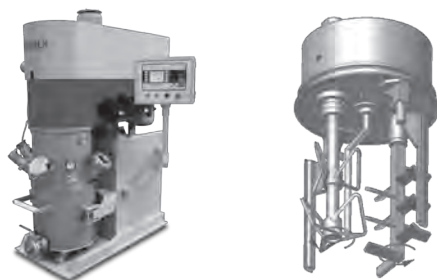
Nevýhody: investičně nákladné zařízení, často omezené možnosti automatizace výroby



Obr. 5: Cirkulace produktu uvnitř kombinovaného míchadla s ukázkou rozdělení práce dispergační pily a kotvového míchadla

Míchadla pro vysoce viskózní materiály

Smočení prášků probíhá na hladině, nebo pod hladinou v případě dávkování plniv pod hladinu v evakuované nádobě. Vzhledem k vysokým podílům pevných částic v suspenzi postačuje pro kvalitní dispergaci práce s nižšími otáčkami. Rychlost a kvalitu dispergace zásadně ovlivňuje tvar míchadel, který by měl eliminovat veškerá hluchá místa v nádobě. Využití pro viskozity až 5 000 Pas.



Obr. 6 a 7: Příklad míchadla pro vysoce viskózní materiály, planetový hnětač Netzsch PMH a detail míchadel toho zařízení

In-line míchadla stator-rotor

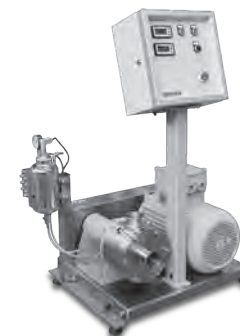
Smočení prášků probíhá na hladině v procesní nádrži nebo hladině proudící kapaliny. Kromě autogenní dispergace napomáhají rozdušování aglomerátů střížné síly na styku rychle se otáčejícího rotoru se státorem.

Výhody: jednoduché zařízení s možností snadného řízení v rámci celých linek (se systémem navažování surovin apod.), bezprašné, snadno čistitelné

Nevýhody: nelze použít pro všechny suroviny (zejména s vysokým měrným povrchem), vysoký otěr střížných ploch u abrazivních materiálů



Obr. 7 a 8: Řez státorem a rotorem míchadla a detailní vyobrazení střížných elementů



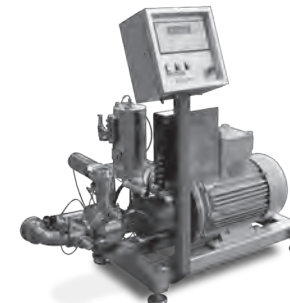
Obr. 9: Zařízení Netzsch MaxShear využívající systém stator-rotor

In-line míchadla čerpací s dispergační komorou

Smočení prášků probíhá na hladině rychle proudící kapaliny přímo v dispergační komoře. Část produktů je možné smočit v procesní nádrži. Vlivem vysokého čerpacího efektu je prášek velmi rychle přisáván a v komoře dochází k velmi intenzivní autogenní dispergaci.

Výhody: jednoduché zařízení s možností snadného řízení v rámci celých linek (se systémem navažování surovin apod.), bezprašné, snadno čistitelné, minimální náklady na údržbu, vysoká produktivita s kvalitou produktu vyšší než u dissolverů

Nevýhody: oproti dissolverům s pojízdnými nádobami poněkud menší flexibilita



Obr. 10: Zařízení Netzsch Epsilon s komorou a vysokým čerpacím efektem

In-line míchadla využívající evakuaci prášků před smočením

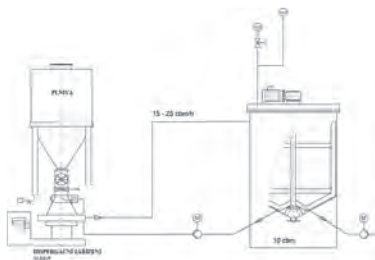
Smočení prášků probíhá na hladině rychle proudící kapaliny přímo v dispergační komoře. Část produktů je možné smočit v procesní nádrži. Díky vzduchotěsné dispergační komoře (vstup prášků přes turniket) dochází ještě před smočením k evakuaci prášků. Vlivem vysokého čerpacího efektu je evakuovaný prášek velmi rychle přisáván a kapalina okamžitě proniká do volných odvzdušněných prostorů mezi primárními částicemi (a/nebo agregáty) a tím dochází k rozpadu aglomerátu.

Výhody: velmi hospodárné a efektivní zařízení s možností snadného řízení v rámci celých linek (se systémem navažování surovin apod.), bezprašné, snadno čistitelné, minimální náklady na údržbu, vysoká produktivita s kvalitou produktu vyšší než u dissolverů

Nevýhody: vyšší investiční náklady, primárně určené pro větší výroby



Obrázek 11: Zařízení Netzsch PSI-Mix se vzduchotěsnou komorou a vysokým čerpacím efektem



Obrázek 12: Typická linka s in-line míchadlem, zde se zařízením Netzsch PSI-Mix

Závěr

Technologie pro smáčení a dispergaci pigmentů udělaly v posledních letech obrovský krok vpřed. Uživatel tak může volit z několika variant a vybrat tu nejvhodnější pro své zadání.

NOVINKY V MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPII PIGMENTŮ A POJIV MOLECULAR SPECTROSCOPY NEWS FOR ANALYSIS OF PIGMENTS AND BINDERS

ŠEC K.

Nicolet CZ s.r.o.

Summary

Methods of vibrational molecular spectroscopy (mainly Raman and infrared spectroscopy) are not destructive methods of sample analysis, which using un-elastic diffraction of light on sample (Raman) or absorption of infrared light via sample (infrared spectroscopy: FTIR).

These two most common methods are in complementary in principle. Measured vibrational spectra are unique not just for every chemical substance, they are also changing with subtle changes in molecules surroundings and it is possible to use them for analysis of different polymorphs. Raman and FT-IR spectroscopy (and microscopy) are playing major role in analysis of pigments and binders, where we can use their advantages. Some of heavily used industrial substances incline to have many different crystal structures in nature and also in manufacturing – polymorphs. These polymorphs have different optical properties, which is dangerous to many industrial usages, f.e. titanium dioxide, calcium carbonate etc. Other examples from this area of research are detection of dangerous pigments like cadmium yellow, car paints, cultural heritage research and more. Vibrational spectra have also quantitative information, so it is possible to use them for analysis of amount of different additives in samples, or fast quality control. Presentation deals mainly with molecular spectroscopy news for pigments and binders research and quality control

VYUŽITÍ FT-IR MIKROSKOPIE PRO ANALÝZU VÍCEVRSTVÝCH NÁTĚRŮ

USE OF FTIR MICROSCOPY FOR ANALYSIS OF MULTI-LAYERED COATINGS

MATOUŠEK D., NEUMAN J.

Optik Instruments s.r.o. (Bruker Optics)

Summary

FTIR microscopy is analytical technique, that is widely used in the field of pigments and binders analysis for failure inspection, reverse engineering and quality control in micro-dimensional scale. This work focuses on practical example of FTIR microscopic analysis of real multilayered paint sample – identification of individual layers and inspection of discovered defects. Second part of work focuses on recent advances in vibrational microscopy instrumentation and novel software features for chemical mapping and imaging.

Key words

FTIR, FTIR-ATR, infrared, spectroscopy, microscopy, microanalysis, layers, coating

ANALÝZA PROTIKOROZNÍCH ÚPRAV OCELI STOLNÍM RASTROVACÍM ELEKTRONOVÝM MIKROSKOPEM PHENOM XL

ANALYSIS OF ANTI-CORROSION COATINGS ON STEEL WITH DESKTOP SCANNING ELECTRON MICROSCOPE PHENOM XL

DUDÁK M.

ANAMET s.r.o.

Summary

Zinc, manganese or iron phosphate based anti-corrosion coatings are frequently used in the automotive industry as a lubricant layer or as a base for subsequent coatings. In the quality control process, the expected performance of the coatings is evaluated by analyzing its morphological properties. While a microcrystalline structure is beneficial for the corrosion resistance, a coarse grain structure impregnated with oil is ideal for improving the wear resistance. Equally important is the measurement of the percentage of coverage on the coated object.

One of the main challenges that companies are currently facing is integrating the quality check into the production line. An analysis that delivers quick feedback is key to an efficient way of working. While a scanning electron microscope (SEM) is a powerful tool in checking the quality of coatings, most SEMs require dedicated users and a significant investment. With the Phenom microscope, we offer a fast, affordable and easy-to-use instrument for these analyses. Combined with the programming interface (PPI), the Phenom microscope can be equipped with an automation tool, increasing the efficiency and reliability of the production process.

Description and results achieved by developed automation SW tools will be presented and compared to other analysis tools.

Key words

Anti-corrosion phosphate coatings; quality control, automated surface coverage evaluation, Phenom XL

NOVÉ POVINNOSTI Z LEGISLATIVY

NEW OBLIGATIONS FROM LEGISLATION

STUCHLÍK J.

SBLCore s.r.o.

Shrnutí

Připravované změny v harmonizovaných klasifikacích látek. Od 1. 12. 2018 bude povinné používat harmonizovanou klasifikaci látek podle Nařízení Komise (EU) č. 2017/776 [1] (tzv. ATP 10). Nařízení nově zavádí v harmonizovaných klasifikacích látek odhad akutní toxicity ATE, mění znění některých poznámek k látkám (odstraňuje odkaz na již nepoužívané S-věty) a zavádí dvě nové poznámky. Pozor, u nových poznámek se mohou lišit jejich jazykové mutace. O rok později, od 1.12.2019 bude povinné další Nařízení Komise (EU) č. 2018/669 [2], díky němuž po více než deseti letech dojde k doplnění názvů látek s harmonizovanou klasifikací v jazycích Evropské Unie a opravě některých chyb v názvech. V češtině asi nejznámější opravenou chybou bude „Xylem“.

Časté nedostatky při sestavování bezpečnostních listů. V praxi se často setkáváme s bezpečnostními listy, kde je nesoulad uváděných informací (např. je uvedeno REACH registrační číslo, ale klasifikace této registraci neodpovídá; nevhodné používání koncentračních rozmezí obsažených složek ve vztahu ke klasifikaci produktu). Jedná se o věci, které bývají kritizovány kontrolními orgány.

Ošetřené předměty – „ošetřeným předmětem“ je jakákoli látka, směs nebo předmět, které byly ošetřeny jedním nebo více biocidními přípravky nebo které takový přípravek nebo více takových přípravků záměrně obsahují. Výrobci a dovozci ošetřených předmětů musí zajistit, aby byly výrobky označeny nejen v souladu s nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 [3], o klasifikaci, označování a balení, ale i s dodatečnými požadavky podle nařízení (EU) č. 528/2012 [4], o biocidních přípravcích. Dodavatelé předmětu, pokud o to spotřebitel požádá, musí do 45 dnů poskytnout bezplatně informaci o biocidním ošetření ošetřeného předmětu.

Reference

- [1] Nařízení Komise (EU) 2017/776 ze dne 4. května 2017, kterým se pro účely přizpůsobení vědecko-technickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí
- [2] Nařízení Komise (EU) 2018/669 ze dne 16. dubna 2018, kterým se pro účely přizpůsobení vědeckému a technickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí
- [3] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006
- [4] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 528/2012 ze dne 22. května 2012 o dodávání biocidních přípravků na trh a jejich používání

URYCHLENÉ KOROZNÍ ZKOUŠKY DLE NOREM VOLVO A FORD

ACCELERATED CORROSION TESTS ACCORDING TO VOLVO AND FORD STANDARDS

MEDVEC P., BRÁBNÍKOVÁ R.

Gamin s.r.o.

Summary

Salt spray tests are slowly replaced by more complex accelerated corrosion tests in the automotive industry. New standards represent more real life conditions of the tested specimen. One of the standards is VCS 1027 by Volvo, Ford and Scania car and trucks manufacturers.

Key words

Accelerated corrosion tests, cyclic corrosion tests, salt spray, VCS 1027-149 (ACT I), VCS 1027-1449 (ACT II), Ford / Volvo / Scania corrosion tests

Urychlené koroziční zkoušky patří k jednomu z nejčastějších testů při vývoji a kontrole kovových součástí s povrchovou úpravou v automobilovém průmyslu. Norma ISO 9227, která byla v minulosti nejčastěji využívanou pro testování koroziční odolnosti, je dnes často nahrazována novějšími standardy, které kombinují testy solnou mlhou s jinými testovacími cykly – kondenzací, sušením nebo kontrolovanou vlhkostí s případnými teplotními testy pod bodem mrazu. Tyto tzv. cyklické testy lépe simulují reálný životní cyklus výrobku a z automobilového průmyslu, kde se začaly používat, se postupně rozšiřují i do dalších průmyslových odvětví. Příkladem těchto testů jsou PV 1200, 1209 a 1210 (koncern VW), D17 2028 (ECC-I, Renault), 510Z-SGO-A000 (Honda), testovací předpisy CCT 1-4 (používané automobilkami Nissan, Honda a Toyota) nebo GM9540P (General Motors).

Jedny z nejpřísnějších standardů pro cyklické koroziční zkoušky vyvinula automobilka Volvo společně s Fordem, tyto standardy postupně přebírá i automobilka Scania. Jedná se o normy VCS 1027-149 (ACT I), VCS 1027-1449 (ACT II) a Ford CPT 00.00-L-467, kterými se dále zabývá tento článek. Volvo, Ford a Scania již dokonce schvaluje koroziční komory jednotlivých výrobců pro použití v souladu s těmito testy.

VCS 1027-149 (ACT I)

Tato norma definuje urychlené koroziční zkoušky pro hodnocení materiálů odolných vůči korozi v prostředí, kde je výrazné množství chloridových iontů, zejména NaCl z přímořského prostředí a z posypových solí používaných v zimních měsících. Norma specifikuje průběh testu a zkušební zařízení, které je pro tento test potřeba.

Zkušební komora pro tento test musí být navržena tak, aby byla schopna udržet nastavenou průměrnou relativní vlhkost v toleranci $\pm 3\%$ RH a teplotu v toleranci $\pm 0,6^\circ\text{C}$. Maximální momentální povolená odchylka je pak stanovena na $\pm 5\%$ RH v rozsahu 50–95 % RH při teplotě 40°C . Komora také musí zvládnout lineární změnu vlhkosti v závislosti na čase, a to z 95 % RH na 50 % RH během 2 hodin při zvyšující se teplotě z 35°C na 50°C . K tomuto je již potřeba přídavná klimatizační jednotka, která dokáže při rostoucí teplotě zbavit vzduch přebytečné relativní vlhkosti.

Oproti klasickým testům solnou mlhou (ISO 9227, ASTM B177, atd.) je v normě vyžadován jiný systém distribuce solné mlhy v testovací komoře. Rozprašující zařízení musí být schopno produkovat rovnoměrnou solnou mlhu na testované díly se spádovou rychlostí 15 ± 5 mm/hod. Testovací roztok nesmí být po testu znovu použit pro další testy. Norma striktně doporučuje využití oscilující trubice s tryskami, vyrobené z korozivzdorných materiálů, která bude nad testovanými objekty ve výšce cca 1 metr. Požadavek na oscilující trubici je uveden na obr. 1. Jako alternativu tohoto systému norma povoluje kompletní ponoření testovaného objektu do solného roztoku.



Obr. 1: Oscilující trubice s tryskami dle VCS 1027-149

Hmotností koncentrace chloridu sodného v demineralizované vodě je stanovena na $1 \pm 0,1\%$ a v normě jsou stanoveny maximální přípustné množství dalších prvků v testovacím roztoku.

Další fází testu je sušení vlhkých testovaných objektů, proto musí být testovací komora vybavena systémem pro sušení vnitřního prostoru vzduchem. Doporučen je interní klimatizovaný okruh s průtokem vzduchu 50–100 l/s pro komory o objemu 1–2 m³.

Testovací cykly jsou pak specifikovány následovně. Hlavní týdenní testovací cyklus se skládá z dvou dvanáctihodinových podcyklů, jeden s kontrolou klimatických podmínek a druhý s aplikací solného roztoku.

Cyklus 1

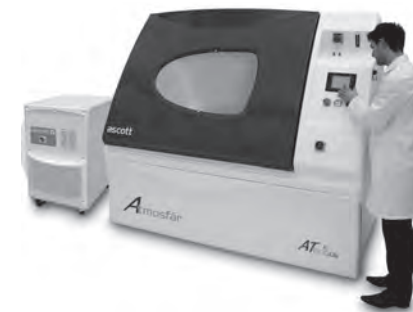
- 4 hodiny: konstantní klima 35°C a 95 % RH
- 2 hodiny: teplotní růst z 35°C na 45°C a současný pokles vlhkosti z 95 na 50 %RH
- 4 hodiny: konstantní klima 45°C a 50 %RH
- 2 hodiny: pokles teploty z 45°C na 35°C a současný růst vlhkosti z 50 na 95 %RH

Cyklus 2 – při týdenním testování je cyklus 1 nahrazen cyklem 2 v pondělky a pátky

- 15 minut: solná mlha
- 1 hodina 45 minut: konstantní klima 35°C s relativní vlhkostí 95–99 %RH
- Tyto dva kroky se opakují třikrát tak, aby byla jejich délka 6 hodin
- 2 hodiny: sušení při 50 %RH a rostoucí teplotě z 35°C na 45°C
- 2 hodiny: konstantní klima 45°C a 50 %RH
- 2 hodiny: pokles teploty ze 45°C na 35°C a současně růst vlhkosti z 50 na 95 %RH

Celková délka testu je pak stanovena dle testovaného materiálu od 6 do 12 týdnů.

Jak je patrné z jednotlivých kroků testu, některých podmínek nelze dosáhnout bez klimatizačního a odvlhčovacího zařízení (růst teploty při poklesu relativní vlhkosti a naopak). Proto si Volvo/Ford velmi hlídají výrobce testovacích zařízení, jestli jsou tato schopna dle jejich požadavků testovat. Jedním z mála schválených výrobců je britská společnost Ascott Analytical, která má své komory Atmosfär (obr. 2) schváleny jak Volvem, tak i společností Scania. Komory mají odvlhčovací zařízení s klimatizací, požadované proudění vzduchu (obr. 3) i oscilující trysku pro rovnoměrný spád solného roztoku přímo na vzorky (obr. 4).



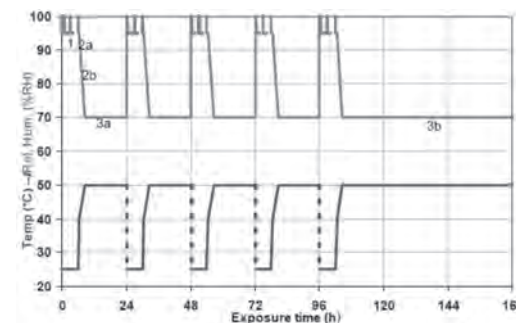
Obr. 2: Korozní komora Ascott Atmosfär pro testy VCS 1027**Obr. 3: Proudění vzduchu kolem testovaných panelů do sběrného válce v komoře Ascott****Obr. 4: Oscilující trysky dle VCS norem v horní části komory****VCS 1027-1449 (ACT II)**

Tato norma, podobně jako předchozí 1027-149 (ACT I) a CPTP 00.00-L-467, specifikuje průběh testovacích cyklů a zařízení pro provádění těchto testů. Tento test se skládá ze 3 základních fází, které dohromady vytváří pracovní týden (5 opakování):

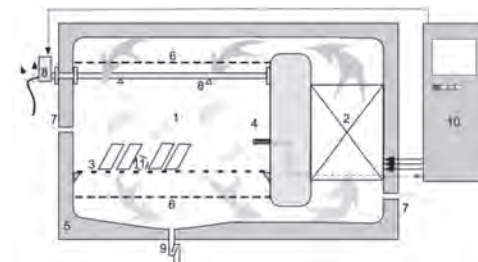
- 6 hodin při pokojové teplotě s vystavením vzorků solné mlže (0,5% NaCl, 25 °C)
- 2,5 hodiny přechod (sušení) do podmínek třetí fáze
- 15,5 hodin konstantní klima (50 °C a 70 % RH)

Po 5 opakováních nastává 48 hodinový cyklus simulující víkend – konstantní klima 50 °C a 70 %RH. Celkový průběh týdenního testu je zobrazen na obr. 5.

Tento test, obecně označovaný jako ACT II, upravuje dříve vydanou metodu ACT I (VCS 1027-149) v několika aspektech – urychluje korozní rychlosti oceli a zinku, lze pomocí ní testovat i nalakovaný hliník, nebo je vhodnější pro korozní testování magnesia.

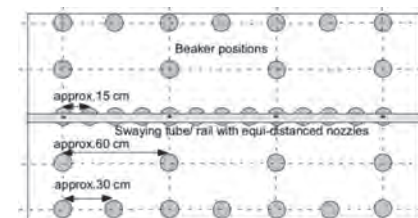
**Obr. 5: Týdenní průběh testu dle VCS 1027-1449 (ACT II)**

Stejně jako test ACT I, i tento test vyžaduje specifickou konstrukci testovací komory z důvodu správného proudění vzduchu a oscilující trysky pro rozprašování solného roztoku (viz obr. 6).

**Obr. 6: Schéma komory pro testy dle VCS 1027-1449 (ACT II)**

Tato norma rovněž vyžaduje každoroční kalibraci spadu solné mlhy v celém prostoru komory. Odměrné válce o průměru 6–10 cm se rozloží v komoře ve vzdálenosti přibližně 15 cm jeden od druhého podél oscilující trubice s tryskami po celé její délce tak, aby byl vždy jeden válec přímo pod tryskou a jeden mezi jednotlivými tryskami. Na každou stranu od této trubice se z dalších odměrných válců udělají další dvě řady, tyto už nemusí být takto hustě osazeny. Rozložení odměrných válců je zobrazeno na obrázku 7, modře jsou zobrazeny odměrné válce v komoře. Množství spadu solné mlhy se pak měří v 25–50 ml odměrkách nebo gravimetricky.

Průměrný spad solné mlhy je dle požadavků normy za 6 hodin 5–10 l/m², v žádném místě komory nesmí být spad nižší než 3 l/m² a vyšší než 15 l/m². Trysky na oscilující trubici musí být od sebe ve vzdálenosti 50–60 cm ve výšce cca 1 metr nad testovanými vzorky.

**Obr. 7: Pohled shora na testovací prostor při kalibraci**

Normy VCS i CPTP dále specifikují celou řadu parametrů a postupů, vyhodnocení testu, atd. Podstatné je ale použití zařízení, která jsou v souladu s těmito normami. Volvo, Ford i Scania mají jak schválené externí laboratoře, které smí provádět testy dle jejich požadavků (většina za nich je ve Švédsku a Francii), tak i výrob-

ce samotných zařízení, které splňují jejich požadavky. Celá řada světových výrobců nabízí komory v souladu s těmito normami, i když ve skutečnosti není konstrukce a systém rozprašování solné mlhy dle těchto norem. Tito výrobci pak spoléhají na toleranci zákazníků, kteří se s testy spokojí. Zejména Scania je ale na toto již velmi háklivá a jakýkoliv jiný systém pro tyto testy netoleruje.

Vzhledem k vyšší ceně těchto testovacích komor je potřeba dbát při výběru zařízení na řešení, které opravdu splňuje požadavky těchto norem.

Literatura

- [1] Volvo Car Corporation Standard VCS 1027, 149
- [2] Volvo Car Corporation Standard VCS 1027, 1449
- [3] Ford Corporate Engineering Test Procedure CETP: 00.00-L-467

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF ZINC PIGMENTED COATINGS CONTAINING POLYANILINE SALT

STUDIUM KOROZNÍ ODOLNOSTI ZINKEM PIGMENTOVANÝCH POVLAKŮ S OBSAHEM POLYANILINOVÉ SOLI

KOHL M.¹, KALEDOVÁ A.¹, MINDOŠ L.²

1 Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, University of Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice, Czech Republic.

2 SVÚOM s.r.o., U Měšťanského pivovaru 934/4, 170 00 Praha 7, Czech Republic.

Summary

This work was devoted to the preparation of organic coatings containing a zinc pigment together with a polyaniline salt at different pigment concentrations and to the examination of their corrosion resistance. The coatings were pigmented with spherical or lamellar zinc and contained polyaniline phosphate, the pigment volume concentrations (PVC) were 1%, 5%, 10% and 15%. The same systems, only free from polyaniline phosphate, served as the reference materials. Corrosion resistance of the coatings was examined by several methods, primarily by an accelerated cyclic corrosion test in sodium chloride fog atmosphere, to which the coatings were exposed during 1440 hours. Electrochemical methods were also used to examine the coatings' corrosion resistance. Specifically, the potentials of the coatings in 0.05 M sodium chloride solutions were measured against a tungsten electrode for 480 hours. The electrochemical method of linear polarisation in a 1 M sodium chloride solution was also used. The polarisation curves were processed to obtain the polarisation resistances and corrosion rates.

Key words

Zinc, polyaniline salt, corrosion, coating

Introduction

Covering with anticorrosive coatings is the most widespread way how to protect metals. The paint film acts as a physical barrier between corrosive electrolyte and steel substrate [1]. Anticorrosion paints are two-phase systems consisting of an organic binder and an anticorrosion pigment dispersed in the binder. An anticorrosion pigment is a powder which, when present in an organic binder, has a corrosion-inhibiting effect [2]. Among prominent anticorrosion pigments are, for instance, chromate pigments, which, however, are toxic and harmful to the environment [3]. For this reason they are being replaced by phosphate [8], molybdate [5], borate [6] or vanadate (IV) [7] pigments. Alternatively, metallic pigments (zinc metal) can be used in the anticorrosion paint formulas [8].

Powdered zinc has been used for preparation of paints for many years. These coatings are used to protect steel structures, for example structures immersed in water or in protective coatings on ships. The high corrosion resistance of the coating is due to the high content of zinc. For environmental and economic reasons options are looked for aiming at reducing the content of zinc in these films. One of the options is using a combination of zinc with conductive polymers [9, 10].

Conductive polymers were the center of attention in the last years. As the name suggests, they differ from conventional polymers by being electrically conductive: their conductivity is 10 orders of magnitude higher than that of conventional polymers and so they can be classed as semiconductors. It is beneficial that conductive polymers are able to change their chemical as well as physical properties, depending on their redox state which, in turn, is dependent on the environment [11]. As a next advantage, most of the conductive polymers are rather easy and inexpensive to prepare. Conductive polymers are of interest in various branches of science and technology owing to their low density as compared to metals or inorganic materials. Very important representative of conductive polymers is polyaniline. Polyaniline can be prepared in five different forms. Very interesting form of polyaniline is protonated Emeraldine form due to its conductivity [12, 13].

Experimental part

Polyaniline phosphate synthesis

The polyaniline phosphate (PANI-H₃PO₄), was prepared by oxidative polymerisation in dilute phosphoric acid by using ammonium peroxodisulphate as the oxidant. The synthesis is depicted in Fig. 1.

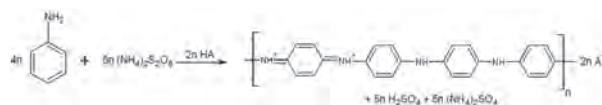


Fig. 1. Synthesis of the polyaniline phosphate

Specification of the pigments

The critical pigment volume concentration (CPVC) of the pigments was calculated from the density determined using Autopycnometer Micromeritics 1320 and from oil absorption determined according to the Czech State Standard (CSN) 670531 using the „pestle – mortar“ method. Determination of particle size and the distribution of pigment particle size were identified by means of Mastersizer 2000 (Malvern, Instruments Ltd., UK) that is able to measure the distribution of particles sized from 0.01 to 2000 µm. Microphotographs of the pigment particles were obtained on a JEOL–JSM 5600 LV electron microscope (Japan) and used to deduce the pigment particle shape.

Formulation and preparation of organic coatings

The description binder WorléeDur D 46, is a short oil epoxy ester based on conjugated drying fatty acids. It is used in air-drying and stoving finishes with outstanding adhesion, rapid drying and good chemical resistance. In the present study, two series of organic coatings was prepared by using polyaniline phosphate at volume concentrations 1%, 5% and 10% and with spherical zinc Q = 0.67 (series 1) or with lamellar zinc Q = 0.37 (series 2). To compare the results obtained with polyaniline phosphate an organic coating containing only spherical zinc (at Q = 0.67) and lamellar zinc (at Q = 0.37) was prepared. Organic coatings were dispersed using a Dissolver-type equipment at 4000 rpm for 40 minutes. Once prepared, the paints were applied to steel panels (standard S-36 low-carbon steel panels, Q-Lab Corporation) and the dry film thickness (DFT) was measured with a magnetic gauge as per ISO 2808. An artificial vertical cut was made through the paint films for the accelerated corrosion tests.

Corrosion test procedures

The organic coatings were applied to steel panels and subjected to an accelerated cyclic corrosion test in a neutral salt spray atmosphere (ISO 9227). The exposure of the samples in a testing chamber was performed in 12-h cycles divided into three parts: 6 h of exposure to a mist of 5 %-solution of NaCl at a temperature of 35 °C; 2 h of exposure at a temperature of 23 °C; and 4 h of humidity condensation at a temperature of 40 °C. The samples were evaluated after 1440 h of exposure. The corrosion effects after completion of the test were evaluated as specified in the above ISO standards. Blistering on the paint film surface and in the test cut was assessed by comparing with the photographs of standards included in the ASTM D 1654–92 standards. Corrosion on the metal plane was evaluated (after stripping the paint film down) by comparison with the photographs of standards included in the ASTM D 610-85 standard. Corrosion in the test cut was evaluated by measuring the distance to which corrosion propagated from the cut to its sides.

Furthermore, the organic coatings were subjected to the electrochemical test of linear polarisation by using a VSP-300 multichannel potentiostat/galvanostat (Bio-Logic, France). In the three-electrode setting, 1 cm² of the sample was submerged in a 3.5 wt.% NaCl solution and polarized across the range from –10 mV EOC⁻¹ to +10 mV EOC⁻¹ at rate of 0.166 mV sec⁻¹. The spontaneous corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), polarisation resistance (R_p) and corrosion rate (v_{corr}) were measured when the polarisation procedure was over.

The total potential measurements in 0.05 M NaCl against a tungsten electrode, terminated in 480 hours, were followed by evaluation of the coating surface and, after removing the coating film, by assessment of the substrate steel panel beneath the film.

Results and discussion

Pigment specification

The pigments were specified and their densities and oil numbers were determined. The parameters so obtained were used to calculate the critical pigment volume concentrations (CPVC), the values of which are required for appropriate formulation of the coatings. The mean polyaniline phosphate particle size was 5.4 µm. The mean spherical zinc particle size was slightly higher, 5.9 µm, while the mean lamellar zinc particle size attained 12.5 µm. Microphotographs of the pigments are reproduced in Fig. 2.

Pigment	Density [g/cm ³]	Oil absorption [g/100g]	CPVC [%]	Particle size [µm]
spherical zinc	7,14	6,4	67	5,9 ± 0,1
lamellar zinc	6,52	23,8	37	12,5 ± 0,1
PANI-H ₃ PO ₄	1,55	49,8	55	5,4 ± 0,1

Tab. 1: Characteristics of the pigments

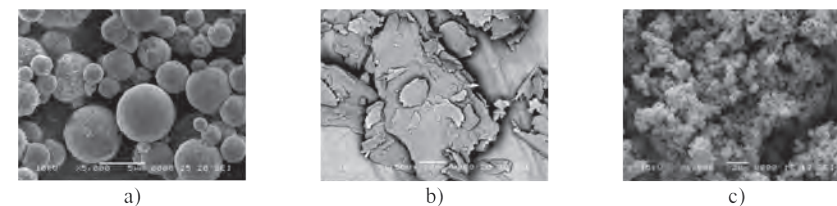


Fig. 2: Scanning electron micrographs: a) spherical zinc; b) lamellar zinc; c) PANI-H₃PO₄

Accelerated corrosion tests in a salt mist atmosphere

The steel panels coated with the paint films were exposed to a salt fog atmosphere for 1440 hours, and blistering near a test cut and on the paint film surface was evaluated. Subsequently, the paint films were removed from the panels and corrosion of the steel surface was examined. The results are listed Table 2 and Table 3. The number of blisters both on the coating surface and in an artificial cut through the film was found to decrease with increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration in the formulas with spherical zinc. Corrosion on the steel panel surface followed the same trend: it was 33% for the coating containing spherical zinc only as against the mere 3% if PANI-H₃PO₄ was also present at PVC = 10%. Corrosion in the test cut also exhibited a decreasing trend with increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration. Similar results were obtained for the coatings containing lamellar zinc. The number of blisters both on the coating surface and in an artificial cut through the film showed a decreasing trend with increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration. The blister size was identical for all the coatings with lamellar zinc. And once again, increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration was accompanied by decreasing corrosion on the steel panel surface: it was 16% if PANI-H₃PO₄ was absent and mere 3% if PANI-H₃PO₄ was present at PVC = 5% and 10%. Corrosion in the test cut also slightly decreased with increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration. The coatings with lamellar zinc were superior to the coatings with spherical zinc as far as their corrosion resistance is concerned.

PVC/PANI-H ₃ PO ₄ [%]	Blistering		Corrosion	
	Metal base [dg]	In a cut [dg]	Metal base [%]	In a cut [mm]
0	6 D	6 D	33	1,6
1	6 MD	6 M	16	1,4
5	8 MD	6 M	10	1,2
10	8 M	8 M	3	1,0

Tab. 2: Corrosion test results for organic coatings containing PANI – H₃PO₄ and spherical zinc (DFT = 110 ± 10 μm)

PVC/PANI-H ₃ PO ₄ [%]	Blistering		Corrosion	
	Metal base [dg]	In a cut [dg]	Metal base [%]	In a cut [mm]
0	8D	8D	16	1,2
1	8MD	8MD	10	1,1
5	8MD	8MD	3	0,9
10	8M	8M	3	0,9

Tab. 3: Corrosion test results for organic coatings containing PANI – H₃PO₄ and lamellar zinc (DFT = 110 ± 10 μm)

Results of the electrochemical method of linear polarisation

The results of the electrochemical linear polarisation measurements are listed in Table 4 for the systems with spherical zinc and in Table 5 for the systems with lamellar zinc. The polarisation resistance was found to increase and the corrosion rate to decrease with increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration for both spherical and lamellar zinc. In the systems with spherical zinc, the polarisation resistance was $4 \times 10^6 \Omega$ and the corrosion rate was 8×10^{-5} mm/year in the absence of PANI-H₃PO₄, whereas the two parameters were $5 \times 10^7 \Omega$ and 3×10^{-6} mm/year, respectively, in the presence of PANI-H₃PO₄ at PVC = 10%. The values in the systems with lamellar zinc were $5 \times 10^7 \Omega$ and 8×10^{-6} mm/year, respectively, in the absence of PANI-H₃PO₄, and $8 \times 10^8 \Omega$ and 3×10^{-7} mm/year, respectively, in the presence of PANI-H₃PO₄ at PVC = 10%. The coatings with lamellar zinc attained higher polarisation resistance values and lower corrosion rate values.

PVC/PANI-H ₃ PO ₄ [%]	E _{corr} [mV]	I _{corr} [μA]	β _a [mV]	β _c [mV]	R _p [Ω]	v _{corr.} [mm/year]
0	−985	8×10^{-1}	20	23	4×10^6	8×10^{-5}
1	−971	4×10^{-2}	33	32	3×10^7	5×10^{-6}
5	−966	4×10^{-2}	31	30	4×10^7	4×10^{-6}
10	−945	3×10^{-2}	29	27	5×10^7	3×10^{-6}

Tab. 4: Results of the electronic measurement of linear polarization of the prepared coatings containing PANI – H₃PO₄ and spherical zinc in 3.5 wt. % NaCl, DFT = 80 ± 10 nm

PVC/PANI-H ₃ PO ₄ [%]	E _{corr} [mV]	I _{corr} [μA]	β _a [mV]	β _c [mV]	R _p [Ω]	v _{corr.} [mm/year]
0	−925	7×10^{-1}	28	31	5×10^7	8×10^{-6}
1	−961	3×10^{-2}	34	33	7×10^8	6×10^{-7}
5	−942	3×10^{-2}	36	37	7×10^8	5×10^{-7}
10	−936	2×10^{-2}	36	37	8×10^8	3×10^{-7}

Tab. 5: Results of the electronic measurement of linear polarization of the prepared coatings containing PANI – H₃PO₄ and lamellar zinc in 3.5 wt. % NaCl, DFT = 80 ± 10 nm

Spontaneous corrosion potential measurement results.

The coatings were exposed to the effect of 0.05 M NaCl solution and their spontaneous corrosion potentials were measured during 480 hours. The results, showing spontaneous corrosion potential decrease below 600 mV, are listed in Table 6. Data regarding corrosion of the substrate steel panels in 480 hours of exposure are also included: they exhibited a decreasing trend with increasing PANI-H₃PO₄ volume concentration. While corrosion on the steel panel surface reached 10% if the coating contained spherical zinc only (no PANI-H₃PO₄), this parameter was only 1% if PANI-H₃PO₄ was present at PVC = 10% in addition to the spherical zinc. The systems with lamellar zinc behaved likewise: the figures in the absence and in the presence (PVC = 10%) of PANI-H₃PO₄ were 10% and 0.3%, respectively. The data on spontaneous corrosion potential decrease below 600 mV give an indication of the time in which the steel substrate starts to be affected by corrosion.

Tab. 6: Corrosion potential measurement results for the organic coatings. DFT = 80 ± 10 nm

PVC/PANI-H ₃ PO ₄ [%]	Organic coatings containing spherical zinc		Organic coatings containing lamellar zinc	
	Corrosion potential decrease below 600 mV [h]	Corrosion / Metal base 480 h [%]	Corrosion potential decrease below 600 mV [h]	Corrosion / Metal base 480 h [%]
0	134	10	110	10
1	175	10	117	3
5	331	3	187	1
10	350	1	229	0,3

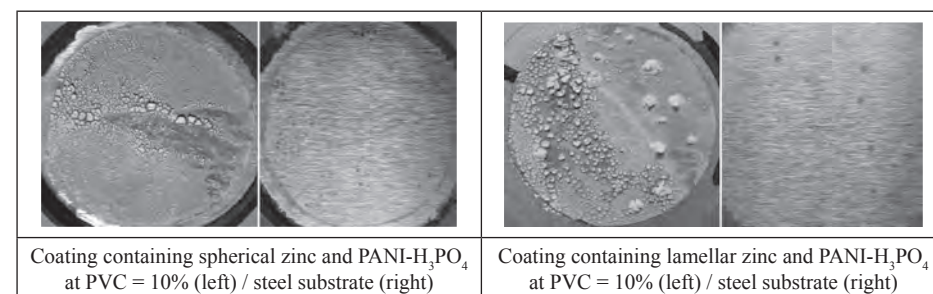


Fig. 2: Photographs of the coatings and steel substrates after 480 hours of exposure to a 0.05 M NaCl solution

Conclusion

The corrosion resistance of zinc-pigmented organic coatings were studied by using an accelerated cyclic corrosion test and by electrochemical methods. The results give evidence that addition of PANI- H_3PO_4 in an increasing concentration series is accompanied by increasing corrosion resistance of the coatings. This effect can be explained in terms of enhancement of the electrochemical mechanism protecting the coating at the beginning of the corrosive action. This electrochemical mechanism is subsequently replaced by the barrier protection mechanism. Coatings containing lamellar zinc particles exhibited higher corrosion resistance than their counterparts with spherical zinc particles. This can be explained in terms of the physical barrier separating the substrate from the corrosive environment, in which lamellar zinc is superior to spherical zinc.

References

- [1] M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, J. M. Sánchez-Amaya: Inhibitor properties of “green” pigments for paints, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 280.
- [2] R. Naderi, M. Mahdavian, A. Darvish: Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 302.
- [3] V. Jašková, A. Kalendová: Anticorrosive coatings containing modified phosphates, *Progress in Organic Coatings* 75 (2012) 328.
- [4] M. C. Deya, G. Blustein, R. Romagnoli, B. del Amo: The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates, *Surface and Coatings Technology* 150 (2002) 133.
- [5] X. Yu, J. Wang, M. L. Zhang, P. P. Yang, L. H. Yang, D. X. Cao, J. Q. Li: One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection, *Solid State Sciences* 11 (2009) 376.
- [6] P. Mošner, A. Kalendová, L. Koudelka: Anticorrosion properties of $\text{SrO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pigments, *Dyes and Pigments* 45 (2000) 29.
- [7] D. Li, F. Wang, X. Yu, J. Wang, Q. Liu, P. Yang, Y. He, Y. Wang, M. Zhang: Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate, *Progress in Organic Coatings* 71 (2011) 302.
- [8] L. Zhang, A. M. Jiang, D. Song, J. Chen, D. Yang: Anti-corrosion performance of waterborne Zn-rich coating with modified silicon-based vehicle and lamellar Zn (Al) pigments, *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (2012) 326.
- [9] A. Kalendová, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 324.
- [10] Havlík J., Kalendová A., Veselý D., Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/ anticorrosive pigments containing coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1101.
- [11] E. Armelin, C. Ocampo, F. Liesa, J.I. Iribarren, X. Ramis, C. Alemán, Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline, *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 316.
- [12] R.M. Torresi, S. Souza, J.E.P. Silva, S.I.C. Torresi, Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism, *Electrochimical. Acta* 50 (2005) 2213.
- [13] N. Plesu, G. Ilia., A. Pascariu, G. Vlase, Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends, *Synthetic Metals* 156 (2006) 230.

DEVELOPMENT OF A NEW ECO-FRIENDLY BINDER FOR LACQUERING PURPOSES

VÝVOJ NOVÉHO EKOLOGICKY ŠETRNÉHO POJIVA PRO LAKAŘSKÉ ÚČELY

STEINEROVÁ D.¹, KALEDOVÁ A.¹, MACHOTOVÁ J.¹, HOCHMANNOVÁ L.²

¹ University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

² SYNPO a.s.

Summary

The paper deals with the study of stability of paints based on self-crosslinking acrylate polymer dispersion with dispersed nanoparticles of magnesium oxide at a concentration of 1.5 % (LM). The copolymer dispersions were prepared on the basis of acrylates using self-crosslinking system a diacetoneacrylamide with adipic acid dihydrazide. The stability of this aqueous dispersion was compared with the properties of the self-crosslinking acrylic polymer dispersion without nanoparticles (L0). Physical properties were also tested and evaluated to determine their usability in practice. Processed results have shown the advantages of acrylate polymer dispersion with magnesium oxide nanoparticles as compared to an acrylic polymer dispersion without nanoparticles.

Key words

Eco-friendly coating materials, water-borne coatings, nanoparticles of MgO, self-crosslinking acrylic latexes

Introduction

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

Water based polymer dispersion coatings have a number of advantages as they exhibit some significant deviations from solvent paints in their behavior. An example is a lower viscosity with the same dry matter, and the consistency is less dependent on temperature [2]. Acrylic water-borne dispersions (latex) are a universal, high quality and environmentally friendly choice whose synthesis is technologically high. Deficiencies of conventional aqueous polymer dispersions, such as low solvent resistance, surface tack at higher temperatures and low temperature brittleness, are overcome by introducing self-crosslinking system a diacetoneacrylamide with adipic acid dihydrazide. Incorporation of nanoparticles offers us a new way to develop antibacterial agents because nanoparticles of metal oxide have the potential to reduce bacterial contamination and can also have a beneficial effect on the structural properties of the coating. MgO is an important inorganic oxide that is widely used in many areas and many studies have proven to be health and environmentally friendly [3–5].

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

Experimental part

Raw materials for latex preparation

Monomers were used to prepare one-pack thermoplastic polymer dispersions: methyl methacrylate (MMA), n-butyl acrylate (BA), methacrylic acid (KMA) and diacetoneacrylamide (DAAM). Adipic acid dihydrazide (ADH) was used as crosslinking agent, Disponil FES 993 was used as the emulsifier, the ammonium peroxodisulfate was used as the initiator and nanostructured MgO was used as antimicrobial. The semi-continuous emulsion polymerization was used for the synthesis to prepare a Core-Shell aqueous dispersion.

Determination of change in stability of synthesized latex during storage

To determine the change in stability of the synthesized binders during storage, 50 ml was cast from each latex into small Erlenmayer flasks with a joint. The sealed flasks were placed in an oven heated to 50 °C, where they were left. Prior to insertion into the oven and after each cycle, the appearance of the latex was assessed and the latex stability evaluation properties which was pH measured with a portable pH meter Mettler Toledo FiveEasy FE20 (Merck KGaA, Germany) according to ČSN EN ISO 787-9, the determination of apparent viscosity by the Brookfield method using a Viskozitometr RotoVisco RT10/94 (HAAKE, Germany) according to ČSN ISO 2555, particle size and zeta potential were obtained by measuring dynamic light scattering on the instrument Brookhaven 90 Plus Partical Size (Brookhaven Instruments, USA). All measurements were made three times to eliminate the measurement error.

Determination of binder resistance against elevated temperature of 60 °C

This method serves to assess the dispersion resistance to elevated temperatures of 60 °C. Measurements were made using a 100 ml PE vial to which 100 g of sample was weighed to within ±0.5 g. The vial was sealed and placed in a 60 °C oven for 22 hours, followed by removal and leaving for 2 hours at room temperature. After this time, the formation of the coagulum was visually assessed by stretching the control film on the glass panel. Because of the absence of coagulation or other noticeable changes, tests were carried out to determine the change in the lacquer properties of the coating film.

Preparation and testing of coating films

To determine the resistance of the binder to an elevated temperature of 60 °C, the latexes were applied to the glass panels with a 150 µm slit gauge and allowed to dry at room temperature (21 ±2 °C) for 42 days before and after the test. The visual properties (haze, particle, bubbles, cracks and superficialities) were observed for the coating films, the determination of film thickness using a three-point mechanical thickness gauge (BYK Gardner, Germany) according to ČSN EN ISO 2808, the determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees using a Micro TRI Gloss (BYK Gardner, Germany) according to ISO 2813, the pendulum damping test to Perso's on the pendulum hardness 3034M001 Persoz, König (Elcometer, England) according to ČSN EN ISO 1522 and Buchholz indentation test using Buchholz hardness indentation tester (BYK Gardner, Germany) according to ČSN EN ISO 2815. All measurements were made three times to eliminate the measurement error.

Results and discussions

Stability of latex during storage

Testing of the synthesized latex showed that both latexes were stable for at least 12 months (Table 1) at room temperature (21 ±2 °C), corresponding to 2 months in a 50 °C oven. During storage, changes in pH, viscosity, particle size, zeta potential and coagulation were monitored.

Binders properties	Initial values		After 1 month in an oven		After 2 months in an oven	
	LM	L0	LM	L0	LM	L0
pH	10.34	8.44	9.78	8.34	9.01	8.20
Viscosity [mPa.s]	8.28	27.87	8.23	26.68	8.21	25.9
Particle size [nm]	181.8	140.3	193.3	140.4	194.6	140.2
Zeta poten- tial [mV]	-30.9	-39.0	-21.1	-39.9	-23.3	-49.9

Tab. 1: Stability of synthesized latex during storage

Generally speaking, after 1 month of storage at elevated temperature, the pH values of both latexes decreased slightly compared to the initial pH values, which can be explained by evaporation of the binder L0 alkalized with ammonia. Another possible explanation for both synthesized latexes may also be to fix the

entire system (for example, the acidic carboxyl groups may be oriented from the inner structure to the surface of the latex particles). During the further storage, the pH was no longer significantly changed and the values after 1 and 2 months in the oven were almost the same. The viscosity of both latexes during storage did not change significantly and did not produce coagulation. The decrease in viscosity values was within the experimental measurement error (1–5 %). It was further shown that the particle size of the LM binder grew slightly relative to the L0 binder. The particle size was also detected to monitor whether the agglomerates in which nanoparticles of MgO were introduced into the latex during synthesis and whether they were actually present in the colloid system in the form of nanoparticles. The particle size 188 ±6 nm shows us that agglomerates consisting of MgO nanoparticles or coagulated latex particles were not significantly represented in the dispersion. The absolute values of Zeta-potential (and therefore electrostatic stability of particles) in the initial evaluation of latex showed that the presence of nanoparticles did not significantly affect the size of Zeta-potential. However, during storage at 50 °C (compared to the initial values) for the binder L0 Zeta – the potential of the increased (apparently the acidic carboxyl groups were oriented to the surface of the latex particles) and for samples with MgO nanoparticles slightly decreased from an initial value of -30.9 mV to -23.3 mV after 2 months in an oven. Thus, a slight tendency for agglomeration (or flocculation) of particles during storage, and thus a slight decrease in stability (by 7.6 mV), could be expected for LM binder, which was not monitored during storage.

Evaluation of properties change after exposure to binders at 60 °C

Nanoparticulate and non-nanoparticle binder after exposure to 6 cycles of elevated temperature of 60 °C did not show coagulation indicating that latexes are stable at an elevated temperature of 60 °C for at least 6 cycles. Additionally, the visual and physical properties of the coating films were evaluated, and the comparison of the results before and after testing showed that latex without nanoparticles, cracks to 5% occurred, the thickness of the paint film remains constant, the gloss grew slightly in both latexes, the decrease in the surface hardness (according to the Persoz) value of the paint moves within the experimental measurement error (1–5 %) and impression resistance is different for both latexes. Nanoparticle latex results in increased resistance, and non-nanoparticulate latex to reduce Buchholz hardness resistance. The measurement results are shown in Table 2.

Coating properties	LM	L0	Before	After
	Before	After		
Appearance (H/P/B/C/S)	1/1/1/1/1	1/1/1/1/1	1/2/1/1/1	1/2/1/2/1
Dry film thickness (µm)	40 ±5	40 ±5	32 ±5	32 ±5
Gloss (20°/60°/85°)	130/132/104	154/161/115	135/132/107	144/151/109
Persoz hardness (%)	22.99	22.26	27.25	26.19
Buchholz hardness (%)	91	100	100	83

Tab. 2: Changes in stability of synthesized latex films at elevated temperature 60 °C

From the measurement results, it can be assumed that a certain amount of micro-coagulants has formed but for more accurate determination, more detailed measurements should be made over time with longer exposure in order to determine the extent to which the useful properties of the binder and the coating film will deteriorate over time. When comparing latex with nanoparticles and nanoparticles, the same behavior deviations. It can be concluded that MgO nanoparticles are stable at elevated temperature in the latex and that only latex particles of the colloidal dispersion change.

Conclusion

The main focus of this work was the synthesis and the study of the stability of environmentally friendly one-pack self-crosslinking water-soluble polymer dispersions containing magnesium oxide nanoparticles (1.5 %) compared to latex synthesized in the same procedure without nanoparticles. Stability testing showed

that both synthesized latexes were stable for at least 12 months at room temperature. After exposure to an elevated temperature of 60 °C for 6 cycles, the latexes did not significantly change the lacquer properties and are therefore stable for at least 6 cycles of an elevated temperature of 60 °C.

Furthermore, it has been found that nanoparticulate latex also exhibits very promising physico-mechanical, chemical and antimicrobial properties compared to non-nanoparticulate latex. Another advantage of the LM binder for industrial use is the finding that the binder can be stored in a metallic container even without an inhibitor as monitored when stored in a metallic container at temperature variations.

Acknowledgment

The Technological Agency of the Czech Republic (TH02010140) is gratefully acknowledged for supporting this work.

References

- [1] ATHAWALE, V.D. a R.V. NIMBALKAR. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2011, (88), 159-185. DOI: 10.1007/s11746-010-1668-9. ISSN 1558-9331.
- [2] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [3] GE, S., G. WANG a Y. SHEN. Cytotoxic effects of MgO nanoparticle on human umbilical vein of endothelial cells in vitro. *IET Nanobiotechnol.* 2011, 2(5), 36-40. DOI: 10.1049/iet-nbt.2010.0022. ISSN 1751-8741.
- [4] ISHIGAKI, H. a D. H. BUCKLEY. Effects of Environment on Microhardness of Magnesium Oxide. *NASA Technical Paper* 2002. 1982, 1–5.
- [5] DHERMENDRA, K. T. a J. BEHARI. Application of Nanoparticles in waste water treatment. *World Applied Sciences Journal*. 2008, 3(3), 417–433.

PREPARATION OF TUNGSTEN-CONTAINING MICROPARTICLES FOR RADIATION SHIELDING

PŘÍPRAVA MIKROČÁSTIC S OBSAHEM WOLFRAMU VYUŽITELNÝCH PRO STÍNĚNÍ ZÁŘENÍ

Z. VORÁČ, B. PIJÁKOVÁ, M. KOROUS, M. ALBERTI

*Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlarska 267/2, 611 37 Brno, Czech Republic*

Summary

The paper deals with the electroless codeposition of nickel and tungsten on carbon black. The prepared additive has a low tungsten content, which reduces its efficiency when absorbing high energy radiation, but it is sufficient in the radio-frequency and microwave regions.

Key words

Tungsten, nickel, electroless plating, carbon black, radiation shielding

Introduction

For shielding radiofrequency and microwave electromagnetic radiation, several materials using metal-coated carbon nanotubes have been published. This often results in improved electrical and mechanical properties of the resulting composite, but significantly increases the costs. Effective absorption of high-energy x-ray and gamma radiation requires the absorbent to contain heavy atoms, such as Fe, Pb, or W, which scatter radiation through non-elastic scattering in combination with light hydrogen atoms, causing further energy losses through elastic collisions. Chang et al. have achieved good results with tungsten particles dispersed in epoxy resin [1].

Our goal was to prepare a financially affordable additive for protection against radio-frequency and microwave radiation and at the same time to at least partially protect against ionizing radiation using a combined effect of carbon black plated by nickel doped by tungsten. An advantage over the use of tungsten powder [2] is the lower weight of the additive. Tungsten plating has not yet been published, it is reported that tungsten can be deposited only with other metals such as nickel, copper or silver [3].

Experimental

Proper carbon black pretreatment is key to uniform nickel coating and its good adhesion. The best results were obtained by oxidation of carbon black with potassium permanganate in sulfuric acid. The composition of the plating solutions is based on the work published by Li et al. [4]. Activated carbon black was sensitized in a solution of 10 g/l of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 3.6 ml/l of HCl for 30 minutes, then activated in a solution containing 0.25 g/l PdCl_2 and 25 ml/l HCl for one hour. They were then plated in a solution obtained by dissolving 50 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 80 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and 100 g/l NH_4Cl . The pH of the resulting solution was adjusted with NaOH to pH 9. The plating solution was used as reference. The eight-hour treatment with this solution at room temperature produces a continuous layer of nickel on the surface of the carbon black. The thickness of the Ni layer determined by SEM was approximately 25 nm.

By addition of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to the plating solution, tungsten is codeposited with nickel. At the same time, however, the plating speed is rapidly reduced. Several coating solutions with different $\text{Ni}^{2+}/\text{WO}_4^{2-}$ ratios have been tested to achieve the higher tungsten content. It has been shown that the influence of the ratio of Ni and W in the solution has relatively small effect on the tungsten content in the metal layer. The content of tungsten in the surface layer determined by EDX is in the range 0.3 to 1%. Achievable concentration of tungstate in the electroless plating solution is limited by its relatively low solubility.

Results

Electroless codeposition of nickel on carbon black brought homogenous nickel layers with good adhesion to substrate. By addition of sodium tungstate to the plating solution, tungsten is codeposited with nickel.

Despite the low tungsten content, it is a promising additive to increase the conductivity of plastics and paints. Good absorption of radiofrequency and microwave radiation can be expected. The advantage is a low density compared to metals and a low price compared to metal coated nanotubes.

Acknowledgement

This work was supported by the Technology Agency of the Czech Republic, project TE02000011.

References

- [1] Chang L., Zhang Y., Liu Y., Fang J., Luan W., Yang X., and Zhang W., Preparation and characterization of tungsten/epoxy composites for γ -rays radiation shielding, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2015, 356–357, 88–93
- [2] Kim J., Seo D., Lee B. C., Seo Y. S. and Miller W. H., Nano-W Dispersed Gamma Radiation Shielding Materials, *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16, 1083–1089
- [3] Du N. and Pritzker M., Investigation of electroless plating of Ni–W–P alloy films, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33, 1001–1009
- [4] Li Q., Fan S., Han W., Sun C., and Liang W., Coating of Carbon Nanotube with Nickel by Electroless Plating Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36, 501–503

OBJASNĚNÍ PŘÍČIN DELAMINACE VRSTVY POGUMOVÁNÍ ŽELEZNIČNÍ CISTERNY POMOCÍ MIKROSKOPICKÉ ANALÝZY CLARIFICATION OF THE RAILWAY TANKER RUBBER COATING'S DELAMINATION CAUSES BY MICROSCOPIC ANALYSIS

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o.

Summary

Microscopic analysis of sample withdrawn from railway tanker helps to clarify the right reason of delamination of rubber coating layer. The focus of microscopic analysis on detail of stick joint shows defects in stick joint due to expansion of thinners, insufficiently evaporated before vulcanisation process at higher temperature and pressure.

Key words

Adhesive bonding, solvent expansion, rubber lining, optical microscopic analysis

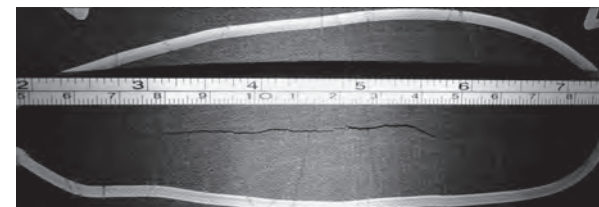
Úvod

Železniční přeprava je po staletí stále velmi rozšířený způsob dopravy produktů jednak díky vysoké kapacitě přepravy a relativně vyšší bezpečnosti oproti přepravě autocisternami. Z hlediska životnosti, resp. odolnosti vůči agresivním roztokům louhů a kyselin patří pogumování vnitřních povrchů cisteren k nejlepšímu protikorozičnímu opatření, ale zároveň i k nejdražším způsobům provedení povrchové úpravy.

Na základě sporu mezi externím subdodavatelem pogumování a finálním dodavatelem železničních cisteren bylo prováděno šetření dvou typů defektů ve vrstvě pogumování s cílem určit příčiny vzniku těchto defektů a tím i určit míru zavinění zúčastněných stran na vzniku defektů. Dlužno poznamenat, že se jednalo o zcela nové cisterny, které ještě nebyly nasazeny do provozu.

Popis experimentálních metod

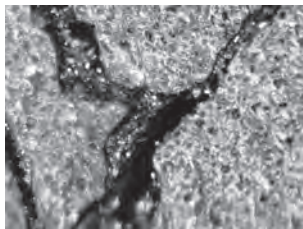
Pro objasnění zadaných úkolů byla provedena jednak externí šetření uvnitř železničních cisteren a také laboratorní zkoumání odebraných vzorků delaminované vrstvy pogumování. Byly nalezeny a zkoumány dva zcela odlišné projevy porušení vrstvy pogumování. Menší defekt se projevil jako viditelná a rozvětvená trhlinka v délce cca 10 cm ve vrstvě vulkanizované pryže, prostupující do neznámé hloubky vrstvy pogumování. Hloubku průniku trhliny lze zjistit pouze odbrušováním defektu a na základě hloubky trhliny lze usuzovat na počáteční iniciaci, jež trhlinku vyvolala. Máme na mysli buď vnější mechanický podnět, např. úder do vnější strany cisterny nebo uvolnění vnitřního pnutí ve vrstvě tvrdé vulkanizované pryže. Velký defekt v pogumování se projevil jako odtržený velký kus vrstvy pryže v řádu několika dm², přičemž defekt zasahoval do míst lepeného spoje, kde se dvě vrstvy pryže překrývaly a byly jednak spleené v délce několika cm a zároveň lepené k tryskanému ocelovému plášti cisterny. Z místa velkého defektu byl odebrán dostatečně velký vzorek k mikroskopickému zkoumání.



Obr. 1: Místní šetření, tzv. menší defekt jako rozvětvená trhlinka ve vrstvě pryže, délka cca 10 cm



Obr. 2: Detail rozvětvení trhliny v pryži



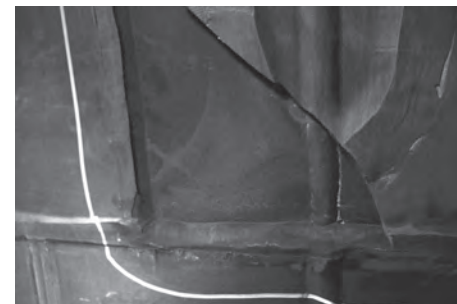
Obr. 3: Makro detail rozvětvení trhliny



Obr. 4: Místní šetření, tzv. větší defekt s vyznačenou zónou porušení pogumování v oblasti lepeného spoje



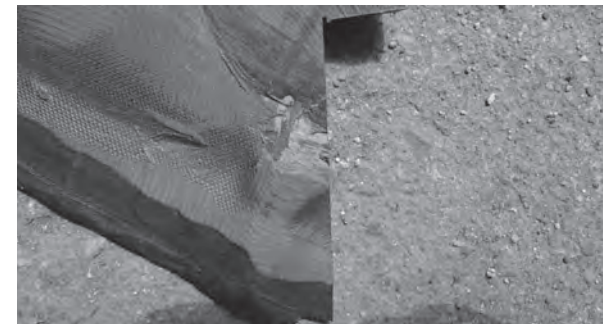
Obr. 5: Odběr vzorku vrstvy pogumování s lepeným spojem k mikroskopickému zkoumání



Obr. 6: Detail místa většího defektu, červené plochy = vrstvy lepidla ulpělé na tryskaném ocelovém plášti

Výsledky a diskuze

Optická mikroskopie lepeného spoje vrstev pryže nalezla množství puchýřujících defektů přímo ve vrstvách lepidel. Je zřejmé, že v případě lepeného spoje sestávajícího ze 2 vrstev pryže nebyl účinek puchýřujících defektů tak markantní jako v případě lepeného spoje, kde podkladem je tryskaná ocel a lepenou vrstvou je vrstva pryže. V tomto případě je celkový nános vrstev lepidel na tryskanou ocel a lepenou vrstvu pryže vyšší z titulu vysoké drsnosti ocelového podkladu a zároveň je difúze neodpařených rozpouštědel z vrstvy lepidel snížena, protože tryskaná ocel neumožňuje absorpci neodtěkavých rozpouštědel jako nevulkanizovaná vrstva pryže. Proto k porušení lepeného spoje nedošlo mezi dvěma vrstvami pryže, byť mají z výroby hladký povrch, ale pouze v lepeném spoji tryskaná ocel – vrstva pryže.



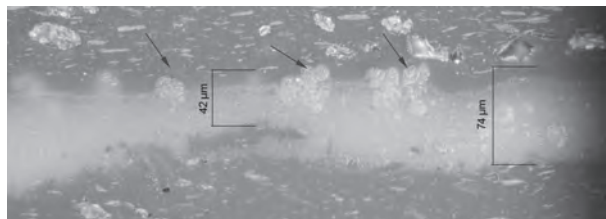
Obr. 7: Odběr vzorku z většího defektu – lepeného spoje dvou vrstev pryže k mikroskopické analýze



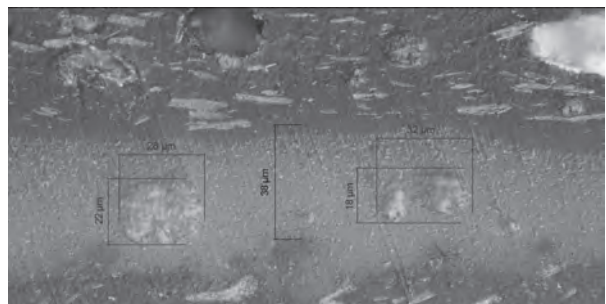
Obr. 8: Délka lepeného spoje pryže vyhovující



Obr. 9: Leštěný vzorek spoje pro mikroskopii



Obr. 10: Detail lepeného spoje pryže, zvětšení 400x, (svtlé pole, diferenciální interferenční kontrast), šipky směřují do míst lepeného spoje, kde došlo k expanzi neodtěkavých rozpouštědel za tvorby puchýřů



Obr. 11: Velký detail lepeného spoje pryže, zvětšení 1 000x, (SP, DIK), černá kóta 38 µm je celková tloušťka lepeného spoje, modré kóty 22 a 18 µm zaměřují velikost puchýřových defektů ve vrstvě lepeného spoje, červená kóta 27 µm zaměřuje velikost póru ve vrstvě zvulkanizované pryže

Závěr

Provedená studie prokázala, že příčinou vzniku většího defektu – delaminace vrstvy pogumování je expanze neodtěkavých rozpouštědel z lepeného spoje tryskaná ocel – vrstva pryže. V případě menšího defektu, rozvětvené trhliny ve vrstvě pogumování lze souhlasit s tím, že k iniciaci trhliny v pogumování mohlo dojít vlivem vnějšího mechanického podnětu, např. v průběhu transportu železniční cisterny.

Poděkování

Studie byla zpracována za finanční podpory MPO v rámci projektu IP 08/2018.

VANADYLOVÝ KOMPLEX PŮSOBÍCÍ JAKO SIKATIV PRO ALKYDOVÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

VANADYL COMPLEX AS A DRIER FOR ALKYD PAINTS

MACHÁLKOVÁ A.¹, VINKLÁREK J.², HONZÍČEK J.¹

¹ Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

² Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

Shrnutí

Základní složku nátěrových hmot tvoří pojiva, která mají velký vliv na výsledné vlastnosti nátěrové hmoty. Široce používaným pojivem jsou alkydové pryskyřice zasychající oxypolymerizačním mechanismem. Ten je tvořen souborem radikálových reakcí, které jsou urychlovány přidávkou sikařů. V současné době se využívají komplexní sloučeniny přechodných kovů, které umožňují energeticky nenáročný jedno-elektronový redoxní přechod. Kobaltnaté sloučeniny (2-ethylhexanoát kobaltnatý, naftenát kobaltnatý) jsou v průmyslu nátěrových hmot běžně používány. Biologické studie však potvrdily karcinogenní vlastnosti kobaltnatých sloučenin, kvůli kterým je jejich použití omezeno. V posledních letech tedy byly studovány netoxické náhrady dosahující stejné sikařovací aktivity. Vhodnou volbou se zdají být sloučeniny obsahující vanad v oxidačním stavu IV. Vanadylové komplexy s O,O-chelátujícími ligandy vykazují lepší sikařovací aktivitu než komerční kobaltnatý sikař (Co-Nuodex). Sikařovací účinnost nově připraveného vanadylového komplexu VI byla hodnocena na základě měření dob zasychání a relativní tvrdosti a porovnána s výsledky získanými pro komerční sikař v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích různých olejové délky. Z naměřených výsledků vyplývá, že testované systémy se sikařem na bázi vanadu použité v optimálních koncentracích 0,01–0,03 hm.% V, vynikají celkovou dobou zasychání do 5 h. Naproti tomu systémy s kobaltnatým sikařem (koncentrace doporučené výrobcem 0,06–0,1 hm.% Co) ve stejných alkydových pryskyřicích vykazují celkové doby zasychání přibližně trojnásobně vyšší. Nově připravený vanadylový komplex prokázal své vhodné vlastnosti při vytvrzování alkydových pryskyřic s potenciálním využitím v oblasti ekologických nátěrových hmot.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (UPA SG380006).

VYTVRZOVÁNÍ ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC NETOXICKÝMI SIKATIVY NA BÁZI VANADU

CURING OF ALKYD RESINS BY NON-TOXIC VANADIUM-BASED DRIERS

CHARAMZOVÁ I.¹, VINKLÁREK J.², HONZÍČEK J.¹

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

2 Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

Shrnutí

Alkydové pryskyřice se objevily na trhu nátěrových hmot v první polovině dvacátého století a stále jsou jedním z nejvíce používaných pojiv díky jejich vynikajícím ochranným a dekorativním vlastnostem, či nízké pořizovací ceně. Chemicky se jedná o nasycené polyesterové pryskyřice obsahující převážně komponenty získané z obnovitelných zdrojů (linolová kyselina obsažená v přírodních olejích, glycerol, atd.). Pevný film je tvořen samovolným autooxidačním procesem, ten je však bez působení aditiv velmi pomalý. Z tohoto důvodu je nutné zajistit přídavek sikativů, které jsou schopné autooxidaci akcelarovat. 2-ethylhexanoát kobaltnatý (Co-Nuodex) má jako sikativ velmi široké zastoupení v průmyslu nátěrových hmot. Je to velmi účinný katalyzátor urychlující chemické vytvrzování oxidačně zasychajících pojiv. Nicméně, kobaltnaté sloučeniny jsou toxické a mohou působit jako genotoxické karcinogeny. To vede k všeobecné snaze je nahrazovat ekologickými sikativy, například na bázi vanadu. Sikativační aktivita testovaných formulací byla popsána především mechanickými metodami (stanovení doby zasychání pomocí hrotu, stanovení tvrdosti nátěru, přilnavost a další). Průběh autooxidačních reakcí alkydových pryskyřic urychlovaných sikativem na bázi vanadu byl studován pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory TAČR č. TG02010058/GAMA02/008.

AN INVESTIGATION OF BIOMATERIAL ADHESION ON SUPERHYDROPHOBIC OR/AND PHOTOCATALYTIC ACTIVE FAÇADE PAINT TREATMENT

VÝZKUM PŘILNAVOSTI BIOMATERIÁLU NA SUPERHYDROFOBŇÍ A/NEBO FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍ ÚPRAVU FASÁDNÍHO NÁTĚRU

KOROUS M.¹, PIJÁKOVÁ B.¹, TRÁVNÍČKOVÁ E.^{1,2}, VORÁČ Z.¹

1 Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

2 Recetox, Masarykova univerzita, Kamenice 753/5, 625 00 Brno-Bohunice

Summary

*The aim of this work was to compare and combine two different approaches to façades protection by self-cleaning mechanisms. The first one is based on creation of a superhydrophobic surface and prevention of water access to the surface, thereby limiting adhesion and growth of organisms, or the use of photocatalytic effect and photocatalytic degradation of attached organisms. We prepared 3 types of surfaces (superhydrophobic, photocatalytic active and combination of both mentioned) using commercial Ultra Ever Dry coating and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in anatase form. We investigated green microalgae *Chlorella kessleri* adhesion and viability on prepared surfaces. For this purpose, a new evaluation method was designed and tested.*

Key words

Superhydrophobic, photocatalytic active, biofouling

Introduction

When façades are exposed to favourable conditions of light, moisture and temperature, settlement and growth of algae and cyanobacteria colonies are enhanced. This leads to accumulation of undesirable biofouling on a façade surface, which results in façades degradation. Usually, products which are used for biofouling prevention and do not contain biocides, are typically based on two principles. Firstly, by limiting of water access by hydrophobicity and thus preventing of microorganism adhesion and expansion or secondly, by decomposition of organic material by photocatalytic activity of the coating which is exposed to UV radiation [1].

In our work, we prepared 3 types of surfaces (superhydrophobic, photocatalytic active and combination of both mentioned) using commercial Ultra Ever Dry coating (UltraTech International) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in anatase form (Precheza a.s.). We investigated green micro-algae *Chlorella kessleri* adhesion and viability on prepared surfaces. For this purpose, a new evaluation method was designed and tested. Quantity of cells settled on the surface of samples and their viability were observed by fluorescent microscopy, wettability of tested surfaces was measured by sessile drop technique, surface roughness was determined using confocal laser microscope and morphology of the layers was examined by scanning electron microscopy.

Experimental

Samples preparation

Cleaned and degreased stainless steel sheets of dimensions 75x25x0.8 mm were used as a solid substrate. Firstly, a smooth disperse façade paint FASAX (Colorlak) was spread by a metal spatula formed a thick base coat. In a second phase 10 g of TiO₂ nanoparticles were dispersed in 200 ml of acetone or Ultra Ever Dry (UED) and stirred magnetically for 5 minutes at room temperature to homogenize the dispersion. Pristine UED and the formed dispersions (TiO₂/acetone and TiO₂/UED) were deposited onto the surface using the commercial spray device Air Pro EFX (Graco Media). A reference sample (FASAX) of façade paint was also prepared.

Surface characterization

Microstructure of layers was observed by scanning electron microscope Mira3 (Tescan). Before an observation, all samples were coated with 20 nm thick Au/Pd film to prevent a charging.

To determine a microscopic surface roughness confocal laser microscope LEXT OLS4000 3D (Olympus) with LEXT evaluation software was used. The measurement was performed in laser mode, wherein the profile was measured from 1,5 mm wide area. Resulting value is an average from 4 measurements and the displayed profile is the closest to the average value.

Water contact angles were measured with the purpose of evaluating the hydrophobicity of coatings and its variation during the antialgal examination. The wettability of surfaces was defined by water contact angle (WCA) measurement of 2 µl water droplets using SeeSystem 7.0 (Surface Energy Evaluation System, Advex Instruments, Czechia), both device and software. Final contact angle values were taken as an average from 5 measurements.

Biomaterial adhesion studies

The number of cells settled on the sample and their physiological condition was observed by fluorescent microscope Zeiss AxioImager A1 equipped with IxC 1 Cam camera and set of filters no. 9. The exposure time was 270 ms and observation was carried out at 100x magnification. Manual counting was used for estimation of density (number) and viability of cells.

To determine biological activity of layers, samples were exposed to water environment containing unicellular green algae *Chlorella kessleri* as indicator organism. Testing was carried out as follows: Three samples of each coating were placed into an aquarium filled with 2 l of *Chlorella kessleri* solution, which consisted of 50 % algal nutrient solution Z.B.B. diluted with ultrapure water in 1:1 ratio and algae cells of concentration $100\,000 \pm 20\,000$ cell/ml. Samples were placed horizontally on a plastics coated metal grid 3 cm below the surface. The solution was permanently magnetically stirred to ensure the homogenization. Samples were illuminated by a wide-spectrum fluorescent lamp AquaGlo A-1587 (HAGEN Deutschland GmbH), when the intensity of radiation above the water surface was 2200 lx. For simulating real outdoor conditions, samples were alternately placed in dry and wet environment. The entire test cycle contains 1 hour; 5 hours and 18 hours of exposure in the solution separated by a 24-hour dry interval at ambient temperature. Measurements were done after each test phase, i.e., after the immersion in aquarium for 1 hour; 5 hours and 18 hours followed by the radiation in dry environment after each wet phase. For each sample and each test phase, at least 10 images were taken from which live and dead cells were manually counted. Subsequently, one image was selected for each sample and each test phase as representative image and placed according to the corresponding time in the overall picture (Fig. 2). For each surface treatment, an average number of captured cells after individual test phase was calculated. Also, the ratio of live/dead cells was calculated in order to determine the efficacy of cell degradation.

Results and discussion

Surface morphology of all prepared layers is shown in Fig. 2. The applied UED film exhibits typical two-level superhydrophobic structure consisting of 20 nm particles and large clusters tens of microns in size [2]. While the UED coating consists of a continuous layer of spherical nanoparticles, the TiO₂ surface is covered with TiO₂ nanoparticle aggregates of diameter up to 0.5 µm (Fig. 2B, C). Fig. 2D depicts that combined layers exhibit characteristic properties of both previous layers. These are mainly particle aggregates covered with a fine coat of spherical nanoparticles. Clusters can thus be attributed to the presence of TiO₂, whereas the spherical nanoparticles are derived from the UED agent.

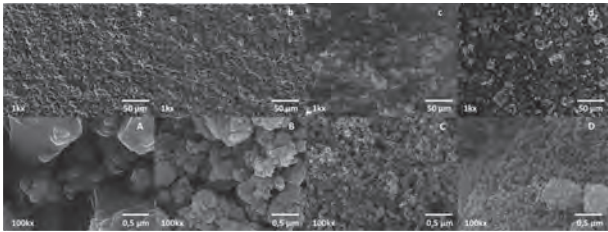


Fig. 1: SEM Images of deposited layers a) reference, b) TiO₂, c) UED, d) combination TiO₂/UED (magnification 1 kx and 10 kx for x an X)

Results of surface roughness measurement are presented in Tab. 1. In all cases, the increased roughness corresponds with the presence of aggregates. It is obvious that the UED layer on which largest clusters are located (Fig. 2c) exhibits the highest roughness. Value of the roughness of combined layers lies between values of individual layers.

Tab. 1: Results of surface roughness

Sample	Roughness [µm]	SD [µm]
FASAX	17	6,30
TiO ₂	24,92	8,08
UED	32,76	3,61
TiO ₂ /UED	29,89	5,52

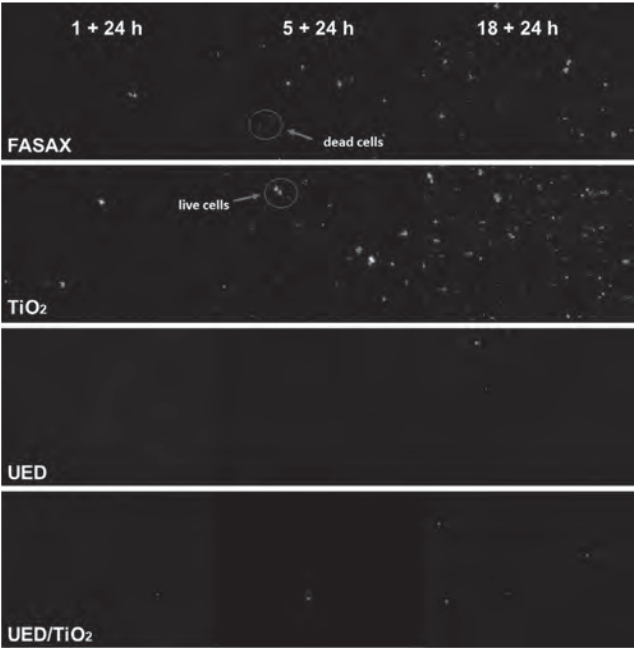


Fig. 2: Fluorescence microscope images of *C. kessleri* cells on prepared layers

Fluorescence microscopy shows live algae as bright yellow cells, while dead cells, where chlorophyll is partly decomposed, are less bright and darker (Fig. 2). We verified that there are no cells on the surface before samples immersion, also no dead cells were visible on samples before the irradiation. Results have shown that the surface hydrophobicity correlate with the number of adhered cells (Fig. 3 and 4 left). The highest cell adhesion was visible on hydrophilic samples FASAX and TiO_2 , while a very small number of cells appeared on the UED sample, where the contact angles reached up to 162° . During the cell viability observing it was found that after irradiation, cells were partially damaged on all samples containing TiO_2 (samples TiO_2 , UED/ TiO_2 and FASAX where a small amount of titanium dioxide is probably used as a pigment during production). By focusing on two superhydrophobic coatings UED and UED/ TiO_2 , it can be seen the minimum live cells on the UED surface in first two phases, but some live cells on the sample UED/ TiO_2 . While in the third phase number of live cells increased on the UED surface, the opposite phenomenon can be observed on the UED/ TiO_2 surface (Fig. 4 right). Thus, it can be confirmed that the surface is photocatalytic active despite its superhydrophobic character.

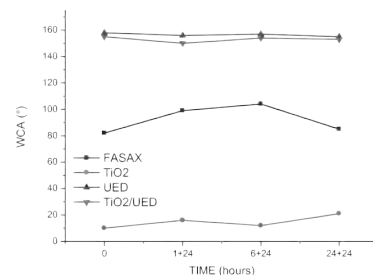


Figure 3: Contact angle values after each test phase for all prepared layers

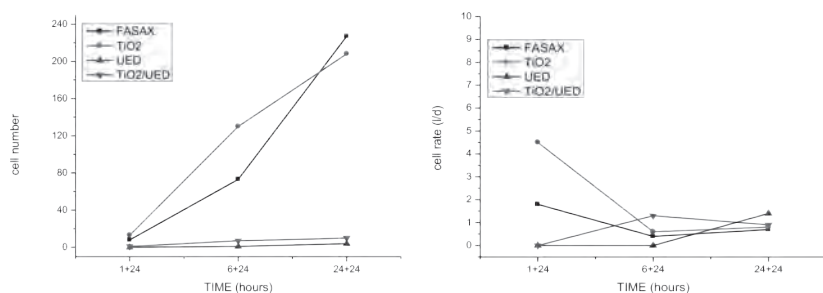


Figure 4: Total number of *C. kessleri* cells (left) and live/dead cell ratio (right) after each test phase

Conclusions

Although, the TiO_2 layer was highly photocatalytic active, there was no effective cell degradation and therefore, a permanent accumulation of algae persisted. Our results show that nonwetting properties play a crucial role in biofouling prevention of surfaces. On the other hand, there was a gradual increase in number of *Chlorella kessleri* cells on superhydrophobic surfaces. For that reason, cells viability was not suppressed and it is therefore possible to assume their further growth. Layers exhibiting combined properties are the most efficient for façades protection from biofouling.

Acknowledgement

This research was supported by Masaryk university, project number TACR TE02000011, funded by Technology Agency of Czech Republic, project number CZ.1.05/2.1.00/03.0086 funded by European Regional Development Fund and project LO1411(NPU I) funded by Ministry of Education Youth and Sports of the Czech republic.

References

- [1] E. J. Park, H. S. Yoon, D. H. Kim, Y. H. Kim, Y. D. Kim, Preparation of self-cleaning surfaces with a dual functionality of superhydrophobicity and photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, Volume 319, 2014, Pages 367–371
- [2] L. Wang, J. Yang, Y. Zhu, Z. Li, T. Sheng, Y.M. Hu, D. Yang, A study of the mechanical and chemical durability of Ultra-Ever Dry Superhydrophobic coating on low carbon steel surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 497, 2016, Pages 16–27

MODIFICATION OF POWDER FILLERS WETTABILITY BY PLASMA TREATMENT

MODIFIKACE SMÁČIVOSTI PRÁŠKOVÝCH PLNIV POMOCÍ PLAZMATU

PIJÁKOVÁ B.

Department of Physical Electronics; Masaryk university; Kotlářská 2; CZ- 611 37 Brno

Summary

In addition to organic colourings or inorganic pigments, painting systems include the presence of numerous powder fillers. Different wettability of powder components forms the problem of inhomogeneous miscibility in solvents, causing nonuniformity of chemical composition in volume. Producers incorporate methods such as continuous mixing or ultrasound mixing to prevent sedimentation or to introduce the maximum amount of immiscible powders to the volume. However, direct modification of powder wettability can improve the miscibility and prolong the sedimentation process. One approach to decrease liquid contact angle of materials is plasma treatment.

In this work, I present the modification of powder fillers dispersions, based on polyolefin waxes in deionized water, using RF plasma jet in liquid environment. Gaseous medium was pure argon, argon/nitrogen mixture and argon/oxygen mixture. Tested treatment times were 0.5 min, 1 min and 2 min. Experimental RF power was 120 W and 150 W. Sedimentation was observed and recorded for 10 min subsequent to plasma modification.

To investigate the effect of plasma modification on powder wettability, contact angle measurement via sessile drop method were processed on dry-modified fillers. Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy and infrared spectroscopy showed possible changes in particle aggregation, shape or bulk chemical composition.

SELF-CROSSLINKING LATEX COATING BINDERS WITH EMBEDDED NANOPARTICLES OF ZnO AND/OR MgO

SAMOSÍŤUJÍCÍ LATEXOVÁ POJIVA NÁTĚROVÝCH HMOT
S INKORPOROVANÝMI NANOČÁSTICEMI ZnO A/NEBO MgO

MACHOTOVÁ J.¹, KALEDOVÁ A.¹, PEJCHALOVÁ M.²

¹ Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice

² Katedra biologických a biochemických věd FCHT, Univerzita Pardubice

Summary

The aim of the present work was a facile fabrication of ambient temperature self-crosslinking acrylic coating binders comprising nanoparticles of ZnO and MgO, respectively, in the role of ionic crosslinkers, antibacterial agents and flash-rust inhibitors. The incorporation of inorganic nanoparticles (without any surface treatment) was performed during the synthesis of a polymer dispersion carried out by a two-stage emulsion polymerization technique. For the covalent self-crosslinking, diacetone acrylamide was copolymerized into the into the second stage polymer to provide sites for the subsequent reaction with adipic acid dihydrazide. The latex storage stability and coating performance were compared with respect to the type and concentration of incorporated nanoparticles. It was found that latex coating compositions containing nanostructured ZnO and MgO, respectively, exhibited a long-term shelf-life stability and provided crosslinked smooth transparent coating films of high gloss, enhanced water and solvent resistance and favorable mechanical properties. Moreover, latexes containing ZnO nanoparticles provided bacteriostatic coating films, whereas latexes containing MgO nanoparticles showed a significant decrease in minimum film forming temperature and inhibited flash rust formation pronouncedly. In case of mixing the MgO based and ZnO based latexes in the ratio 1/2, the superior qualities of the individual latexes were maintained.

Keywords

Self-crosslinking latex, nanoparticle, zinc oxide, magnesium oxide, antibacterial activity, flash rust

Acknowledgement

The Technological Agency of the Czech Republic (TH02010140) is gratefully acknowledged for supporting this work.

HROMADNÉ KATAFORETICKÉ LAKOVÁNÍ A TESTOVÁNÍ FUNKČNOSTI KATOD

BULK CATAPHORETIC PAINTING AND TESTING CATHODES

HYLÁK K.¹, KREIBICH V.¹, DRAŠNAR P.¹, MATUŠKA Z.²

¹ Ústav strojírenské technologie, Obor povrchových úprav, ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6

² MEGA-TEC s.r.o., Průmyslová 1415, 593 01 Bystrice nad Pernštejnem

Summary

This article should show the function and usability of electrodes for bulk cathodization painting. Unlike conventional technology, there are changes in the way the electric current is applied to the painted parts. Current transfers are provided by electrodes that are in random contact with the painted parts. The aim of the research is to find a solution how to coat small parts in bulk to ensure an automated process. Application surface protect automation is now imperative for a number of companies.

Key words

Bulk cathodization, mass cathodization, testing cathodes, hydrophobic protection, corrosive protection

Hromadný způsob lakování

Hromadný způsob kataforetického lakování eliminuje nutnost ručního zavěšení dílů a otevírá tak možnosti pro povlakování sypkého materiálu, jako je například dekorativní bižuterie či spojovací materiál. Modifikovaný způsob kataforetického lakování je přednostně založen na nahodilém kontaktu mezi katodou a upravovaným dílem. Zdrojem nahodilých kontaktů mezi díly a katodou je tíhové zrychlení samotného dílu. Jestliže takový kontakt nastane, lze uvažovat elektrodu s dílcem za jednotnou katodu. Hromadný způsob s sebou nese několik problémů, které vycházejí ze samotné fyzikální podstaty elektroforetického děje. Prvním problémem je povlakování dílů po celém povrchu, kde se mohou vyskytovat nepovlakovaná místa ve stykových plochách, a to sice mezi katodou a upravovaným dílcem, či mezi dílci samotnými. Tento problém lze částečně řešit zavedením pohybu dílců při procesu lakování a zajistit tak více nahodilých el. kontaktů včetně přítomnosti lázně. Další problém vychází ze samotné technologie kataforetického lakování, a to sice vytváření povlaku na katodě přenášejí el. proud do dílce. Vyloučený povlak na katodě se tak stává dielektrikem a přenos el. proududále eliminuje.

Řešení těchto problémů nese několik variant, například zavedením rotačního pohybu při lakování, mechanické (chemické) čištění katod v průběhu lakování, nebo zajištění hydrofobního povrchu katod vhodnou povrchovou úpravou.[1,4,5]

Experiment

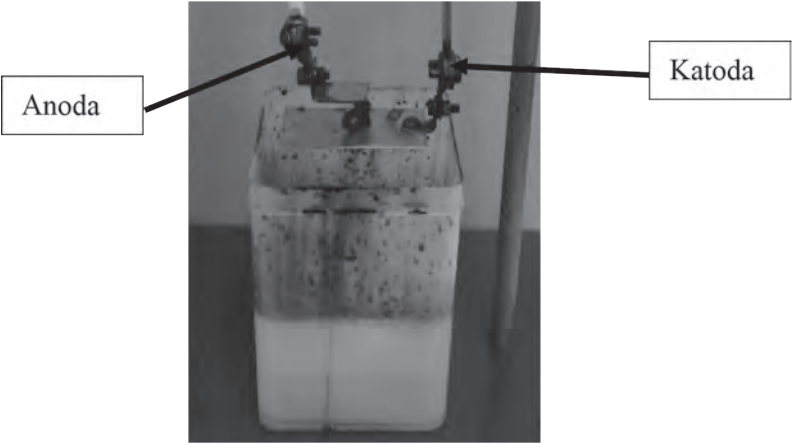
Experimentální část se zabývá porovnáním funkčnosti elektrod, respektive katod, pro které byly vybrány různé materiály, s následnou povrchovou úpravou a cílem nalezení vhodného kompromisu mezi el. vodivostí povrchu a schopností eliminace vytvoření izolační vrstvy na katodě. Nátěrovou hmotu pro povlakování tvoří epoxi-polyuretanová pryskyřice. Elektricky stejnosměrný proud dodával zdroj THAOXIN KXN-5005D (5A,500V). Povlakování probíhalo na principu položení jednoho dílce na katodu, následného ponoření elektrod do KTL lázně, zapnutí elektrického pole, vyjmutí dílce a oplachu v ultrafiltrátu.

Materiál katody	Povrchová úprava	Rozměry
Q-panel Al-slitina 2024 - T3	Bez PÚ	50x90x0,5
	Elox 5 [μm]	50x90x0,5
	Elox 15 [μm]	60x80x0,5
	KTL povlak - nevypálený	50x90x0,5
	Hydrofobní postřik	50x90x0,5
Grafit R 8500	Bez PÚ	50x90x5
	KTL povlak - nevypálený	50x90x5
	Hydrofobní postřik	50x90x5
Korozivzdorná ocel AISI 304	Bez PÚ	50x90x1
	KTL povlak - nevypálený	50x90x1
	Hydrofobní postřik	50x90x1

Tab. 1: Materiály katod včetně povrchové úpravy

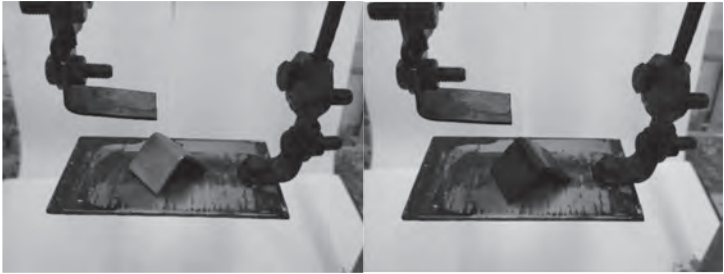
Vzorky použité pro lakování byly ve tvaru „L“ v rozměru 20 x 20 mm s tloušťkou stěny 2 mm, jako materiál byla zvolena běžná konstrukční ocel S 235. Všechny vzorky byly před lakováním mořeny v 17 % HCL po dobu 10 min, při 22 °C.[2,3]

Výsledný experiment probíhal v laboratorním zařízení, který tvořil polohovatelný stojan s elektrodami včetně KTL lázně, el. kabely a zdroj stejnosměrného proudu, viz obr. 1 [2, 3].



Obr. 1: Ukázka zkušebního demonstrátoru elektrod pro kataforetického lakování

Vyloučené KTL povlaky na katodě i materiálu byly sledovány opticky, zdali je vrstva kontinuální, dostatečně velká či nikoli. Experiment je přednostně zaměřen na ošetření elektrod, konkrétně katod při použití modifikované technologie kataforetického povlakování. Zmíněná modifikace je založená na bez závěsném systému, kde jednotlivé dílce nejsou ručně navěšovány, ale jsou s katodou v tzv. náhodném kontaktu, viz obr. 2 [6].



Obr. 2: Ukázka depozice vzorku na katodě opatřené hydrofobním postřikem před ponořením do KTL lázně vlevo, vpravo vyjmutí elektrod z KTL lázně a oplach ultrafiltrátem, drobný díl vykazuje 100% povlakování [6]

Vyhodnocení

Cílem experimentu bylo převážně ověřit funkčnost kataforetické technologie při použití různých materiálů a povrchové úpravy katod. Výsledkem a hodnocení experimentu bylo porovnat počet povlakovaných vzorků pro příslušnou katodu včetně výsledné tloušťky povlaku po vypálení.[6]

Materiál: Al – slitina 2024 – T3				
Povrchová úprava katody	U [V]	I [A]	Povlakované díly [ks]	Tloušťka povlaku [μm]
Bez PÚ	150	3	1	12
Elox 5 μm	150	3	1	9,6
Elox 15 μm	150	3	0	0
KTL povlak nevypálený	150	3	4	(10; 7,8; 8; 7)
Hydrofobní postřik	150	3	7	(14; 12; 8; 8,9; 8; 10; 3,5)

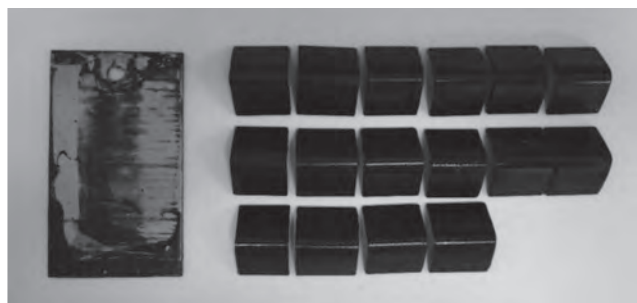
Tab. 2: Vyhodnocení KTL lakování s použitím katody z Al – slitiny

Materiál: korozivzdorná ocel AISI 304				
Povrchová úprava katody	U [V]	I [A]	Povlakované díly [ks]	Tloušťka povlaku [μm]
Bez PÚ	150	3	1	13
KTL povlak nevypálený	150	3	2	(11;8)
Hydrofobní postřik	300	3	16 a více	(32; 33; 31; 30; 29; 28; 27; 26; 32; 22; 24; 22; 26; 23; 26; 25)

Tab. 3: Vyhodnocení KTL lakování s použitím katody z korozivzdorné oceli AISI 304

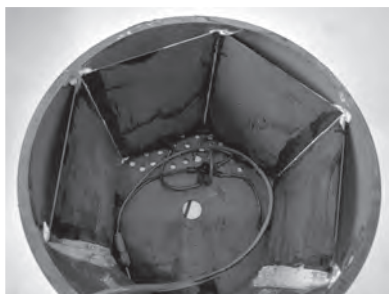
Materiál: grafit R8500				
Povrchová úprava katody	U [V]	I [A]	Povlakované díly [ks]	Tloušťka povlaku [μm]
Bez PÚ	150	3	1	12,5
KTL povlak nevypálený	150	3	6	(13; 13,5; 8; 7; 7,5; 6)
Hydrofobní postřik	150	3	14	(10; 8; 8,2; 6; 10; 9; 7,8; 9; 6; 8; 7,7; 8,8; 7; 7,3)
Vypalování povlaku probíhalo při 160 °C po dobu 20 minut.				

Tab. 4: Vyhodnocení KTL lakování s použitím katody z Grafitu R8005



Obr. 3: Ukázka 16 kusů povlakovaných dílů na jedné katodě z korozivzdorné oceli opatřené hydrofobním postřikem [6]

Při procesu kataforetického lakování došlo k povlakování celé katody včetně upravovaného vzorku (drobného dílu), který byl na katodu pouze položen, výjimku zde ovšem tvořil hydrofobní postřik, který vyloučení povlaku na katodu eliminoval. Vzorky, který byly volně položeny na katodu, vykazovaly ve velké míře kontinuální povlak, místy se objevily defekty v kontaktu vzniklé „přilepením“. V tabulkách 2 až 4 jsou zobrazeny počty vzorků, na kterých se povedlo vytvořit povlak. Počet vzorků byl pro většinu katod limitní, dále již nebyla schopnost přenést do dílu el. proud a povlakování neproběhlo. Výjimku tvořila katoda z korozivzdorné oceli opatřena hydrofobním postřikem, kde počet 16 ks nebyl limitní a byla možnost v pokračování. Po vyhodnocení a nalezení optimální katody s povrchovou úpravou byl zkonstruován kataforetický bubnu, který měl za cíl simulovat takřka reálné lakování hromadným způsobem. Na obrázku 4 je zobrazeno umístění katod uvnitř bubnu, anodu tvoří korozivzdorný plech v blízkosti osy bubnu.



Obr. 4: Ukázka konstrukce kataforetického bubnu

Výsledky lakování z kataforetického bubnu jsou zobrazeny níže na obrázku 5 a 6. Tyto vzorky byly podrobeny pouze vizuální kontrole celistvosti povlaku bez měření tloušťky a přilnavosti.



Obr. 5: První série vzorků po lakování



Obr. 6: Druhá série vzorků po lakování

Diskuze a závěr výsledků

Vyhodnocení a výsledky experimentu ukázaly, že použití korozivzdorného materiálu pro vytvoření katod je optimální, ať už z hlediska následného čištění (chemicky, mechanicky) či aplikací hydrofobní ochrany. Hydrofobní ochrana použita na povrchovou úpravu katod má své důležité opodstatnění, její aplikace je ovšem náročná a ne vždy se podařilo vytvořit funkční povlak a zajistit přenos elektrického proudu do dílce. Využití takto upravených katod z korozivzdorné oceli je také vhodné pro konstrukci kataforetického bubnu, který prokázal ve velké míře svoji funkčnost. Zavedení rotačního pohybu bubnu vytváří velice důležité nahodilé kontakty mezi díly a katodami, které vedou takřka k celoplošnému povlakování. Pohyb dále přispívá k následné separaci dílů, například na pohyblivý pás vedoucí přes oplachy do vypalovací pece.

Poděkování

Experiment byl zpracován v rámci projektu TAČR TH02020019 Vývoj technologie pro hromadné lakování elektroforetickými lakovacími systémy.

Literatura

- [1] Výzkumná zpráva Ú12133-2017-MEGA – 01, *Rešerže stavu problematiky kataforetického lakování drobných dílů*. April 2017.
- [1] Výzkumná zpráva Ú12133-2017-MEGA – 02, *Zařízení pro dávkové kataforetické lakování drobných dílů*. December 2017.
- [1] Výzkumná zpráva Ú12133-2017-MEGA – 03, *Studie zařízení pro kontinuální kataforetické lakování drobných dílů*. December 2017.
- [1] KAFKA, J., *Kataforetické lakování drobných dílů: Cataphoretic painting of small parts*. Praha, 2013. Diplomová práce. ČVUT v Praze, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Ing. Jan Kudláček, Ph.D.
- [1] ZBORIL, P., *Zařízení pro hromadný způsob KTL/Bulk cataphoretic coating technology*. June 2018, Praha 2018, Bakalářská práce, ČVUT v Praze, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Ing. Petr Drašnar, Ph.D.

THE INFLUENCE OF MIXING ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF ANTISTATIC COATINGS CONTAINING NANOPARTICLES

VLIV MÍCHÁNÍ NA FUNKČNÍ VLASTNOSTI ANTISTATICKÝCH POVLAKŮ OBSAHUJÍCÍ NANOČÁSTICE

ZOUBEK M., KUDLÁČEK J., KREIBICH V., JIROUT T.

Czech Technical University in Prague, Department of Manufacturing Technology

Summary

The paper deals with use of conductive nanomaterials in formulation of antistatic paints and the influence of mixing method on final functional properties of coating. The surface electrical resistance of waterborne paint has been modified by conductive MWCNT filler in form of aqueous dispersion. The influence of mixing method on the dispersion of the used nano filler was compared among Visco-jet, rotor-stator and dispersion blade stirrer.

Key words

Paint, antistatic coating, mixing method, nanomaterials, MWCNT, resistivity, conductivity.

Introduction

The research at the Department of Manufacturing Technology CTU in Prague focused on antistatic organic coatings works with many different types of conductive fillers and binders. In cooperation with industry partners we use modern types of binders commonly used in field of corrosion protection. For anti-static paints we use binders based on epoxy resins, polyurethane or water-soluble dispersion of polymers. To get the conductivity of final coating we use metallic and non-metallic fillers in sizes of micro and nanometers. The right combination of binder, filler and method of paint preparation could achieve reduction of amount of filler while increasing utility properties. Number of particles which could be used in matrix for final properties of coating can be reduced by mixing and dispersing optimization which means selecting the appropriate method and process parameters. This is primarily investigated in experiments and tests commonly used in the field of surface treatment.

Antistatic Coatings

Coating systems with increased electrical conductivity are suitable due to the antistatic properties of the coating for environments where it is necessary to suppress the negative effects of electrostatic charge formation on the treated areas. These are primarily negative phenomena such as static attraction (accumulation of dust and dirt on the surface due to electric charge) and static discharges (electrical discharges occurring during discharging). ESD – Electrostatic Discharge presents a considerable risk in many operations and premises, which need to be eliminated. This effect is caused by the change of electric surface resistance to $\leq 1 \cdot 10^6 \Omega$ (electrically conductive coatings) or $1 \cdot 10^6$ to $< 1 \cdot 10^{11} \Omega$ (static dissipative) [1, 2]. Water-soluble paints allow to create such coatings, for example, on surfaces of plastics, concrete and other materials with reduced VOC content. It is preferable to use conductive particles or hygroscopic materials in the form of a pigment / filler to achieve the electrical conductivity of the coating. The most commonly used types of conductive pigments in antistatic paints are metal particles (copper, silver, iron, etc.) and carbon allotropes (carbon black, graphite or carbon nanomaterials). Amount of particles which could be used in matrix for final properties of coating can be reduced by mixing and dispersing optimization which means selecting the appropriate method and process parameters [3, 4]. It is obvious that for the different types of coating systems the same procedures and devices for dispersion cannot be used due to the different properties of the binder or pigment or due to negative influence of applied method (overheating, change of the pigment shape, etc.). In [5, 6, 7] has been published how significant influence on the amount of filler in matrix and on the final antistatic coating properties has the correct choice of dispersant and dispersion parameters on epoxy and water-borne paints. For the verification of influence of mixing method and parameters of the process in formulation of waterborne paint CP55 water-borne paint and MWCNT was used.

Used Coating Material and Filler

Waterborne paint CP 55 by Viton s.r.o. (Viton Ltd.) is a self-base water-down coating material. There were used MWCNT in aqueous dispersion AQUACYL 0301 (Nanocyl SA) as a filler. In experiments there was studied influence of MWCNT on functional properties of coating from concentration from 0.5 wt % to 2.5 wt. %. Subsequently, two concentrations of MWCNT were selected to compare the performance of the dispersion method and its parameters. Visco-jet, rotor-stator and dispersion blade mixer were used for the experiment. To determine the functional and protective properties of the coatings following tests were made: determination of the surface electrical resistance of the coating, determination of specular gloss at the angle of 60° , bend test on a conical mandrel, pull-off test, cross cut test and X-cut tape test. The goal of the test was to check whether the use of AQUACYL 0301 does not have any negative affect on adhesion of final coating and whether the dispersion method affects these tested parameters.

Methods of Dispersion

The IKA T25 Ultra Turrax mixer was used in the experiment with a dispersion extension S 25 N - 25 G. The stator diameter was 25 mm with 12 teeth. The rotor diameter was 17 mm with 2 teeth. The gap between the rotor and the stator was 0.5 mm. This dispersion adapter is suitable for volumes up to 2 liters. The dispersion by means of the rotor – stator attachment is suitable for the mixing, emulsification and dispersion of free – flowing liquid media. There is a high turbulence in the narrow gap between the rotor and the stator. Between the rotor and the stator teeth, the flowing fluid is subjected to pressure, shear, and friction. By axial suction of the fluid to the rotor stator stirrer, the displacement of the fluid between the stator teeth and the high stirrer speed, the particles are evenly dispersed throughout the batch volume. The three cones Visco – jet stirrer with diameter 73.5 mm (diameter of cup = 23 mm) was used in experiment. This type of mixing device is ideal for homogenizing basic products and mixing ingredients. By rotating the cones above and below the plane of rotation, the pressure waves are produced in the front to create strong currents circulating above and below the mixing head. Accelerated laminar flows at the cone outlet and reverse turbulence create a dynamic pressure at the cone inlet. In the case of dispersion blade – blade of 50 mm in diameter conforming to the type of CVS 69 1038.1 was used (a number of teeth 18, a tooth height of 5.35 mm). The dispersion process with this device was conducted under the assumption of turbulent flow.

Determining the Concentration of the Filler

In order to achieve the conductive properties of the coating, conductive pigments are added to the binder in a graded scale of concentrations. The amount of filler is defined primarily by the mass concentration based on the weight of the batch. The aim is to find a concentration that meets the requirement for high conductivity of the coating while preserving other important functional and protective parameters (integrity, adhesion, elasticity, etc.). Once these functional properties have been verified, the selected filler concentrations are used to determine the appropriate dispersion method where the aim is, above all, to increase the utility properties or to optimize the process to reduce the amount of pigment used to achieve the desired properties. A comparison of the performance properties of CP55 water-borne coating with different contents of multi-walled carbon nanotubes is given in Table 1. Table 2 describes the dispersion process characteristics.

MWCNT [wt. %.]	Gloss [GU]	Pull-off tension [MPa] ^{c)}	Bend test	Cross cut & X-cut test.	Resistivity [Ω]
0.0	14.6	5.84	a)	b)	>1014
0.5	10.7	9.95			1.56.108
1.0	9.2	8.99			9.94.105
1.5	5.1	6.20			6.29.105
2.0	6.8	7.10			4.78.105
2.5	4.4	8.78			1.57.105
a) In accordance with ČSN EN ISO 6860: 2006, there were no differences between coatings, none of the coatings caused the paint to peel off from the substrate or crack it.					
b) Cross cut test according to ČSN EN ISO 2409: 2013 classification grade = 0, in case of X cut test according to ČSN EN ISO 16276-2: 2008, also grade 0.					
c) The fracture character of the pull-off test according to ČSN EN ISO 4624: 2016 for the coatings listed in the table was predominantly cohesive, the pull-off value represented the cohesive strength of the coating.					

Tab. 1: Influence of MWCNT on functional properties of coatings

MWCNT [% wt.]	n_1 [min ⁻¹]	t_1 [min]	n_2 [min ⁻¹]	t_2 [min]	P [W]	E [J.kg ⁻¹]	ϵ_{disp} [W.kg ⁻¹]	v_1 [m.s ⁻¹]	v_2 [m.s ⁻¹]
0.0	15,000	0.5	10,000	5.0	27.0	17,830.5	5,785.18	14.07	9.38
0.5	15,000	0.5	10,000	5.0	27.0	17,830.5	5,785.18	14.07	9.38
1.0	15,000	6.0	–	–	69.6	50,150.9	14,915.67	14.07	–
1.5	15,000	0.5	10,000	5.0	27.0	17,830.5	5,785.18	14.07	9.38
2.0	15,000	0.5	10,000	5.0	27.0	17,830.5	5,785.18	14.07	9.38
2.5	15,000	0.5	10,000	5.0	27.0	17,830.5	5,785.18	14.07	9.38
P = power number, E = power supplied to volume; ϵ_{disp} = energy dissipation rate; v = peripheral speed									

Tab. 2: Parameters of dispersion process (rotor stator stirrer)

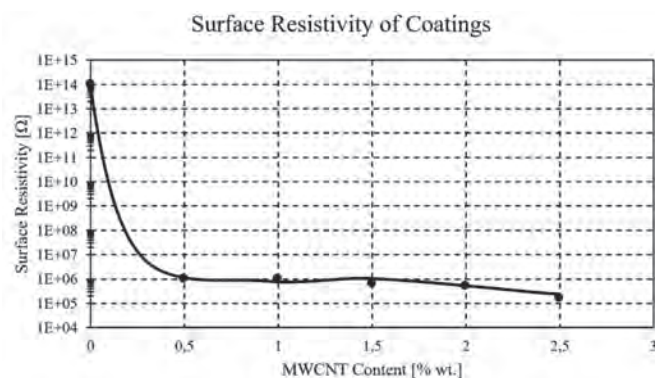


Fig. 1: The surface resistivity of the coating in dependence on the MWCNT content

Influence of Mixing Method

From the findings obtained in Table 1, it can be stated that the use of MWCNT filler in the form of an aqueous suspension leads to an increase in the electrical conductivity of the coating based on CP55. At the same time, the positive effect of the filler on the cohesive strength of the coating and the gloss reduction with the increasing content of the MWCNT is evident. The comparison of the effect of the used dispersion method on the final coating properties is given in Table 3.

MWCNT [% wt.]	Mixing method	Pull-off tension [MPa]	Resistivity [Ω]	n [min ⁻¹]	t [min]	P [W]	E [J.kg ⁻¹]	ϵ_{disp} [W.kg ⁻¹]	v_1 [m.s ⁻¹]
0.5	VJ*	8.53	2.95.10 ¹⁰	1,400	6.0	74.04	25,123.77	614.64	5.39
0.5	RS*	9.95	1.56.10 ⁸	15,000 10,000	0.5 5.0	27.02	19,998.37	5785.18	14.07 9.38
0.5	DB*	9.91	7.34.10 ⁹	3,000	6.0	17.67	5,996.66	972.17	7.84
2.5	VJ*	8.90	3.28.10 ⁵	1,500	6.0	91.06	32,937.82	755.97	5.77
2.5	RS*	8.78	1.48.10 ⁵	15,000 10,000	0.5 5.0	27.02	20,932.78	5,785.18	14.07 9.39
*VJ – Visco jet, RS – rotor stator stirrer, DB – dispersion blade									

Tab. 3: Parameters of different dispersion process and functional properties of coatings

It can be seen from Table 3 that the method of dispersing the conductive filler MWCNT in the CP55 matrix and its parameters have an effect on the resulting resistivity of the coating and the cohesive strength. From Table 3 it can be seen then, that significant thing for MWCNT dispersion of the filler in the form of a liquid suspension is mainly dissipated energy. The values of the dissipated energy for the rotor-stator are allow for a decrease of the mean drop diameter [8], which also confirms the results of measured resistivity values.

Conclusion

From the experiments on the dispersion of MWCNT in the CP55 matrix it is evident that in order to achieve optimal properties it is necessary to choose the method and process parameters which allow to achieve a high value of dissipated energy, high shear friction and sufficient circulation of the batch. In our case the rotor-stator method allows to increase the functional properties of the final coating while reducing the required content of the conductive nano filler. It can be assumed that the high peripheral speed, high shear stress value and dissipated energy allows to break the binding forces of nano materials and thereby improve the distribution of these particles in the coating. Using 1.0% wt. of MWCNT was sufficient to achieve the resistivity of 9.94.10⁵ Ω and when amount increased to 2.5% the resistivity has decreased to 1.57.10⁵ Ω . In terms of choice of the appropriateness of using these fillers for final formulation of paint the following aspects may be crucial:

- antistatic properties (electrically conductive x dissipative coatings),
- resulting product price (do not need to be crucial if specific coating properties are achieved – higher abrasion resistance, service life, increased corrosion protection, optical properties, etc.)
- mechanical properties of the coating,
- resistance of the coating in the given corrosive environment,
- coating lifetime.

Acknowledgment

The research was financed by TE02000011 – Research Center of Surface Treatment – WP5 – Power Engineering.

References

- [1] IEC 61340-2-3:2016 Electrostatics – Part 2–3: *Methods of test for determining the resistance and resistivity of solid materials used to avoid electrostatic charge accumulation*. International Standard.
- [2] Azim, S. S., Satheesh, A., Ramu, K. K., Ramu, S., & Venkatachari, G. (2006). Studies on graphite based conductive paint coatings. *Progress in Organic Coatings* 55(1), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.001>
- [3] Jirout, T., & Rieger, F. (2011). Impeller design for mixing of suspensions. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(7), 1144–1151. doi:10.1016/j.cherd.2010.12.005
- [4] Diblíková, L., Koukalová, A., Kudláček, J., Zoubek, M., & Herrmann, F. (2015). *Properties of functional epoxy coatings modified by carbon nanoparticles*. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.227.127
- [5] Dustebek, J., Kandemir-Cavas, C., Nitodas, S. F., & Cavas, L. (2016). Effects of carbon nanotubes on the mechanical strength of self-polishing antifouling paints. *Progress in Organic Coatings* 98, 18–27. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.020
- [6] Shen, W., Feng, L., Liu, X., Luo, H., Liu, Z., Tong, P., & Zhang, W. (2016). Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying. *Progress in Organic Coatings*, 90, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.006>
- [7] Zhang, J., Xu, S., & Li, W. (2012). High shear mixers: A review of typical applications and studies on power draw, flow pattern, energy dissipation and transfer properties. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 57–58, 25–41. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2012.04.004>
- [8] Handbook of Industrial Mixing Edited by E. L. Paul, V. A. Atlemono-Obeng, and S. M. Kresta. Wiley Interscience: New Jersey. 2004. 1437 pp. ISBN 0-471-26919-0. (2004). *Organic Process Research & Development* 8(3), 540–540. <https://doi.org/10.1021/op049955i>

NÁTĚROVÉ HMOTY PRO DOČASNOU PROTIKOROZNÍ OCHRANU PAINTS FOR TEMPORARY CORROSION PROTECTION

KUDLÁČEK J.¹, ZOUBEK M.¹, KREIBICH V.¹, SLOVINEC M.¹, MATAS F.²

1 Czech Technical University in Prague, Department of Manufacturing Technology
2 Viton, s.r.o.

Summary

The paper deals with comparison of different paints formulated for temporary corrosion protection based on their functional properties, mechanical properties and difficulty of their removal. Corrosion tests in simulated atmospheres (salt spray test, water condensation test) were carried out on paints by several manufacturers. Tests of functional properties of coatings were carried out before and after exposure.

Key words

Paints, temporary corrosion protection, salt spray test, humidity test, adhesion, corrosion protection.

Úvod

V mnoha odvětvích průmyslu jsou produkovány kovové součásti a hotové stroje, které mají nechráněné kovové plochy, které je potřeba chránit do doby další technologické operace či ke koncovému zákazníkovi. Pro tyto kovové součásti může být potřebné zabezpečit ochranu před korozi po dobu jejich skladování nebo přepravy. Docílit této ochrany lze celou řadou prostředků od konzervačních látek, inhibičních látek, přes vhodnou obalovou techniku, speciální metody skladování či pomocí nátěrů. Takováto protikorozní ochrana se nazývá dočasná a je definována jako prostředek, který je snadno odstranitelný z povrchu chráněného kovu a který zabezpečí splnění funkčních a ochranných vlastností po dobu nezbytně nutnou pro další zpracování. Takováto povrchová úprava není určena k trvalé funkci, a nejsou na ni kladeny tak vysoké požadavky na přínavost, estetické vlastnosti a další parametry běžně vyžadované po ochranných povlacích kovů zhotovených pomocí nátěrových hmot. Za stěžejní vlastnosti dočasné protikorozní ochrany tvořené povlaky organických nátěrových hmot lze považovat odolnost široké škále korozních prostředí a jejich agresivité (z hlediska globální přepravy zboží například odolnost přímořskému prostředí, či změnám teploty) dále odolnost slunečnímu záření, abrazi a schopnost snadného odstranění [1, 2, 3, 4].

Experiment

V rámci experimentů realizovaných na Ústavu strojírenské technologie FS ČVUT v Praze bylo provedeno zhodnocení ochranných vlastností nátěrů pro dočasnou protikorozní ochranu při vystavení agresivnímu prostředí v neutrální solné mlze (NSS) dle ČSN EN ISO 9227 a odolnosti proti vlhkosti při kontinuální kondenzační zkoušce (CH) dle ČSN EN ISO 6270-2. Dále bylo provedeno zhodnocení přínavosti nátěrů k základnímu materiálu odtrhovou zkouškou dle ČSN EN ISO 4224, mřížkovou zkouškou dle ČSN EN ISO 2409 a zkouškou křížovým řezem dle ČSN EN ISO 16276-2. Pro účely korozních zkoušek byly zvoleny ocelové desky z materiálu ČSN 11 523 (S355J0) o rozměrech 150 mm x 100 mm x 4 mm a pro ověření náročnosti odstraňování povlaků desky o průměru 105 mm a tloušťce 2 mm ze stejného materiálu. Vzorky byly před nanášením dočasné protikorozní ochrany odmaštěny a následně důkladně otryskány korundovým abrazivem na stupeň min. Sa 2½ dle ČSN EN ISO 8501-1. Parametry drsnosti povrchu vzorků po otryskání odpovídaly při stanovení pomocí referenčního komparátoru ISO 8503/1 segmentu č. 2 (grit – drť), za pomoci Rugotestu N° 3 stupni N9 (Ra 6,3). Drsnost vzorků byla také stanovena drsnoměrem Mitutoyo SJ-301 na dvou deskách, kde průměrná hodnota byla stanovena z 12 měření ($\lambda_c = 2,5$ mm; N = 5) viz tabulka 1.

Průměrná drsnost povrchu	Ra	Rz	Rq	RSm
μm	6,7	46,8	8,6	330

Tab. 1: Průměrné hodnoty drsnosti povrchu tryskaných vzorků

Pro experiment byly zvoleny 4 nátěrové hmoty tří výrobců. Aplikace nátěrových hmot byla provedena metodami uvedenými v Tabulce 2. Od každého typu nátěrové hmoty bylo zhotoveno 8 vzorků o rozměrech 150 x 100 x 4 mm a 5 vzorků o průměru 105 mm a tloušťce 2 mm. Klimatické podmínky při aplikaci nátěrů pro dočasnou protikorozi ochranu uvádí tabulka 3.

Označení	Typ	Výrobce	Metoda aplikace
A	Intergard 269	Akzo Nobel	Vzduchové stříkání
B	Anti-Rust	Protectapeel	Vzduchové stříkání
C	KG 22	Viton	Máčení
D	KG 11	Viton	Vzduchové stříkání

Tabulka 2. – Přehled použitých nátěrových hmot, jejich označení a metoda aplikace

RV [%]	T _p [°C]	T _v [°C]	RB [°C]	ΔT [°C]
44,0	24,9	25,1	12	12,9
RV – relativní vlhkost vzduchu; T _p – teplota podkladu; T _v – teplota vzduchu; RB – teplota rosného bodu; ΔT = T _p -RB				

Tab. 3: Podmínky okolí při aplikaci

Provedené experimenty u jednotlivých povlaků:

Zkouška v solné mlze – A4; A5; A6; A7; B; B2; B5; B6; C2; C3; C4; C5; D2; D3; D4; D5.

Zkouška konstantní kondenzací – A; A3; B4; B7; C; C1; D; D1.

Adhezni zkoušky – A1; A2; B1; B3; C6; C7; D6; D7.

Vyhodnocení zkoušek v umělých atmosférách

Zkouška v neutrální solné mlze byla provedena v komoře Liebis S 400 M-TR dle parametrů daných normou ČSN EN ISO 9227. Před expozicí byly na všech vzorcích zamaskovány hrany maskovacím voskem a na 2 vzorcích od každého nátěru byl proveden řez o rozměru 100 x 0,5 mm. Následně se sledoval průběh tvorby korozních produktů v stanovených intervalech a po expozici se vyhodnotily stupně puchýřkování, proražení a delaminace. Zkouška odolnosti proti vlhkosti probíhala dle ČSN EN ISO 6270-2 na 2 vzorcích z každé nátěrové hmoty. Při zkoušce konstantní kondenzací se vyhodnocovaly parametry puchýřkování a proražení. Výsledky hodnocených parametrů jsou uvedeny v tabulce 4.

Zkouška v neutrální solné mlze						
Vzorek	Prorazavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
A4	Ri 0	V řezu	1,54	0,575	2-2(S2)	336
A7	Ri 0	V řezu, pod puchýřky	2,15	1,4	2-2(S3)	336
U vzorků A5 a A6, které nebyly opatřeny řezem, nedošlo během expozice k žádné viditelné degradaci nebo jiným vadám.						
B	Ri 0	V řezu	-	0,42	2-2(S4)	336
B6	Ri 0	V řezu	-	0,54	2-2(S4)	336
B2	Ri 5	Pod nátěrem	-	-	2-2(S4)	336
B5	Ri 0	-	-	-	2-2(S4)	336
C5	Ri 5	V řezu, pod nátěrem	-	-	-	336
C3	Ri 5	Pod nátěrem	-	-	-	336
Na vzorcích skupiny C nastalo rozsáhlé prorazavění už po 24 hodinách ve zkušební komoře NSS. Po další dobu zkoušení se prorazavění rychle šířilo. K puchýřkování u těchto vzorků nedošlo.						
D4	Ri 4	V řezu, pod nátěrem	0	0,29	-	336
D5	Ri 4	V řezu, pod nátěrem	0	0,21	-	336
D2	Ri 4	Pod nátěrem	-	-	-	336
Zkouška kontinuální kondenzace						
A1, A3	Na těchto vzorcích nedošlo k žádným viditelným korozním defektům ani puchýřkování.					336
B4, B7	Ri 5	-	-	-	3-3 (S5)	336
C6, C7	Ri 3	-	-	-	-	336
D6, D7	Ri 0	-	-	-	-	336

Tab. 4: Vyhodnocení zkoušek v umělých atmosférách

Adheze jednotlivých povlaků

Zhodnocení výsledků odtrhové zkoušky před expozicí v umělých atmosférách:

Nejlepší přilnavost k základnímu materiálu vykazovaly nátěry A a D, jak z důvodu vyššího odtrhového napětí, tak i kvůli převládajícímu koheznímu lomu v povlaku. U nátěru C docházelo zejména k lomu mezi lepidlem a zkušebním tělískem, avšak hodnota odtrhové pevnosti byla > 5,0 MPa. Naopak nátěr B vykazuje výrazně nižší hodnoty přilnavosti, což ale zajišťuje i její o mnoho snazší odstranění dané charakterem povlaku.

Zhodnocení výsledků odtrhové zkoušky po expozici v umělých atmosférách:

U vzorků skupiny A docházelo při odtrhové zkoušce převážně ke koheznímu lomu v lepidle nebo k adhezni lomu mezi lepidlem a nátěrem, a to při napětí v intervalu od 2 MPa až 5 MPa. Odtrhová zkouška prokázala značné proražení u vzorků skupiny B, které nebylo na první pohled zjevné, jelikož docházelo při zkoušce ke koheznímu lomu ve zkorodovaném podkladu. U vzorků skupiny C nedošlo k výrazné změně odtrhového napětí, došlo však ke změně typu lomu indukující snížení přilnavosti nátěru. U vzorků skupiny D byl

vlivem prorezavění zaznamenán pokles odtrhového napětí přibližně o 20 – 40 %. Změnil se i typ lomu, kdy k lomu docházelo k porušení z části ve zkorodovaném podkladu. Vyhodnocení odtrhových zkoušek testovaných povlaků před a po expozici v umělých atmosférách udává tabulka 5.

Před expozicí								
Č. vzorku	A1	A2	B1	B3	C6	C7	D6	D7
Napětí [MPa]	12,42	10,62	1,6	0,88	5,35	5,73	8,6	9,19
Typ lomu	80% B; 20% Y/Z	95% B; 5% Y/Z	100% A/B	100% A/B	100% Y/Z	100% Y/Z	60% B; 40% Y/Z	60% B; 40% Y/Z
Po expozici								
Č. vzorku	A	A3	A5	A6	B2	B4	B5	B7
Napětí [MPa]	4,58	5,37	3,28	3,06	3,12	3,33	3,59	3,2
Typ lomu	100% B/Y	100% Y	100% B/Y	100% B/Y	100% A	80%A; 20% A/B	100% A/B	95% A; 5% A/B
Č. vzorku	C	C1	D	D1	D2	D3		
Napětí [MPa]	4,86	5,24	5,24	5,46	3,85	6,39		
Typ lomu	90% A/B; 10% B/Y	98% B; 2% B/Y	95% B; 5% B/Y	99% B; 1% B/Y	40% A; 60% A/B	97% B; 3% B/Y		

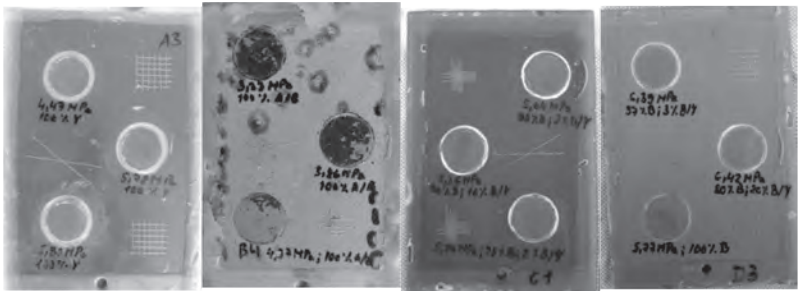
Tab. 4: Vyhodnocení odtrhové zkoušky před a po expozici v umělých atmosférách

Výsledky zkoušek adheze povlaků pomocí mřížkové zkoušky dle ČSN EN ISO 2409 a zkouškou křížovým řezem dle ČSN EN ISO 16276-2 předkládá tabulka 5.

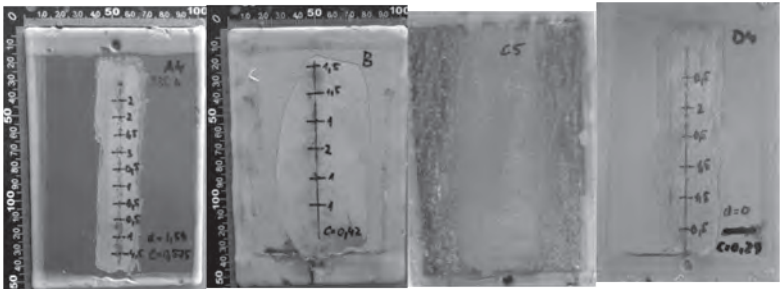
Před expozicí				Po expozici			
Vzorek	Mřížková zkouška		Křížový řez	Vzorek	Křížový řez	Křížový řez	Vzorek
	1.	2.					
A1	0	0	0	A	0	0	0
A2	0	0	0	A3	0	0	0
B1	3	4	3	A5	0	0	0
B3	3	3	2	A6	0	0	0
C6	0	0	0	B2	2	3	0
C7	0	0	0	B4	3	0	0
D6	2	2	2	B5	0	0	0
D7	2	2	2	B7	2	0	0
	C	0	0	0			
	C1	0	0	0			
	D	3	3	3			

	D1	3	3	2			
	D2	4	5	4			
	D3	3	3	3			

Tab. 5: Vyhodnocení odtrhové zkoušky před a po expozici v umělých atmosférách



Obr. 1: Vzorky A3, B4, C1 a D3 po expozici v umělé atmosféře a po provedení zkoušek adheze



Obr. 2: Vzorky A4, B, C5 a D4 po expozici 336 h v neutrální solné mlze



Obr. 3: Mechanické odstranění povlaku Anti-Rust

Závěr

Porovnáním ochranných vlastností vybraných nátěrových hmot lze konstatovat, že nejlepší ochranné vlastnosti v obou zkouškách jednoznačně prokázal nátěr Intergard 269 od společnosti Akzo Nobel, na kterém

se po celou dobu expozice, s výjimkou vzorků opatřených umělým řezem, neobjevily žádné korozní produkty. Nátěr KG 11 od společnosti Viton s.r.o. také jevil uspokojivé funkční vlastnosti. Nutno však podotknout, že tento nátěr není výrobcem kategorizován jako dočasný. Naopak na dočasném nátěru KG 22 od společnosti Viton s.r.o. bylo možné pozorovat rozsáhlou degradaci už po 24 hodinách expozice v NSS a po 72 hodinách v kondenzační komoře. Tyto jevy mohly být ovlivněny nedostatečnou tloušťkou povlaku, jelikož byla máčením nanášena jen jedna vrstva. Proto možno předpokládat vyšší ochrannou schopnost nátěru KG 22 při nanesení vyšší tloušťky povlaku. Nátěrová hmota Anti-Rust od společnosti Protectapeel vykazovala značně nízkou odolnost vůči vlhkosti, když se po 24 hodinách v kondenzační komoře začaly tvořit puchýřky. Puchýřkování bylo na tomto nátěru v menší míře viditelné i při zkoušce NSS. Dosažené výsledky u tohoto nátěru však můžou být zkresleny z důvodu nedodržení doporučeného způsobu aplikace, kdy bylo pro aplikaci použité vzduchové stříkání místo bezvzduchového doporučeného výrobcem v technickém listu, což mohlo způsobit zvýšenou porézitu povlaku.

Jedním z nejdůležitějších faktorů pro kvalitu dočasné protikorozní ochrany je náročnost odstranění. V rámci experimentů byla zkoušena náročnost odstranění nátěrů mechanickými prostředky a chemickým odstraňovačem. Zde dosáhla nejlepších výsledků nátěrová hmota Anti-Rust. Jejich odstranění lze pravděpodobně provést ponorem do lázně s účinnějším odstraňovačem a následným očištěním stlačenou vodou, což je výhodné i pro čištění větších součástí. V praxi však nemusí být odstranění těchto nátěrů potřebné, jelikož je možné je využít jako základní, popřípadě spojovací nátěr.

Provedené odtrhové zkoušky neprokázaly výrazné rozdíly v odtrhové pevnosti před a po expozici ve zkušebních komorách u nátěrové hmoty Intergard 269. Z důvodu nízké tloušťky povlaku KG 22 nemusí být výsledky zkoušek přilnavosti zcela přesné, avšak dle změny typu lomu lze předpokládat sníženou přilnavost KG 22 po vystavení korozním zkouškám. Zkoušky u nátěru KG 22 prokázaly výrazný pokles odtahové pevnosti.

Poděkování

Tato práce byla vypracována na základě podpory centra kompetence CVPÚ (Centrum výzkumu povrchových úprav – TE0200011) za finanční spoluúčasti TA ČR.

Literatura

- [1] SCHWEITZER, Philip A., *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2010. ISBN 1420067702.
- [2] KREISLOVÁ, Kateřina., *Dočasná protikorozní ochrana: příručka pro uživatele*. Praha: SVÚOM, 2008. ISBN 9788090393318.
- [3] DONOVAN, P. D., *Protection of metals from corrosion in storage and transit*. Chichester: Ellis Horwood, 1986. Ellis Horwood series in corrosion and its prevention.
- [4] BENEŠOVÁ, Jaroslava a Miroslav SVOBODA, *Předikce účinnosti organických povlaků na základě laboratorních zkoušek*. Praha: SVÚOM, c2010. Metody sledování životnosti. ISBN 978-80-87444-06-1.

KOROZNÍ ODOLNOST MODERNÍCH CHEMICKÝCH PŘEDÚPRAV POVRCHU

CORROSION RESISTANCE OF MODERN CHEMICAL PRE-TREATMENTS OF THE SURFACE

SVOBODA J.¹, KUDLÁČEK J.¹, KREIBICH V.¹, HERRMANN F.²

1 České vysoké učení technické v Praze, Ústav strojírenské technologie, Technická 4, 166 07, Praha, Česká republika

2 Synpo a.s., S.K.Neumanna 1316, 532 07, Pardubice, Česká republika

Summary

The paper deals with using new alternative pre-treatments of hot dip galvanized materials for the adhesion of organic coatings. In the first part of the paper are mentioned new perspective technologies of chemical pre-treatments and the second part is devoted to the comparison of five different chemical pre-treatments and their influence on adhesion of organic coatings and corrosion resistance.

Key words

Chemical pre-treatment, organosilanes, chromating, phosphating, adhesion, pull-off test, corrosion resistance

Předmětem tohoto článku je shrnutí současných poznatků předúprav povrchu, zejména na žárově zinkovaných površích. V úvodu tohoto článku je krátké shrnutí dané problematiky v oblasti chemických předúprav materiálů, neboť správná a kvalitní předúprava povrchu je základem životnosti celého duplexního systému, tedy kombinace zinku a organického povlaku. Z praktických znalostí a výzkumu je známo, že pokud aplikujeme organický povlak nátěrové hmoty na nedostatečně předupravený povrch žárově pozinkované součásti nebo dokonce na povrch bez předúpravy, budeme se potýkat s řadou problémů. Po určité době bude povlak vystavený agresivnímu koroznímu prostředí degradovat, dojde ke ztrátě přilnavosti a bude docházet k ztrátě adheze mezi organickým povlakem a žárově pozinkovanou součástí. Vzhledem k rozvoji žárového zinkování a tím i duplexních systémů a úpravy povrchů jsou nová řešení a vazby těchto povlaků velmi aktuální.

Chemické předúpravy jsou základním krokem vytvoření tzv. konverzních vrstev, zejména na ocelovém, hliníkovém a zinkovém podkladu. Díky těmto předúpravám povrchu dosahujeme zvýšení přilnavosti nátěrového systému a celkovou odolnost proti korozi. Tradiční předúpravy povrchu před nanášením organických nátěrových hmot jsou nyní vystřídány těmi šetrnějšími k životnímu prostředí. Významným zástupcem nových předúprav povrchu materiálu jsou zejména ty na bázi zirkonia a titanu, vylučované z roztoků s obsahem fluorozirkoničtanů, ale také povlaky z předhydrolyzovaných organosilikátů. Právě těmto předúpravám bude věnována výzkumná činnost.

Dalším obsahem tohoto článku je také představení aplikace těchto moderních předúprav a porovnání se stávajícími předúpravami z hlediska přilnavosti a korozní odolnosti celkového systému protikorozní ochrany.

1 Stav problematiky

Konverzní vrstvy poskytují dostatečnou pórovitost a morfologii povrchu pro přilnavost organických povlaků [1]. Existuje řada metod pro vytváření konverzních vrstev na bázi fosfátů, chromátů, modifikovaných typů železnatých fosfátů, Ti-Zr konverzních vrstev atd. Každá z výše zmíněných chemických předúprav povrchu má svůj vliv na přilnavost organických povlaků, což je i předmětem této práce.

Tradiční předúpravy povrchu před nanášením organických nátěrových hmot jsou dnes postupně vystřídány těmi šetrnějšími k životnímu prostředí.

1.1 Předúpravy na bázi oxidu zirkonia a titanu

Předúpravy povrchu na bázi titanu či zirkonia se během uplynulého desetiletí staly hlavními alternativami k často používané chemické předúpravě, tedy chromátování. Tyto roztoky se typicky skládají z fosforečnanu manganatého, hexafluoridu titanu (zirkonia) a organického polymeru v mírně kyselém vodném roztoku.

Předúpravy na bázi Ti/Zr nebyly doposud tak zkoumány, jako rozsáhlá chemická předúprava na bázi chromu. [2]

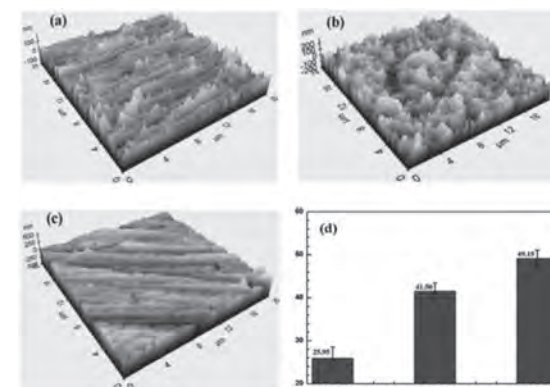
Před vlastní předúpravou pozinkované oceli se kovový povrch běžně odmašťuje alkalickým roztokem, aby se odstranily veškeré ulpělé nečistoty. Povrchové nečistoty snižují reaktivitu povrchu s pasivační zirkoničtou lázní. Pasivační roztoky lze aplikovat pomocí ponoru či postřiku. Při kontaktu pasivačního roztoku s povrchem pozinkované oceli dochází nejprve k mírné oxidaci povrchu. V případě zinku vlivem anodické rozpouštěcí reakce vznikají ionty zinku (Zn^{2+}) a elektrony (e^-). Odpovídající katodové reakce vedou k tvorbě vodíku a redukci kyslíku, což naopak vytváří ionty OH. Tvorba hydroxidových iontů zvyšuje lokálně pH a vede k precipitaci rozpuštěných kovových iontů (hydroxidů a fosfátů). Rozpuštění povrchu kyselým roztokem fluoridu a následnou tvorbou stabilního pasivujícího filmu lze považovat za vhodný způsob tvorby jakékoliv konverzní vrstvy. Kovové hydroxidy podporují ochranu proti korozi. Bylo prokázáno, že vrstva $\text{Zn}(\text{OH})_2$ vykazuje lepší ochranné vlastnosti než ZnO vrstva, kvůli nízké elektrické vodivosti. Může také docházet ke kondenzaci vzniklých hydroxidů, což vede k tvorbě amorfni a polymerní sítě, podobně jako siloxanová (Si-O-Si) síť. Polymer obsažený v pasivačním roztoku je navržen tak, aby vytvořil film na povrchu konverzní vrstvy, čímž se zvyšuje adheze organického povlaku.

Fosfátové konverzní vrstvy se stále nahrazují různými alternativami, zejména kvůli šetrnosti k životnímu prostředí, energetiky a dalších procesních hledisek. Hlavním problémem je likvidace odpadu fosfátovacích lázní, které mají provozní teploty od 30 do 99 °C. Ve fosfátovacích lázních se tvoří velké množství kalu, což vyžaduje častou údržbu k udržení provozu lázně.

Dále může být problém s kyselinou chromovou, která se používá jako další těsnící krok pro snížení poréznosti konverzní vrstvy a zvýšení odolnosti proti korozi. V důsledku těchto rostoucích tlaků ekologů s konverzními vrstvami se vyvíjí nové alternativy, které jsou šetrnější k životnímu prostředí a zachovávají dobrou korozní odolnost, zejména ty na bázi Zr nebo Zr a Ti.

V posledních desetiletích se ukázaly další perspektivní techniky, které dokáží poměrně dobře nahradit fosfátování. Jedná se zejména o použití oxidu zirkoničitého na povrchu pomocí metody sol – gel nebo ponořením v kyselině hexafluorizirkoničité (H_2ZrF_6). Bylo zjištěno, že povlaky ZrO_2 o tloušťce 18 až 30 nm poskytují vyšší ochranu proti korozi oproti klasickým fosfátům na nízkouhlíkových ocelích. Zirkonium absorbovaný v povrchových vrstvách se nejčastěji vyskytuje jako oxid zirkoničitý (ZrO_2). Bylo zjištěno, že oxid zirkoničitý ve vrstvách do 50 nm nebo méně, vykazuje srovnatelnou odolnost s běžnými chromáty a fosfáty. Vliv koncentrace fluoridu v lázni a jeho pH je také velmi důležité pro vlastnosti povlaku. Zirkonium se vyskytuje v povlaku v různých formách, hlavně tedy jako oxid zirkoničitý (ZrO_2), kdežto titan se vyskytuje jen ve formě (TiO_2).

Takto vzniklé konverzní vrstvy jsou ve srovnání s nátěrovými hmotami velmi tenké. Ve srovnání s konverzními vrstvami obsahujícími Cr, většina vrstev bez Cr nemá dostatečnou antikorozi schopnost. Chromáty mohou migrovat na poškozená místa, jestliže je konverzní vrstva odhalena kvůli vysokému oxidačnímu potenciálu šestimocného chromu (snížení Cr^{VI} na Cr^{3+}). Redukce chromu účinně snižuje rychlost koroze kovu. Konverzní vrstvy bez Cr chrání povrch hlavně díky tvorbě bariér, které brání přístupu iontů a kyslíku ke kovu, a také zvýšená adheze nátěrové hmoty ke kovu.



Obr. 1: (a) AFM (Atomic Force Microscopy) snímek povrchu s Ti/Zr/V konverzní vrstvou (TZVCC), (b) AFM snímek po chromátování (CCC), (c) povrch bez chemické předúpravy (AA6063), (d) graf s jednotlivými drsnostmi [3]

1.2 Chemická předúprava pomocí organosilikátů

Regulace v aplikaci toxických látek v oblasti povrchových úprav mají za následek hledání nových alternativních technologií, které splňují ekologická a hygienická pravidla. Vhodnou alternativou by mohly být do budoucna organosilikáty, jejichž vysoká variabilita umožňuje užití v široké škále povrchových úprav.

Samotná aplikace je omezená pouze hořlavostí a těkavostí látek, nicméně i tuto skutečnost výrobci vyřešili a začali nabízet hydrolyzáty původních organosilikátů. Vývoj a aplikace organosilikátů v posledních letech výsoce vzrostl. S rostoucím zájmem o ně rostla i jejich produkce, to má za následek pokles ceny na akceptovatelnou úroveň [4].

Monomerní sloučeninou pro přípravu organosilanů jsou silany. Chemický vzorek silanu je SiH_4 . Silan se vyrábí metalurgicky z čistého křemíku pomocí dvoustupňového procesu. V prvním kroku reaguje křemík ve formě prášku s chlorovodíkem za teploty asi 300 °C podle rovnice [5]:



V druhém kroku dochází k disproportionaci trichlorsilanu na silan a tetrachlorid křemíku [5]:



V oboru povrchových úprav se zejména vyskytují organosilany s alkoxy skupinami, (methoxy $\text{CH}_3\text{-O-}$, ethoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-}$, případně propoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$).

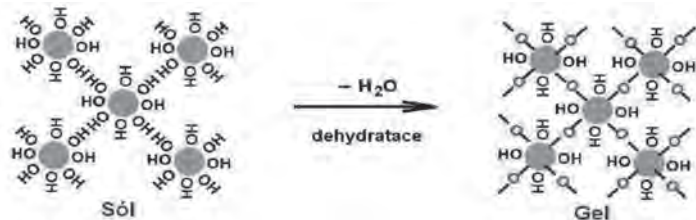
Využívají vazby mezi oxidickými vrstvami na kovech a hydroxylovými skupinami, které vznikají při hydrolyze uvolněním metanu, etanolu či propanolu nebo vazby siloxanové mezi částicemi organosilanu a volných hydrolyzovaných molekul. Často obsahují i jiné organické funkční skupiny. [4]

Používané organosilany mohou být tříděny do několika skupin podle jejich struktury:

- Tetraalkoxylovaný silan SiX_4 (TEOS) – používaný zejména pro zinksilikátové nátěrové hmoty, kde X jsou alkoxy skupiny schopné hydrolyzy.
- Alkyltrialkoxy silany $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ – používané pro hydrofobní úpravy.
- Alkyltrialkoxy silany s organofunkční chemickou skupinou $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$, mající široké možnosti aplikací, kde Y je organofunkční skupina (amino, epoxy, merkaptó, polysulfid), schopná reakce jak s kovy tak i s polymery.
- Bis silany $\text{X}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_2$ – používané pro pasivace povrchu, bez přilnavosti k náteru, snadno síťují pro vysoký počet hydrolyzovaných hydroxylových skupin.
- Bis silany s organofunkční skupinou $\text{X}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}(\text{CH}_2)_m\text{SiX}_2$ – přilnavost a kompatibilního pigmentu a plniv plastu a pryže [4].

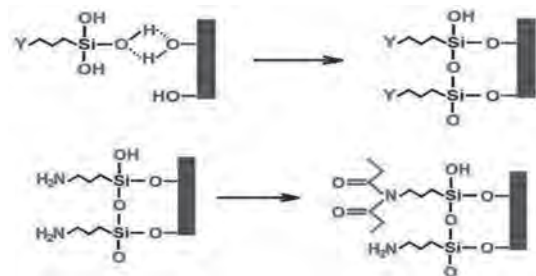
Základní chemické vazby hydrolyzovaných organosilanů vznikají tvorbou vodíkových můstků mezi silanolovými – hydroxylovými skupinami. Vodíkové můstky se vytvářejí po dehydrataci siloxanové vazby. Vznik vodíkových vazeb je hlavní příčinou při vzniku vrstev na pevných substrátech sál – gel technologií a u pravidelných uspořádaných samo organizujících se struktur.

Konverzní lázně, ale i upravený povrch obsahují mnoho volných hydroxylových skupin. Na hydroxidy kovu se v hydrolyzovaných organosilanů vážou silanovou vazbou křemičité částice a vzniká dobře lepicí gel na povrchu kovu. Také hydratované sloučeniny křemíku v lázních vytváří sál, vážou se na hydroxidy kovu nejprve slabým vodíkovým můstkem, který vytváří gelovou vrstvu na povrchu kovu. Tepelným zpracováním vrstva dehydratuje a vytvoří se pevná vazba mezi oxidem kovu a křemíkem [4].



Obr. 2: Schéma tvorby vrstvy sál – gel technologií

Technologie sál-gel umožňuje pevnými chemickými vazbami připojit organosilan k povrchu kovu. Také umožňuje zvolit organosilan s vhodnými funkčními skupinami pro vytvoření pevných chemických vazeb s organickými polymery. Vhodné jsou zejména ty, které jsou schopné zapojit se do vytvrzujících polymerizačních reakcí organických předpolymerů. Jedná se o aminoskupiny s ethoxyovou skupinou pro epoxidy a polyuretany, polysulfidický řetězec pro pryže apod. První stupeň pevné vazby ke kovům je patrný z obr. 3 [4].



Obr. 3: Vznik pevné vazby organosilanu s vhodnou funkční skupinou k povrchu kovu s konverzní vrstvou

2. Aplikace a metody zkoušení

Pro experiment byly použity zkušební vzorky z konstrukční oceli S235JR o rozměrech 150 x 100 x 3 mm., které byly následně žárově pozinkovány ponorem [6].

Pro porovnání adheze organického povlaku a žárově pozinkovaného materiálu pomocí nových metod předúprav povrchu a stávajících, bylo zvoleno tyto aplikace a produkty:

- Aktivace povrchu – HNO_3
- Aplikace Ti-Zr – Pragokor BP, SurTec 6096 V
- Chromátování – Novopass 201
- Organosilany – Coatosil MP 200

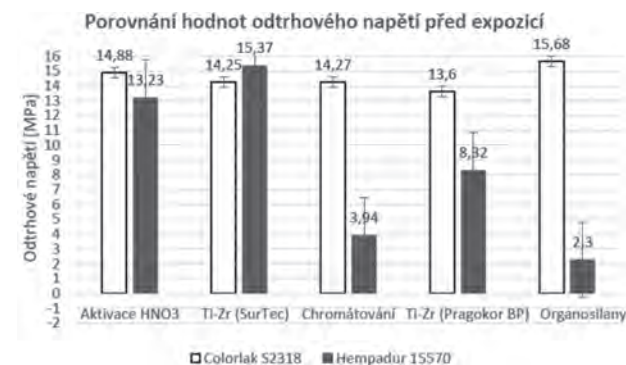
Pro experiment byly použity dvě epoxidové základové hmoty na pozinkované podklady, tedy S2318 EPAX (Colorlak a.s.), Hempadur (Hempel a.s.). Tyto nátěrové hmoty byly připraveny dle technologického předpisu výrobce.

Z důvodu obsáhlosti daného tématu a výsledků experimentu byly vybrány pouze některé, které dávají nástin korozní odolnosti výše zmíněných chemických předúprav v kombinaci s vybranými NS. Na zkušebních vzorcích byla provedena zkouška v kondenzační komoře dle normy ČSN EN ISO 6270-1 a v solné mlze dle ČSN EN ISO 9227. Zkouška v kondenzační komoře probíhá při $(38 \pm 2)^\circ\text{C}$, teplota v solné mlze pak $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, kde je rozprašován 5 % roztok chloridu sodného s demineralizovanou vodou.

Časové rozestupy kontrol a fotodokumentace zkušebních vzorků probíhaly po 24, 48, 72, 120, 168, 268, 360, 420, 500, 596 (572 pro solnou mlhu), 644, 720, 788, 860, 932, 1000 hodin.

Prvních 22 vzorků bylo hodnoceno po 360 hodinách, zbylých 32 vzorků po 1000 hodinách kdy byl experiment ukončen. Tento interval byl zvolen z důvodu degradace některých systémů po expozici 360 hodin, kdy byl odebrán jeden vzorek z každé série. Na zkušebních vzorcích byla provedena také zkouška křížovým řezem a mřížková zkouška, stanovení stupně delaminace a podkorodování NS. Tyto výsledky však nejsou z důvodu obsáhlosti součástí tohoto článku.

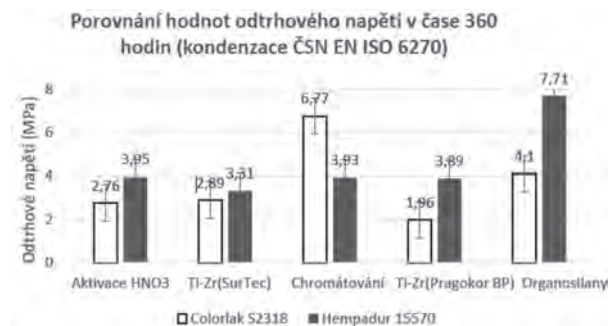
2.1 Zkouška v kondenzační komoře dle ČSN EN ISO 6270-1 a solné mlze dle ČSN EN ISO 9227



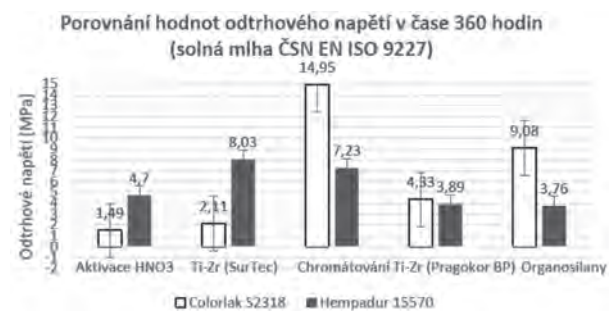
Graf. 1: Hodnoty odtrhových napětí před expozicí

Z grafu 1 je patrné, že NS Colorlak S2318 dosahoval vyšších odtrhových napětí a pro většinu zkoušených chemických předúprav se pohybuje v rozmezí 13-16 MPa. NS Hempadur 15570 naopak má rozdílné hodnoty pro všechny chemické předúpravy. Pro aktivaci HNO_3 a fosfátování má srovnatelné výsledky s NS Colorlak S2318, ale pro zbylé tři technologie (chromátování, Ti-Zr (Pragokor BP) a organosilany) má přibližně 2 – 8x menší hodnoty odtrhového napětí v závislosti na dané předúpravě.

Nejvyšších odtrhových napětí bylo dosaženo při použití chemické předúpravy s organosilany (Coatosil MP 200) společně s NS Colorlak S2318 (15,68 MPa). Druhá nejvyšší hodnota odtrhových napětí byla dosažena pomocí Ti-Zr (Pragokor BP) s NS Hempadur 15570 (15,37 MPa) a aktivací pomocí HNO_3 s NS Colorlak S2318 (14,88 MPa). Nejnižší hodnoty odtrhových napětí bylo dosaženo při použití chemické předúpravy s organosilany společně s NS Hempadur 15570 (2,3 MPa).



Graf 2: Hodnoty odtrhových napětí před expozicí v kondenzační komoře po 360 hodinách

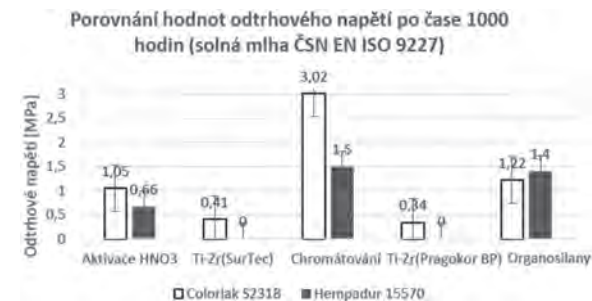


Graf 3: Hodnoty odtrhových napětí před expozicí v solné mlze po 360 hodinách

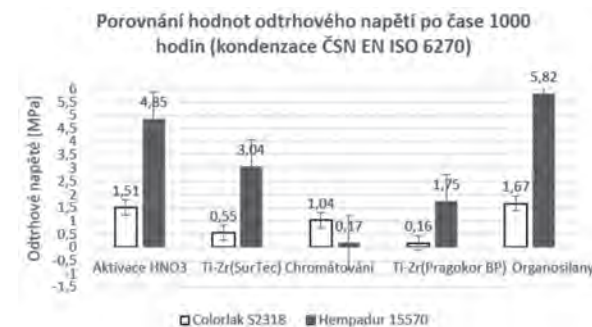
V grafu 2 jsou vyneseny hodnoty odtrhových napětí pro danou chemickou předúpravu a NH po 360 hodinách expozice v solné mlze. Je patrné, že NS Colorlak S2318 má nízká odtrhová napětí po expozici v solné mlze pro předúpravu pomocí HNO₃ a Ti-Zr (Surtec 6096), zatímco pro předúpravu chromátování má hodnoty odtrhových napětí srovnatelné s počátečními hodnotami před vložením do solné komory. Nejvyšších hodnot odtrhových napětí v solné mlze po 360 hodinách dosahuje chemická předúprava pomocí chromátování s NS Colorlak S2318 (průměrné odtrhové napětí bylo 14,95 MPa), organosilany s NS Colorlak S2318 (průměrné odtrhové napětí 9,08 MPa) a Ti-Zr (SurTec 6096) s NS Hempadur 15570 (průměrné odtrhové napětí, tedy 8,03 MPa).

Naopak v kondenzační komoře si ve většině případů vedl lépe z pohledu odolnosti proti vlhkosti NS Hempadur 15570, kromě jednoho případu, bylo dosaženo vyšších odtrhových napětí při použití chromátování + NS Colorlak S2318. Po zhodnocení odtrhových napětí je možné říci, že nejvyšších hodnot bylo dosaženo chemickou předúpravou pomocí chromátování a organosilanů.

V solné mlze mělo chromátování s NS Colorlak S2318 vyšší odtrhové napětí (14,95 MPa) než organosilany s NS Colorlak S2318 (9,08 MPa). V kondenzační komoře si v odolnosti proti vlhkosti lépe vedly organosilany s NS Hempadur 15570 (7,71 MPa), než chromátování s NS Colorlak S2318 (6,77 MPa).



Graf 3: Hodnoty odtrhových napětí před expozicí v solné komoře po 1000 hodinách



Graf 4: Hodnoty odtrhových napětí před expozicí v kondenzační komoře po 1000 hodinách

Po 1000 hodinách expozice v solné mlze začal NS Hempadur 15570 selhávat, měl velmi nízká odtrhová napětí a velmi nízkou přilnavost povrchu pro chemické předúpravy Ti-Zr (Pragokor BP) a Ti-Zr (SurTec 6069). V obou těchto případech nastalo stržení pomocí lepicí pásky při mřížkové zkoušce a pomocí křížového řezu. U předúpravy pomocí organosilanů bylo dosaženo poměrně odpovídajících hodnot odtrhového napětí u NS Hempadur 15570.

Naopak v kondenzační komoře si NS Hempadur z pohledu odolnosti proti vlhkosti ve většině případů vedl lépe než NS Colorlak. Z výsledků odtrhových napětí zaznamenaných v grafech 3 a 4 je patrné, že při použití NS Colorlak bylo dosaženo nižších odtrhových napětí v kondenzační komoře. Zatímco u NS Hempadur 15570 výsledky naznačují lepší využití ve vlhkých prostředích.

Po srovnání předúprav v solné mlze dosahovalo nejvyšších hodnot odtrhových napětí chromátování s NS Colorlak S2318 (3,02 MPa), dále pak stejná chemická předúprava s NS Hempadur 15570 (1,5 MPa) a se srovnatelnými hodnotami organosilany s NS Hempadur 15570 (1,4 MPa). V kondenzační komoře dosahovaly nejvyšších hodnot odtrhových napětí organosilany s NS Hempadur 15570 (5,82 MPa), aktivace pomocí HNO₃ s NS Hempadur 15570 (4,85 MPa) a Ti-Zr (SurTec 6069) se stejným NS (3,04 MPa). Nízké hodnoty odtrhových napětí u některých systémů byly dosaženy nejspíše díky špatné práci se samotným NS, vytékáním jednotlivých složek při zpracování, případně nevhodných podmínek při aplikaci nebo samotné reakci základního materiálu s daným chemickým prostředkem. Tyto skutečnosti je nutné dále ověřit a pro následný experiment využít více druhů nátěrových hmot, což je i jedním z dalších cílů výzkumu.

Závěr

Výsledky dosavadních experimentů zdůrazňují důležitost dalšího výzkumu a vývoje v oblasti těchto nových předúprav povrchu materiálu, a to zejména z důvodu regulací Evropské komise ve směrnici 2011/65/EU, kde se omezuje použití některých kovů a látek (olova, kadmia, šestimocného chromu atd.) v elektrických a elektronických zařízeních uváděných na trh, ale i pro pasivaci pozinkovaných materiálů.

Výsledky tohoto výzkumu mají v současné době již aplikovatelný význam v lakovnách a v provozech kde jsou prováděny chemické předúpravy materiálu před lakováním. Zejména z důvodu nenáročné aplikace, energetické, a tudíž i ekonomické výhodnosti [6, 7].

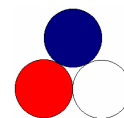
Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory SGS16/217/OHK2/3T/12 a CVPÚ (Centrum výzkumu povrchových úprav) – aktivita WP4.

Literatura

- [1] J.B. BAJAT, V.B. MIŠKOVIČ-STANKOVIČ, J.P. POPIĆ, D.M. DRAŽIĆ, Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel, *Progress in Organic Coatings*, Volume 63, Issue 2, September 2008, Pages 201–208, ISSN 0300-9440, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.06.002>.
- [2] POKORNÝ, P. Předpokládaná účinnost konverzních povlaků proti aktivaci zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu. *Koroze a ochrana materiálu*. 2013, 57(3), 115–126.
- [3] ZHU, Wen, Li WENFANG, Mu SONGLIN, Fu NIANQING a Liao ZHONGMIAO. Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties. *Applied Surface Science*. Elsevier, 2017, (405), 157–168.
- [4] SZELAG, PETR. Pragochema, spol. s.r.o. – interní pdf dokument pro výuku. *Využití organosilikátů v povrchových vrstvách*. [cit. 2018-7-13].
- [5] DROBTILÍK, MICHAL. *Organosilany a jejich aplikační možnosti*. Zlín, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Barbora Šafaříková.
- [6] SVOBODA, J. and KUDLÁČEK, J. Suitable pre-treatment of hot-dip zinc to increase the adhesion of organic coatings. *Manufacturing Technology*. 2018, 2018(18(1)), pp. 135–139. ISSN 1213-2489.
- [7] SVOBODA, J., et al. Comparison of chemical and mechanical pre-treatments and their influence on the adhesion of organic coatings. In: *International Conference on Innovative Technologies 2017. International Conference on Innovative Technologies*, IN-TECH2017. Ljubljana, 11.09.2017 - 13.09.2017. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka. 2017, pp. 251–254. ISSN 0184-9069.

Asociace výrobců 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.

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, Čech malířů a tapetářů a 2 asociace z příbuzných oborů.

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

Sídlo

Řádní členové



Učňovská 1, 190 00 Praha 9

www.avnh.cz

mail: avnh@avnh.cz

tel: 266 106 421

IČO: 60459727

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 služby

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.



KROMACHEM

KROMAPEARL
Pearlescent Effect Pigment

MICROFAST M
Performance Metallic Pigment

Water based and UV Pigment dispersions



MICROFAST HP
High Performance Pigment



MICRO POWDERS, INC.
HIGH PERFORMANCE WAX ADDITIVES

KROMACHEM LTD / KROMACHEM GmbH

Tel: +420 702 052 968 - Czech Republic
+49 2171 7232 20 - Rest of Europe
www.kromachem.com

**FT-IR, FT-FAR, FT-NIR a FT-Raman
spektrometr iS50**



Spektrometr Nicolet iS50 má špičkové měřicí parametry - rozlišení menší než $0,09 \text{ cm}^{-1}$ a rozsah měření $27\,000 - 20 \text{ cm}^{-1}$. Jeho diamantový ATR krystal je umístěn mimo tradiční vzorkový prostor. Spektrometr je možné použít rovněž pro FT-Ramanovu mikroskopii a umožňuje měřit až do FAR-IR bez profukování či vakua. Optické komponenty přístroje se mění automaticky podle měřeného rozsahu, ke spektrometru lze navíc dokoupit širokou škálu inteligentního příslušenství. Celý systém je ovládán vyspělým, uživatelsky přívětivým softwarem.





PRETIOX
Titanová běloba

pro nátěrové hmoty, plasty,
papír a kosmetiku

FEPREN
Železité pigmenty

pro nátěrové hmoty
a pro barvení stavebních
materiálů

**Chemikálie a chemické speciality
pro stavebnictví a průmysl barev a laků**



www.oqema.cz
marketing@oqema.cz
radim.srubar@oqema.cz

+420 597 485 910
+420 605 235 457

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

Ekologická, bezúdržbová a bezhlučná čistička vzduchu FN®



DÝCHEJTE DOMA
ZDRAVÝ VZDUCH

*Ekologické řešení – bez chemie,
čistě fyzikální efekt, certifikovaný
produkt, český patent*



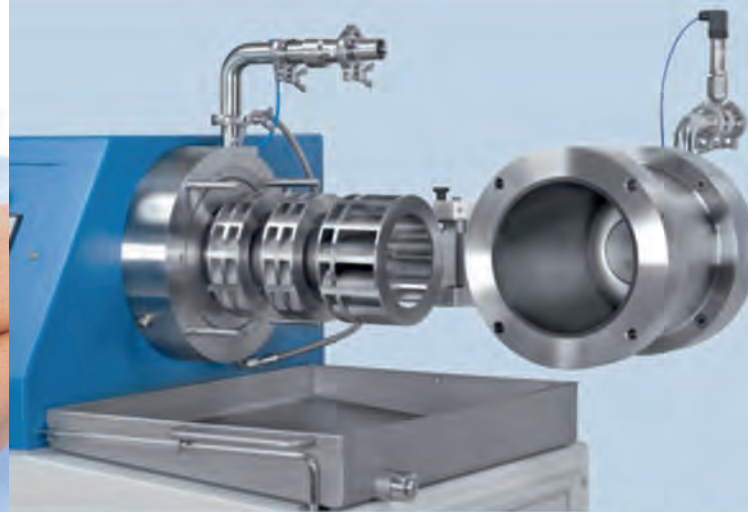
Funkční povrch nano **nátěru FN®** účinně a dlouhodobě ochrání Váš domov a vytvoří Vám čistší a zdravější prostředí. Fotokatalytický **funkční nátěr FN®** pomocí světla aktivně zbavuje byt alergenů, toxinů, pachů, mastnot, mikroorganismů a exkrementů roztočů. Účinná prevence zatuchliny, bakterií, virů, plísní a snížení rizika astmatu.

www.fn-nano.com



DYNO® - MILL ECM-AP

Inovativní technologie pro vysoce efektivní mletí



ECM-AP série

Firma WAB představuje řadu inovativních perlových mlýnů. Perlové mlýny DYNO-MILL ECM-AP se vyznačují vysokou efektivitou mokrého mletí a flexibilitou při volbě mlecího procesu.

Perlové mlýny ECM-AP jsou vhodné jak pro průchodové, tak pro cirkulační procesy. Separační systém a koncepce mlecí komory umožňují vysoké průtoky produktu mlýnem, a to i při zpracování produktů s vysokou viskozitou. Mlýny ECM-AP jsou charakteristické vysokou efektivitou mletí a dispergace v oblastech mikro i nano částic. Části mlýnů, které přicházejí do kontaktu s produktem jsou zhotoveny z vysoce otěruvzdorných materiálů. Mlýny umožňují práci s mlecími kuličkami již od velikosti 0,1 mm.



Laboratorní mlýny s ECM technologií ...

Laboratorní perlové mlýny DYNO-MILL RESEARCH LAB a ECM-AP 05 jsou navrženy pro laboratorní výzkum a vývoj receptur, mlecí testy a polo-provozní výrobu. Mlýny jsou vhodné pro dispergaci a mletí nízko i vysoce viskózních produktů v mikro i nano oblastech. Mlecí komory s objemy od 70 – 500 ml v různém materiálovém provedení, velikosti mlecích kuliček 0,02 – 1,4 mm.

RESEARCH LAB



ECM-AP 05



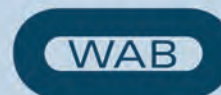
Obchodní zastoupení a servis :

Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik
Junkermattstrasse 11, PO Box 944
CH-4132 Muttenz 1, Switzerland

Tel. +41 (0)61 6867 100
wab@wab-group.com www.wab-group.com

Tomášová Lea s.r.o.
Na Okrouhlíku 1781
CZ-53003 Pardubice

Tel. +420 466 650 876
office@tomasovalea.cz www.tomasovalea.cz



ANAMET s.r.o. nabízí přístrojové vybavení pro laboratoře, výzkumná pracoviště i pro měření v provozu. Na český a slovenský trh dodáváme špičkové přístroje více než 30 zahraničních firem. Pro veškerou dodávanou techniku zajišťujeme řešení na míru, záruční a pozáruční servis včetně dodávek náhradních dílů a spotřebního materiálu. V oblasti nátěrových hmot nabízíme přístroje těchto výrobců:

Konica Minolta Sensing vyrábí špičkové optické přístroje pro objektivní hodnocení barevnosti materiálů, kontrolu kvality displejů a světelných podmínek. Mezi nejprodávanější přístroje patří ruční spektrofotometry a tzv. displejmetry.



dataphysics
Understanding Interface

Dataphysics vyrábí přístroje na měření kontaktního úhlu, povrchového napětí a dalších parametrů spojených s jevy na površích či rozhraních látek všech skupenství.

Malvern Panalytical vyrábí přístroje pro kontrolu materiálových vlastností jako je velikost částic, tvar částic, zeta potenciál, molekulová hmotnost polymerů či reologické vlastnosti.



**thermo
scientific**

Authorized Distributor

Thermo Scientific: stolní rastrovací elektronové mikroskopy řady **Phenom** poskytují revolučně intuitivní způsob ovládání, rychlou práci a kvalitní snímky jak z SED a BSD tak prvkové složení z EDS detektorů. Důraz je dále kladen na SW automatizaci snímání a vyhodnocení dat pro průmyslové použití.

Bližší informace o produktech těchto firem vám sdělíme na našem stánku či je naleznete na webu www.anamet.cz

ANALYTICKÁ TECHNIKA PRO POJIVA A PIGMENTY



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

Přenosné FTIR i Ramanovy spektrometry pro rychlou analýzu látek

- Osvědčené techniky pro kontrolu kvality a identifikaci látek
- Nedestruktivní techniky
- Minimální úprava vzorku
- Kvalitativní i kvantitativní analýza
- Dostupné knihovny pigmentů, laků, pojiv aj.
- Kontrola chemického složení jedním klikem

Přenosný FTIR
spektrometr ALPHA II

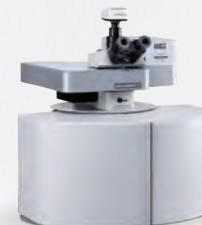
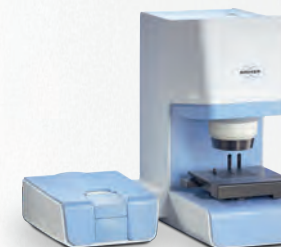


BRAVO
ruční Raman

FTIR a Ramanovy mikroskopy pro chemické mapování

- Sledování distribuce látek a homogenity
- Analýza defektů, inkluzí, vrstevnatých materiálů atd.
- Prostorové rozlišení až 500 nm
- Snadná analýza nečistot v práškových materiálech
- Automatizované mapování větších ploch (např. výbrusů)
- Použití v reverzním inženýrství, a vývoji nových produktů

Automatizovaný FTIR
mikroskop LUMOS



Ramanův
R&D mikroskop
SENTERRA II

NETZSCH *EPSILON*

The unique Dispersing System

Revolutionary System for Dispersing of Solids and Liquids

With the EPSILON, NETZSCH offers a new, compact solution for producing homogeneous dispersions with reproducible quality in an inline process. Here, the dispersion process takes place in an atmospherically sealed processing chamber and is thus dust and emission free.



NETZSCH
Grinding & Dispersing

www.netzsch.com

LABIMEX CZ

www.labimexcz.cz

info@labimex.cz



TESTOVACÍ KOMORY

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 ⇒
simulace xenonovým světlem**

s pevnou zkušební plochou
nebo otočným karuselem,
regulace osvětlení, 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 PANELE

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

LABIMEX CZ s.r.o.

Poradenství, dodávky, instalace,
zaškolení, servis záruční a pozáruční,
kalibrace zajišťuje:

ČR: Ing. Milan Pražák
Počernická 96
108 00 Praha 10
prazak@labimex.cz
00420 241 740 120
00420 602 366 407

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

VENATOR

The experts in
Pigments and Additives
for coatings



venatorcorp.com

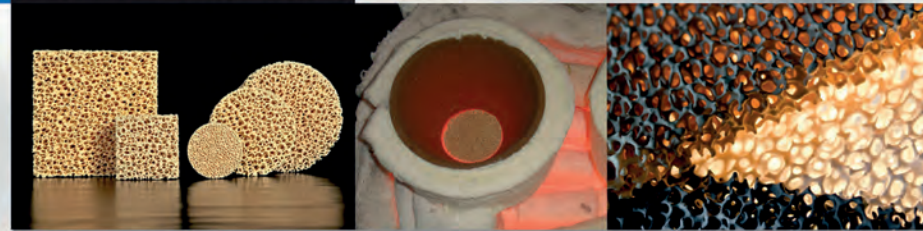


Family Owned Company Since 1991

Hi –Tech Ceramics for Foundries



CERAMIC FOAM FILTERS



CERAMIC CORES



CERAMIC POURING CUPS



Meeting your needs...

www.lanik.eu / Boskovice / Czech Republic





Applied Chemicals International Group
Technical Service is our Success



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

Defoamers

For aqueous and solvent-based systems

Powder Additives

Defoamers, anti-shrinking agents, wetting and dispersing agents

Thickeners and Rheology Additives

Acrylic and polyurethane based products

Wetting and Dispersing Agents

Special types for every pigment and filler type

Pigments and Fillers

Inorganic and organic fillers, pigments and pigment preparations

Mineral Flame Retardants

Aluminiumtrihydrate based products

Agricultural Products

Organic soil improvement additives

acat.com

chem [] tech

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



Společně to ostatním natřeme!

Safic-Alcan – distributor
speciálních chemikálií
a materiálů pro výrobu
natěrových hmot, zpracování
plastů a pryže, PUR systémů,
formulaci kosmetických
a farmaceutických přípravků.

Kontakt:

Michal Dušek
e-mail: michal.dusek@safic-alcan.cz
tel.: +420 733 379 023
www.safic-alcan.cz

POLYchem

Polychem composite CS s.r.o.

Spolehlivý partner v oblasti nátěrových hmot a kompozitních materiálů

Distributor pro Českou a Slovenskou republiku

Naše pobočka Polychem composite CS s.r.o. byla založena jako dceřiná společnost POLYCHEM HandelsGES.m.b.H. v roce 2004 v Boršicích s úkolem prosadit se jako významný dodavatel chemických surovin v České a Slovenské republice, což se nám během let podařilo. Z důvodu zvyšujících se potřeb našich zákazníků jsme se rozhodli od listopadu 2007 pro strategické umístění naší kanceláře a skladu v Brně. Tímto krokem se nám podařilo zefektivnit dodávky nejenom českým, ale i slovenským zákazníkům. Nyní nás najdete v areálu CTP, který je vybaven moderní infrastrukturou a velkou skladovou kapacitou.

Polychem composite CS s.r.o.

Škrobárenská 482/4, 617 00 Brno-jih – Trnitá, Česká Republika

tel.: + 420 545 321 201, e-mail: ino@polychem-cs.cz, www.polychem-group.com

Nabízené suroviny v oblasti nátěrových hmot:

POJIVA – akrylátové, styrenakrylátové a polyuretanové disperze, polyoly ALBODUR

ADITIVA – smáčecí a dispergační aditiva, odpěňovače, povrchová aditiva, reologická aditiva, vosková aditiva, speciální aditiva

PLNIVA – TiO₂ extender

HYDROFOBIZAČNÍ PROSTŘEDKY – pryskyřice a aditiva (jen pro ČR)

TÓNOVACÍ A MÍCHACÍ ZAŘÍZENÍ – stroje, míchačky a šejkry

V oblasti nátěrových hmot jsou našimi hlavními obchodními partnery a dodavateli surovin přední evropské výrobci:



*Passion
for colours*



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

 **Synthesia**
Chemistry for the future



3P-CHEM s.r.o.

Areál Správa a údržba komunikací
P.O. BOX 31
267 01 Králův Dvůr - Popovice

tel.: +420 311 638 028 - 029

fax: +420 311 637 132

e-mail: 3p-chem@3p-chem.cz

Váš spolehlivý partner v oblasti dodávek chemických specialit pro výrobu nátěrových hmot, výrobu tmelů, lepidel a plastikářský průmysl.

Vše důležité najdete na:

www.3p-chem.cz

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

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

Struktura sortimentu nabízených surovin:

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

Struktura sortimentu technických obalů:

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

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

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



**Komenského 846
768 11 Chropyně
www.adichem.cz**

Jsme distribučně výrobní společností působící na domácím a mezinárodním trhu v oblasti technického a chemického průmyslu.

SUROVINY

Práškové pigmenty

Povrchově aktivní látky

Funkční plniva

Barviva

Odpěňovače

Pigmentové pasty

Hydrofobní aditiva

VÝROBKY – privátní značky

Hydroizolace

Hydrofobizace

Dekoratívni stěrky

Reaktivní bez pigmentové mořidlo na dřevo

Penetrace

Lepidla & Tmely

Adhezní můstky

Odstraňovač plísní

Přísady do betonů

PUR pěny

PROTIPOŽÁRNÍ PROGRAM

Retardéry hoření v práškové i kapalně formě

Nátěrové hmoty

PUR a PIR systémy

Dřevařský program

Impregnace dřeva

Konopná vlákna

Stavební desky

Spárovací hmoty

Konopné pazdeři

Zpracování papíru



Alta tecnologia dell'emulsione
High emulsion technology



SINCE 1959
PIGMENT AND PREPARATION COMPANY



TWO H Chem Ltd.



Nátěrové hmoty

Allnex		Akrylátové pryskyčice Alkydy Aminové pryskyčice Hydrofobní polyoly Pryskyčice modifikující reologii Nenasycené polyesterové pryskyčice Vodou feditelné polyoly a akrylátové disperze Aditiva pro dispergaci, rozliv, odpěnění, sušidla Epoxidové pryskyčice a tvrdidla Epoxy estery Vodou feditelné polyurethanové disperze a další	SETALUX, MACRYNAL SETAL, RESYDROL SETAMINE SETATHANE SETAL, SETALUX, SETAQUA ROSKYDAL SETAQUA, UCECRYL ADDITOL, MODAFLOW BECKOPOX, BECKOCURE DUROXYN DAOTAN
Vencorex		Samoomulstifikované polyisokyanáty Alifatické isokyanáty (biuretové, trimery, nízkoviskozní) reaktivní rozpouštědla	EASAQUA TOLONATE TOLONATE X FLO 100
Huntsman		Epoxidové pryskyčice (na bázi bis A, F, AIF) kapalně, pevně, v roztoku Epoxy fenol novolaky Epoxidová reaktivní rozpouštědla Tvrdidla pro epoxidové pryskyčice Tvrdidla pro epoxidové pryskyčice pro nízké teploty	ARALDITE ARALDITE EPN ARALDITE DY ARADUR ARACOL
West&Senior LTD		Tónovací pigmentové pasty (epoxy, polyurethan, polyester, PVC) Monopigmentové preparace; RAL odstíny	FASTINT
Vilegenthart		Óleje Roetlinné (ricinové, lněné, řepkové, sojové, tungové apod.) Hotové výrobky k přebalení (odstraňovače barev, PUR čističe apod.)	
Organometal		Sikařiva/Sušidla Zn, Ca, Co, Zn, Sr, Mn, Sušidlové směsi MEKO Odpěňovače (na bázi minerálních olejů) Dispergátory	ORGANO ORGANO MIX ANTISKIN ANTIFOAM DISPORGAN
Lehmann&Voss		Organická rheologická činidla pro rozpouštědlové a bezrozpuštědlové systémy (deriváty ricinového oleje, polyamidy a jejich směsi, polyolefiny) Anorganická rheologická činidla pro rozpouštědlové a vodné systémy Pasti (aditiva pro práškové barvy)	LUVOTIX LUVOGEL LUVOTIX
Dynea		Rozlivová činidla, smáčedla Odpěňovače Texturovací aditiva	DYNOADD DYNOADD DYNOADD P-série
FP Pigments		pigment částečně nahrazující titanovou bělobu	
S+A Blackwell		Antikorozi pigment (zinkofosfát)	DELAPHOS
Shamrock		Mikronizované prášky, vosky (PE, PTFE) Čisté, směsi, v oleji, ve vodě Textury, matovadla	SST, FluoroSLIP FluoroSPERSE, AquaFLON, HydroCER Cera SPERSE, EverGLIDE, Texture, TexMATTE
Sovitec S.A.		Skleněné kuličky (odraz, protiskluz, odolnost k poškrábání) Skleněné kuličky 20 a 40 um Skleněné kuličky 3 a 5 um	MICROPERL OMICRON
a mnoho dalších ...			

Ravago Chemicals Czech Republic s.r.o.

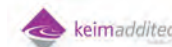
Prátelství 555/9 Praha 10 - Uhřetěves 104 00

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



DISTRIBUCE PRO ČESKOU A SLOVENSKOU REPUBLIKU

- Polyuretany pro formulace nátěrových hmot, lepidel
- Pojiva alkydová, polyesterová
- Epoxidové systémy
- Sušidla, akcelerátory, katalyzátory
- Aditiva, vosky
- Plniva, antikorozi pigmenty
- Silikony
- Pigmentové preparace



DISTRIBUCE POUZE PRO SLOVENSKOU REPUBLIKU

- Anorganické a organické pigmenty, pigmentové preparace
- Disperze akrylátové, styrenakrylátové, vinylacetátové
- Specialní syntetické pryskyřice
- Titanová běloba
- Biocidy



Technická podpora CZ/SK

Ing. Josef Patrovský
Mob. +420 603222344
patrovsky@kora.sk

Obchodní zástupce pro SK

Ing. Jarmila Gubová
Mob. +421 917606100
gubova@kora.sk

Obchodní zástupce pro CZ

Bohdan Jelínek
Mob. +420 720075401
jelinek@kora.sk



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 webových stránkách www.bisi.cz

THE
NRC
GROUP

Váš dodavatel surovin pro nátěrové hmoty.

POJIVA

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

PIGMENTY

- Antikorozní pigmenty
- Organické pigmenty
- Anorganické pigmenty a pasty
- Hliníkové pigmenty a pasty
- Perleťové pigmenty

ADITIVA

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

Nordmann, Rassmann Czech Republic s.r.o.
Tel: 724 076 165, e-mail: mp@nrc-czech.cz

Seznam zastoupení pro Českou republiku a Slovensko:

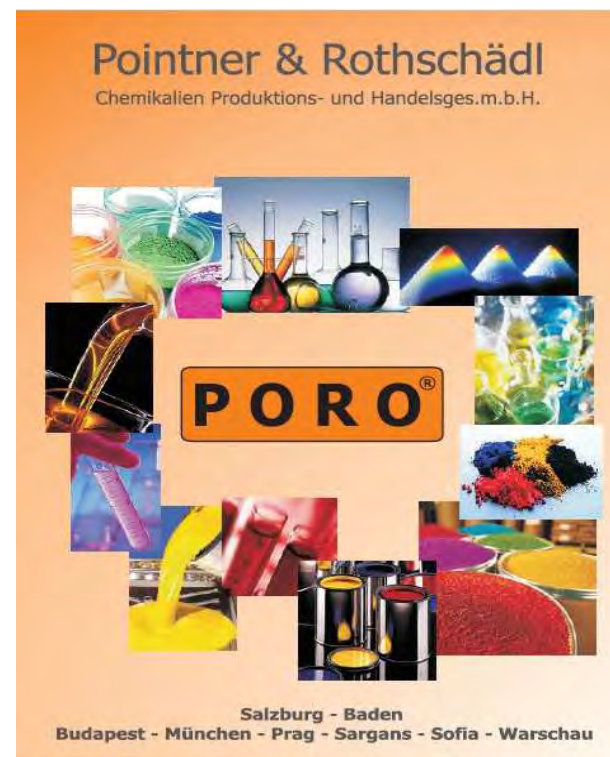
Chemické suroviny		AFCONA ADDITIVES - aditiva pro nátěrové hmoty
		NATURALYNE – karboxymethylcelulóza NOVÉ !!
		PO.INT.ER – aminová tvrdidla pro epoxidové systémy
		INTERCHIP – pigmentové preparace na bázi pevných polymerů – chipsy NOVÉ !!
		RIANLON – UV stabilizátory NOVÉ !!
Strojní zařízení		Fast & Fluid – stroje pro tónování nátěrových hmot
		Oliver & Batlle – zařízení pro výrobu nátěrových hmot
		CABO – průmyslové a laboratorní mixéry NOVÉ !!
Tónování a kolorování		Arichemie – pigmentové preparace
		BICCS – tónovací systém průmyslový
		PROTEC Systempasten GmbH – tónovací systém deko
		NCS Colour – barevný management
		Trust Chem – organické pigmenty
Speciality		Röhrig – přírodní štipaná žula
		Larand HGS – duté skleněné kuličky
		MILTONIA – firemní vzorkovnice
		ARON Universal – fluorescenční pigmenty NOVÉ !!
Chemie		AVISON – čisté chemikálie a syntetické látky

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

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

Fax: +420-257 921 821

E-mail: info@thorson.cz



KONTAKT:

• PETER CAGAN

Office: 2500 Baden / Wienerstrasse 89

☎: +43 (0)664-4340265
☎: +43 (0)2252-82870-14

✉: Peter.Cagan@poro.eu



• ELISABETH O'CONNOR

Office: 5020 Salzburg / Münchner Bundesstrasse 121

☎: +43 (0)662-431 541-119
☎: +43 (0)662-431541-20

✉: elisabeth.oconnor@poro.eu



OBJEKTIVNÍ MĚŘENÍ BAREVNOSTI, LESKU A RECEPTOVACÍ PROGRAM



- Přenosné přístroje
- Laboratorní přístroje
- Provozní přístroje
- Program pro vyhodnocení barevné difference
- Receptovací program
- Pevné látky i kapaliny
- Měření emisí i transmisí
- Leskoměry
- Zákal lesku
- Reflektometr 45/0°
- Automatický aplikátor
- Nanášecí pravítka
- Mřížkový test
- Výška suchého a mokrého filmu
- Test otěru a oděru

✓ Návrhy řešení, záruční a pozáruční servis

NOVINKA



- Měření barevnosti nekonzistentních, texturovaných a nerovnoměrných vzorků
- Automatické nastavení výšky
- Včetně programu na vyhodnocení barevnosti
- Vzorek automaticky rotuje
- 35 měření za 5 vteřin



Podívejte se také na naše stránky www.polz.cz na další typy měřidel.

Testujte korozní odolnost svých produktů!

**EFEKTIVNĚ.
U VÁS.**

Kompletní sortiment komor pro:

- testy solnou mlhou
- kondenzační testy
- cyklické korozní testy
- speciální korozní testy pro automotive



www.koroznikomora.cz

GAMIN

www.gamin.cz

Heřmanická 15
710 00 Ostrava
+420 596 115 008

NUREMBERG // GERMANY

European Coatings Show Conference: 18–19 March 2019



➔ Plan your visit online: european-coatings-show.com/shownavigator

[illegible]

POZNÁMKY / NOTES

[illegible]

POZNÁMKY / NOTES

This image shows a single sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Sborník/Conference proceedings

XI. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA
XI. 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:

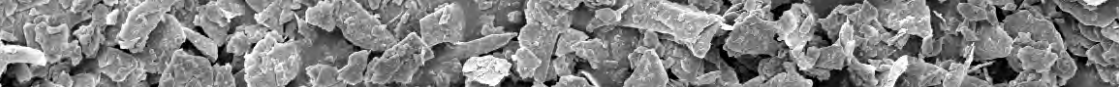
11/2018

Tisk/Print:

Studio Press s.r.o., Pardubice

ISBN 978-80-906269-3-5

© CHEMAGAZÍN s.r.o., 2018



ISBN 978-80-906269-3-5

