SBORNÍK XII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA



PROCEEDINGS OF THE XII. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS

11.–12. listopad 2019 11–12/11/20198

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

XII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA 11.–12. listopad 2019 · Kongres hotel JEZERKA, Seč www.pigmentyapojiva.cz

XII. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS 11–12/11/2019 · Congress hotel JEZERKA, Seč, Czech Republic www.pigments-binders.eu

Sborník/Conference proceedings

XII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA XII. 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 KALENDOVÁ, Ph.D., RNDr. Petr PIKAL, Ing. Michal POLEDNO, Ph.D., Ing. Daniel KUSYN

Odborný garant/Professional quarant:

Prof. Ing. Andréa KALENDOVÁ, 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 978-80-906269-4-2 © CHEMAGAZÍN s.r.o., 2019

OBSAH/CONTENT

ONLINE CHARACTERIZATION OF THE PARTICLE SIZE IN SUBMICRON AND NANOMETER RANGE DURING THE DISPERSION PROCESS ONLINE CHARAKTERIZACE VELIKOSTI ČÁSTIC V SUBMIKRONOVÉM A NANOMETROVÉM ROZPĚTÍ BĚHEM PROCESU DISPERZE WOLFF-FABRIS F., NOGOWSKI A
USAGE OF NUVOLVE™ GLUCAN DISPERSION IN COATINGS VYUŽITÍ NUVOLVE™ GLUKANOVÉ DISPERSE V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH VLASÁKOVÁ J., MILIČ R
SYNTHESIS AND TESTING OF ACRYLATE DISPERSIONS WITH INCORPORATED MeO NANOPARTICLES SYNTÉZA A TESTOVÁNÍ AKRYLÁTOVÝCH DISPERZÍ S INKORPOROVANÝMI NANOČÁSTICEMI MeO STEINEROVÁ D., KALENDOVÁ A., MACHOTOVÁ J., HOCHMANNOVÁ L
CORROSION INHIBITION PROPERTIES OF PERYLENE PIGMENTS IN EPOXY-ESTER RESIN BASED ORGANIC COATINGS KOROZNÍ INHIBIČNÍ VLASTNOSTI PERYLENOVÝCH PIGMENTŮ V ORGANICKÝCH POVLACÍCH NA BÁZI EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC HRDINA R., KOHL M., KALENDOVÁ A., ALAFID F., BURGERT L
A NEW TECHNOLOGY IN DECORATIVE PAINTS TO BOOST THE OPACITY NOVÁ TECHNOLOGIE PRO ZVÝŠENÍ KRYVOSTI DEKORATIVNÍCH BAREV SCHRUL CH
INFORMATION ON DEVELOPMENT AND CURRENT STATE CLH TIO PROPOSAL – II INFORMACE O VÝVOJI A STAVU NÁVRHU NA CLH KLASIFIKACI TIO ₂ – II PIKAL P
KOMPOZITNÍ FOTOKATALYZÁTORY NA BÁZI TIO, A UHLÍKATÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH ÚČINNOST ODSTRAŇOVÁNÍ POLUTANTŮ Z PLYNNÉ FÁZE COMPOSITE PHOTOCATALYSTS BASED ON TIO, AND CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR EFFICIENCY OF POLLUTANT REMOVAL IN GASEOUS PHASE BAUDYS M., VISLOCKÁ X., KRÝSA J
SELF-CLEANING POLYMER SYSTEMS BASED ON ORGANIC PHOTO-ACTIVE MATERIALS SAMOČISTICÍ POLYMERNÍ SYSTÉMY NA BÁZI ORGANICKÝCH FOTOAKTIVNÍCH MATERIÁLŮ KUBÁČ L., KOŘÍNKOVÁ R., TUPÝ M., ZETKOVÁ K
POUŽITÍ ŽELEZITÝCH PIGMENTŮ V NÁTĚROVÝCH SYSTÉMECH <i>FE₂O₃ USAGE IN PAINTS</i> PINKOVÁ B., JEHLÁŘOVÁ E., KOSTÍKOVÁ Z
UFI-KÓD NAPŘÍČ EVROPOU; NOVINKY U HARMONIZOVANÝCH KLASIFIKACÍ A SOUVISLOSTI V UVÁDĚNÍ NĚKTERÝCH INFORMACÍ V BEZPEČNOSTNÍCH LISTECH UFI CODE ACROSS EUROPE; NEWS ON HARMONISED CLASSIFICATIONS AND THE CONTEXT IN WHICH CERTAIN INFORMATION ARE PROVIDED IN SAFETY DATA SHEETS STUCHLÍK J
ADVANTAGES OF WACKER BINDER TECHNOLOGIES USED IN COATING APPLICATIONS KOTSCHI U

QUALITY SPECIFICATION OF INORGANIC ZINC PRIMERS FOR OPTIMAL ANTICORROSION PROTECTION OF STEEL STRUCTURES ZNAKY JAKOSTI ANORGANICKÝCH ZINKOVÝCH NÁTĚRŮ PRO OPTIMÁLNÍ PROTIKOROZN OCHRANU OCELOVÝCH KONSTRUKCÍ ŠAFRÁNKOVÁ J
STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF ZINC PIGMENTED COATINGS CONTAINING MAGNESIUM STUDIUM KOROZNÍ ODOLNOSTI ZINKEM PIGMENTOVANÝCH POVLAKŮ S OBSAHEM HOŘČÍKU
SILICONE CHEMISTRY FOR ENERGY-SAVING FACADE COATINGS KOWALSKA E., DE SOUSA L
INNOVATIVE SILICONE TECHNOLOGY FOR ANTI-GRAFFITI PROTECTIVE COATINGS KOWALSKA E., DE SOUSA L
A PAINT THICKNESS ESTIMATION WITH FLASH PULSE THERMOGRAPHY ODHAD TLOUŠŤKY BARVY POMOCÍ FLASH PULZNÍ TERMOGRAFIE MUZIKA L., HONNER M
NOVINKY V MOLEKULOVÉ MIKROSPEKTROSKOPII PIGMENTŮ A POJIV: OD NANOMETRŮ PO MAKRO VZORKY NEWS IN MOLECULAR MICROSPECTROSCOPY OF PIGMENTS AND BINDERS: FROM NANOMETERS TO MACRO SAMPLES ŠEC K
NEW TECHNOLOGIES IN THE FIELD OF FTIR MICROSCOPY WITH A FOCUS ON THE CHEMICAL IMAGING OF PIGMENTS AND BINDERS NOVÉ TECHNOLOGIE V OBLASTI FTIR MIKROSKOPIE SE ZAMĚŘENÍM NA CHEMICKÝ IMAGING PIGMENTŮ A POJIV MATOUŠEK D., NEUMAN J
ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF WOOD BASED MATERIALS FINISHED SURFACES ESPECIALLY WOODEN FLOORS ANTIBAKTERIÁLNÍ VLASTNOSTI POVRCHOVÝCH ÚPRAV NA MATERIÁLECH NA BÁZI DŘEVA ZEJMÉNA DŘEVĚNÝCH PODLAH TESAŘOVÁ D., POLÁŠKOVÁ H., HLAVATÝ J., KRONTORÁD K., JEŘÁBKOVÁ E
EXPLANATION OF REASONS OF THE ADHESION LOSS OF ADHESIVE JOIN BETWEEN THE FAÇADE PANEL AND ALUMINIUM SUPPORT GRID OBJASNĚNÍ PŘÍČIN ZTRÁTY ADHEZE LEPENÉHO SPOJE MEZI FASÁDNÍ DESKOU A NOSNÝM AL ROŠTEM MINDOŠ L
NEW DRIERS FOR SOLVENT-BORNE ALKYD RESINS NOVÉ SIKATIVY PRO ROZPOUŠTĚDLOVÉ ALKYDOVÉ PRYSKYŘICE HONZÍČEK J., CHARAMZOVÁ I., VINKLÁREK J.
NEW PRODUCTS IN SPOLCHEMIE ALKYD RESINS PORTFOLIO NOVINKY V PORTFOLIU ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC SPOLCHEMIE MEDVEC P., BRÁBNÍKOVÁ R
MULTIFUKČNÍ FOTOKATALYTICKÉ NÁTĚRY PRO ČISTÁ MĚSTA MULTIFUNCTIONAL PHOTO CATALYTIC COATINGS FOR CLEAN CITIES PROCHÁZKA J., ŠEFL P

SYNTHESIS OF WILLEMITE PIGMENTS DOPED WITH DIFFERENT D-CHROMOPHORE ELEMENTS – Co AND Ni (PART 1) SYNTÉZA WILLEMITOVÝCH PIGMENTŮ DOTOVANÝCH RŮZNÝMI D-CHROMOFOROVÝMI PRVKY – Co A Ni MARKOVSKA I., DIMITROV TS., IBREVA TS., YOVKOVA F., KARAMANOV A., JORDANOV N. 87
SYNTHESIS OF WILLEMITE PIGMENTS DOPED WITH DIFFERENT D-CHROMOPHORE ELEMENTS – Mn, Fe AND V (PART 2) SYNTÉZA WILLEMITOVÝCH PIGMENTŮ DOTOVANÝCH RŮZNÝMI D-CHROMOFOROVÝMI PRVKY – Mn, Fe A V DIMITROV TS., MARKOVSKA I., IBREVA TS., YOVKOVA F., KARAMANOV A., AVDEEV G 94
THE SURFACE QUALITY AFTER ABRASIVE BLASTING AND HERINFLUENCE ON COATING SYSTEM PROPERTIESKVALITA POVRCHU PO OTRYSKANÍ A JEJ VPLYV NA VLASTNOSTI NÁTEROVÉHO SYSTÉMU DRAGANOVSKÁ D., MORO R.103
EFFECT OF ABRASIVE PROPERTIES ON SURFACE CLEANLINESS AFTER ABRASIVE CLEANING VPLYV VLASTNOSTÍ ABRAZIVA NA ČISTOTU POVRCHOV PO ABRAZÍVNOM ČISTENÍ GUZANOVÁ A., JANOŠKO E
VODOU ŘEDITELNÉ SAMOSÍŤUJÍCÍ POLYMERNÍ POJIVO S ODOLNOSTÍ PROTI BLESKOVÉ KOROZI WATERBORNE SELF-CROSSLINKING POLYMERIC BINDER WITH FLASH RUST RESISTANCE MACHOTOVÁ J., KALENDOVÁ A., HOCHMANNOVÁ L
EFFECT OF CERAMIC ADDITIVES ON HYDROPHOBIC LAYER ELECTRODEPOSITION VPLYV KERAMICKÝCH ADITÍV NA ELEKTROLYTICKÚ PRÍPRAVU HYDROFÓBNYCH VRSTIEV PIJÁKOVÁ B., VORÁČ Z., RÁHEĽ J., ZIKMUND T., ČELKO L., KAISER J., ALBERTI M 127
BULK COATING HIGH STRENGTH SCREWS BY CATAPHORETIC PROCESS KATAFORETICKÉ LAKOVÁNÍ VYSOKO-PEVNOSTNÍCH ŠROUBŮ HROMADNÝM ZPŮSOBEM HYLÁK K., KREIBICH V., KUDLÁČEK J., MATUŠKA Z., PAZDEROVÁ M
PRESERVATION WITHOUT PRESERVATIVES KONZERVACE BEZ KONZERVANTŮ OPRŠAL J., ZETKOVÁ K., PŠENIČKOVÁ Z., ŠILHA D
MECHANICKE VLASTNOSTI NATERU ALKYDOVYCH PRYSKYRIC VYTVRZOVANYCH SIKATIVY NA BÁZI VANADU MECHANICAL PROPERTIES OF ALKYD COATINGS TREATED WITH VANADIUM-BASED DRIERS
VINKLÁREK J., HONZÍČEK J., CHARAMZOVÁ I

ONLINE CHARACTERIZATION OF THE PARTICLE SIZE IN SUBMICRON AND NANOMETER RANGE DURING THE DISPERSION PROCESS

ONLINE CHARAKTERIZACE VELIKOSTI ČÁSTIC V SUBMIKRONOVÉM A NANOMETROVÉM ROZPĚTÍ BĚHEM PROCESU DISPERZE

WOLFF-FABRIS F., NOGOWSKI A.

European Centre for Dispersion Technologies (EZD), SKZ – KFE gGmbH Weissenbacher Str. 86, 95100 Selb, Germany f.wolff-fabris@skz.de, www.ezd.eu

Introduction

Particle size distribution of pigments is one of the key aspects influencing the performance of the respective dispersions, such as the rheological behavior, transparency, stability and color strength. In order to reduce the agglomerate / particle size and therefore tailor the product's properties, dispersing and grinding processes are employed. The dispersion quality and particle size can be monitored by a number of characterization methods, which are usually available in a laboratory and therefore away from the processing facilities, due to their temperature and vibration sensitivity, long measurement time and precise sample preparation.

There is a growing need on directly employing such techniques in a processing environment, in order to improve productivity, to implement autonomous process control and to enhance the quality control of the product. Currently, online methods to characterize the particle size in the micrometer range, such as optical analysis, are commercially available. However the on-line measurement of the particle size distribution in the sub-micro and nanometer range is still a challenge.

In the frame of this study, a new developed in-situ measurement technique based on dynamic light scattering is addressed. A pigment suspension is processed in a beads mill and the particle size is characterized during dispersion using this innovative in-situ method.

Key words

Pigment, Dispersion, on-line characterization, Particle size, De-agglomeration

Materials and Methods

Water based suspensions containing 0.5 wt.% yellow pigment Y155 3GP from Clariant and 0.25 wt.% dispersing agent DISPERBYK 199 from BYK Chemie were employed. The suspensions were pre-dispersed using a dissolver ShearMaster from NETZSCH Feinmahltechnik and further dispersed in the beads mill LabStar from NETZSCH Feinmahltechnik. Zirconia beads with a diameter 0.2–0.3 mm were employed. The off-line particle size distribution was investigated using the dynamic light scattering system NanoFlex from the company Particle Metrix. For the in-situ characterization of the particle size distribution a new probe head was developed, as described in the results and discussion.

Results and Discussion

Most of the particle size characterization techniques require off-line laboratory-based methods, which cannot be easily incorporated in a production environment, due to the temperature variations and vibrations. Furthermore, the samples have to be carefully prepared and/or diluted prior to characterization. Therefore there is usually a large time delay between the sample collection and characterization. The goal for using in-line and on-line methods is not to replace the final quality control of the material, but to assure processing control. The combination of measurement techniques and processing is a requirement for the automation of production steps and therefore for the establishment of autonomous controlled processes.

The investigation of the particle size distribution of pigments using dynamic light scattering (DLS) during the dispersion / grinding process was carried out in the frame of a public funded project. One of the

main challenges relates to the fact, that the Brownian molecular motion is the basic aspect required for the DLS method. It is therefore required that the medium stays still. A stirred medium would result in false results, as the particle motion due to the flow and not to the Brownian motion would be recorded. For this reason, a new probe head for a 180° DLS measurement system was developed (Figure 1).

Fig. 1: Left: Principle of measurement of a 180° DLS system (Source: Particle Metrix). Right: New probe head for the in-situ characterization of the particle size distribution (Source: Particle Metrix)



With the help of this new probe head, it is now possible to isolate small quantities of the suspension from the complete medium. The DLS sensor is placed in the probe head, directly where the small quantity of suspension in rest is located. Therefore, the medium outside the probe head can be in movement or stirred, without affecting the DLS results. This allows achieving a quasi in-situ DLS measurement of a stirred medium. By employing this new probe it is therefore possible to measure the particle size distribution during the dispersion process in a beads mill. The new probe head can for instance be placed in the stirred product tank, as shown in Figure 2.

Fig. 2: The new probe head with DLS sensor can be incorporated to the dispersion process, in this case to an agitated beads mill



The suitability of the new probe head was tested in a stirred medium (Figure 3). The particle size distribution was initially characterized in a resting medium without the new probe head, which corresponds to a standard characterization using the DLS method (off-line modus). The measured particle size ranged between 250 and 300 nm. The same material and configuration was used for the characterization in a stirred medium, where a particle size around 50 nm was measured. This incorrect value is due to the fact that the DLS sample in this case is actually calculating the particle size based on the particle velocity due to stirring and not uniquely due to the Brownian motion, as it is supposed to be. By using the new probe head, the particle size was measured in a range between 220 and 300 nm, which in overall corresponds to the particle size measured in an off-line modus. The stirring of the medium had only a minor influence, showing that the probe head efficiently isolates the measured volume from the stirred medium.

Fig. 3: The new probe head with DLS sensor can be incorporated to the dispersion process, in this case to an agitated beads mill



Subsequently, the DLS measuring system including the new probe head was incorporated in a beads milling system, as previously shown in Figure 2. A yellow pigment suspension was used here for further investigations. Grinding parameters (especially the velocity of the agitator beads mill, from 1000 up to 3000 rpm) were chosen in order to achieve a de-agglomeration of the pigment particles and the particle size was measured during this process. The DLS results obtained with the new probe head are plotted against the grinding time (up to 2.5 hours) in Figure 4. The respective specific energy input is also shown in this figure. Each of the blue dots in this figure corresponds to one measurement point, which lasts approximately 1.5 minutes. Using this approach a continuous characterization of the particle size during processing could be obtained. In a first phase, the de-agglomeration process occurs very fast. After approximately 30 minutes, the de-agglomeration process becomes much slower, which is not surprising. The smaller the agglomerates, the higher is the energy required for breaking down such pigment agglomerates.

Fig. 4: Investigation of the grinding process of a pigment suspension in an agitator bead mill using the novel probe head and DLS-sensor



Conclusion

In this work, a novel in-situ particle size characterization method was presented. A new probe head for the dynamic light scattering (DLS) method was developed and tested, in which a small sample volume for the measurement is isolated from the stirred medium. This probe head and new measurement method was incorporated into a grinding process using an agitated beads mill. Therefore, an in-situ particle size characterization in submicron and nanorange during the grinding / dispersion process was possible. The results showed that this

new method is well suited for following the de-agglomeration process in pigment suspensions. This method can be employed for optimizing the grinding / dispersion process as well as for quality control assurance.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided in the frame of the ZIM funding program from the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy (Project number 16KN048522).

USAGE OF NUVOLVETM GLUCAN DISPERSION IN COATINGS VYUŽITÍ NUVOLVETM GLUKANOVÉ DISPERSE V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

VLASÁKOVÁ J., MILIČ R.

Synpo, akciová společnost, Pardubice

Summary

This work is focused on using of the engineered polysaccharide alpha-1, 3-glucan in combination with coating formulations for commercially relevant coating systems. The unique microstructure of the polysaccharide allows it to be easily formulated into various paint resins with excellent compatibility. Alpha-1, 3-glucan works as a multi-functional additive in these formulations, and when re-dispersed under high shear the polysaccharide is able to increase the hardness of the paint and to reduce the overall dry

time.

Of special interest will be the ability to function as additive that imparts gloss reduction for matting applications in these paint systems. Additional work using this material in industry typical coating systems is currently underway.

Key words

Matting agent, partial replacement of pigment, polysaccharide

Introduction

The first part of this work is focused on the combination of common commercially relevant coating systems with selected engineered polysaccharide (NuvolveTM, glucan) dispersions. The second part of work contains evaluation of acrylic water borne paint, where TiO_2 was partially replaced by the glucan dispersion. Typical standard coating assessments was carried out to assess the performance. Evaluation of drying times, hardness development, rheological performance and gloss was done at all paints with or without the glucan additive in the dispersion.

Experimental part

Materials

Glucan (NuvolveTM) dispersions GL 67, GL 83, GL 84 and GL 91

- prepared from glucan (Nuvolve[™] wetcake), solids 37.5 wt. %, DuPont, USA,

Amount of siloxane based surfactant = 5-15 %/glucan

Amount of glucan = 7 wt. %

WPE - Commercial product

Versatile one-component water-based paint prepared from an aqueous dispersion of acrylic copolymers, pigments, fillers and special additives; glossy with excellent resistance to weathering.

SBWP1 - Commercial product

Formulation contains two types of long oil alkyd resins based on soybean oil, dispersing agent, bentonite clay, titanium dioxide, polymeric W/O emulsifier for water incorporation in solvent borne coatings, white spirit, anti-skinning agent and drier.

WB2 - SYNPO formulation

White water borne paint prepared from acrylic dispersion, anionic dispersing agent, synthetic amorphous silica, siloxane defoarmer, silicone surfactant, rutile titanium dioxide, water, versatile preservative and rheology additive.

Preparation of glucan (NuvolveTM) dispersion

The dispersions of glucan in water were prepared using Dyno Mill KDL (WAB Switzerland) with a 300 ml container in circulation mode. Ceramic beads 1 mm in diameter were employed in amount of

80 vol. % of milling chamber. Various dispersing agents comprising salts of polyacrylic acid, modified fatty acid derivatives, polymeric dispersants with pigment-affinic groups and common chemicals like polyalkyleneglycols, polyalkyleneglycol amines, modified polysaccharides, polysiloxanes and also various fluorosurfactants were used for grinding of glucan in water. Measurement of Brookfield viscosity (small sample adapter) and determination of particle size by dynamic light scattering method (Particle Size Analyzer 90+, Brookhaven) were used for the selection of the best dispersing agent.

Solids	ISO 3251
Viscosity	ISO 2555
Coating drying test – Stage Dust Free	ISO 1517
Coating drying test – Stages Tack Free and Hard Dry	Procedure according to the cancelled technical standards ČSN 67 3052
Pendulum Damping Test	ISO 1522
Thickness of dry film	ISO 2808
Water resistance	ISO 2812-3
Gloss	ISO 2813
Optical properties	ČSN 67 3067

Usage of glucan dispersions in combination with commercial products

• Water borne acrylic white paint WPE

Various dispersing agents were used for grinding of glucan in water. The best results were reached with using of siloxane based surfactant. Amount of this dispersant was from 5 to 15 %/glucan. Addition of glucan dispersion GL 67, GL 83, GL 91 and GL 84 on properties of white paint WPE was tested. They had positive effect on hardness and matting. Amount of dispersant had significant effect on decreasing of the gloss. Due to increasing amount of dispersant, reduction of gloss was lower. Optimal amount of dispersant for modification of WPE is between 5 and 7.5 %/glucan – GL 67 and GL 83.

Addition of glucan dispersion GL67 with the lowest amount of dispersant had slightly negative effect on appearance of film; glucan dispersion GL 83 was selected for further evaluation (Table 1).

Addition of glucan 1 wt.%										
Glucan disp	ersion	0	GL 67	GL 83	GL91	GL84				
Dispersant [%	[]/glucan]	-	5 7.5		10	15				
Gloss (6	0°)	83.4	38.4	38.4 47.9		52.8				
Gloss (8	5°)	94.8	79.1	89.8	90.3	91.3				
Drying time	Dust Free	1	1	1	1	1				
	Tack Free	3	5	5	5	5				
[nours]	Hard Dry	7–24	7–24	7–24	7–24	7–24				
	1	46	75	58	57	52				
Hardness after	7	85	99	97	100	59				
days [s]	14	99	99	100	110	78				
	28	115	117	119	117	91				
Viscosity [mPa.s]	28	1520	745	990	790	745				
Appearance	28	OK	OK*	OK	OK	OK				

Table 1: Effect of glucan dispersions on properties of white paint WPE

If higher amount of dispersant was used (10 wt. %/glucan), good compatibility with white paint SBWP1 was reached. Addition of glucan dispersion GL 91 had positive effect on matting, hardness and viscosity. Solids of paint decreased, but viscosity of paints increased (Table 2). It can be used as a rheology additive.

Addition of glucan 1 wt.%								
Glucan dispers	sion	0	GL 91					
Dispersant [%/gl	-	10						
Gloss (60°)		91.5	41.5					
Gloss (85°)	98	48.1						
	Dust Free	2.5	2.5					
Drying time	Tack Free	4	3					
[nours]	Hard Dry	<24	<24					
	1	46	64					
Handness after days [s]	7	84	103					
maruness after days [s]	14	101	119					
	28	110	118					
Viscosity [mPa.s]	28	865	1310					
Solids [wt. %]	1	45.4	39.3					
Appearance	28	OK	OK					

Table	2:	Effect	of	glucan	dis	persion	on	pro	perties	of	white	paint	SB	WP	1
				A											

Partial replacement of pigment amount by glucan dispersion

Six white acrylic paints were prepared. Pigment amount was partially replaced by glucan dispersion GL 83, which contains 7.5 wt. % of dispersant. Amount of pigment paste was gradually decreased from 100 to 67 wt. %. Amount of glucan was increased from 0.4 to 2.54 wt. %. Pigment volume concentration of all prepared paints was 14 volume % (Table 3). Effect on optical properties, drying of film, hardness development, water resistance, hiding power and viscosity (storage stability) was tested.

Table 3: Paint formulations

RAW MATERIAL [g]	WB2	WB2/25	WB2/50	WB2/75	WB2/100	WB2/200
Acrylic dispersion	250.00	250.00	250.00	250.00	250.00	250.00
Water	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Pigment paste PP2	100	94.33	88.65	83.89	79.87	66.94
Amount of TiO ₂ in PP2	74.69	70.45	66.21	62.65	59.65	49.99
Rheology additivum	15.00	16.30	17.73	20.63	21.56	23.3
Viscosity [mPa.s]	264	230	244	238	242	278
GL 83	-	23.58	44.32	62.91	79.87	133.33
Amount of glucan [wt.%]		0.43	0.81	1.15	1.48	2.54
PVC [volume %]	14.0	14.0	14.0	14	14	14.0

Gloss of all prepared paints was tested at 2 geometries 60 ° and 85°. It is clear from Graph 1 and 2 that gloss gradually decreased with increasing amount of glucan. Effect of storage was minimal. Differences between results measured immediately after preparation, further after 1 and 3 months were minimal.



Graph 1: Effect on gloss - geometry 60°

Graph 2: Effect on gloss - geometry 85°



Replacement of pigment paste containing titanium dioxide by glucan dispersion GL 83 did not have significant effect on optical properties of white paint. Recommended amount of glucan is between 0.43 and 1.48%. In these cases DE* is lower than 0.7, it means that small differences between standard white paint without glucan and white paint containing glucan instead of titanium dioxide were measured (Table 4). Hiding power of these paints was also good. Using of the highest amount of glucan had negative effect on appearance of film (Picture 1).

WB2 + GL 83										
Amount of glucan [wt.%]	0	0.43	0.81	1.15	1.48	2.54				
Code SYNPO	WB2	WB2/25	WB2/50	WB2/75	WB2/100	WB2/200				
Whiteness	87.84	87.7	87.47	87.29	87.08	86.83				
Yellowing	0.51	0.68	0.52	0.87	0.55	2.12				
DE*	-	0.18	0.08	0.42	0.28	1.28				

Table 4: Effect on optical properties

Fig. 1: Hiding power

adubo	ANNE IN INC.		(Synpo)
THE WEBS	11. D	UKB2/ma AL	Wa2/200
		4.	· · · /
40		00	

Viscosity and solids of all prepared paint was measured immediately after preparation, further after 3 months. It is clear from Table 5 that due to replacement of pigment paste containing titanium dioxide by glucan dispersion GL 83 solids gradually decreased from 52.4 % to 37 %. Viscosity measured after 3 months storage increased with increasing amount of glucan dispersion GL 83.

Table 5:	Effect	on	solids	and	visc	osity
----------	--------	----	--------	-----	------	-------

Code SYNPO		WB2	WB2/25	WB2/50	WB2/75	WB2/100	WB2/200
Amount of glucan [wt.%]		0	0.43	0.81	1.15	1.48	2.54
Solids [%]	1 day	52.4	46.8	44.3	42.4	40.8	37
Viscosity [mPa.s]	1 day	264	182	150	130	134	165
Viscosity [mPa.s]	3 months	515	770	670	685	725	-

Drying time and hardness development of all prepared paint was tested immediately after preparation, further after 1 and 3 months. Replacement of titanium dioxide by glucan dispersion GL 83 had positive effect on hardness of films. Hardness gradually increased with increasing amount of glucan. This development was measured also after 1 and 3 month's storage (Table 6). Due to replacement of pigment paste containing titanium dioxide by glucan dispersion GL 83 drying time to the Tack Free stage was slightly prolonged. Storage time has significant negative effect on drying time. The Tack Free stage after 3 month's storage was achieved after 2 days instead of 7 hours.

Code SYNPO		WB2	WB2/25	WB2/50	WB2/75	WB2/100
Amount of glucan [wt.%]		0	0.43	0.81	1.15	1.48
	1	22	32	33	33	35
Hardness often days	7	31	41	41	43	47
[s]	14	38	43	43	47	50
	28	37	44	46	48	51
Hardness after days [s] After 1 month	1	28	29	34	32	38
	7	42	44	47	46	55
	14	43	45	50	49	53
	28	45	46	48	49	55
Hardness	1	31	40	33	38	42
after days [s] After 3 month	7	36	42	38	42	43
	14	37	43	40	43	44
	28	38	43	40	45	42
DFT [µm]	28	40	40	40	40	40

Table 6: Effect on hardness

Conclusion

The engineered polysaccharide (NuvolveTM) dispersion has been specially developed to the increasing of lacquer-technical properties of environmentally friendly coatings. This product has several very important advantages. It can be used as a matting agent, but due to addition in paint formulation also further properties were positively affected, especially hardness of the film. Very important is also fact that solids of paint gradually decreased, but viscosity of paints slowly increased. Mixing of glucan dispersion with paint is very easy. It can be done only by the hand or using of simple stirrer.

SYNTHESIS AND TESTING OF ACRYLATE DISPERSIONS WITH INCORPORATED MeO NANOPARTICLES

SYNTÉZA A TESTOVÁNÍ AKRYLÁTOVÝCH DISPERZÍ S INKORPOROVANÝMI NANOČÁSTICEMI MeO

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

1 Institute of chemistry and technology of macromolecular materials, Faculty of chemical technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

2 SYNPO a.s.

Summary

Polymeric acrylate dispersions with incorporated MeO nanoparticles (Me = Ti, Cu, Al or some other metal) present in concentrations between 0.5% and 1.5% were synthesized and examined. The acrylate-based copolymeric dispersions were prepared by using the self-crosslinking system of diacetone acrylamide with adipic dihydrazide. The incorporability of the nanoparticles into latex was assessed and their properties were tested against those of the same dispersion free from the nanoparticles. The results demonstrated that the protective physical, mechanical and chemical properties of the systems with the nanoparticles are in many respects superior to those of the system free from the nanoparticles.

Keywords

Water-based paint, self-crosslinking acrylate latex, MeO nanoparticles, emulsion polymerization

Introduction

Requirements put on the coatings of materials are more and more stringent, particularly as regards their sustainability, safety, environmental impacts, health aspects and costs, which have a high priority in the paints and coatings industry. This is why water-based binders providing coatings with properties matching those of the current solvent-based coatings are sought extensively. Such aqueous dispersion-based binders are very popular now because they contain no volatile organic solvents (VOC) and hence, meet applicable US (EPA – U.S. Environmental Protection Agency) and European (BPD – Biocidal Products Directive) regulation limiting VOC concentrations to <350 g per litre water [1]. At the same time, if suitably formulated, such binders provide perfect-looking films possessing excellent physico-mechanical properties [2].

Polymeric dispersions are two-component systems where water constitutes a continuous medium and an insoluble polymer is the dispersed component. The dispersions are typically prepared by emulsion polymerisation using appropriate monomers in the presence of initiators and substances stabilising not only the emulsion but also the resulting polymer. Polymers based on acrylate copolymers are distinguished by fast drying and good physico-mechanical properties. The use properties of the paint film can be additionally improved by increasing the crosslinking density. Two ways to achieve this exist: (i) polymer crosslinking during the synthesis, and (ii) additional crosslinking induced during the formation of the polymeric product [3].

Acrylate-based latexes have found wide application in modern coating technology because they are inexpensive and possess a higher potential for reducing carbon footprint, VOC emissions and dependence on petroleum products [4]. Currently, efforts are made to develop systems that cure at room temperature and require no external crosslinking agent or mixing of different latexes produced at different stages; instead, two functional groups of the polymeric chains are reacted, with subsequent crosslinking providing a three-dimensional structure. Such a reaction may be initiated, e.g., by water evaporation or by pH decrease during the paint film formation [5].

The present work was aimed at the synthesis of self-crosslinking acrylate dispersions and examination of the efficiency of incorporation of MeO nanoparticles where the metals possess different valences and of the effect of the nanoparticles on the industrial properties of the paint films compared to the same systems free from the nanoparticles.

Experimental

Materials for latex preparation

The following monomers were used in the preparation of the single-component reactoplastic polymeric dispersion: methyl methacrylate (MMA), n-butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA) and diacetone acrylamide (DAAM). Adipic dihydrazide (ADH) served as the crosslinking agent; Disponil FES 993, as the emulsifier; ammonium peroxodisulfate, as the initiator; and nanostructural MeO (CuO, ZnO, Al₂O₃, TiO₂ or MgAl₂O₄) at concentrations of 0.5% to 1.5% with respect to the monomer, as the active substance. The aqueous dispersions were obtained by semicontinuous emulsion polymerisation. The self-crosslinking aqueous dispersions were obtained by mixing with 10% aqueous ADH in amounts such that the DAAM/ ADH molar ratio was 2:1. The dispersions so obtained were alkalinized with 10% ammonia to pH 8.4–8.5 to ensure binder stability during storage.

Determination of the actual MeO nanoparticle content of the paint film

The true nanoparticle content of the paint film was determined by using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) on a Thermo Scientific iCAP 7000 Series instrument (Thermo Fisher Scientific, USA). Loose films were prepared for this by pouring the latex into silicone moulds, allowing them to dry, and drying them additionally to constant weight in a vacuum dryer (Memmert VO 500, Memmert, Germany). The samples were tested as aerosols at a flow rate of 1.5 ml/min, the Ar plasma input power was 1000 W. The measurements were performed by MemBrain s.r.o. company, Stráž pod Ralskem (Czech Republic).

Description of the acrylate binder

The coagulate and coarse impurity contents were determined by sieve analysis as per ČSN 64 9008; the non-volatile (dry matter) content, as per ČSN EN ISO 3251; pH, as per ČSN ISO 976 by using a Mettler Toledo FiveEasy FE20 pH-meter (Merck KGaA, Germany); non-Newtonian (apparent) viscosity, by using a RotoVisco – RT10/94 viscometer (HAAKE, Germany) in the cone-plate (Searle) design at 21°C (maintained by using a Thermo Scientific Haake A10 temperature controller [Thermo Fisher Scientific, USA]); and the minimum film forming temperature, by using an MFFT-60 instrument (Rhopoint Instruments, UK) as per ISO 2115. Each sample was measured in triplicate (except for the coagulate content) and the parameter value was represented by the arithmetic mean.

Paint film preparation and testing

The films for testing the paint's industrial properties were obtained by coating the latex on glass panels 200mm x 100mm x 5mm. The parameters of interest included visual properties (haze, particulate matter, bubbles, cracks and surface look); gloss (measured on a Micro TRI Gloss Meter [BYK Gardner, Germany] at a 20° geometry as per ISO 2813); surface hardness by the Persoz test on an Automatic 500 instrument (BYK Gardner, Germany) as per ČSN EN ISO 1522; and resistance to methyl ethyl ketone as per ASTM-D 4850-10 by the rub test.

Resistance of the steel substrate to flash corrosion was assessed on coated steel panels [Q-Panel steel Class 11 – ISO 3574] 102 mm x 51mm x 0.8 mm in size. For this test, the steel panels were first washed/ degreased with chloroform and then coated with the paint by means of an applicator ("Bird" box-type paint applicator-ruler, Zehntner GmbH, Germany) at 150 mm slot width. The paint films were allowed to dry in an air-conditioned room at 21 °C (\pm 2 °C), relative humidity 55% as per ČSN EN 23270.

The panels with the paint film applied were allowed to dry for 2 hours and then placed in a refrigerator at 5 °C for 16 hours. After taking out of the refrigerator, the panels were uniformly covered with filter paper soaked in distilled water and pressed with a glass panel in order to attain perfect paint film contact with water. This system was allowed to stand at room temperature for 2 hours. The filter paper was then removed, the samples were dried by wiping and the corrosion effects were evaluated on the ASTM D 610-85 scale. The iodine number on the iodometric scale was also determined.

Each measurement was made in triplicate and the result was represented by the arithmetic mean.

Results and discussion

True MeO nanoparticle content of the paint film

The concentration of the MeO nanoparticles added for the semicontinuous emulsion polymerisation was 0.5-1.5 % relative to the monomers. Incorporation of the nanoparticles into the system without the use of additives is not a simple task because of the nanoparticles' high surface energy. A fraction of the nanoparticles is lost during the synthesis, both as coagulate, i.e. with system stability reduction during the synthesis, and by agglomeration resulting in their sedimentation. The measurement results are listed in Table 1.

Sample	Theoretical nanoparticle content in film [%]	Content Me [mg/kg]	Incorporation efficiency [%]	Real nanoparticle content in film* [%]		
L0	0	<5	-	0		
LCu0-0,5	0,5	2537	64	0,32		
LZnO-0,5	0,5	3561	88	0,44		
LZnO-1	1	7288	91	0,91		
LZnO-1,5	1,5	9879	82	1,23		
LAl ₂ O ₃ -0,5	0,5	106	8	0,04		
LAl ₂ O ₃ -1	1	133	5	0,05		
LAl ₂ O ₃ -1,5	1,5	161	4	0,06		
LTiO ₂ -0,5	0,5	25,5	<1	0,004		
LTiO ₂ -1	1	52,4	<1	0,009		
LTiO ₂ -1,5	1,5	4926	55	0,82		
LMgAl ₂ O ₄ -0,5	0,5	97,5 + 182	18	0,02 + 0,07		
LMgAl ₂ O ₄ -1	1	215 + 351	17	0,04 + 0,13		
LMgAl ₂ O ₄ -1,5	1,5	619 + 105	10	0,11 + 0,04		
* calculated using the formula:						

Table 1. The real content of nanoparticles in the coating film

The real content of nanoparticles MgO [%] = (Sum Mg [mg/kg] M_w (MgO) 10^{-4} / M_w (Mg)

The results of the actual MeO nanoparticle content measurements in the paint films indicate that nanoparticle incorporation was successful only with the ZnO nanoparticles at all of the concentrations used; TiO_2 at the 1.5% concentration; and CuO at the 0.5% concentration. The fact that the latex with the CuO nanoparticles could be synthesized only at 0.5% was due to the CuO reaction with ammonium peroxodisulphate giving copper sulphate, which had to be added at a concentration fourfold compared to the remaining system synthesized. This implies that the synthesis at higher concentrations is too expensive. The low degree of incorporation in the remaining systems is primarily due to agglomeration followed by nanoparticle sedimentation, as described above.

Characterisation of the acrylate latexes

The latexes were described in terms of the coagulate content, dry matter content, pH, apparent viscosity and minimum film forming temperature (MFFT). The characteristic properties of the latexes were found to be affected by the nanoparticles – both the nanoparticle type and concentration in the latex. The measurement results are listed in Table 2.

Dry matter determination confirmed the assumption that the dry matter content would decrease with increasing coagulate content. The systems with ZnO are exceptions in that nanoparticle concentrations of 1% and 1.5% did not bring about dry matter content decrease compared to the latex with no nanoparticles (L0) because of the presence of nanoparticles making up for the losses contained in the coagulate. The pH values were higher in all the systems compared to L0 due to the presence of the nanoparticles (both their type and amount) and their interaction with the latex. For instance, the pH of LCuO-0.5 with a true nanoparticle content 0.32% was pH 2.72 due to the presence of copper sulphate (pH 3.5–4.5), and the pH of LZnO-0.5 possessing a true nanoparticle content of 0.44% was pH 5.53 due to the presence of zinc oxide (pH 6.5–7.5) and zinc sulphate (pH 4–6). Viscosity of all of the systems was also higher than that of the latex L0, and the MFFT lay within the range of 5.1–11.1, which means that all the latexes form films at room temperature.

Sample	Coagulate content [%]	Non-volatile content [%]	pH* [-]	Apparent vis- cosity [mPa/s]	MFFT [C°]
L0	<0,1	40,14	1,12	7,3	5,4
LCuO-0,5	1,05	39,21	2,72	15,3	6,3
LZnO-0,5	0,98	39,65	5,53	20,1	5,1
LZnO-1	1,22	40,15	6,00	22,8	6,2
LZnO-1,5	1,50	40,45	6,03	25,6	7,0
LAl ₂ O ₃ -0,5	3,17	38,11	2,49	9,8	6,2
LAl ₂ O ₃ -1	3,39	37,63	3,11	8,1	7,0
LAl ₂ O ₃ -1,5	5,28	36,20	2,81	8,3	6,9
LTiO ₂ -0,5	1,78	38,81	2,20	8,4	6,9
LTiO ₂ -1	0,33	39,47	2,75	7,5	7,9
LTiO ₂ -1,5	6,54	37,89	2,45	18,7	11,1
LMgAl ₂ O ₄ -0,5	3,01	38,04	3,43	10,8	2,8
LMgAl ₂ O ₄ -1	3,82	38,67	3,85	11,9	6,0
LMgAl ₂ O ₄ -1,5	4,09	38,60	3,67	11,3	6,2
* pH values are reported to be 8,4–8,5 prior to alkalization					

Table 2: Characteristic properties of acrylate latexes.

Paint film testing

The appearance properties, gloss, surface hardness, resistance to methyl ethyl ketone (MEK) and resistance to flash corrosion of the steel substrate were assessed for paint films 50 ± 10 mm thick. The results are listed in Table 3.

The systems with efficient nanoparticle incorporation into the latex exhibited better appearance properties than the system free from the nanoparticles, specifically owing to the absence of bubbles. The film gloss was similar for all of the paint films, in other words, the nanoparticles did not induce gloss reduction. Paint film hardness lower than that of L0 was observed only with the latex with ZnO nanoparticles, presumably because of hydroplastification of the emulsion copolymers as a result of dissolution of a fraction of ZnO in water (solubility $1.6 \times 10^{-4} \text{ g/100 ml}$ at 20 °C) giving rise to hydroxyl ions. Probably, the non-dissociated carboxy groups (–COOH) were transformed into dissociated carboxylate groups (–COO–) capable of bonding an appreciable amount of water by the molecular mechanism [6]. The reduced surface hardness of the latex films can be made up for by modifying the MMA-to- BA ratio during the synthesis. All of the latexes exhibited a higher resistance to MEK than L0, presumably owing to a higher crosslinking density due to the formation of ionomeric bonds between the metal cations and the carboxy groups fixed on the polymeric chains. This is in line with the resistance to MEK and efficiency of nanoparticle incorporation in the various latexes. Flash corrosion of the steel substrate was lowest for the latex with ZnO nanoparticles, which decreased further with increasing concentration, probably due to the latex pH in accordance with Paurbaix' diagram for iron. By contrast, appreciable flash corrosion increase was found for LCuO-0.5, presumably as a consequence of four times as high addition of ammonium peroxodisulphate.

Samula	Appearance	Gloss Surface		MEK	Flash corrosion	
Sample	(H/P/B/C/S)* [st.]	[GI]	hardness [%]	[s]	ASTM [%]	Iod. scale [st.]
L0	1/1/2/1/1	80,9	29,02	30	10	8
LCuO-0,5	1/1/2/1/1	79,9	29,38	114	33	12
LZnO-0,5	1/1/1/1/1	80,2	27,11	238	3	6
LZnO-1	1/1/1/1/1	80,6	26,31	>300	1	5
LZnO-1,5	1/1/1/1/1	80,3	25,04	>300	1	2
LAl ₂ O ₃ -0,5	1/1/2/1/1	80,7	30,19	58	3	8
LAl ₂ O ₃ -1	1/1/2/1/1	80,5	30,48	61	3	8
LAl ₂ O ₃ -1,5	1/1/2/1/1	80,6	30,95	63	1	8
LTiO ₂ -0,5	1/1/2/1/1	80,2	29,39	29	10	10
LTiO ₂ -1	1/1/2/1/1	80,0	29,54	31	10	11
LTiO ₂ -1,5	1/1/1/1/1	80,3	34,72	223	3	8
LMgAl ₂ O ₄ -0,5	1/1/2/1/1	80,5	29,95	69	10	9
LMgAl ₂ O ₄ -1	1/1/2/1/1	80,1	31,72	95	3	8
LMgAl ₂ O ₄ -1,5	1/1/2/1/1	80,2	29,83	83	10	9
* H – haze P – particulate matter B – bubbles C – cracks and S – surface look						

Table 3: Properties of acrylic latex coating films.

Conclusion

Novel self-crosslinking acrylate dispersions with MeO nanoparticles added in concentrations of 0.5 to 1.5% were synthesized and the efficiency of nanoparticle incorporation into the latex was examined. Furthermore, the basic properties of the latexes and their films were measured and compared to the reference system with no nanoparticles. The nanoparticle incorporation was found efficient only in the latex with ZnO nanoparticles irrespective of the concentration, and in the latexes to which TiO_2 and CuO had been added in concentrations of 1.5% and 0.5%, respectively. The latexes with efficiently incorporated nanoparticles exhibited appearance, physical and chemical properties and resistance to steel substrate flash corrosion superior to those of the reference latex free from the nanoparticles.

Acknowledgment

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

References

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.

- [2] PARMAR, R., K. PATEL and 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.
- [3] KESSEL, N., D. R. ILLSLEY, and J. L. KEDDIE. 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] ATHAWALE, V.D. and 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.
- [5] FRED, B. Self-Crosslinking Surfactant-Free Acrylic Dispersions for High-Performance Coatings Applications. Paint and coatings industry [online]. 2001 [cit. 2019-09-15]. Available from: https:// www.pcimag.com/articles/86493-self-crosslinking-surfactant-free-acrylic-dispersions-for-high--performance-coatings-applications
- [6] TSAVALAS, J. G. and D. C. SUNDBERG. Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers. Langmuir. 2010, 26(10), 6960–6966. DOI: 10.1021/ la904211e. ISSN 0743-7463.

CORROSION INHIBITION PROPERTIES OF PERYLENE PIGMENTS IN EPOXY-ESTER RESIN BASED ORGANIC COATINGS KOROZNÍ INHIBIČNÍ VLASTNOSTI PERYLENOVÝCH PIGMENTŮ

V ORGANICKÝCH POVLACÍCH NA BÁZI EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

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

Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice

Abstract

Four pigment types (PDA-ASA, PDA-DMAPA, PDA-Mg, PDA-Zn) were synthesized and their anticorrosion properties were evaluated and compared with those of an industrial corrosion inhibitor. The pigments were added to the epoxy-ester resin binder in concentrations of 0.10 wt.%, 0.25 wt.% and 0.50 wt.% and the paints so obtained were applied onto steel panels for testing. The reference paints contained the commercial pigment RED 179 at 1 wt.% and the inert pigment TiO₂ to maintain a constant solid content of the paint. So, a blank and a reference system were obtained by using a paint with the commercial pigment and a paint with the industrial corrosion inhibitor, respectively. The solvent-based epoxy-ester resin was selected as the binder because it provides high-quality films suitable for corrosion protection of metallic substrates.

The polymeric films were applied onto standard steel panels by means of an application ruler, allowed to dry and subjected to electrochemical measurements and to accelerated cyclic corrosion tests in simulated atmospheres.

The linear polarization method was selected as the electrochemical method. Polarization curves were measured and used to obtain the corrosion current densities, spontaneous corrosion potentials and Tafel slopes. The polarization resistance was calculated from the linear segment near the corrosion potential on the polarization curves, and the corrosion rate was ultimately calculated from the data obtained. The accelerated corrosion tests included 960-hour exposure of the painted steel panels to a salt fog spray, 1008-hour exposure to an atmosphere with SO₂, and a weather test with alternating exposure to UV radiation and to the salt fog spray atmosphere.

The linear polarization tests showed that as regard the corrosion rate, the paints with any of the pigments synthesized were superior to (exhibited lower corrosion rate than) the paint containing only the commercial pigment (RED 179) and the inert pigment. Furthermore, the paints with PDA-ASA or PDA--DMAPA exhibited corrosion rates that were comparable to or slightly lower than that observed with the paint containing the industrial corrosion inhibitor. Compared to that paint, the paints with PDA-Mg and PDA-Zn exhibited corrosion rates one order of magnitude lower and hence, appear to be the most efficient anticorrosion paints among all those tested. And in such systems, the corrosion rates obtained with the pigment concentrations 0.25% and 0.50% were lower than as obtained with the systems containing the pigment in the lower concentration (0.10%).

In the test consisting in painted panel exposure to the atmosphere with SO_2 , the paints with the pigments studied were less prone to blistering than the paints containing only the commercial pigment (RED 179) and the inert pigment. Furthermore, the corrosion resistance of the paint with PDA-ASA was comparable to that of the paint with the industrial corrosion inhibitor. In comparison with the latter, the paints with PDA-DMAPA, PDA-Mg a PDA-Zn exhibited a slightly higher corrosion resistance particularly if containing the pigments at higher concentrations (0.5% w/w).

In the salt fog test the paints with the pigments studied were less prone to blistering than the paint containing only the commercial pigment (RED 179) and the inert pigment. Furthermore, the paints with PDA-ASA or PDA-Zn exhibited a corrosion resistance comparable to that with the industrial corrosion inhibitor whereas the paints with PDA-DMAPA were inferior to the latter paint in this respect. The highest corrosion resistance was obtained with the paint with PDA-Mg at the 0.25% pigment concentration.

To sum up the results of all the corrosion test, the highest corrosion resistance was obtained with the organic coating containing the pigment PDA-Mg at concentrations of 0.25% and 0.50% (w/w). In this respect this system was superior both to the system containing only the commercial pigment (RED 179) and to the system containing the industrial corrosion inhibitor.

Fig. 1. Surface of organic coatings and substrate of steel panels after exposure in cyclic corrosion/ weather test with alternating exposure to UV radiation and to the salt fog spray atmosphere, corrosion and blistering near the cut (left: organic coating containing only the pigment RED 179, right: organic coating containing the pigment PDA-Mg (0,25 hm.%)).



Fig. 2. Tafel plots of selected organic coatings: a) organic coating containing only the pigment RED 179, b) organic coating containing the pigment PDA-Mg (0,25 hm.%.).



In conclusion, the tests gave evidence that the pigments studied, PDA-Mg in particular, are capable of inhibiting corrosion effects in organic coatings to some extent, certainly more than many of the pigments and inhibitors that are actually used for this purpose. The anticorrosion action of pigments of this type is primarily based on the complexation properties of the compounds at the metal (Fe)–organic coating–corrosion environment interface.

Acknowledgment

This work was co-funded by the Ministry of Industry and Trade within the project "New additives for multifunctional modification of polymeric surfaces".

A NEW TECHNOLOGY IN DECORATIVE PAINTS TO BOOST THE OPACITY NOVÁ TECHNOLOGIE PRO ZVÝŠENÍ KRYVOSTI DEKORATIVNÍCH BAREV

SCHRUL CH.

Omya AG

In general terms, opacity can be described as the ability of a substance or mixture to hide a substrate. A typical example would be a coating film covering a given surface such as a wall.

This simple phenomenon is actually the result of a rather complex interplay of various components and parameters. In industry, opacity is often referred to using other terms such as contrast ratio or hiding power. Whatever term is used, the common functionality they describe is the ability of an applied optical layer to hide what is underneath. Simply put, the opacity of a coating is high if the difference between refractive index of the coating constituents is large.

In practice, this can be easily achieved by adding white pigment such as titanium dioxide to a coating formulation. The required amount of white pigment for high opacity (sometimes referred to as coverage or hiding efficiency) depends on the binder content, or more precisely on the so-called pigment volume concentration (PVC). However, the industry combines economic considerations with technical knowhow, the way of formulating coating materials might change significantly. In fact, the addition of mineral fillers such as calcium carbonate products can reduce formulation cost sharply, but typically have a negative impact on optical performance such as opacity. ChameleoBoostTM, the technology developed by Omya, allows for the optimal adjustment of coating opacity while keeping formulation cost to a minimum through the use of qualified functional mineral fillers and it offers a wide product portfolio for water- and solvent-based as well as powder coatings.

The technology will either enhance coating performance (e.g. opacity) at equal formulation cost or reduce formulation cost (e.g. partial substitution of titanium dioxide) while maintaining performance level of the coating film. Any combination of the two is of course possible as well.

Key factors influencing opacity of a coating film are:

- Amount and type of titanium dioxide
- Volume and type of mineral filler varying in composition, particle size and shape
- Pigment volume concentration
- Spreading rate
- Film porosity

Each of these factors have a direct impact on light absorption and scattering. PVC level and film porosity are particularly important when it comes to film opacity. On one hand, coatings formulated at low PVC typically exhibit high durability providing good weather and wet scrub resistance, but high pigment levels are required to achieve acceptable opacity performance. On the other hand, formulations with high PVC are usually less durable, but require less pigment to reach good coverage due to increased film porosity. In fact, entrapped air in the pores of the coating film has a different optical density (or refractive index) compared to mineral fillers, pigments and binder, and thus increases the difference between refractive indices. Furthermore, ultrafine mineral particles support the even distribution and stabilization of single pigment particles and provide an additional boost of opacity. The latter phenomenon is called pigment spacing which leads to more efficient light scattering by increasing particle interface surface area compared to a situation where pigment particles are agglomerated. ChameleoBoostTM by Omya allows for the optimal adjustment of coating opacity while keeping formulation cost to a minimum through the use of qualified functional mineral offered by Omya. In many cases, ChameleoBoostTM is used in combination with high quality GCC fillers such as Omyacarb[®] 2, 5,10 and 15 to balance additional coating properties such as wet scrub resistance, solids, rheology and workability through optimized particle packing.

Resuming, with the use of this technology coatings and paints manufacturers can have a high brightness of the formulation, spacing and stabilizing the pigment dispersion. It is possible the enhancing of the TiO_2 performance with a partial substitution of the Titanium Dioxide and manufacturers can also reduce the carbon footprint of the coating.

Fig. 1: This technology offers functional mineral fillers combined with formulation expertise for a large application field covering the entire PVC range of decorative paints for matt over semi-matt and semi-gloss to glossy paint systems



100% 90% 90% 60% 50% 30% 30% 10%

Fig. 2: Development of dry and wet opacity of different CaCO₂

35%

40%

Dry opacity

Wet opacity

45%

HEGOT

LIFGCC

104

55%

PVC

print

E PCC

60%

MCC

MCC

85%

70%

75%





Fig. 4: Cost impact onto dry and wet opacity in emulsion paint at PVC 65% at different TiO, levels



INFORMATION ON DEVELOPMENT AND CURRENT STATE CLH TiO_2 PROPOSAL – II

INFORMACE O VÝVOJI A STAVU NÁVRHU NA CLH KLASIFIKACI TiO, – II

PIKAL P.

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

Summary

European commission wants to finish with TiO₂ carcinogenity proposal started in May 2016. Classification is based on some animal studies mostly performed more than 20 years ago with conditions which would not be allowed in recent studies. It was concluded during RAC meeting in 2017 that although similar features are found in any poorly soluble low toxic dust (PSLT) material, TiO₂ should be classified as category 2 carcinogen. Due to TDMA and some other stakeholder's effort, suggestion is now limited to only powder material containing TiO₂ and other materials (solids, liquids) should be exempted which is criticised from both sides. In the meantime, TDMA started to fund extensive evaluation of TiO₂ materials (both pigmentary and nano). The ongoing studies should back our statement that TiO₂ is harmless compound which do not pose any risk for workers, consumers and general public if used in any predictable application.

Key words

Carcinogenity, TiO,, Inhalation, ECHA

After France authorities proposed in 2016 to classify TiO_2 as inhalation carcinogen category 1B [1] ECHA's RAC committee in 2017 changed this proposal to category 2, despite of clear evidence against classification from human epidemiology studies. RAC stated that carcinogenic potential is not limited to TiO_2 but it could be applied to any poorly soluble low toxic material (PSLT). European Commission started to prepare legal binding text but failed to get support from qualified majority in 4 meetings (September 2018, February 2019, March 2019, and April 2019).

Basically, there are 3 positions:

- proceed with suggested text and classification,

– remove exemptions for non-powders and classify together with ${\rm TiO}_2$ itself also all materials containing ${\rm TiO}_2$

- instead of classification set harmonised European wide occupational limits for dusts based on dust properties.

Therefore, EC decided to continue in adoption of the classification without mutual agreement as delegated act and present it to Council and European Parliament this year.

In meantime TiO_2 producers (TDMA) funded more than 15 mil EUR scientific program to address some issues and data gaps presented by RAC. This programme already started in 2018 but should continue in next few years.

Representative TiO_2 types were identified (Tab. 1), collected from chosen producers and stored by independent facility for distribution to contracted analytical centres. Most pressing issue was food grade anatase so this material was used for first toxicological tests, but other types continue.

Туре	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

First of all, physical and chemical testing was performed by SGS France, Intertek, University Durham, University Duisburg, PORT and Frauenhofer Institute. Almost all results are now available – composition, dusting, specific surface area, pH, IEP, zeta potential, solubility in gastric fluids, bioaccessibility, particle sizing by various methods.

There are several toxicological studies ongoing or close to signing contract, Extended One-Generation Toxicity Study (EOGRT) performed by LPT (http://www.lpt-pharm-tox.de/) with anatase is one example (Fig. 1). After more than 150 days no ACF (aberrant crypt foci) were detected in any animal and animal groups did not differ in any feature.

Fig.: 1 - Example results from EOGRT study performed by LPT





Most other studies shall start in autumn 2019 including instillation and inhalation studies. The studies will be performed in accordance to OECD rules for toxicity/carcinogenity to confirm our statements about non-toxic and non-carcinogenic nature of TiO₂. After completion we also hope to cover all perceived data gaps both for pigmentary and nano TiO₂ and dispel all fears regarding TiO₂ in pigmentary and nano form.

Literature

- 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, pages 282–291, March 2013

KOMPOZITNÍ FOTOKATALYZÁTORY NA BÁZI TiO, A UHLÍKATÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH ÚČINNOST ODSTRAŇOVÁNÍ POLUTANTŮ Z PLYNNÉ FÁZE

COMPOSITE PHOTOCATALYSTS BASED ON TiO₂ AND CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR EFFICIENCY OF POLLUTANT REMOVAL IN GASEOUS PHASE

BAUDYS M^{1,2}, VISLOCKÁ X.3, KRÝSA J.2

1 Technopark Kralupy University of Chemistry and Technology Prague 2 Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology Prague 3 Institute of Inorganic Chemistry of the Czech Academy of Science

Summary

This work deals with the preparation and characterization of composite photocatalysts containing various carbonaceous materials, active carbon, graphene or carbon nanodots. The motivation is to combine either high adsorption capability of active carbon with photocatalytic activity of titanium dioxide and/or to enhance electric conductivity of the photocatalysts to improve charge separation and decrease recombination reactions. Photocatalytic activity was expressed as a conversion of toluene according to ISO 22197-3 methodology.

It was found that the optimal amount of carbon dots is very small, e. g. in range 0.05-0.1 %. With increasing content of carbon dots, the photoactive surface of TiO₂ is shielded thus the activity decreases. The highest increase of photoactivity was observed for samples containing 0.1% of carbon nano dots after hydrotermal reduction. This composite layer exhibits about 40% higher conversion of toluene compared to pure TiO₂ layer. This increase can be explained by the formation of Ti-O-C bond allowing the transport of photoexcite electrons from TiO₂ to carbon nanodots resulting in better quantum yield of toluene photocatalytic oxidation.

Introduction

Semiconductor photocatalysis on titanium dioxide is promising method for decomposition of volatile organic compounds in gaseous phase such as hydrocarbons, toluene, benzene etc. This process is based on absorption of UV light by catalytic materials (most often TiO_2 of anatase modification). It comes to production of reactive species with high oxidation potential (holes, hydroxyl radicals) which are able to oxidatively decomposed pollutants to harmless products CO_2 and water.

The objective of this work was to prepared and to characterize composite catalysts based on various types of carbonaceous materials. First type of composite photocatalyst was prepared by addition of active carbon to photocatalyst. The motivation was combine high specific surface area of active carbon with photocatalytic activity of titanium dioxide. Active carbon due to its high adsorption capability may concentrate chemical species near the semiconductors surface or it should also allow for desorption and transport of species in the semiconductor. The second modification is based on carbon nanodots. Carbon nanodots is 0D material approximately spherical shape with a diameter lower than 10 nm. Based on the nature of core we distinguish either graphene, graphite or amorphous nanodots. Crystalline core causes high conductivity, high capability of electron storage, small size causes high specific surface area. The motivation was to increase electric conductivity of the material and to lower recombination reactions. Prepared samples were tested according to standard ISO 22197-3 (removal of toluene).

Experimental

Composite photocatalyst were prepared by addition of appropriate amount of active carbon (AC) to suspension of TiO_2 photocatalyst to prepared samples containing various ratio AC/ TiO_2 0,01 and 0,07. It can be assumed that higher ratio of active carbon, causes shielding of photoactive surface thus the attention will be payed to prepared composite with lower ratio of AC/ TiO_2 . Two samples of AC were used with differs with the way of production and their texture properties. First sample of active carbon AC0 is produced

by pyrolysis of coconut shells, exhibits BET surface area about 1700 m²/g. From the ratio of micorpores obtained from t- plot to total pore volume was calculated the ratio of micropores which was about 21%. The second sample marked AC20 is produced by activation of coke, exhibit lower BET surface area about 890 m²/g but contains higher ratio of micropores about 55%. As a photocatalysts was used well known TiO₂ material with commercial name AEROXIDE P25, consisting of 70% of anatase, 30% of rutile with BET surface area about 50 m²/g.

Carbon nanodots were prepared using electrochemical preparation. Graphite electrodes were used as an anode and cathode which was polarized using potential of 40 V. As a electrolyte was used distilled water.

Hydrotermal reduction of commercial graphene oxide or electrochemical synthetized nanodots was realized by procedure described in literature [1–2]. UV assist reduction was realized using UV irradiation of ethanolic suspension of CD or GO under argon inert atmosphere. The intensity of UV light was 3 mW/ cm². The experiment were realized for 6 hours after it comes to color change of suspension.

Results and discussion

In Fig. 1a There are illustrated results of toluene removal experiments for composite photocatalysts containing ratio AC/TiO_2 0,07. Photocatalytic activity was expressed as conversion of toluene. On Fig. 1b there is illustrated same dependence for composite photocatalysts with lower ratio AC/TiO_2 . In both cases also influence of milling (using glass balls) on photocatalytic activity was determined. We can see that unmilled composite containing ratio of AC 0,01 exhibit similar photocatalytic activity as reference material TiO₂ P25 with a conversion of toluene about 50%. In case of AC20 it comes to decrease of photocatalytic activity is probably caused by impurities in AC such as 1% of Si, 0,6 % Al, 0,8 % Fe, as was proved using XRF analysis. Such impurities can serves as recombination centers. On the other hand AC0 is more purer and contains only 0,2% of Si. In samples with lower content of active carbon (AC/TiO_2) 0,01 it comes to steeper decrease of photocatalytic activity in samples containing AC0. Photocatalytic activity decreases with increasing time of milling. Similarly to results in Fig.1a samples containing AC20 show lower photocatalytic activity than P25 except samples which was milled for 18 hours which exhibit slightly higher conversion of toluene about 59%.



Fig. 1a: Conversion of toluene in samples contaning ratio AC/TiO2 0,07



Fig. 1b: Conversion of toluene in samples contaning ratio AC/TiO2 0,01

In following Figure 2 they are shown results of photocatalytic efficiency of toluene removal for samples containing various ratio of carbon nanodots (CD). We can see slightly increase of toluene conversion for samples containing lower ratio of CD/TiO_2 (lower than 0,1). In samples containing higher ratio of CD/TiO_2 photocatalytic activity decreases. This is probably due to the shielding of photoactive surface by particles of carbon nanodots resulting in decrease of photocatalytic activity. Based on above mentioned results attention will be payed to preparation to preparation of composite containing ratio of carbon nanodots CD/TiO_2,0,01. Prepared sample composites were reduced by either UV assist reduction in the presence of ethanol (UVR) or by hydrothermal reduction (HydR). Reduction for also performed for composite containing commercial graphene oxide GO as a reference material.



Fig 2: Conversion of toluene depending on ratio of carbon nanodots in composite photocatalyst

Summarized results of photocatalytic activity expressed as toluene conversion in samples containing carbon nanodots (CD), commercial graphene oxide (GO) before and after UV assist reduction (UVR) or by hydrothermal (HydR) reduction are shown in Fig. 3

Fig 3: Summarized results of photocatalytic activity expressed as toluene conversion in samples containing carbon nanodots (CD), commercial graphene oxide (GO) before and after UV assist reduction (UVR) or by hydrothermal (HydR) reduction



From results shown in Fig. 3 it can be concluded that UV assist, reduction of prepared composite in ethanol has no positive effect on photocatalytic activity. In case of composite containing ratio CD/TiO₂ 0,01 (sample marked TiO₂/CD S17_UVR) we can see similar conversion degree as for reference TiO₂ P25. In case of UV reduction of composite containing commercial graphene oxide photocatalytic active is lower. On the other hand opposite effect was observed for hydrothermal reduction. In both cases (carbon nanodost (CD) and graphene oxide (GO), hydrothermal reduction leads to increase of toluene conversion. This increase of photocatalytic activity can explained by formation of Ti-O-C bond [1,2,4] which allows transfer of electrons from TiO₂ on carbon nanodots which limits the recombination reaction thus the conversion degree of toluene is higher compared pure TiO₂ P25.

Conclusions

Composite photocatalysts based on various carbonaceous materials active carbon and carbon nanodots or commercial graphite oxide. No significant effect on photocatalytic activity was observed for samples containing active carbon either for milled or unmilled samples. Significant improvement of photocatalytic activity was found in samples containing ratio of carbon nanodots (CD) 0,01 or commercial graphene oxide (GO) after hydrothermal reduction. Improvement of photocatalytic activity is in literature explained by formation of Ti-O-C bound which leads to better charge separation using electron transfer from TiO₂ to CD which lowers the recombination reactions.

Acknowledgement

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

References

- Nethravathi, C. and M. Rajamathi, Chemically modified graphene sheets produced by solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* 2008 46(14) 1994–1998
- [2] Zhang, H., eta.a. P25-graphene composites as a high performance photocatalysts. ASC Nano, 2010 4(1): 380–386
- [3] Li, J. eta al: Hydrothermal preparation of P25- graphene composite with enhanced adsorption and photocatalytic degradation of dyes. *Chemical engineering Journal*, 2013 239 486–491
- [4] Yu, H., et al., Carbon quantum dots/TiO2 composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(10): p. 3344–3351
SELF-CLEANING POLYMER SYSTEMS BASED ON ORGANIC PHOTO-ACTIVE MATERIALS

SAMOČISTICÍ POLYMERNÍ SYSTÉMY NA BÁZI ORGANICKÝCH FOTOAKTIVNÍCH MATERIÁLŮ

KUBÁČ L.¹, KOŘÍNKOVÁ R.¹, TUPÝ M.², ZETKOVÁ K.³

Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví 296, 533 54 Rybitví
 Fatra a.s., třída Tomáše Bati 1541, 763 61 Napajedla
 Synpo a.s., S.K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice

Summary

Organic photo-active compounds based on phthalocyanine derivatives are used in the long term in the area of photodynamic therapy of malign cancerous illnesses and microbial infection treatments. The ability of some phthalocyanine derivatives to generate reactive oxygen forms, especially in singlet state, can be used also in industrial applications. Photo-active phthalocyanines immobilized on polymer carrier or in polymer matrices are capable upon interaction with visible light of suitable wavelength to catalyse singlet oxygen production. Singlet oxygen is very reactive and in contact with microorganisms or organic pollutants owing to oxidative processes causes their degradation.

In this study, a process of incorporation of phthalocyanine derivative into polymer substrates and usage of these systems for prevention of microbial pollution is disclosed. Polyvinyl chloride (PVC) floorings were surface modified with phthalocyanines. Phthalocyanine derivatives were incorporated into biaxially oriented poly-ethyleneterephthalate (BO PET) foils and its usage as packaging material was suggested.

Key words

Phthalocyanine; photoactivity; polymeric systems; BO PET foils; PVC floor covering

Introduction

Phthalocyanine derivatives (PC), especially with zinc and aluminium central atom, are highly effective photosensitising materials under visible light with wavelength 600–700 nm. Reactive oxygen species such as singlet oxygen are produced upon interaction of PC in excited state with molecular oxygen. Singlet oxygen is highly reactive and during its relatively short lifetime is able to destroy microorganisms as well as some organic pollutants. These properties were studied for several applications, for example in photodynamic therapy against tumours.

Initially, PC were studied in solutions in water or organic solvents similarly to other photosensitizers. However, its usage in water solutions has some drawbacks, for example PC dimerization which reduces singlet oxygen production considerably. The second negative effect is migration or elution of PC into surroundings.

New approach is to incorporate PC into/onto a polymeric matrix. Reactively bound PC derivatives into textile matrix enable to prepare highly stable photoactive textiles with efficient self-cleaning and antimicrobial effect [3]. PC-modified textile material is possible to use mostly for medical applications. Similarly, incorporation of PC in nano textile brings highly efficient nano-filtering systems [1].

The aim of our work has been to prepare a long-term photoactive system based on polymer matrix. From our previous studies we know that it is advantageous to ensure that all three components (photosensitizer, oxygen, pollutant or microorganism) are in close contact. There are several challenges which should be fulfilled i) stability of PC in the matrix and during processing, ii) PC should be part of the polymer chain or in the form of solid solution, iii) contact surface of PC in polymeric matrix is lower than in the standard applications and there is necessary to find solution of best application conditions.

Experimental

We prepared two photoactive modifications of two polymer materials – PVC flooring and BO PET foils.

Results and discussion

Modification of final surface was adopted for PVC flooring. The PC derivative in compatible form was added to UV curable varnish by patented procedure [4]. After UV irradiation, the PC became chemically bound part of abrasion resistant surface. The surface emits reactive oxygen species which degrade organic pollutants and destroy microorganisms. The self-cleaning effect is demonstrated on Fig. 1 with model pollutant – fluorescent diketopyrrolopyrrole (DPP) derivative. The system was irradiated with visible light using red light tube (7 W/m^2).

Fig. 1 Decomposition of fluorescent DPP derivative by modified PVC floor covering

Similarly, this system was tested against *Enterococcus faecalis* and moulds. The results of tests performed according to the ISO 22196:2007 and ISO 846 are summarised in Tables 1 and 2.

Table 1: Antimicrobial activity of floor covering modified by varnishes with PC

	E. faecalis CCM 3956	
Sample	CFU/cm ²	R*
Floor covering – reference (blank)	2,8.104	-
Floor covering modified by PC, varnish layer 11 g/m ²	6,7.10 ¹	3,3
Floor covering modified by PC, varnish layer 19 g/m ²	4,1.10°	4,5
* R = logarithmic decrease of microorganism number		

Table 2: Antifungal activity of floor covering modified by varnishes with PC

Sample	ISO 846, method A	ISO 846, method B	
Reference without PC	Moulds visible under micro- scope	Moulds visible by eye, more than 25 % of surface is covered	
Floor covering modified by PC, varnish layer 11 g/m ²	No moulds are visible	Moulds visible only under microscope	
Floor covering modified by PC, varnish layer 19 g/m ²	No moulds are visible	Moulds visible only under microscope	

The application of PC in the BO PET foils required modification of particle size of aluminum PC pigment under 1 mm. This sub-micron material was used for PC concentrate preparation. This concentrate was mixed with standard PET pellets and used for foils extrusion.

The system was tested against *Enterococcus faecalis* according to the ISO 22196:2007, the results are summarised in Table 3.

Table	3:	Antimic	robial	activity	of PET	modified	with	PC

Sampla	E. faecalis CCM 3956		
Sample	[CFU/cm ²]	R*	
PET with light	3,5.104		
PET + 1 % AlPC with light	3,1.103	1,2	
PET + 1 % AlPC in the dark	4,3.104	0,07	
* R = logarithmic decrease of microorganism number			

Conclusions

Self-cleaning properties were also demonstrated using degradation tests with Orange I. More than 50 % of Orange I was decomposed during 200 hours with PC modified PET foil. On the other hand, almost no decomposition was found for PET foil without PC.

The results proved that both prepared polymer-based foils are suitable for considered industrial applications.

Acknowledgment

This work was co-funded by the Technology Agency of Czech Republic within the project Centre of Competence TE02000006 "ALTERBIO".

References

- CZ patent 304123, Fotoaktivní nanovláknitá struktura s antimikrobiálními vlastnostmi a způsob její přípravy.
- [2] CZ patent 307394, Způsob inaktivace mikroorganismů, zařízení pro provádění tohoto způsobu, technologická procesní kapalina s antimikrobiální složkou a použití fotosenzitizátoru pro inaktivaci mikroorganismů v technologických procesních kapalinách.
- [3] CZ utility model 31976, Antimikrobiální barvená textilie se samočisticími vlastnostmi zejména pro zdravotnické a hygienické účely.
- [4] CZ patent 306947, Fotoaktivní antimikrobiální vrstva na bázi nátěrového či tiskového polymerního systému vytvrditelného UV zářením a způsob její přípravy.

POUŽITÍ ŽELEZITÝCH PIGMENTŮ V NÁTĚROVÝCH SYSTÉMECH FE,O, USAGE IN PAINTS

PINKOVÁ B., JEHLÁŘOVÁ E., KOSTÍKOVÁ Z.

Precheza a.s., Přerov

Summary

Iron oxide pigment, produced by the company Precheza a.s., can be used in a number of applications (construction, paints and coatings, plastics, etc.). In this project were tested different grades of Fe_2O_3 in various types of paint. The optical parameters were monitored and the dispergation properties were measured.

Key words

Fepren, iron oxide, paint

Úvod

Precheza a.s. je významným evropským výrobcem titanové běloby Pretiox a také železitých pigmentů Fepren. Výroba železitých pigmentů byla v Precheza zahájena v roce 1969 a tak je to v letošním roce přesně 50 let od zahájení výroby. Díky této výrobě se podařilo zpracovávat přebytky zelené skalice, jež vzniká jako vedlejší produkt při výrobě titanové běloby.

Železité pigmenty jsou známy od pradávných časů. S jejich použitím se setkáváme už na jeskynních malbách z doby před 40000 lety. Paleta barev se pohybovala od žluté (goethit a-FeOOH), přes červenou (hematit Fe_2O_3 , obr. 1) a hnědou (maghemit γ - Fe_2O_3) až po černou (Fe_3O_4). V tomto případě šlo samozřejmě o pigmenty přírodní, které se i v současné době používají zejména při tvorbě uměleckých děl. V 18. a 19. století byly objeveny postupy výroby syntetických železitých pigmentů a od té doby se nestále zvyšuje jejich spotřeba a rozšiřují se aplikační oblasti.

Obr. 1: Snímky z elektronového mikroskopu (Fepren TP200 a Fepren TP303)



V Precheze a.s. se při výrobě železitých pigmentů používá kalcinační postup. Při tomto postupu je nejdříve zelená skalice vysušena a následně pak i zkalcinována. Díky tomu dojde k uvolnění síranů a ke vzniku Fe₂O₃.

 FeSO_4 . 7 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4$. $\text{H}_2\text{O}+6$ H_2O

 $2 (FeSO_4 \cdot H_2O) \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3 + 2 H_2O$

Vzniklý Fe_2O_3 je suspendován ve vodě, následně při filtraci jsou odděleny rozpustné sírany (síran železitý, síran železnatý). Vysušený Fe_2O_3 je poté mlet na potřebnou velikost pomocí mlýna nebo mikronizéru. Cca 82 % produkce červených pigmentů Fepren je určena pro stavebnictví. Jedná se zejména o různě probarvené aplikace, jako jsou střešní tašky, dlažby atd. Taktéž je možno výrobky použít k probarvení asfaltových betonů. Vhodným zvýrazněním míst na vozovce lze přispět ke zvýšení bezpečnosti dopravy.

Pigmenty Fepren se používají i při výrobě barevných plastových koncentrátů (pro výrobu konstrukčních plastů) a v neposlední řadě i pro výrobu nátěrových hmot.

V rámci předloženého příspěvku je zaměřena pozornost na zpracovatelské vlastnosti mletých a mikronizovaných červení Fepren v nátěrových systémech.

Experimentální část

Testy byly provedeny v rozpouštědlovém (alkydovém systému) a byly sledovány optické a zpracovatelské vlastnosti jak v plném, tak v ředěném tónu (obr. 2). Objemová koncentrace pigmentu (OKP) v jednotlivých nátazích byla 10 % [1].

 $OKP = (100 * V_{PIG}) / (V_{PIG} + V_{POJ})$

kde V_{PIG} = objem pigmentu, V_{POI} = objem pojiva



Obr. 2: Příklady nátahů plného a ředěného tónu železitých červení

Při přípravě nátahů byla použita dvě rozdílná zařízení (obr. 3):

roztírací talíř = RT (2 cykly po 25 otáčkách);

- třepací zařízení Chameleon = CH (doba třepání 5, 15, 30 a 45 minut).

Byly hodnoceny zpracovatelské vlastnosti (dispergovatelnost=jemnost tření) pomocí grindometru a pomocí přístroje TIDAS. Taktéž byly sledovány optické parametry pomocí přístroje Hunterlab VIS. V tomto případě byl využit barevný prostor CIELab [2].



Obr. 3: Zařízení pro přípravu nátěrových systémů



Chameleon

V průběhu hodnocení bylo prokázáno, že mikronizovaný materiál se vyznačuje velmi snadnou dispergovatelností (obr. 4 a obr. 5).



Obr. 4: Porovnání dispergačních vlastností, série 200, plný tón

Obr. 5: Porovnání dispergačních vlastností, série 200, ředěný tón



V případě mikronizovaného materiálu Fepren TP200M je dosahováno velmi nízkých hodnot jemnosti tření již po velmi krátkém čase dispergace. Po 5ti minutách třepání byla jak u plného, tak u ředěného tónu zaznamenána úroveň jemnosti tření 40 µm. Pro zákazníka to znamená nižší náklady při využití mikronizovaného materiálu Fepren TP200M (snižuje se čas nutný k dispergaci, je možné využít méně energeticky náročné dispergační zařízení).

U připravených nátahů byly proměřeny i optické parametry. Příklad takového vyhodnocení je uveden na obrázku 6. Ve středu barevného Color Plotu je vzorek Fepren TP200M. Z obr. 6 je zřejmé, že v případě nátahů připravených v plném tónu je mletý materiál Fepren TP200 posunut oproti mikronizovanému typu Fepren TP200M do žluté oblasti.



Obr. 6: Porovnání opt. parametrů, série 200, plný tón, dispergace 30 min

Na následujících obrázcích jsou uvedeny distribuční křivky velikosti částic mletého výrobku Fepren TP200 (obr. 7) a mikronizovaného materiálu Fepren TP200M (obr. 8), které byly stanoveny na přístroji Malvern 2000 (vzorek před analýzou nebyl dispergován pomocí ultrazvukové jehly).





Obr. 8: Distribuční křivka materiálu Fepren TP200M



V případě mikronizovaného materiálu Fepren TP200M dochází k vymizení přítomnosti částic nad 10 µm. Díky tomu pak dosahujeme výrazně lepších zpracovatelských vlastností v oblasti nátěrových hmot.

Závěr

Precheza a.s. nabízí v současné době 6 jemně mletých typů a 2 mikronizované typy železitých pigmentů Fepren. Konkrétně se jedná o světlejší typ Fepren TP200M a o tmavší typ Fepren TP303M. Mikronizované typy se vyznačují velmi dobrými zpracovatelskými vlastnostmi. Jsou snadno zapracovatelné s nízkou náročností na intenzitu či dobu dispergačního procesu, a to nejen v oblasti nátěrových hmot, ale i v oblasti plastikářských aplikací. Oba dva typy mikronizovaných výrobků Fepren mají vysokou vybarvovací schopnost a vykazují dobrou povětrnostní odolnost.

Literatura

- [1] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Skripta. Univerzita Pardubice (2000).
- [2] Uživatelská příručka k přístroji Hunterlab a programu EasyMatch QC.

UFI-KÓD NAPŘÍČ EVROPOU; NOVINKY U HARMONIZOVANÝCH KLASIFIKACÍ A SOUVISLOSTI V UVÁDĚNÍ NĚKTERÝCH INFORMACÍ V BEZPEČNOSTNÍCH LISTECH

UFI CODE ACROSS EUROPE; NEWS ON HARMONISED CLASSIFICATIONS AND THE CONTEXT IN WHICH CERTAIN INFORMATION ARE PROVIDED IN SAFETY DATA SHEETS

STUCHLÍK J.

SBLCore s.r.o.

UFI-kód napříč Evropou

UFI-kód je jedinečný identifikátor složení směsí podle přílohy VIII nařízení CLP. Společně s ním vstupuje v platnost nový systém nahlašování, který zahrnuje mj. informace o směsi, její nebezpečnosti, včetně obsažených složek, a dále informace o předkladateli, včetně telefonního čísla a emailové adresy. Vygenerovaný UFI-kód je nutné uvádět do bezpečnostního listu a na etiketě směsi. Povinnost generování UFI-kódu se týká pouze dovozců a následných uživatelů, kteří uvádějí na trh směsi, přičemž pro určitá použití jsou stanoveny různé, avšak závazné, termíny.

Novinky u harmonizovaných klasifikací

Změny v souvislosti s Nařízením Komise (EU) č. 2018/1480 týkající se látek uváděných v Tabulce 3 přílohy VI nařízení CLP – specifické koncentrační limity, závazné hodnoty ATE, orgány u specifických toxicit atd.

Souvislosti v uvádění některých informací v bezpečnostních listech

Nejčastější chyby, kterých se tvůrci bezpečnostních listů dopouštějí při uvádění obsažených látek do oddílu 3, v souvislosti s informacemi uváděnými v oddílech 8, 11 a 12 bezpečnostního listu.

ADVANTAGES OF WACKER BINDER TECHNOLOGIES USED IN COATING APPLICATIONS

KOTSCHI U.

Abstract

Vinyl acetate-ethylene (VAE) dispersions are produced by the emulsion polymerization of the hard, polar monomer vinyl acetate together with the soft, hydrophobic monomer ethylene. Additionally, the polymer can be modified with various functional monomers (e.g. VEOVA 10, vinyl silanes ...) to improve specific properties of the final dispersion. Ethylene functions as an optimal softener for the VAE polymer and therefore reduces the Minimum Film Forming Temperature (MFFT) of the binder while keeping the Glass Transition Temperature (Tg) at a relatively high level. As a result, the usage of plasticizers or additional solvents can be avoided when creating high quality coatings for interior applications, such as wall paints which can be formulated to have a very low volatile organic compound (VOC) content and conform to major ecolabels. Additionally, VAE-based polymer binders exhibit low calorific values, minimal water uptake, good water vapor permeability and excellent color stability over long time periods. Therefore, VAE dispersions are an attractive alternative to conventional acrylic and styrene acrylic binders for exterior applications, such as plasters and paints. Finally, WACKER continuously works on new solutions. The company recently introduced VAE technologies for zero-biocide wall paints and binders based on renewable raw materials.

QUALITY SPECIFICATION OF INORGANIC ZINC PRIMERS FOR OPTIMAL ANTICORROSION PROTECTION OF STEEL STRUCTURES ZNAKY JAKOSTI ANORGANICKÝCH ZINKOVÝCH NÁTĚRŮ PRO OPTIMÁLNÍ PROTIKOROZNÍ OCHRANU OCELOVÝCH KONSTRUKCÍ

DENK K.

Pragochema spol.s r.o., Přátelství 550, Praha 10 – Uhříněves

Summary

Zinc silicate primers/inorganic zinc primers (IZP) for anticorrosion protection of steel structures in severe atmospheres or other environments of neutral pH value (pH 5,5–10) constitute a specific group of primers with silicate binder of distinctive features often different from the organic coatings. In the paper presented, formation of zincsilicate primers by sol-gel technology as well as mechanism of anticorrosion protection are briefly mentioned. Influence of extremely porous structure of silica gel binders on their properties is further elucidated as a base to specify qualities of solvent-borne zincethylsilicate primers, by available technical standards, such as preparation of steel surface under them, nominal dry film thickness/upper limit of local thickness, adhesion to the substrate, corrosion tests and degrese of their curing under topcoats. Especially the methods of adhesion tests, commonly used for organic coatings, are critically reviewed owing to the intrinsic gel structure of IZP and suggestion for a better evaluation of the test results submitted.

Key words

Inorganic zinc primers, silica gel structure, porosity, test methods, adhesion, cracking of gel

Úvod

Zinksilikátové nátěry (ZSN), jinak též často uváděné jako anorganické zinkové nátěry, patří do skupiny nátěrů či povlaků s anorganickým pojivem na bázi gelu kyseliny křemičité, současně se však řadí i mezi nátěry s vysokým obsahem kovového zinku v netěkavé složce (obvykle 80–95 % hm.) společně se zinkovými nátěry s výlučně organickým pojivem, nejčastěji na bázi epoxidů, epoxyesterů, či jednosložkových polyuretanů vytvrzovaných vlhkostí. Ve svých užitných vlastnostech, nárocích na aplikační zařízení i požadavcích na přípravu povrchu pod nátěr vykazují určitá specifika mnohdy značně odlišná od nátěrů s organickým pojivem. Podobně jako organické zinkové nátěry jsou určeny k dlouhodobé protikorozní ochraně ocelových konstrukcí v agresivních atmosférách i jiných prostředích o hodnotě pH 5,5–10 v nominálních tloušťkách obvykle 60–80 mm, ať už jako samostatné ochranné vrstvy, nebo častěji jako základní vrstvy (primery) v kombinaci s vrchními organickými nátěry s nezmýdelnitelným pojivem (epoxidy, PU, akryláty, silikony, epoxydehty, hybridní polysiloxany, chlórkaučuk).

Další jejich využití jsou jako tzv. základní dílenské nátěry (v angličtině uváděné jako "shop primer" nebo "preconstruction primer" aplikované v relativně tenkých vrstvách 10–20 mm na čerstvě otryskaných ocelové profily a plechy k jejich dočasné ochraně (zpravidla do 1 roku) v průběhu dopravy, skladování a montáže. V uvedených tloušťkách umožňují svařování a řezání ocelových dílů plamenem bez podstatného snížení jakosti svarů i výrazného ohrožení hygieny pracovního prostředí.

U všech typů ZSN funguje jako pojivo gel kyseliny křemičité, jehož zdrojem jsou podle toho, zda se jedná o vodouředitelné či rozpouštědlové nátěr. hmoty, alkalická vodní skla sodná, draselná či lithná, nebo alkylester kyseliny křemičité (nejčastěji tetraethoxysilan, TEOS) a jako antikorozní pigment zinkový prach.

Jde principielně o sol-gel technologii přechodu kapalného solu oxidu křemičitého na pevný gel kyseliny křemičité. Celkový proces vytvrzování ZSN však kromě zasychání, tj. odpaření organických rozpouštědel či vody, následně zahrnuje celý komplex chemických reakcí s atmosférickou vlhkostí (zejména v případě alkylsilikátů) a/nebo s kyselými složkami atmosféry (zejména u alkalických vodních skel) za vzniku nerozpustného gelu kyseliny křemičité a v neposlední řadě i reakce mezi kovovým zinkem a křemičitým gelem za vzniku nerozpustných polysilikátů zinečnatých. Při vytváření bariérové ochranné funkce ZSN se dále příznivě uplatňují objemné korozní produkty zinku, které postupně utěsní původně značně porézní strukturu gelu kyseliny křemičité. Vytvrzování ZSN může v závislosti na vlhkosti a teplotě trvat několik hodin až týdnů a je vždy urychlováno teplotou.

Tento příspěvek bude zaměřen pouze na rozpouštědlové ZSN, kde výchozím pojivem je tetraethoxysilan Si(OC_2H_3)₄ (TEOS), který v acidobázicky katalyzovaném procesu účinkem atmosférické vlhkosti přechází nejprve na kyselinu křemičitou Si(OH)₄ a následně polykondenzací silanolových vazeb –OH na vazby siloxanové –O–Si–O– za vzniku polysiloxanového (křemičitého) gelu (obr. 1), viz následná značně zjednodušená sumární reakce:

Si
$$(OC_2H_5)_4$$
 (sol) + 2xH_2O = SiO_{2x}(OC_2H_5)_{4(1-x)} (gel) + 4xC_2H_5OH, (1)

kde x je stupeň hydrolýzy ethylsilikátu (0–1), H⁺ představuje kysele a OH⁻ zásaditě katalyzovaný proces.

Řídicím dějem procesu vytvrzování je chemické reakce s atmosférickou vlhkosti či vodou za současně příznivého působení zvýšené teploty a lze je značně urychlit (řádově na hodiny) zvýšením aktivity vody na povrchu nátěru, tj. stříkáním zaschlého ZSN vodou nebo ponorem do vody. Vedlejším produktem reakce je ethanol, který z nátěru vytěká a na povrchu nezůstávají žádné rozpustné látky, které by mohly způsobit osmotické puchýře v následném organickém nátěru.

Skutečný průběh vytvrzování, v podstatě přeměna vodních skel či esterů kyseliny křemičité na kompaktní gel, je však značně složitější a zahrnuje řadu dílčích chemicko-fyzikálních pochodů v primárně vzniklém gelu, ve kterých se kromě teploty, atmosférické vlhkosti a oxidu uhličitého dále příznivě uplatní

znečištění atmosféry dalšími kyselými složkami i aerosoly chloridů v přímoří [1]. Dále se předpokládá, že se do gelu kyseliny křemičité chemicky váže i značná část kovového zinku a v adhezní mezivrstvě ZSN/ ocelový podklad i železo za vzniku zinečnatosilikátových, popř. i železnatosilikátových struktur, kde Me představuje Zn a/nebo Fe (obr. 1).

Obr. 1: Předpokládaná zjednodušená zesíťovaná struktura dokonale vytvrzeného pojivového gelu v ZSN



Po úplném vytvrzení musí být ZSN zcela odolné proti působení vody, organických rozpouštědel a mít vyhovující mechanické vlastnosti, tj. odolnost proti úderu, abrazi a přilnavost k podkladu.

Pokud jde o vlastní ochranný mechanismus ZSN, v první fázi, podobně jako kovové zinkové povlaky, vykazují elektrochemický (katodický) mechanismus ochrany založený na tom, že v příslušném korozním prostředí je elektrodový potenciál kovového zinku o cca 0,4 V negativnější než potenciál chráněného podkladu – železa, např. v mořské vodě je elektrodový potenciál zinku –1,05 V a železa cca –0,65 V/SCE. Neexponované ZSN i organické zinkové nátěry vykazují potenciál mezi –0,9 V a –1,1 V/SCE [2] podle typu pojiva, obsahu kovového Zn v nátěru a jeho tloušťce. Tato funkce je podmíněna elektrickým kontaktem zinkových částic ZSN s chráněným podkladem (ocelí) a současně i s elektrolytem (atmosférické srážky či kondenzát) s rozpuštěným kyslíkem, který také musí být v kontaktu s ocelí [3]. I když bylo experimentálně ověřeno [2], že u ZSN se katodický ochranný mechanismus uplatňuje po výrazně delší dobu než u organických zinkových nátěrů, jde v každém případě o relativně krátkou dobu v porovnání s jejich požadovanou ochrannou funkcí (roky až desetiletí). Po této době se začínají uplatňovat bariérový a filtračně-destimulační mechanismus ochrany, které probíhají prakticky současně, a které se stávají dominantním po celý zbytek technického života ZSN. Bariérový mechanismus spočívá v postupném utěsnění porézní struktury ZSN nerozpustnými korozními produkty zinku, které podle typu a korozní agresivity atmosféry, ve které jsou exponovány, mohou být oxid zinečnatý, hydroxid zinečnatý, zásadité uhličitany zinečnaté, oxychloridy a zásadité chloridy zinečnaté a zásadité sírany zinečnaté. Principem filtračně-destimulačního mechanismu je inaktivace korozních stimulátorů (voda, kyslík, SO₂, Cl⁻¹) reakcí s kovovým zinkem obsaženým v ZSN za vzniku výše uvedených nerozpustných korozních produktů zinku. [3].

Cílem tohoto příspěvku je vymezení znaků jakosti této velmi specifické skupiny povlaků při jejich aplikaci i kontrole kvality pro dosažení jejich optimální ochranné funkce. Pro pochopení někdy odlišného chování ZSN oproti organickým povlakům je však nejprve zapotřebí stručně charakterizovat specifickou strukturu i vlastnosti pojivových křemičitých gelů v ZSN.

Charakteristika křemičitých pojivových gelů v ZSN

Gel je definován jako spojitá vázaně disperzní koloidní soustava typu s/l skládající se z min. 2 látek (např. systém oxid křemičitý – voda, tj. silikagel), kde dispergovaná látka i disperzní prostředí vytváří prostorovou síť souvisle v celém objemu a vykazuje vlastnosti charakterizované pro pevné látky, naproti tomu sol (přesněji lyosol) je volně disperzní soustava rovněž typu s/l, ve které jsou však jednotlivé tuhé částice izolované [4]. Odstraněním kapilárně vázané vody, popř. organického rozpouštědla, tj. vysušením, přechází primárně vzniklý gel, přesněji lyogel, vratně na tzv. xerogel. Jak již bylo výše uvedeno, pojivovou složkou v ZSN je xerogel kyseliny křemičité. Mechanické i fyzikální vlastnosti pojivových siloxanových gelů jsou ovlivněny mnoha faktory, z nichž zásadní vliv v reakční směsi mají látkový poměr TEOS/voda, koncentrace TEOS, volba rozpouštědla a jeho množství, volba katalyzátoru hydrolýzy a kondenzace a hodnota pH. Obecně platí, že xerogely vznikající v kyselém prostředí do max. pH 5 kolem isoelektrického bodu výchozího solu (pH 2-4) vykazují vyšší pevnost, větší měrný povrch stanovený metodou BET (600-900 m²/g), poněkud menší gelové póry o průměru 2–3 nm a užší distribuci jejich velikosti a celkově nižší porozitu cca 0,3-0,4 cm³/g (vyjádřenou jako objem pórů vztažený na 1 g gelu) než je tomu při alkalické katalýze při pH > 6 (měrný povrch 200–500 m²/g, velikost pórů nad 4 nm, porozita 0,6–0,8 cm³/g) [5,6]. Při zasychání mokrého gelu tak dochází k vyšší kontrakci objemu (smrštění) a tím i vyšší tendenci k praskání u gelů vzniklých z alkalického než z kyselého prostředí [6].

Voda (v případě vodou ředitelných ZSN) či organické rozpouštědlo (v případě hydrolyzovaného pojiva TEOS) je v gelových pórech poutána kapilárními silami, resp. kapilárním tlakem Pc dle Young- Laplaceho rovnice

$$P_{c} = -2\gamma_{LG}\cos\theta/r \tag{1},$$

kde γ_{1G} je povrchové napětí kapaliny (N.m⁻¹), θ (°) smáčecí úhel a r poloměr válcové kapiláry (póru). Čím lépe smáčí kapalina stěnu kapiláry ($\theta \rightarrow 0$), čím vyšší je povrchové napětí kapaliny a čím užší póry, tím vyšším tlakem je kapalina poutána v kapiláře, resp. tím vyšší podtlak je nad hladinou kapaliny v póru). Za předpokladu, že voda i organické rozpouštědlo dokonale smáčí povrch kapiláry, pak kapalina je v pórech o rozměrech řádově jednotek nm poutána značným kapilárním tlakem v řádu 10-100 MPa. V případě zasychání gelu (vznik xerogelu z mokrého primárně vzniklého gelu) se kapalina z pórů uvolňuje, v pórech vzniká podtlak a pokud kapilární tlak Pc překročí pevnost gelu, dochází k jeho kontrakci objemu až na desetinu původní hodnoty a zborcení struktury spojené se vznikem nežádoucích trhlin patrných často i pouhým okem, tzv. bahenního praskání. Spíše však než absolutní hodnota kapilárního tlaku negativně ovlivňuje destrukci gelu projevující se vznikem trhlin gradient tohoto tlaku v pórech o proměnlivém průměru, který však narůstá i s objemem monolitu gelové hmoty - bylo např. zjištěno, že u téhož gelu získaného a vysušeného za jinak stejných podmínek krychle o velikosti 5 cm vykazuje vyšší míru smrštění a tím i vyšší tendenci ke vzniku trhlin než v případě gelu rozdrobeného na menší kousky [6]. V případě gelových povlaků vytvořených na tuhém podkladu je pak určující rozměr gelové hmoty tloušťka této vrstvy, a proto tendence ke smršťování a praskání při zasychání roste s tloušťkou gelové vrstvy [7,8]. I při zasychání primárně vzniklého gelu však dále dochází k polykondenzaci silanolových skupin uvnitř gelových pórů, snížování porozity a míry smršťování objemu a zlepšení mechanických vlastností xerogelu, tj. nárůstu pevnosti i modulu pevnosti. Vznik dalších trhlin v gelu se zastaví, pokud narůstající pevnost gelu se vyrovná kapilárnímu tlaku generovanému v jeho pórech. Modul pružnosti ve smyku gelů vznikajících z TEOS a zasychajících samovolně na vzduchu uvnitř

místnosti při teplotách kolísajících v rozmezí 20–30 °C po dobu 1 roku dosáhne hodnoty cca 1 MPa, tj. pouze 5násobný nárůst oproti původní hodnotě, a namáhání, kdy již dojde k lomu zkušebního tělesa gelu je pouhých 0,1 MPa při jeho relativně malém lineárním smrštění do cca 10 %, kdy ještě nedošlo ke vzniku trhlin. Pokud však zasychání gelu je výrazněji urychleno při zvýšených teplotách a dojde k lineárnímu smrštění gelových těles nad 30 %, objeví se trhliny a modul pružnosti při namáhání smykem vzroste až o 3 řády na hodnoty cca 3 000 MPa [7,8].

Směsi pro odlévací formy o složení 85–97 % písku a zbytek alkalická vodní skla vykazují pevnost v tlaku řádově v jednotkách MPa a v tahu v desetinách MPa [9].To jsou velmi nízké hodnoty pevnosti v porovnání s neporézními materiály, např. nelaminované epoxidové pryskyřice vykazují pevnost v tahu až 60 MPa a laminované skleněnými vlákny či vločkami dokonce až 300 MPa.

Podobně jako polysiloxanové gely se chovají i hydráty kalcium silikátové, popř. i hlinitanové fáze cementu (C-S-H, popř. i C-A-H), které obsahují rovněž 30 % obj. gelových pórů o velikosti 2–4 nm a navíc i 40 % kapilárních pórů o velikosti 1–10 μ m [10]. I u cementu platí, že při jeho tuhnutí a tvrdnutí se uvnitř gelových pórů generuje kapilární tlak (viz rovnice 1) v řádu desítek MPa, dochází ke snižování celkové porozity cementu a smršťování objemu, přičemž modul pevnosti ve smyku narůstá až o 3–4 řády (z desetin MPa na 100 až 1000 MPa) až do stavu, kdy pevnost gelové sítě už je natolik dostatečná, aby odolala dalšímu destruktivnímu účinku kapilárního tlaku [11]. Prakticky stanovená pevnost v tahu vytvrzeného betonu (po min. 28 dnech) je až 25x nižší než pevnost v tlaku a nabývá rovněž relativně nízkých hodnot 0,6–2,5 MPa [12]. Pro soudržný beton vhodný pod stěrkové nátěry je doporučována pevnost v tahu min. 1,5 MPa a tlaku min. 25 MPa.

Pokud jde o ZSN s vysokým obsahem zinkového prachu (min. 80% váh. v sušině nátěru), obsahují kromě gelových pórů o průměru pod 10 nm navíc i mikrometrické póry. Metodou rtuťové porozimetrie byl stanoven objem pórů o průměru 1,5–5 μm v dokonale vytvrzeném ZSN bez jakýchkoli organických přísad 36–39% obj. [13]. Pro srovnání: žárově stříkané povlaky Al a Zn (met Al a Zn) vykazují porozitu o velikosti pórů v řádu mikrometrů 5–15% obj., resp. 5% obj. [14] a fosfátové konverzní povlaky Zn a Mn dokonce pouze 1,5% obj. [15], v obou případech bez gelových pórů v řádu nanometrů.

Vysoká porozita ZSN může způsobit vady (vzduchové bublinky a kráterky) v následném organickém nátěru, proto je doporučován nejprve penetrační nátěr o nízké sušině a viskozitě ("tie coat") bez započitatelné tloušťky, který snáze zapenetruje do pórů, vytěsní z nich vzduch a utěsní je a teprve poté je možné aplikovat organický nátěr o započitatelné tloušťce.

Znaky jakosti pro hodnocení kvality ZSN a jejich kombinací s organickými nátěry

Navzdory výše zmíněným specifickým vlastnostem pojivových silikátových gelů nejsou v technické praxi až na jednu výjimku (hodnocení stupně vytvrzení) pro ZSN zavedeny zvláštní standardy či předpisy, které by blíže určovaly jejich kvalitu a vymezovaly znaky jakosti. Obecně se vychází ze standardů, které specifikují požadavky na jakost organických nátěrů pro ochranu ocel. konstrukcí (soubor norem ČSN EN ISO 12944) a které do určité míry zahrnují i požadavky na rozpouštědlové ZSN na bázi organicky nemodifikovaného TEOS/ethylsilikátu s obsahem min. 80% váh. zinkového prachu v netěkavé složce nátěru. Sledované znaky jakosti ZSN jsou kvalita povrchu oceli před zhotovením nátěru a požadovaná drsnost, nominální tloušťka suché vrstvy a maximální místní tloušťky s ohledem na možný výskyt nežádoucího "bahenního praskání", přilnavost k podkladu a stupeň vytvrzení v případě přerytí vrchními organickými nátěry. Tyto znaky jakosti pro prostředí atmosféry s odkazem na příslušný předpis/standard jsou shrnuty v tab. 1.

Tab.1: Požadované znaky jakosti rozpouštědlových nemodifikovaných ZSN (pojivová báze ethylsilikát) pro atmosférická prostředí

Požadovaný znak jakosti	Hodnota	Technická norma/předpis		
Příprava povrchu pod ZSN	tryskání na stupeň čistoty min. Sa 2,5	ČSN ISO 8501-1[16]		
Drsnost povrchu pod ZSN	drsnost střední (60–100 μm), G-komparátor, použít ostrohranné abrazivo typu G	ČSN EN ISO 8503-1[17]		
Nominální tloušťka suché vrstvy (NDTF)	$40 - 80 \ \mu m^{1)}$	ČSN EN ISO 12944-5[18]		
Horní toleranční mez místní tloušťky	125–150 μm	specifikují pouze technické listy jednotlivých výrobců		
Přilnavost mřížkový řez (ČSN EN ISO 2409[19])	max. st. 2	ČSN EN ISO 12944-6[20]		
Přilnavost X – řez (ČSN EN ISO 16276-2[21])	max. st. 1 (?)	není specifikováno		
Přilnavost kolmý odtrh (ČSN EN ISO 4624[22])	odtrhová pevnost min. 2,5 MPa, nesmí být adhezní lom typu A/B ²⁾	ČSN EN ISO 12944-6 [20]		
Stupeň vytvrzení pod organické nátěry	min. st. 4	ASTM D-4752[23] (MEK test)		
Korozní odolnost ve zkoušce neutrální solná mlha (ČSN EN ISO 9227[24]) při požadavku vysoké životnosti ³⁾ (min. 15 roků)	pro stupeň korozní agresivity atmosféry C5-I ⁴⁾ a C5-M ⁵⁾ (ČSN EN ISO 12944-2[25]) 1440 hod bez koroze a puchýřů v ploše a koroze do max. vzdálenosti 1 mm od zkušebního řezu k podkladu	ČSN EN ISO 12944-6[20]		
Korozní odolnost ve zkoušce kondenzace vody (ČSN EN ISO 6270-1[26]) při požadavku vysoké životnosti ³⁾ (min. 15 roků)	pro stupeň korozní agresivity atmosféry C5-I ⁴⁾ a C5-M ⁵⁾ (ČSN EN ISO 12944-2[25]) 720 hod bez koroze a puchýřů v ploše	ČSN EN ISO 12944-6 [20]		
Korozní odolnost ve zkoušce kondenzace vody s oxidem siři- čitým (ČSN EN ISO 3231[27]) při požadavku vysoké životnos- ti ³⁾ (min. 15 roků)	pro stupeň korozní agresivity C5- I ⁴⁾ (ČSN EN ISO 12944-2[25]) 30 cyklů bez koroze a puchýřů v ploše	ČSN EN ISO 12944-6 [20]		
1) obyykle specifikovány nominální tloušťky 60–80 um nod tlustší vrstvy organických nátěrů někdy				

 obvykle specifikovány nominální tloušťky 60–80 μm, pod tlustší vrstvy organických nátěrů někdy pouze i 40–50 μm,

2) adhezní lom mezi první vrstvou nátěrového systému a podkladem,

3) dle [18] je životnost nátěru definována do mezního plošného stupně prorezavění Ri 3 dle [28],
 tj. 1% plochy,

4) korozní agresivita atmosféry velmi vysoká – průmyslová (dominantní znečištění oxidem siřičitým),
 5)korozní agresivita atmosféry velmi vysoká – přímořská (dominantní znečištění aerosoly chloridů).

Tloušťka ZSN

Jak bylo již vysvětleno výše, s rostoucí tloušťkou ZSN se zvyšuje tendence k tvorbě trhlin – "bahennímu praskání", přičemž trhliny nesmí být patrné při 10násobném zvětšení. U běžných jakkoli nemodifikovaných ZSN bývá horní toleranční mez tloušťky kolem 130 μm, což však může být při jejich aplikaci na některých místech konstrukce obtížné dodržet (vnitřní povrchy pravoúhlých profilů, koutové svary atd.). Modifikací, tj. přídavkem buď speciálních minerálních vláken s vysokým aspektním poměrem připravených z vulkanických hornin o délce max. 200 μm a průměru 5 μm [28,29] nebo organických pryskyřic [30] lze prakticky dosáhnout zvýšení horní toleranční meze místních tlouštěk až na 250 μm bez výskytu trhlin. Vznik "bahenního praskání" ZSN při nadměrných tloušťkách, který může způsobit i samovolné odlupování od podkladu, je patrný z obr. 2.

Obr. 2: Trhliny patrné pouhým okem v nemodifikovaném ZSN při nadměrných tloušť kách nad 150 μm

Příprava povrchu a drsnost povrchu pod ZSN

Běžné organicky nemodifikované ZSN vyžadují tzv. kotvící profil povrchu pod nátěr, tj. kromě požadované čistoty dané stupněm Sa 2,5 i min. drsnost povrchu po ottryskání ostrohranným abrazivem typu G charakterizovanou min. jako střední dle [17]. Modifikací ZSN organickými prykyřicemi [30] lze kromě výrazně zvýšené horní toleranční meze tloušťky dosáhnout i vyšší tolerance pří přípravě povrchu pod nátěr, tj. není nutné zajištění kotvícího profilu a tryskání lze provádět i zakulaceným abrazivem typu S častěji používaným v průchozích tryskacích strojích pro tryskání ocelových profilů.

3.3. Přílnavost ZSN

Ukazuje se, že nejběžnější v praxi používaná zkouška přilnavosti mřížkovým řezem [19] vyhovuje u samotných ZSN (viz obr. 3 a 4). U kombinací s vrchními organickými nátěry a to zejména o vysoké pevnosti a houževnatosti (EP, PU), kde se tloušťka nátěr. systému výrazněji navýší na 150–250 µm, se již projeví smykové (boční) namáhání při řezu klínovitým řezným nástrojem. Jak již bylo vysvětleno v kap. "Charakteristika křemičitých pojivových gelů v ZSN", pevnost pojivového gelu v ZSN pří smykovém i tahovém namáhání je relativně nízká v řádu desetin až jednotek MPa v porovnání s organickými povlaky, takže dochází k lomu ve vrstvě ZSN a odlupování celých čtverečků v mřížce. I když mřížková zkouška přilnavosti se připouští do max. tloušťky nátěru/nátěr. systému 250 µm, v případě kombinace ZSN/organický nátěr poskytuje výrazně horší výsledky než zkouška X-řezem [21] (která není omezena požadavkem na max. tloušťky nátěrů, a to již při tloušťkách nad 150–200 µm, viz obr. 3.

Obr.3: Porovnání adheze nátěr. systému ZSN/EP/PU na otryskané oceli v závislosti na rostoucí tloušťce, stanovené mřížkovým řezem a X-řezem



Zde pro 3-vrstvý nátěr. systém organicky modifikovaný šedivý ZSN/zelený EP základ/šedivý lesklý PU email je patrné výrazné zhoršení hodnotícího stupně u mřížkové zkoušky ze stupně 1 (samotný ZSN, tloušťka 160 μm) přes stupeň 4 (ZSN + EP základ, celková tloušťka 212 μm) na stupeň 5 (ZSN + EP + PU, celková tloušťka 246 μm), přičemž k lomu dochází vždy ve vrstvě ZSN. Vedle mřížky je proveden i X-řez, kde přilnavost vždy zůstává na stupni 1.

Pokud jde o odtrhovou zkoušku přílnavosti ZSN, pak prakticky vždy dochází ke koheznímu lomu ve vrstvě ZSN, ale hodnoty odtrhové pevnosti jsou relativně nízké v rozmezí 1,5–3 MPa, což je často na samé hranici 2,5 MPa a často i pod ní vyžadované dle [20], viz obr. 4. Stanovení bylo provedeno ve SVÚOM Praha hydraulickým odtrhoměrem P.A.T. GM 01, tloušťka podkladu (otryskaný ocel. plech na stupeň čistoty Sa 2,5) byla 3 mm.

Obr. 4: Odtrhy organicky modifikovaného ZSN na otryskané oceli po zkoušce 120 hod kondenzace vlhkosti dle [26]



Nízké hodnoty odtrhové pevnosti jsou opět způsobeny horšími mechanickými vlastnostmi gelového pojiva ZSN (viz kap.2) v porovnání s organickými pojivy při namáhání tahem a podobně jako u cementu/ betonu jsou pevnosti v tahu až řádově nižší než pevnosti v tlaku. Nízké hodnoty odtrhové pevnosti však u ZSN nemají přímý vztah k jejich ochranné funkci (samozřejmě do určité meze), ale spíše důležitý je vlastní charakter lomu při odtrhu, který je u ZSN na otryskaném povrchu ve většině případů kohezní, tj. vr vrstvě (viz obr. 4). V praxi k tahovému namáhání nátěrů většinou nedochází.

Stupeň vytvrzení ZSN

Požadavek na dostatečný stupeň vytvrzení je většinou pouze v případě překrytí vrchními nátěry. Uvedený americký standard [23] je založen na otěru povrchu ZSN tzv. "sýrařským plátnem" nasyceným v methylethylketonu (MEK). Provádí se prsty 50 otěrových dvojtahů při středním přítlaku a hodnotí se stupeň vytvrzení v číselné stupnici 0 – 5, přičemž stupeň 0 znamená nejnižší míru vytvrzení (po 50 dvojtazích probroušení nátěru až k podkladu) a stupeň 5 nejvíce vytvrzený ZSN (bez jakéhokoli patrného vlivu na ZSN). Před aplikací vrchních nátěrů je požadován stupeň min. 4, kdy otěrová plocha je vyleštěná, avšak stále zůstává nepatrné množství šedivého zinku (nepatrně "špiní") na světlém plátně, ale nesmí být narušení nátěru do hloubky! Definice stupně 4 vnáší často mezi aplikátory ZSN určité nejasnosti, protože mnohdy požadují, aby otěrové plátno zůstalo po 50 dvojtazích zcela čisté, což však je spiše už stupeň 5. Dosažení vytvrzení na stupeň 5 však trvá výrazně delší dobu než na stupeň 4, takže pak se technologická prodleva mezi aplikací ZSN a organickými nátěry neopodstatněně prodlužuje.

Je zřejmé, že otěrový MEK test vnáší na dosažený výsledek značnou míru subjektivity. Poznatek ze zkušenosti: sýrařské plátno lze nahradit obvazovou gázou.

Závěr

Na základě dosud získaných praktických zkušeností při testování kvality rozpouštědlových ZSN (pojivová báze TEOS) lze formulovat následující závěry.

Při sledování přilnavosti ZSN je mřížková metoda méně vhodná než metoda X-řezem, což platí zejména pro kombinace ZSN + organické nátěry o vyšší pevnosti a huževnatosti (EP, PU) a celkové tloušťce nad 150 μm. U mřížkové zkoušky dochází k výraznému poklesu adheze s rostoucí tloušťkou, zatímco u metody X-řezu je závislost na tloušťce podstatně nižší.

Vzhledem k mechanickým vlastnostem porézních gelů dochází při namáhání tahem, tedy při zkoušce kolmým odtrhem, ke koheznímu lomu ve vrstvě ZSN, který vykazuje výrazně nižší pevnost v tahu oproti organickým nátěrům.

Relativně nízké odtrhové pevnosti ZSN v rozmezí 1,5–3 MPa neovlivní negativně korozní odolnost a ochrannou funkci těchto nátěrů, větší výzam zde má charakter lomu, který na otryskaném povrchu by měl být vždy kohezní ve vrstvě ZSN. Požadavek standardu [20] na min. hodnotu odtrhové pevnosti 2,5 MPa se jeví jako nadměrný a je spíše adekvátní pro organické nátěry, pro ZSN by prahová hodnota odtrhové pevnosti měla být snížena na 1,5–2 MPa.

Pro vytvrzení ZSN účinkem atmosférické vlhkosti/vody pod organické nátěry je požadován stupeň 4 při stanovení otěrovým MEK testem [23] (pouze vyleštění nátěru bez jeho narušení, ale na otěrovém plátně možné ještě nepatrné zbytky zinkového pigmentu).

ZSN modifikované buď přídavkem minerálních mikrovláken a/nebo organických pryskyřic umožňují zvýšit horní toleranční mez tloušťky ze 130 až na 250 µm a v případě organické modifikace i poněkud snížit požadavky na úpravu povrchu pod nátěr (přípustné i zakulacené abrazivo typu S, snížená drsnost).

Literatura

- [1] Munger C.G., Inorganic Zinc Coatings, Past, Present and Future, Mater. Perform, 5 (1975), 25–29.
- [2] Morcillo M., Svoboda M., Feliu S. Jr., Knápek B., Simancas J., Kubátová H., A new pigment to be used in combination with zinc dust in zinc-rich anticorrosive paints, *Pigment & Resin Technology*, 27(3), 161–167(1998).
- [3] Malá R., Novák P., Bouzek K., Mechanismus protikorozního účinku zinkem plněných nátěrových hmot na ocelovém podkladu, *sborník 30.konference Projektování a provoz povrchových úprav*, *Praha, 2004*, str. 15–19.
- [4] Ščukin E.D. a kol., Koloidní chemie, Academia Praha, 1990
- [5] Brus J., Kotlík P., Sol-gel polykondenzace alkoxysilanů, struktura a vlastnosti siloxanových materiálů, *Chemické listy* 93(1998), 302–311
- [6] Iler R.K., The chemistry of silica, Wiley Publ., 1979.
- [7] Scherer G.W., Effect of shrinkage on the modulus of silica gel, Journal of Non-Crystalline Solids,

109(1989), 183-190.

- [8] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, Academic Press, 1990
- [9] Bergna H.E., *High Ratio Silicate Foundry Sand Binder* in *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis Group, 2006.
- [10] Hlaváč J., Základy technologie silikátů, SNTL Praha, 1988.
- [11] Scherer G.W., Structure and properties of gels, Cement and Concrete Research 29(1999), 1149–1157.
- [12] http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/vlastnosti-betonu
- [13] Mayhan K.G., Montle J.M., Density Determination of Porous Films, *Journal of Paint Technology*, 44(1972), No.569, 70–73.
- [14] Shaw B.A., Moran P.J., Characterization of the Corrosion Behaviour o Zinc-Aluminium Thermal Spray Coatings, DTNSRDC/SME-84/107.
- [15] Weng D.et al, Corrosion and protection characterizations of zinc and manganese coatings, Surface & Coatings Technology, 88(1996), 147–156.
- [16] ČSN EN ISO 8501-1, Příprava ocelových povrchů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků - Vizuální vyhodnocení čistoty povrchu - Část 1: Stupně zarezavění a stupně přípravy ocelového podkladu bez povlaku a ocelového podkladu po úplném odstranění předchozích povlaků, vydána 11/2007.
- [17] ČSN EN ISO 8503-1, Příprava ocelových podkladů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků – Charakteristiky drsnosti povrchu otryskaných ocelových podkladů – Část 1: Specifikace a definice pro hodnocení otryskaných povrchů s pomocí ISO komparátorů profilu povrchu, vydána 8/2012
- [18] ČSN EN ISO 12944-5, Nátěrové hmoty Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 5: Ochranné nátěrové systémy, vydána 10/2018.
- [19] ČSN EN ISO 2409, Nátěrové hmoty Mřížková zkouška, vydána 8/2013.
- [20] ČSN EN ISO 12944-6, Nátěrové hmoty Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 6: Laboratorní metody zkoušení, vydána 10/2018.
- [21] ČSN EN ISO 16276-2, Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku – Část 2: Mřížková zkouška a křížový řez, vydána 1/2008.
- [22] ČSN EN ISO 4624, Nátěrové hmoty Odtrhová zkouška přilnavosti, vydána 12/2016
- [23] ASTM D 4752-03, Standard Test Method for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub.
- [24] ČSN EN ISO 9227, Korozní zkoušky v umělých atmosférách Zkoušky solnou mlhou, vydána 12/2017.
- [25] ČSN EN ISO 12944-2, Nátěrové hmoty Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 2: Klasifikace vnějšího prostředí, vydána 6/2019.
- [26] ČSN EN ISO 6270-1, Nátěrové hmoty Stanovení odolnosti proti vlhkosti Část 1: Kondenzace (expozice z jedné strany), vydána 11/2018.
- [27] ČSN EN ISO 3231, Nátěrové hmoty Stanovení vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého, vydána 11/1998.
- [28] ČSN EN ISO 4628-3, Nátěrové hmoty Hodnocení degradace nátěrů Klasifikace množství a velikosti defektů a intensity jednotných změn vzhledu –Část 3: Hodnocení stupně prorezavění, vydána 10/2016.
- [28] Pedersen L.T., Advances in Commercial Marine Coatings through Fibre Reinforcement, Marine Coatings Conference, Hamburg, 2008.
- [29] Fiedler H. et al, Alkyl Silicate Paint Compositions with Improved Cracking Resistance, US Pat. Appl. No. 2011/0061568, 2011.
- [30] Denk K. "Organicky modifikované zinksilikátové nátěry", Konstrukce 4(2003), str.35–36.

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF ZINC PIGMENTED COATINGS CONTAINING MAGNESIUM

STUDIUM KOROZNÍ ODOLNOSTI ZINKEM PIGMENTOVANÝCH POVLAKŮ S OBSAHEM HOŘČÍKU

KOHL M., KALENDOVÁ A.

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

Summary

Zinc-pigmented organic coatings containing magnesium were prepared at different magnesium volume concentrations and their corrosion resistance was examined. Both spherical and lamellar zinc was used and the magnesium volume concentrations were 1%, 3%, 5%, 10% and 15 %. Organic coatings pigmented with spherical or lamellar zinc solely served as the reference systems. Corrosion resistance was examined through an accelerated corrosion test in a salt spray atmosphere, to which the coatings were exposed for 720 hours. The polarization curves were used to obtain the polarization resistance, and the corrosion rate was calculated from the data.

Key words

Zinc, magnesium, coating, corrosion

Introduction

The protective effect of organic coatings pigmented with zinc is based on a cathodic protection mechanism, owing to the position of zinc in the electrochemical metal series or the difference between the potentials of zinc and the protected metal, i.e. steel. Zinc is a common metal with a negative standard electrode potential—more negative than that of iron. The cathodic mechanism can play a protective role only if the zinc particle content of the coating is adequately high, i.e. so high that the zinc particles are in mutual contact and in contact with the steel substrate [1–3]. This condition, however, is met only during the first stage of contact with the zinc corrosion products, such as zinc oxides, zinc hydroxide, and basic zinc carbonates. The zinc metal particles soon get wrapped in the zinc corrosion products, where the electric conductivity of the paint film decreases and the cathodic protection mechanism is hindered (the cathodic protection mechanism is ransformed to the barrier protection mechanism). The neutralisation and filtration mechanisms are involved as well [3–6].

Efforts are made in the coating and coating industry to use magnesium, for instance to replace zinc power, owing to its favourable electrochemical properties, Magnesium particle as small as about 20 micrometres in size are currently available and pastes with magnesium particles still smaller are being developed. Limited information on the use of magnesium coatings on metallic substrates existed until recently but now magnesium starts attracting considerable interest. Quite a number of publications describe the use of primers with high magnesium contents to protect metallic surfaces, aluminium in particular [7, 8].

The mechanism through which magnesium protects metallic substrates is the same as with zinc, i.e. through cathodic protection where magnesium behaves as the sacrificed anode. In order to provide protection, the magnesium particles must be in electric contact both with the metallic surface and with one another [9]. The protective action consists of a 2-stage mechanism: the first stage is cathodic protection, whereas the second stage includes a barrier effect. Defects on the coating surface, causing exposure of the substrate, form cathodic regions. Due to hydrogen reduction, the pH can be fully alkaline in the cathodic spots of the organic coating. When magnesium ions reach a cathodic region, they precipitate as Mg(OH)₂ and MgO. A porous layer is thereby formed on the surface, acting by the barrier protection mechanism [10].

 $\begin{array}{l} Mg^{2+} + 2 \; OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \\ Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgO + H_2O \end{array}$

Magnesium hydroxide solubility is very low in alkaline systems and hence, magnesium is corrosion resistant in such environments. Also, magnesium hydroxide can transform to magnesium carbonate in high-humidity conditions, whereby the anticorrosion efficiency is still enhanced [11].

Experimental part

Specification of the pigments

The critical pigment volume concentration (CPVC) of the spherical zinc, lamellar zinc and magnesium was calculated from the density determined using Gas Pycnometer AccuPyc II 1340 and from oil absorption determined according to the Czech State Standard (CSN) 67 0531 using the "pestle – mortar" method.

Specification of the Binder for Coatings

A solvent-based epoxy–ester resin was used as the binder. The following is a description of the binder: a 60% solution of a medium high molecular weight epoxy resin esterified with a mixture of fatty acids of dehydrated ricin oil and soy oil, trade name WorléeDur D 46, acid number 4, viscosity of 2.5–5.0 Pa s, flow time (DIN 53211-4 200) of 250 s.

Formulation and preparation of organic coatings

In the present study, two series of organic coatings was prepared by using magnesium at volume concentrations 1%, 3%, 5%, 10% and 15% and with spherical zinc Q = 0.67 (series 1) or with lamellar zinc Q = 0.37 (series 2). To compare the results obtained with magnesium 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 30 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. The vertical test cut in the organic coating was 80 mm long and 0.5 mm deep and was made in accordance with CSN EN ISO 12944–6 by using a cutting tool complying with ISO 2409 (tool for single cuts).

Corrosion test procedure

The organic coatings were applied to steel panels and subjected to an accelerated cyclic corrosion test in a neutral salt spray atmosphere (ISO 9227). The exposure of the samples in a testing chamber was performed in 12-h cycles. The samples were evaluated after 720 h of exposure. The corrosion effects after completion of the test were evaluated ISO standards.

Methods of corrosion tests evaluation

The corrosion effects after completion of the tests were evaluated as specified in the 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

Selected samples were also examined by electron microanalysis. Electron microanalysis for ascertaining the elemental composition of the paint films was performed on a TESCAN VEGA 5130SB scanning electron microscope and a Bruker Quantax 200 energy dispersive X-ray spectrometer. Electron microanalysis allows information on the concentrations of the elements to be obtained based on comparison of their spectral lines in the X-ray region with those of the standards.

Electrochemical test procedure

Furthermore, the organic coatings were subjected to the electrochemical test of linear polarisation by using a VSP-300 multichannel potentiostat/galvanostat (Bio-Logic, France). 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 and rate of 0.166 mVs⁻¹.

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 magnesium particle size was $4.4 \mu m$. The mean spherical zinc particle size was slightly higher, $5.9 \mu m$, while the mean lamellar zinc particle size attained $12.5 \mu m$.

Pigment	Density [g/cm ⁻³]	Oil absorption [g/100g]	CPVC [%]	Particle size [µm]
spherical zinc	7,14	6,4	67	$5,9 \pm 0,1$
lamellar zinc	6,52	23,8	37	$12,5 \pm 0,1$
magnesium	1,78	40,61	56	$4,4 \pm 0,1$

Table 1. Characteristics of the pigments

Accelerated corrosion tests in a salt mist atmosphere

The results of the accelerated cyclic corrosion test in NaCl spray atmosphere are listed in Table 2 and Table 3 for organic coatings containing spherical zinc and lamellar zinc, respectively.

Blistering of the coating with spherical zinc attained the 6MD level both on the film surface and in an artificial cut made through the film. Where magnesium at the volume concentration (PVC_{Mg}) 1% and 3% was present in addition, both the blister size on the surface and the blister frequency in the cut were lower (8MD and 6M, respectively) than in the preceding case. Also, corrosion in the cut was 10% in the absence of magnesium (only spherical zinc was present), whereas it was mere 1% and 3% if magnesium was present in addition at PVC_{Mg} = 1% and 3%, respectively. Corrosion in the cut was invariably 0.1 mm. The coating with spherical zinc and magnesium at PVC_{Mg} = 5% was commensurable with that observed with the coating containing spherical zinc solely. The coatings with spherical zinc and magnesium at PVC_{Mg} = 10% and 15% exhibited an appreciable decrease in the corrosion resistance, which increased slowly with increasing PVC_{Mo}.

If lamellar zinc was used, blistering both on the film surface and in the cut attained the 6M level. If magnesium was added at $PVC_{Mg} = 1\%$ and 3 %, the blisters on the surface were smaller in size (8M) and the blister frequency in the cut was lower or comparable (6F – 6M) against the coating containing lamellar zinc solely. Corrosion in the cut for the coating with lamellar zinc was 3% in the absence of magnesium and 1% and 3% in the presence magnesium at $PVC_{Mg} = 1\%$ and 3%, respectively. Corrosion in the cut was invariably 0.1 mm. The coatings with lamellar and magnesium at $PVC_{Mg} = 5\%$, 10% and 15% exhibited gradual decrease in the corrosion resistance, which increased slowly with increasing PVC_{Mg} .

To sum up, the coatings pigmented with lamellar zinc exhibited a higher corrosion resistance than the coatings pigmented with spherical zinc. This can be explained in terms of the ability of lamellar zinc to create a more efficient physical barrier separating the metallic substrate from the corrosive environment. The optimum magnesium volume concentrations are 1% and 3% irrespective of the zinc particle shape (spherical or lamellar). Such organic coatings attained higher corrosion resistance levels than the reference coatings used.

DV/C [9/1	Blistering		Corrosion	
	Metal base [dg]	In a cut [dg]	Metal base [%]	In a cut [mm]
0	6MD	6MD	10	0,1
1	8MD	6M	1	0,1
3	8MD	6M	3	0,1
5	6MD	6MD	10	0,1
10	8D	6MD	10	0,7
15	8D	2MD	16	1,4

Table 2. Corrosion test results for organic coatings containing magnesium and spherical zinc $(DFT = 100 \pm 10 \mu m)$

Table 3: Corrosion test results for organic coatings containing magnesium and lamellar zinc (DFT = $100 \pm 10 \mu m$)

PVCMg Blistering		Corrosion		
[%]	Metal base [dg]	In a cut [dg]	Metal base [%]	In a cut [mm]
0	6M	6M	3	0,1
1	8M	6F	1	0,1
3	8M	6M	3	0,1
5	6M	6MD	10	0,3
10	4MD	6MD	10	0,5
15	4MD	4MD	10	0,8

Characterising the organic coating composition

The composition of the coatings after 240-hour exposure to the salt spray atmosphere was examined by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The methods were applied to spots both distant from the test cut and spots close to the test cut. Energy dispersive spectroscopy showed that, due to the cathodic protection mechanism, pores in the coating films had been sealed with the zinc corrosion products (ZnO). No steel corrosion products were observed on the surface or in a close vicinity of the test cuts after the 240-hour exposure, giving evidence of a high corrosion protection capacity of the organic coatings. This, however, was not true of the coatings with spherical/lamellar zinc and with magnesium at PVC_{Mg} = 10% and 15%, where steel corrosion products were detected because of inadequate cathodic protection.

Fig. 1: Scanning Electron Micrographs and Energy Dispersive Spectroscop results of the standard organic coating containing spherical zinc (left: in area far from the test cut, right: in a close vicinity to the test cut)



Results of the electrochemical method of linear polarisation

The results of the electrochemical method of linear polarization are listed in Tables 4 and 5 for the coatings pigmented with spherical zinc and lamellar zinc, respectively.

For the coatings with spherical zinc, the polarization resistance was $4 \times 10^6 \Omega$ and corrosion rate was 8×10^{-5} mm/year. If magnesium was added at PVC_{Mg} = 1% and 3%, the polarization resistance increased to $2 \times 10^7 \Omega$ and $1 \times 10^7 \Omega$, respectively, and the corrosion rate decreased roughly by one order of magnitude to 8×10^{-6} and 9×10^{-6} mm/year, respectively. Hence, the corrosion resistance of such organic coatings is higher than that of the reference coating containing spherical zinc. Where magnesium was present at PVC_{Mg} = 5%, the polarization resistance was similar ($4 \times 10^6 \Omega$) to and the corrosion rate very slightly higher (9×10^{-5} mm/ year) than as observed with the reference coating with spherical zinc. If the magnesium content was increased to PVC_{Mg} = 10% and 15 %, the polarization resistance levels were lower and corrosion rates higher than as found with the reference coating with spherical zinc.

For the coatings with lamellar zinc, the polarization resistance was $5 \times 10^7 \Omega$ and corrosion rate was 8×10^{-6} mm/year. The polarization resistance increased to $6 \times 10^8 \Omega$ and $4 \times 10^8 \Omega$ and the corrosion rates decreased by roughly one order of magnitude (to 4×10^{-7} and 6×10^{-7} mm/year) on the addition of magnesium at PVC_{Mg} = 1% and 3%, respectively. In other words, the addition of magnesium was beneficial to the corrosion resistance of the organic coating. However, if the magnesium content was increased to PVC = 5%, the polarization resistance was slightly lower ($3 \times 10^7 \Omega$) and the corrosion rate was slightly higher (9×10^{-6} mm/year) than in the absence of magnesium. The polarization resistance was still lower and corrosion rate higher at PVC_{Mg} = 10% and 15% compared to the coatings with lamellar zinc solely.

Table 4: Results of the electronic measurement of linear polarization of the prepared coatings containing magnesium and spherical zinc in 3.5 wt. % NaCl, DFT = 75 ± 10 mm

PVC _{Mg} [%]	E _{corr.} [mV]	$\beta_a [mV]$	β _c [mV]	$R_p[\Omega]$	υ _{corr.} [mm/year]
0	-985	20	23	4×10 ⁶	8×10 ⁻⁵
1	-979	31	29	2×107	8×10 ⁻⁶
3	-981	29	28	1×107	9×10 ⁻⁶
5	-980	30	31	4×10 ⁶	9×10 ⁻⁵
10	-975	31	33	1×10 ⁶	5×10 ⁻⁴
15	-972	28	29	8×10 ⁵	3×10 ⁻⁴

PVC _{Mg} [%]	E _{corr.} [mV]	$\beta_a [mV]$	β _c [mV]	$R_{p}[\Omega]$	υ _{corr.} [mm/year]
0	-925	28	31	5×107	8×10 ⁻⁶
1	-924	30	32	6×10 ⁸	4×10 ⁻⁷
3	-922	31	33	4×10 ⁸	6×10 ⁻⁷
5	-918	33	35	3×107	9×10 ⁻⁶
10	-916	32	34	1×107	2×10 ⁻⁵
15	-916	33	34	8×10 ⁶	3×10 ⁻⁵

Table 5: Results of the electronic measurement of linear polarization of the prepared coatings containing PANI – H_2PO_4 and lamellar zinc in 3.5 wt. % NaCl, DFT = 75 ± 10 mm

Conclusion

In summary, corrosion resistance of the coatings pigmented with spherical or lamellar zinc in the absence or presence of magnesium particles was examined by an accelerated cyclic corrosion test and by the electrochemical linear polarization method. The results give evidence that addition of magnesium at volume concentrations $PVC_{Mg} = 1\%$ or 3% to the system with spherical or lamellar zinc is beneficial to the corrosion resistance of the coating. This can be explained in terms of enhancement of the electrochemical mechanism owing to which the coating is protected particularly at the early stage of the corrosive action. This electrochemical protection mechanism transforms into the barrier protection mechanism at a later stage. Lamellar zinc appeared to be superior to spherical zinc in this respect. This is explained in terms of the more favourable shape of the lamellar zinc particles, forming a more efficient physical barrier separating the metallic substrate from the corrosive environment.

Reference

- A. Kalendová: Effects of particle sizes and shapes of zinc metal n the properties of anticorrosive coating, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 324–332
- [2] J. Havlík, A. Kalendová, D. Veselý: Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/ anticorrosive pigments containing coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1101–1105
- [3] R. N. Jagtap, P. P. Patil, S. Z. Hassan: Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer, *Progress in Organic Coatings* 63 (2008) 389–394
- [4] K. Schaefer, A. Miszczyk: Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc, *Corrosion Science* 66 (2013) 380–391
- [5] S. Shreepathi, P. Bajaj, B. P. Mallik: Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5129–5134
- [6] E. Armelin, M. Martí, F. Liesab, J. I. Iribarren, C. Alemán: Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 26–30
- [7] M. Luizaaguedes: Mg-rich primer used in aircraft compounds, AERO Coatings 1 (2014) 1-5.
- [8] S. S. Pathak, S. K. Mendon, M. D. Blanton, J. W. Rawlins: Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection Coatings (Mg-Rich Primers) for Aluminum Alloys, *Metals* 2 (2012) 353–376
- [9] M. Andrei, F. Gabriele, P. L.Bonora, D. Scantlebury: Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water, *Materials and Corrosion* 54(1) (2003) 5–11.
- [10] D. Battocchi, A. M. Simoes, D. E.Tallman, G. P. Bierwagen: Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys, *Corrosion Science* 48(5) (2006) 1292–1306.
- [11] X. Lu, Y. Zuo, X. Zhao, Y. Tang, X. Feng: The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science* 53(1) (2011) 153–160.

SILICONE CHEMISTRY FOR ENERGY-SAVING FACADE COATINGS

KOWALSKA E.1, DE SOUSA L.2

1 Wacker-Chemia Polska Sp. z o.o., Poland 2 Wacker Chemie AG, Germany

In the construction sector, it is a well-known fact that materials should have a certain resistance to water, especially if used in exterior applications, i.e. facade coatings. Otherwise, damage occurs. One well-known result is visual damage, such as efflorescence, mold, algae, blistering, peeling and cracking. What is often forgotten, though, is the impact of rainwater on the thermal insulation capacity of facade coatings. According to research done by the European Commission, a major part of the energy consumed in the housing sector is used for heating and cooling buildings. A suitable facade insulation can achieve energy savings of up to 30% by, for example, minimizing the retention of humidity and moisture. A variety of silicone-based materials protect facades. The optimum choice depends on the substrate, application and requirements.

INNOVATIVE SILICONE TECHNOLOGY FOR ANTI-GRAFFITI PROTECTIVE COATINGS

KOWALSKA E.1, DE SOUSA L.2

1 Wacker-Chemia Polska Sp. z o.o., Poland 2 Wacker Chemie AG, Germany

According to a current internal study, the global market for stain-resistant coatings is worth US\$2.3 billion. Graffiti vandalism, especially on monuments and public buildings, is helping demand growth in this area. To protect public infrastructure and, at the same time, reduce maintenance costs, a new silicone elastomer system has been developed. Free of organotin compounds and oximes, it forms a permanent, transparent and water-vapor-permeable film. Coatings based on this system offer anti-graffiti properties, with glossy, matt and even pigmented finishes. Graffiti, stickers and posters are easy to remove with water, without any additives or solvents.

A PAINT THICKNESS ESTIMATION WITH FLASH PULSE THERMOGRAPHY

ODHAD TLOUŠŤKY BARVY POMOCÍ FLASH PULZNÍ TERMOGRAFIE

MUZIKA L., HONNER M.

Západočeská univerzita v Plzni

Summary

The contribution describes a fast paint thickness measurement with infrared nondestructive testing (IRNDT). IRNDT is a fast contactless nondestructive inspection method which can be used for detection of various defect for example corrosion under surface, delaminations, cracks. Capabilities of IRNDT are demonstrated on detection of non-uniform paint thickness. IRNDT technique flash pulse thermography was used for paint thickness estimation on spray-painted samples which were excited with a flash lamp and temperature responses were recorded with an infrared camera. Temperature responses were post-processed with Fast Fourier Transform to receive phase angles. Thickness estimation was then obtained from calibration curve thickness-phase. Results of paint thickness estimation were compared to measurement by a standard thickness meter. The results showed good match between measurements with a thickness meter and with the IRNDT technique. The biggest advantage of flash pulse thermography is speed of measurement. Thickness of sample 10 x 5 cm was estimated with satisfactory results (max relative error was 10 % compared to standard thickness meter) with 4 s measurement. In comparison a standard thickness meter can approximately take one reading per second. Other advantages, disadvantages and limitations of described method are discussed in this contribution.

Key words

Flash pulse thermography, active thermography, IRNDT, paint thickness

NOVINKY V MOLEKULOVÉ MIKROSPEKTROSKOPII PIGMENTŮ A POJIV: OD NANOMETRŮ PO MAKRO VZORKY

NEWS IN MOLECULAR MICROSPECTROSCOPY OF PIGMENTS AND BINDERS: FROM NANOMETERS TO MACRO SAMPLES

ŠEC K.

Nicolet CZ s.r.o.

Metody tzv. vibrační (molekulární) spektroskopie (zejména Ramanova a infračervená spektroskopie) jsou nedestruktivní metody analýzy, které využívají neelastického rozptylu záření (Ramanova spektroskopie) a absorpci infračerveného záření (infračervená spektroskopie: FT-IR).

Tyto dvě nejčastěji využívané metody jsou vzájemně komplementární. Získaná vibrační spektra jsou unikátní nejen pro každou chemickou látku, reagují i na drobné změny v okolí molekul a je pomocí nich možné rozlišit i jednotlivé polymorfy látky. Svou nezastupitelnou roli má vibrační spektroskopie a mikroskopie mimo jiné také v oblasti analýzy pigmentů a pojiv, kde se hojně využívá celé řada jejích výhod. Některé v průmyslu hojně využívané látky mají tendenci v přírodě i ve výrobě zaujímat více krystalových struktur, tzv. polymorfů. Ty mají rozdílné optické vlastnosti, což je pro některé průmyslové aplikace zásadní (např. oxid titaničitý, uhličitan vápenatý atd.). Dalším častým aplikačním příkladem z oblasti pigmentů a pojiv je detekce zakázaných aditiv (např. kadmiové žluti), analýza automobilových laků, restaurátorství a archeologie a v dalších odvětvích. Vibrační spektrum má samozřejmě i kvantitativní aspekt a proto lze tyto metody s výhodou využít i pro kvantitativní stanovení pigmentů, pojiv a dalších aditiv ve výrobcích, či rychlou kontrolu kvality. Příspěvek se zaobírá zejména některými novinkami v molekulové mikrospektroskopii pigmentů a pojiv.

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 microspectroscopy news if pigments and binders.

NEW TECHNOLOGIES IN THE FIELD OF FTIR MICROSCOPY WITH A FOCUS ON THE CHEMICAL IMAGING OF PIGMENTS AND BINDERS

NOVÉ TECHNOLOGIE V OBLASTI FTIR MIKROSKOPIE SE ZAMĚŘENÍM NA CHEMICKÝ IMAGING PIGMENTŮ A POJIV

MATOUŠEK D., NEUMAN J.

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

Summary

FTIR microscopy is analytical technique, which is widely used in the field of pigments and binders analysis – e.g. for failure inspection, reverse engineering, quality control in micro-dimensional scale etc. FTIR microscopy is well suitable technique for chemical imaging and checking the spatial distribution of chemical composition.

This work focuses on new technologies and brand-new instrumentation in the field of FTIR chemical imaging and shows several application examples, where can be such an instrumentation well used for chemical analysis of pigments and binders.

Key words

FTIR, FTIR-ATR, infrared, spectroscopy, microscopy, microanalysis, layers, coatings, FPA detector, focal plane array, imaging

ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF WOOD BASED MATERIALS FINISHED SURFACES ESPECIALLY WOODEN FLOORS

ANTIBAKTERIÁLNÍ VLASTNOSTI POVRCHOVÝCH ÚPRAV NA MATERIÁLECH NA BÁZI DŘEVA ZEJMÉNA DŘEVĚNÝCH PODLAH

TESAŘOVÁ D.¹, POLÁŠKOVÁ H.², HLAVATÝ J.¹, KRONTORÁD K.³, JEŘÁBKOVÁ E.¹

Ústav nábytku designu a bydlení, Mendelova univerzita v Brně
 Textilní zkušební ústav Brno
 Ústav dřevařských technologií, Mendelova univerzita v Brně

Summary

This contribution deals with the microbiological of wood-based materials. The research is focused on resistance of wooden based coating to fungal bacterial growth. The standard EN 14119, method A2 (without agar medium) and method B1 (with agar medium) and were used as testing methods. And Antibacterial activity – JIS Z 2801 (2012) Antibacterial activity – agar diffusion method Tests were performed with Aspergillus niger (CCM 8155), Chaetomium globosum (CCM 8156), Penicillium funiculosum (CCM F-161), Gliocladium virens (CCM 8042) and Paecilomyces variotii (CCM F566).

Key words

Epoxy, alkydpolyurethane coating materials, wood-based materials, fungi, antifungal activity, bacteria

Introduction

Health and safe conditions in which people live have become a modern trend. Still more and more people are interested in quality of indoor air because of many various illnesses associated with environmental conditions. Microorganisms in the interior are one of the most possible reasons of that illnesses. Although humans are constantly exposed to bacteria and fungi, usually without suffering harm to health, in some instances inhalation of sufficient numbers of fungal spores can trigger symptoms of asthma, rhinitis or bronchitis. (Crook, 2010)

Molds are usually not a problem indoors, unless mold spores land on a wet or damp spot and begin growing. Molds have the potential to cause health problems. Molds produce allergens (substances that can cause allergic reactions), irritants, and in some cases, potentially toxic substances (mycotoxins). (EPA, September 2012)

Bacteria and fungal spores are carried on dust particles. People breathe them with air and that is the way how microorganisms get into human bodies. Concentration of fungal spore in the interior could be very high in the case of an inappropriate human behavior. (Buttner, 2002) (Gorny & Dutkiewicz, 1999) (Schleibinger, 2004) (Stetzenbach, 2004)

In this article there is introduced the investigation results of the microorganisms surviving, on the different finished surfaces and coating films.

Used materials

Massive wood: pine tree (massive) (BO), larch (massive) (MD), spruce (massive) (SM), oak veneer (DB).

Coating films: epoxy water borne coating, solvent alkydurethane coating film.

Tested fungal strains, germs and bacteria were used: Aspergillus niger (CCM 8155), Chaetomium globosum (CCM 8156), Penicillium funiculosum (CCM F-161), Gliocladium virens (CCM 8042) and Paecilomyces variotii (CCM F566). Staphylococcus aureus (CCH 2022), Bacteria Grampozitiv bacteria Escherichia coli (CCH 4517). Gramnegati bacteria.

Media for cultivation and dilution of microorganisms Malt agar (MA) (obtained from HiMedia Laboratories Pvt. Ltd., Mumbai, India) for fungal cultivation and solution of mineral salts (prepared according to EN 14119) for fungal dilution were used.

Test Standards

Qualitative standard Testing of textiles - Evaluation of the action of microfungi (EN 14119, 2004) methods A2 and B1were used for the determination of the resistance to fungal growth.

EN 14119, method A2

Test specimens were placed into sterile Petri dishes. The tested fungal spore suspension in solution of mineral salts was adjusted to a concentration of 10⁶ spores/mL by Bürker counting chamber. Petri dishes were placed into wet chamber (minimal relative humidity 95 %) and incubated at (29 ± 2) °C for 28 days. After this time, the growth of fungi on the sample was evaluated. Three parallels were tested for each sample; average value is expressed in results. Samples were evaluated by naked eye and by microscope with the magnification 40x.

EN 14119, method B1

Malt agar (MA) was poured into sterile Petri dishes to provide agar layer 5 mm in depth, in next stop t specimens were placed on the surface of the agar. Fungal spore suspension used for method A2 was homogenously spread onto specimens and agar. Petri dishes were incubated at (29 ± 2) °C for 28 days. After this time, the growth of fungi on the sample and around the sample was evaluated in the same way as for method A2.

JIS Z 2801 (2012) Antibacterial activity – agar diffusion method

5 mL of agar contaminated with various tested bacteria were spread evenly over the sterile agar surface. Afterwards, the samples were placed on the contaminated agar, and the Petri dishes were cultivated for 24 h. After that, the growth of bacteria under and around the sample was evaluated

Results and discusion

Evaluation of the antifungal activity according to the test method: EN 14119, method A2

The table 1 expresses result of the antifungal activity of samples. The best results were in the case of impregnated pine tree (BO), spruce (SM), oak veneer (DB). The reasons are impregnation against fungal growth (BO), content of resin (SM) and tannin (DB) or used glue which is able to kill microbes. and larch (MD) have also very good results.

Sample	Fungal growth on the sample surface [%]		
BO	0 % no grow visible under microscope		
MD	< 5 % very slight grow visible by naked eye		
SM I	0 % no grow visible under microscope		
SM II	0 % no grow visible under microscope		
DB	0 % no grow visible under microscope		
* magnificat	* magnification of the microscope 40x		

Table 1: Results of the Resistance	to Fungal Grow	(EN 14119 method A2)
------------------------------------	----------------	----------------------

Evaluation of the antifungal activity according to the test method: EN 14119, method B1 In the table 2 we can see expressed results of the antifungal activity of samples placed into Petri dishes with agar medium. Results showed that the rests of tested samples were completely covered by fungi after 28 days of cultivation.

Sample	Fungal growth on the sample surface [%]
BO	50 % moderate grow visible by naked eye
MD	100 % heavy grow visible by naked eye
SM⊥	100 % heavy grow visible by naked eye
SM II	100 % moderate grow visible by naked eye
DB	100 % heavy grow visible by naked eye
* magnificati	ion of the microscope 40x

Fig. 1: Results of fungal growth of particleboard (DTD) tested according to EN 14119, method A2



Fig. 2: Results of fungal growth of particleboard (DTD) tested according to EN 14119, method B1



In the table 3 and 4 there are published the results of antibacterial activities of different coating film determinate for finishing wood based materials according - JIS Z 2801 (2012) Antibacterial activity - agar diffusion method

dilution	Reference		Epoxy coating	Alkydurethane coating
unution	Ι	II	I, II, III	I, II, III
100	NM*	NM	Not found	not found
10-1	NM	_	_ // _	_ // _
10-2	1440	264	_ // _	_ // _
10-3	186	_	_ // _	_ // _
10-4	16	31	_ // _	_ // _
10-5	3	19	_ // _	_ // _
* NM – uncountable amount				

Table 3: Number of bacterial colonies of Staphylococcus aureus corresponding to the reference and modified samples depending on their dilution

Table 4: Number of bacterial colonies of Escherichia coli corresponding to the reference and modified samples depending on their dilution

dilution	Reference		Epoxy coating	Alkydurethan coating
	Ι	II	I, II, III	I, II, III
100	NM*	NM	Not found	Not found
10-1	NM	-	_ // _	_ // _
10-2	NM	NM	_ // _	_ // _
10-3	1604	-	_ // _	_ // _
10-4	229	181	_ // _	_ // _
10-5	27	17	_ // _	_ // _
*NM - *NM - uncountable amount				

The results of the testing antibacterial activities (according JIS Z 2801) of epoxy and alkydurethane films and finished surfaces according are represented on the figure 3, 4, (reference blanc samples without application coating materials), on the pictures 5,6,7,8, (samples with coating materials) and on the pictures 9, 10, 11 a 12 (the samples with bacteria and oak with finished surfaces).







Fig. 4: Colonies bacteria Escherichia coli, reference samples

The Petri dishes with the number colonies of bacteria less than 300 were used for calculation the amount of viable bacteria (N_{u} , CFU cm⁻²) according the standard (JIS Z 2801, 2010).





Fig. 6: Colonies of bacteria Escherichia coli after incubation on epoxy coating



Fig. 7: Colonies of bacteria Staphylococcus aureus after incubation on alkydurethane coating



Fig. 8: Colonies of bacteria Escherichia coli after incubation on alkydurethane coating



Because no colony of bacteria was found in samples with coating materials bacteria colony for the calculation of the viable bacteria (N_u , CFU cm⁻²) $N_u = 0.63$ CFU cm⁻² that shows the antibacterial activity R of these samples is very high. The results of calculation are seen in the table 5.

Bakterie	N _r	U _t	N _u	A _t	R
S. aureus	2,6.105	5,4	0,63	-0,2	>5,6
E. coli	1,3.106	6,1	0,63	-0,2	>6,3

Fig. 9: Resistance of the epoxy finished surfaces of oak against the bacterium Staphylococcus aureus



Fig. 10: Resistance of the alkyduretane finished surfaces of oak against the bacterium *Staphylococcus aureus*





Fig. 11: Resistance of the epoxy finished surfaces of oak against bacterium Escherichia coli

Fig. 12: Resistance of the alkyduretane finished surfaces of oak against Escherichia coli



Table 6: Results of antibacterial activities tests according ČSN EN ISO 20645

Bacterial strain	Finished surfaces	Inhibition zone [mm]	Grow*	Evaluation of the antimicrobial effect	
S. aureus	Epoxy	0	Isn't	Good efficiency	
	Alkydurethane		Isn't		
E. coli	Epoxy	0	Isn't		
	Alkydurethane	0	Isn't		
* Grow of bacteria under tested surface					

Conclution

The absence of inhibition zones in the test of *E. coli* most likely is caused by higher resistance of the bacterial strain of *S. aureus* compared with what is probably bound with a different structure of the cell membrane. In the test of the *S. aureus*, the formation of relatively large zone of inhibition indicates that the solvent of the paint drying time after desiccation to release large amounts of volatile substances which have antibacterial properties. The process is also supported by the elevated temperature of 37 °C. In the case of water-dilatable lacquer, despite the presence-based paints water and nutrient organic materials present posted manufacturer biocide inhibits the development of bacterial cells inside the prepared film, and on its

surface or surfaces located therewith into intimate contact, which is probably treated with slow release biocides, which may also be supported by a high temperature (37 °C) and the influence of water bound in the used agar. The investigation for the bacterial strain *Escherichia coli* also showed good antibacterial activity of oak massive wood samples treated with the epoxy and alkydurethane coating materials. In both cases the sample there were not did not found any bacterial colonies visible to the eye, but the zones of inhibition around the samples were not formed too.

From the point of reached results in this experiments we can say the both of tested coating materials are suitable for finishing the wooden floor from the view of antibacterial properties.

Acknowledgements

This paper was elaborated in the frame of the research project TAČR TH02020984 Konstrukce a vývoj unikátních pločných kompozitních prvků na bázi dřeva pro podlahy sportovních a divadelních prostor, which has been solved at the Forestry and wood technologies with support of Technology Agency of Czech Republic.

References

- Buttner, M. P.-P. Measurement of airborne fungal spores dispersal from three types of flooring materials. *Aerobiologia*, (2002). 18, 1–11.
- [2] Crook, B. Indoor moulds, Sick Building Syndrome and building related illness. *Fungal Biology Reviews*, (2010). 3–4, 106–113.
- [3] EN 14119. Testing of textiles Evaluation of the action of microfungi . CEN. (2004).
- [4] EPA. Brief Guide to Mold, Moisture and Your Home. 11.12.2017, https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-10/documents/moldguide12.pdf.
- [5] Gorny, L. R., & Dutkiewicz, J. a.-T. Size Distribution of Bacterial and Fungal Bioaerosols in Indoor Air. Annals of Agricultural and Environmental Medicine. 1999, 6(2), 105–113, 6(2), stránky 105–113.
- [6] Schleibinger, H. K. Indoor Air Pollution by Microorganisms and Their Metabolites. The Handbook of Environmental Chemistry, stránky (2004). 149–177. doi:10.1007/b94834.
- [7] Stetzenbach, L. D. Microorganisms, Mold and Indoor Air Quality. www.asm.org/ccLibraryFiles/ FILENAME/000000001277/Iaq.pdf (2004).
EXPLANATION OF REASONS OF THE ADHESION LOSS OF ADHESIVE JOIN BETWEEN THE FAÇADE PANEL AND ALUMINIUM SUPPORT GRID

OBJASNĚNÍ PŘÍČIN ZTRÁTY ADHEZE LEPENÉHO SPOJE MEZI FASÁDNÍ DESKOU A NOSNÝM AL ROŠTEM

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o.

Summary

The study explains the causation between premature failure of adhesive join and human factor. The omission of only one and simple technological step results into string of events finally leads to replace of façade panels. Total laboriousness and financial difficulty outnumber the value specified technological step by several orders.

Key words

FaÇade panel, adhesive joints, primer, surface pre-treatment, delamination, loss of adhesion.

Introduction

Installation of external, respectively, visual building façades are increasingly oriented towards the use of large-format planar materials made up of multi-layer composites, with the exposed side exposed to direct atmospheric effects often made of acrylic polyurethane polymers that exhibit long-term resistance to moisture and sunlight.

These planar building materials, referred to as façade panels, are made of high-pressure laminate and are characterized by many desirable properties such as the aforementioned high weather resistance, high scratch resistance, resistance to organic solvents and hence the ability to remove graffiti contamination, very good machinability by cutting or milling and finally allow easy and quick assembly, as the basis weight per 1 m² is relatively low.

The methods of anchoring the façade panels to buildings are constantly being improved and, while several years ago, the so-called admitted fastening by screw or riveted joints prevailed, in the newer history the anchoring of the materials by the so-called unadjusted bonding.

While for the implementation of screw, respectively, rivet joints, the sizes of holes for screws and rivets are mainly prescribed and recommendations for tightening bolts or rivet pressing and this essentially ends; the number of instructions for adhesive joints in much larger. There are given separately the instruction for preparation of the board and especially for the preparation of the grid, most often made of aluminum profiles. In both series of instructions, it is necessary to mention the preparation of the surface before bonding by sanding, cleaning and always making a primer layer. Only then is it allowed to perform the adhesive joint under acceptable weather conditions. Compared to mechanical anchoring by screws or rivets, adhesion is an activity that requires a higher dose of work, care, expertise, including consideration of weather conditions.

Description of experimental methods

To explain the study, an external investigation was carried out on site and also a laboratory examination of 1 piece of the board, which had a marked failure of the adhesive joint (Fig. 1).

On Fig. 2 there is shown the reverse side of the façade with a black primer layer and a cured adhesive bead. The exposed bead surface originally adhered to the surface of the Al grate and thus formed an adhesive joint. A light swab with a cellulose tissue left black soiling from the surface of the adhesive bead (Fig. 3).



Fig. 1: Delamination of façade panels – see black arrows

Fig. 2: The reverse side of the façade panel



Fig. 3: Soiling of adhesive joint surface



The electric resistance of layers of PUR adhesive and primer were measured and the results show very great differentiation: ca 3.3 k Ω /cm for adhesive layer and > 2 G Ω /cm for primer layer. On the exposed surface of the adhesive bead, which was originally in close contact with the Al grid surface, no layers of high electrical resistance were found, thereby proving that the Al surface of the support grid was not a pretreatment layer of primer.

Results and discussion

The primer was only applied on the reverse side of the façade panel. The primer binder base detected was an epoxy resin.

The adhesive used to make the adhesive bond was based on a 1-component polyurethane polymer highly filled with carbon black. In the cured state, the adhesive used had a low electrical resistance in the order of units/cm, in other words, a high electrical conductivity.

On the exposed surface of the adhesive bead, which was originally in close contact with the Al grid surface, was found a number of impurities (dust and salt particles, including residua of ceramic fibers from thermal insulation) commonly found in the building site (Fig. 4 and 5). This showed that the Al surface of the grid before adhesion was not sufficiently cleaned of residues of dust, fiber and salt particles. Contamination of the Al grid surface also had a negative effect on premature failure of the adhesive bond.



Fig. 4: Contamination of adhesive layer (left 100 x, DF)

Figure 4 shows the bright areas belonging to the contamination (dust, salt crystals) which was fixed to the surface of 1K-PUR adhesive, the impurities before adhesion were originally on the surface of the supporting Al grid. Other type of contamination is shown on Figure 5.



Fig. 5: Thermal insulation fibre imprinted with 1K-PUR adhesive surface (left 100 x, DF)

Conclusions

1. For structural adhesion, a 1K PUR adhesive was used, highly filled with fine carbon black, which provides good strength characteristics to the adhesive, for example to prevent the applied bead from collapsing, respectively, to keep the shape even on vertical walls to ensure maximum contact between the adhesive and the substrates to be bonded (Al grid + panel).

2. However, a high soot filling of the adhesive means that the used adhesive in the cured state exhibits a very high electrical conductivity and also, as has been proven, an increased wettability for water and/or water, it no longer has sufficient hydrophobic characteristics.

3. The high electrical conductivity of the adhesive used is highly undesirable due to the high risk of galvanic corrosion of the less noble aluminum metal when the electroconductive adhesive is applied directly to the surface of the Al grid without primer layer. In this assembly, the electroconductive adhesive is a cathode and untreated aluminum is an anode that will easily corrode if moisture gets into the adhesive joint. Although the adhesive joint was protected against direct rain, it was nevertheless exposed to an outdoor humid atmosphere, so the probability of wetting adhesive joint was real.

4. The surface of the aluminum grid was not sufficiently cleaned and was not treated according to the recommended procedure, on the aluminum surface there were no layers, which according to the manufacturer provided increased adhesion, but essential, there were no layers that create electrically non-conductive layers on the aluminum surface. If the surface of the Al grid was treated with non-conductive layers, the risk of galvanic corrosion of aluminum would be greatly reduced even with the application of an electrically conductive adhesive, and thus the risk of adhesion loss of the adhesive joint would be significantly reduced.

Acknowledgement

This study was elaborated with financial support by Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic in frame of project IP 08/2018.

NEW DRIERS FOR SOLVENT-BORNE ALKYD RESINS NOVÉ SIKATIVY PRO ROZPOUŠTĚDLOVÉ ALKYDOVÉ PRYSKYŘICE

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

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

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

Summary

The work summarizes recent developments in field of primary driers suitable for air-drying paints. It deals with synthesis and characterization of new vanadium based driers and their application in solventborne alkyd formulations. The initial screening on commercial solvent-borne alkyd resins of medium and long oil-length revealed a promising drying activity for several vanadium compounds. The autoxidation process includes many reactions proceeding simultaneously, so its mechanism is usually studied on model systems, but obtained data are inaccurate for paint industry. For this reason, detailed investigation of the drying process was performed by time-resolved infrared spectroscopy on a thin alkyd layer, to avoid non-homogeneous cross-linking of real alkyd system.

Key words

Air-drying paints; vanadium; primary drier

Acknowledgements

The authors would like to thank to Technology Agency of the Czech Republic (Project No. TG02010058, GAMA02/008) for financial support.

NEW PRODUCTS IN SPOLCHEMIE ALKYD RESINS PORTFOLIO *NOVINKY V PORTFOLIU ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC SPOLCHEMIE*

BRABEC Z.1, HÁJKOVÁ M.2, VRAŠTILOVÁ A.2

1 Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. 2 SYNPO, akciová společnost

Summary

SPOLCHEMIE, as the largest producer of alkyd resins in the Czech Republic, keeps up with current environmental trends and is constantly developing new products. Several new alkyd resins have been developed over the past year to meet demanding environmental requirements. The new products include a high solids resin CHS-ALKYD S 475 X 70, its aromatic version CHS-ALKYD S 475 NN 50 and water-based products from the CHS-HYDROSPOL series. Further development in the area of new products was focused on short alkyds, the products CHS-ALKYD F 261 X 60 and CHS-ALKYD AKS 261 X 60 were developed.

Key words

Alkyd resin, environmentally friendly coatings, high solid, waterborne

Úvod

Přibližně čtvrtina z celkového množství vyráběných nátěrových hmot je založena na alkydových pryskyřicích. Alkydové pryskyřice jsou pryskyřice na bázi olejů či mastných kyselin, tedy na bázi surovin z levných obnovitelných zdrojů, což stabilně udržuje jejich cenu velmi nízko. Vývojové trendy v oblasti pojiv pro nátěrové hmoty jsou hnány především legislativou, ale také snahou o vývoj produktů s novými či lepšími užitnými vlastnostmi. Spolchemie se neustálým vývojem nových produktů snaží reagovat jak na poptávku trhu, tak i legislativní požadavky a soustředí se na vývoj ekologicky příznivých produktů s nízkým VOC a vyšším obsahem bio surovin.

Také v průběhu loňského roku byl sortiment alkydových pryskyřic Spolchemie rozšířen o několik nových produktů. První dva vycházejí ze stávající střední alkydové pryskyřice CHS-ALKYD S 471 X 60.

Jedná se o **CHS-ALKYD S 475 X 70**, na vzduchu zasychající vysokosušinovou, nízkoviskózní alkydovou pryskyřici střední olejové délky na bázi sójového oleje. Tato pryskyřice je vhodná zejména pro přípravu antikorozních primerů s nízkým VOC a jednovrstvých nátěrů odolných na povětrnosti.

Druhým typem je bezaromátová pryskyřice CHS-ALKYD S 475 NN 50 s bodem vzplanutí vyšším než 60 °C. I tato pryskyřice je určena pro přípravu antikorozních primerů a jednovrstvých nátěrů odolných na povětrnosti. Vzhledem k tomu, že alkydové pryskyřice podobné olejové délky se v bezaromátových rozpouštědlech běžně nevyskytují, je tento produkt unikátní.

Základní parametry alkydových pryskyřic spolu se základními lakařskými vlastnostmi jsou uvedeny v tabulce 1.

Alkydová pryskyřice CHS-ALKYD	S 471 X 60	S 475 X 70 Nový typ	S 475 NN 50 Nový typ
Sušina [%]	58-62	68–72	48-52
Viskozita 23 °C [mPa.s]	800-1700	2000-5500	1500-4000
Zasychání /DFT 35 ± 5 μm st. 1 st. 2 st. 3	3 h 6 h 16 h	3 h 8 h 20 h	4.5 h 15 h 1 d
st. 4 Tvrdost kyvadlem Persoz [%] DFT 40 ± 5 μm 3 d 10 d 30 d	2 d 10 15 29	2 d 10 20 31	2 d 13 23 29
Adheze k oceli [st.]	0	0	0
Odolnost úderu [cm] rub/líc	<5/50	50/80	40/100
Odolnost ohybu [mm]	<3	<3	<3
Odolnost hloubení [mm] Erichsen test	>8	>8	>8

Tab. 1: Specifikace alkydových pryskyřic CHS-ALKYD S 471 X 60, S 475 X 70 a S 475 NN 50

Dalšími novinkami v portfoliu alkydových pryskyřic uvedenými v posledním roce na trh jsou alkydové pryskyřice krátké olejové délky CHS-ALKYD F 261 X 60 a CHS-ALKYD AKS 261 X 60.

CHS-ALKYD F 261 X 60 je alkydová pryskyřice na bázi sójového oleje, rychle zasychající, a to i při nízkých teplotách, s vynikající antikorozní účinností, určená zejména pro formulace primerů a jednovrstvých nátěrů.

CHS-ALKYD AKS 261 X 60 je akrylovaný typ alkydové pryskyřice, se super rychlým zasycháním, a to i při nízkých teplotách, s vynikající antikorozní účinností, určená zejména pro formulace vysoce odolných primerů a jednovrstvých nátěrů.

Bližší specifikaci obou produktů, včetně výsledků lakařského hodnocení, uvádí tabulka 2.

Na obrázku 1 je znázorněna vysoká antikorozní účinnost nových typů krátkých a středních alkydových pryskyřic.



Obr. 1: Antikorozní účinnost primerů na bázi krátkých a středních alkydových pryskyřic CHS-ALKYD po 28 dnech expozice v neutrální solné mlze (DFT 85 ± 5 μm)

Alkydová pryskyřice CHS-ALKYD	F 261 X 60	AKS 261 X 60
Sušina [%]	59–61	58-62
Viskozita 23 °C [mPa.s]	2000-3000	1000-3000
Zasychání / DFT $35 \pm 5 \ \mu m$		
st. 1	30 min.	15 min.
st. 2	6.5 h	2.5 h
st. 3	11.0 h	3.0 h
st. 4	1.0 d	6.5 h
Tvrdost kyvadlem Persoz [%]		
DFT $40 \pm 5 \ \mu m$		
3 d	12	12
10 d	16	22
30 d	28	35
Adheze k oceli [st.]	1-2	1
Odolnost úderu [cm] rub/líc	<5/20	<5/10
Odolnost ohybu [mm]	<3	>16
Odolnost hloubení [mm] Erichsen test	>8	>8

Tab. 2: Specifikace krátkých alkydových pryskyřic CHS-ALKYD F 261 X 60 a AKS 261 X 60

V letošním roce také došlo ke změně nomenklatury vodou ředitelných alkydových pryskyřic, v současné době je možné všechny vodou ředitelné typy alkydů ze sortimentu Spolchemie najít pod jednotným komerčním označením CHS-HYDROSPOL. Řada HYDROSPOL zahrnuje celkem čtyři alkydové pryskyřice:

- CHS-HYDROSPOL D 270 (dříve v sortimentu pod označením CHS-HYDROSPOL D 01),
- CHS-HYDROSPOL D 271 (dříve v sortimentu pod označením CHS-HYDROSPOL D 101),
- CHS-HYDROSPOL D 870 (dříve v sortimentu pod označením CHS-ALKYD TI 870 V 50),
- CHS-HYDROSPOL D 920 (nový typ alkydové pryskyřice).

CHS-HYDROSPOL D 270 je TDI urethanizovaný typ alkydové disperze krátké olejové délky, rychle zasychající, vysoce odolný na povětrnosti.

CHS-HYDROSPOL D 271 je další typ krátké alkydové pryskyřice urethanizované cykloalifatickým isokyanátem, vynikající rychlým zasycháním a vysokou odolností na povětrnosti, zejména velmi nízkým sklonem ke žloutnutí.

Obě pryskyřice jsou vhodné pro formulace nátěrových hmot pro vnitřní i venkovní použití, antikorozních primerů i emailů.

CHS-HYDROSPOL D 870 je vodou ředitelná alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky, UV stabilní, určená pro aplikace na dřevo.

Novým typem je vodou ředitelná alkydová pryskyřice **CHS-HYDROSPOL D 920** dlouhé olejové délky s vysokým obsahem bio složky, vynikající UV odolností, vhodná pro aplikace na dřevo.

Specifikace produktů z řady HYDROSPOL je uvedena v tabulce 3.

Alkydová pryskyřice CHS-HYDROSPOL	D 270	D 271	D 870	D 920 Nový typ
Olejová délka [%]	27	27	87	92
Sušina [%]	42-46	44-46	49-53	49-53
Viskozita 23 °C [mPa.s]	20-160	20-160	10-100	10-100
Zasychání /DFT 30 ± 5 μm				
st. 1	1 h	1 h	3.5 h	2.5 h
st. 2	5 h	5 h	4 h	2.5 h
st. 3	<24 h	<24 h	5 h	2.5 h
st. 4	2 d	<24 h	5 h	3 h
Tvrdost kyvadlem Persoz [%] DFT 30 ± 5 μm				
3 d	15	22	6	6
10 d	18	32	7	7
30 d	34	38	7	7
Adheze k oceli [st.]	1	1	1	2
Odolnost úderu [cm] rub/líc	<5/20	<5/20	100/100	100/100
Odolnost ohybu [mm]	<3	<3	<3	<3
Odolnost hloubení [mm] Erichsen test	>8	>8	>8	>8

Tab. 3: Specifikace vodou ředitelných alkydových pryskyřic řady CHS-HYDROSPOL

Závěr

Spolchemie své, již tradičně vyráběné, široké portfolio alkydových pryskyřic neustále rozšiřuje o nové typy produktů. Při jejich vývoji se snaží respektovat aktuální trendy i legislativní požadavky, soustředí se tedy zejména na vývoj v oblasti vysokosušinových či vodou ředitelných pryskyřic. Sortiment alkydových pryskyřic tak byl v posledním roce rozšířen o vysokosušinový produkt CHS-ALKYD S 475 X 70 či vodou ředitelný CHS-HYDROSPOL D 920. Unikátním typem je bezaromátový střední alkyd s vysokým bodem vzplanutí CHS-ALKYD S 475 NN 50.

Jako odpověď na poptávku zákazníků po krátkých, rychle zasychajících, antikorozně účinných typech alkydových pryskyřic byly vyvinuty produkty CHS-ALKYD F 261 X 60 a CHS-ALKYD AKS 261 X 60.

MULTIFUKČNÍ FOTOKATALYTICKÉ NÁTĚRY PRO ČISTÁ MĚSTA MULTIFUNCTIONAL PHOTO CATALYTIC COATINGS FOR CLEAN CITIES

PROCHÁZKA J., ŠEFL P.

Advanced Materials-JTJ

Summary

The latest studies confirm that one square meter of photocatalytic coating (FN NANO[®]) on a facade can decontaminate over 3 million cubic meters of air per year and purify enough air in one day as a person needs to breathe for entire year.

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 NANO[®] 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 plísní rodů *Alternaria* a *Cladosporium*, sterilního mycelium a bakterií.

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



Černozelené povlaky mikroorganismů na fasádách jsou většině 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 naskýtá nechemické řešení jak uchovat fasádu dlouhodobě čistou – funkční fotokatalytické nano nátěry (FN NANO[®]). Kontrast při jejich použití oproti běžné fasádě je zřejmý z obrázku 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 let úspěšně demonstrovali dlouhodobou funkci fotokatalytických Funkčních nátěrů (FN NANO[®]) pro velmi účinnou ochranu povrchů proti špíně a mikroorganismům a pro efektivní ekologické čištění vzduchu od exhalátů z průmyslu a dopravy.

Ochrana proti UV záření

Velmi atraktivní je ochranná vlastnost fotokatalytické vrstvy proti UV záření a degradaci fasádní barvy jeho vlivem. Fotokatalytická vrstva nátěrů FN NANO[®] absorbuje krátké vlnové délky a snižuje tak degradaci podkladové barvy UV zářením až 10000x (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

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

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

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

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

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

Oxidační reakce: (2) $h^{+} + H_{2}O \rightarrow H^{+} + OH$ $2 h^{+} + 2 H_{2}O \rightarrow 2 H^{+} + H_{2}O_{2}$ $H_{2}O_{2} \rightarrow 2 \cdot OH$ Redukční reakce na povrchu TiO₂: (3) $e^{-} + O_{2} \rightarrow \bullet O_{2}^{-}$ $\bullet O_{2}^{-} + HO \cdot 2 + H^{+} \rightarrow H_{2}O_{2} + O_{2}$ $HOOH \rightarrow HO \bullet + \bullet OH$

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 oxidančních 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 vytíženého 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 imisní limity, závazné v celé EU a fotokatalýza je jedinou levnou technologií, která pomůže tyto limity také plnit. International Agency for Research on Cancer (IARC), součást World Health Organization (WHO), klasifikovala v květnu 2012 spaliny z dieslových motorů jako karcinogení pro člověka (Group 1). Direktiva EU 1999/30/ES zároveň požaduje výrazné snížení emisí oxidů dusíku a to již od ledna 2010 ve všech členských zemích EU a nedávné snížení povolených koncentrací benz(A)pyrénu pod 1ng/m3 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 NANO[®] nejenom prodlužují životnost fasády a chrání ji před zašpiněním, ale zároveň účinně plní ekologickou funkci pro dekontaminaci ovzduší.

Před pěti 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" [1]. Práce byla vysoko ceněna i proto, že autoři poskytují i modelové kalkulace určené pro projektany a architekty, které jim umožňují zapracovat fotokatalytické plochy do environmentálních bilancí při konkrétních urbanistických projektech.

Práce má zásadní charakter i z důvodů, že se nedrží striktně pouze ISO 22197-1 metody laminárního poudění NO a jeho konverze na NO₂, ale popisuje i srovnání podle navržené normy CEN v turbulentních podmínkách. Tato práce vyjasňuje celkovou bilanci 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 NANO[®].

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

Byl učiněn naprosto zásadní objev, že NO_2 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 NANO[®] 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 (obr. 5).

Obr. 5: Porovnání účinností fotokatalytických systému pro odbourávání VOC a NOx exhalátů na dnešním trhu



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[®] nano nátěrů representuje špičku v oboru, se kterou si lze snadno představit individuální kompenzaci exhalací, které vytváří naše automobily a naše činnost. Stačí vzít stětec do ruky.

Literatura

 Žouželka R., Rathouský J., Photocatalytic abatement of NOx pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology, *Applied Catalysis B: Environmental* 217 (2017), pp466–476.

SYNTHESIS OF WILLEMITE PIGMENTS DOPED WITH DIFFERENT D-CHROMOPHORE ELEMENTS – Co AND Ni (PART 1)

SYNTÉZA WILLEMITOVÝCH PIGMENTŮ DOTOVANÝCH RŮZNÝMI D-CHROMOFOROVÝMI PRVKY – $C_o A N_I$

MARKOVSKA I.¹, DIMITROV TS.², IBREVA TS.¹, YOVKOVA F.¹, KARAMANOV A.³, JORDANOV N.³

> 1 Prof. Assen Zlatarov University, Burgas 2 Russe University Angel Kanchev, Razgrad Branch 3 IPC –BAS, Sofia

Summary

The aim of the present paper is to study the possibilities to synthesize willemite ceramic pigments with respect to their possible use as pigments in the silicate industry. The preparation of high temperature ceramic pigments using colorless stable crystal carcasses turns out to be quite a suitable method in order to its colored by introducing different chromophores. This paper reports experiments carried out on the synthesis of willemite pigments with the participation of following chromophore ions: Co^{2+} and Ni^{2+} , which give blue, resp. green and blue – green coloration using the technology of solid phase sintering. X-ray phase analysis, electron spin resonance spectroscopy, electron microscopy and hot stage microscopy state, etc. The results obtained indicated that it's depend mainly on the sintering temperature and type of chromophore ion. The best pigments obtained were added to white faience glaze.

Keywords

Willemite pigments, chromophore ion, ESR spectroscopy, X -ray phase analysis

Introduction

The ceramic pigments are inorganic colored finely dispersed powders which, adding to certain medium, impart specific color and change some properties [1–4]. Besides their coloring ability, the ceramic pigments are resistant to atmospheric and chemical influences, high temperature, decomposing effect of silicate melts and light. These colored inorganic substances have high coefficient of refraction, they are insoluble in water and binding materials but can be dispersed within them, thus imparting certain color to them.

Willemite, Zn_2SiO_4 (trigonal singony) with phenakite (beryllium orthosilicate, Be_2SiO_4) structure is an orthosilicate with all atoms in general position and composed by a framework of tetrahedra accommodating zinc and silicon in three different fourfold crystallographic sites: two slightly different zinc sites Zn1 (1.950 Å) and Zn₂ (1.961 Å), and Si (1.635 Å), so resulting in rhombohedral symmetry with lattice parameters a = b ~13.948Å, and c ~9.315 Å [5–9].

If zinc oxide is substituted with nickel oxide, blue pigments can be obtained which successfully compete with the more expensive cobalt pigments. The introduction of FeO results in yellow and brown pigments and MnO – pink, purple and grey [10]. Attempts were made to substitute not only ZnO but also SiO₂ with other acidic oxides like SnO₂, TiO₂, ZrO₂ [10]. In our previous works we have successfully proved the effect of CoO as an oxide giving a saturated blue color during the synthesis of pigments [11,12].

Materials and methods

Materials

The determination of composition recipes for the production of willemite ceramic pigments is based on the main mineral willemite.

The chemical materials used in the synthesis are: CoO, NiO, ZnO, SiO₂.nH₂O and NaF (as a mineralizer diminishing the temperature of synthesis and accelerating the processes of new phase formation). The raw material used for introduction of SiO₂ in the system SiO₂.nH₂O is significantly more reactive than the ordinary quartz sand. Its degree of dispersity of the particles is in the range of $2-7 \mu m$. After annealing in a platinum crucible the initial SiO₂ and H₂O content in the SiO₂.nH₂O compound was determined. This is namely: SiO₂ - 76,3% and H₂O - 23,7%.

Methods

The resulting ceramic pigments were examinated mainly using X-ray analyses, electron microscopy, Hot stage microscopy. The color was determined spectrophotometrically using Lovibont Tintometer RT 100 Colour.

Phase composition of the synthesized ceramic pigments was determined using X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 diffractometer operating at 40 kV and 40 mA with CuK α radiation.

An electron spin resonance spectroscopy (ESRS) study was performed on a spectrometer type B-ER-420 of Bruker-Physic, working in the X-range at a frequency of 9.8 GHz at room temperature.

The color of pigments is determined by tintometer (Lovibont Tintometer RT 100 Colour) and presented in the CIELab color space as defined by the International Commission on Illumination (CIE).

The sintering behavior of the ceramic pigments under investigation was studied by means of optical hot stage microscopy (HSM) with an ESS HSM-1400 MISURA (Italy). This instrument allows measurements up to 1 400 °C of the sample volume alterations.

All samples were measured non-isothermally by using a programmed constant linear thermal scan with a rate of 10 $^{\circ}$ C min⁻¹ up to $^{\circ}$ 1 400 C.

Experimental procedures

The following willemite pigment compositions have been prepared:

- Cobalt-willemite pigments: xCoO.(2-x)ZnO.SiO₂
- Cobalt-willemite pigments with dopants: 0,1NiO, 0,1MnO and 0,1Fe₂O₃,
- Nickel-willemite pigments: xNiO.(2-x).ZnO.SiO,,

where x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0,75, 0.875 и 1,00.

The quantities of the materials in the recipe for a 100 g batch were weighted with the help of balances with a resolution of 0.1 g. Then the samples were mixed together and homogenized with a planetary mill FRITSCH Pulverisette–6 (Germany) in a dry environment.

The firing was carried out in a laboratory tube furnace with a heating rate of 300–400 °C h⁻¹ in air environment and using porcelain crucibles. The firing regime consisted of an isothermal soaking at the final temperature with a holding time of 2 hours. All pigments were heat treated at temperatures of 900, 1000 and 1100 °C.

Results and discussions

Co-doped willemite pigments

Co – doped willemite pigments have been investigated mainly by the methods of X-ray analyses, colour measurement and electron spin resonance spectroscopy (ESRS).

X-ray analyses

In figure 1 are presented X-ray spectra of pigments with different CoO concentration treated thermally at 1 000 °C. The calculated crystal lattice constants vary slightly around 80–1 000 nm. The lattice parameters do not reveal significant differences due to the substitution of Zn with Co caused by ion radiuses of the nearby ion in the tetrahedral coordination ($Zn^{2+} - 0.74$ Å, $Co^{2+} - 0.65$ Å). A solid solution, wilemite-cobaltin is obtained due to isovalent substitution of the two ions – Zn ²⁺ and Co²⁺.





Electron spin resonance spectroscopy (EARS) study

In Figure 2 is presented the ESR spectrum of a pigment in the system 0.5CoO.1.5ZnO.SiO₂.

The ESR spectra of sample 0.5CoO.1.5Zn $O.SiO_2$, were measured in the temperature range of 120-295 K. At room temperature is observed an anti-symmetric broad signal with an effective g-factor around 2.75 and a linewidth around 218 mT. The signal becomes wider with a decrease of the temperature and at low temperatures the signal described above becomes overlapped with relatively broad signals beyond the existing resolution.

Fig. 2: ESR spectrum of the sample 0.5CoO.1.5ZnO.SiO₂ at 295 K (black curve), 210 K (blue curve) and 120 K (red curve).



The single anti-symmetric signal determined at 295 K is typically contributed to high-spin exchange bonded Co^{2+} in a field with an octahedral distortion [13].

The spectrum recorded at 120 K reveals the appearance of lines caused by the ultra-fine structure of the Co^{2+} ions (I = 7/2) overlapped with the broad signal contributed as already mentioned above to exchange bonded Co^{2+} ions. The ultra-fine structure becomes visible at low temperatures because of the significant broadening of the dominating at 295 K signal.

Measurement of the colour

The results of colour characteristics study are given in Table 1. Summarizing the results one could clearly state that in the system CoO.ZnO.SiO, blue pigments have been successfully obtained.

Pigments	R	G	В	L*	a*	b*
CoO.ZnO.SiO ₂ (900 °C)	23.4	70.0	116.3	28.7	2.1	-31.4
CoO.ZnO.SiO ₂ (1000 °C)	16.1	92.2	168.6	38.5	8.4	-47.2
CoO.ZnO.SiO ₂ .0,1MnO (900 °C)	58.1	80.3	96.2	32.8	-4.0	-12.0
CoO.ZnO.SiO ₂ .0,1MnO (1000 °C)	40.6	85.1	126.7	35.3	-0.3	-28.6
CoO.ZnO.SiO ₂ .0,1Fe ₂ O ₃ (900 °C)	43.5	56.7	65.1	23.5	-3.2	-7.2
CoO.ZnO.SiO ₂ .0,1Fe ₂ O ₃ (1000 °C)	40.2	73.4	108.4	29.6	-0.1	-24.4
CoO.ZnO.SiO ₂ .0,1NiO (900 °C)	43.4	70.2	104.4	29.3	1.3	-22.6
CoO.ZnO.SiO ₂ .0,1NiO (1 000 °C)	51.2	100.4	161.6	41.6	3.9	-37.5

Table 1. Color characteristics of the synthesized Co-willemite pigments at temperatures of 900 °C and 1000 °C

With an increase of the firing temperature the values of the parameter L* are accordingly increasing as well (the color of the pigments becomes lighter) and the quantity of the blue color decreases. The best blue color ($-b^* = -47,2$) has been obtained with the pigment sample CoO.ZnO.SiO₂ thermally treated at 1 000 °C. As a whole the introduction of additives of 0,1% NiO, MnO, Fe₂O₃ in the system CoO.ZnO.SiO₂ leads to diminishing of the blue color.

Ni-doped willemite pigments

Ni-doped willemite pigments were studied mainly by means of X-ray analyses, colour measurement and by hot stage microscopy.

X-ray analyses

The X-ray spectra of synthesized Ni-willemite ceramic pigments in the system 0,375NiO.1,625ZnO. SiO, at the different temperatures of synthesis (900, 1000 and 1100 °C) are presented in Figure 3.

Fig. 3 X-ray spectra of synthesized Ni-willemite pigments in the system 0,375NiO.1,625ZnO.SiO₂: main phases - solid solution between willemite and NiO, \diamond - NiO (PDF 652901)



The performed analysis reveals that even at 900 °C are present peaks of the main phases- willemite, solid solution between willemite and residual NiO.

The diffraction pattern shows well defined peaks with positions corresponding to the standard model JSPDS PDF 46-1316 possessing a willemite structure. At all firing temperatures have been registered weak peaks of NiO where a trend of their increase together with the concentration increase of NiO has been determined. According to the XRD experiment the optimal synthesis temperature of these pigments has been found to amount to 1000 °C.

The results of colour characteristics study are given in Table 2.

Measurement of the colour

No	Composition	L*	a*	b*
1	0.125NiO.1.875ZnO.SiO ₂	67.1	-9,84	-21,18
2	0.250NiO.1.750ZnO.SiO ₂	60.8	-10.5	-22.47
3	0.375NiO.1.625ZnO.SiO ₂	58.2	-12.4	-17.54
4	0.500NiO.1.500ZnO.SiO ₂	53.5	-12.5	-13.78
5	0.625NiO.1.375ZnO.SiO ₂	52.0	-12.65	-8.49
6	0.750NiO.1.250ZnO.SiO ₂	50.9	-12.45	-6.75
7	0.875NiO.1.125ZnO.SiO ₂	49.8	-10.45	-5.17
8	1.000.NiO.1.000ZnO.SiO ₂	47.2	-9.01	-1.94

Table 2: Colour of pigments

Figures 4 and 5 show results from hot stage microscopy (HSM). Figure 4. shows sintering curves of willemite pigment 0,25NiO.1,75ZnO.SiO, by hot stage microscopy (HSM) at 10 °C/min.

Fig. 4: Sintering curves of willemite pigment 0,25.NiO.1,75ZnO.SiO₂ by optical hot stage microscopy (HSM)



Fig. 5: Images at 1150, 1250 and 1375 °C of willemite pigment 0,25.NiO.1,75ZnO.SiO, by HSM run



The used in this experiment powders were obtained by synthesizes at 900 °C. The studied pigment demonstrates very high temperature resistance. Up to 1 150 °C no volume changes are observed, while at 1 250 °C the sintering shrinkage is only at about 4%. At 1 375 °C the shrinkage, due to the densification, reaches at about 25%, but the sample don't show any deformation. This behavior indicates that the sintering process carries out without formation of liquid phase and is controlled by solid state reactions.

Conclusions

The synthesis of willemite ceramic pigments with added two chromophore ions: Co^{2+} and Ni^{2+} was studied. Ceramic pigments were prepared using solid phase sintering technology. Adding Co^{2+} ion a solid solution, wilemite-cobaltin is obtained due to isovalent substitution of the two ions $-Zn^{2+}$ and Co^{2+} . It was proved that as main crystalline phase, willemite is formed at temperatures as low as 900 °C. The optimal parameters of the synthesis process have been determined. Best results are obtained with the pigment synthesized at a firing temperature of 1 000 °C. In-depth studies with electron spin resonance spectroscopy (ESRS) have been performed. It was established that the pigments synthesized could successfully be used in glazes for wall tiles.

Acknowledgements

The financial support of this work by the Bulgarian Ministry of Education and Science, National Research Fund under the contract number KP-06-H27/14 - 2018 is gratefully acknowledged.

References

- P. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, *Colour performance of ceramic nano-pig*ments Dyes and Pigments, 2009, 80, 2, 226–232.
- [2] G. Costa, V. Della, M. Ribeir, A. Oliveira, G. Monrós, J. Labrincha, Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials, *Dyes and Pigments*, 2008, 77, 1,137–144.
- [3] A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena and G. Monrós, Cobalt minimisation in willemite (CoxZn2-xSiO4) ceramic pigments, *Green Chemistry*, 2000, 3, 93–100.
- [4] M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 1, January 2006, Pages 233–246.
- [5] Emel Ozel, Hilmi Yurdakul, Servet Turan, Matteo Ardit, Giuseppe Cruciani, Michele Dondi, Codoped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3319–3329.
- [6] W. L. Bragg, and W. H. Zachariasen, The crystalline structure of phenakite, Be2SiO4, and willemite, Zn2SiO4, Z. Kristallogr., 72, 518–528 (1930).
- [7] C. Hang, M. A. Simonov, and N. V. Belov, Crystal structures of willemite Zn2[SiO4] and its germanium analog Zn2[GeO4], Sov. Phys. Crystallogr., 15, 387–390 (1970).
- [8] K.-H. Klaska, J. C. Eck, and D. Pohl, New investigation of willemite, Acta Cryst., B34, 3324– 3325 (1978).

- [9] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, C. Hubbard, Powder Diffr., 1, 274 (1986).
- [10] S. Ekambaram, Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 390 (1–2), 4–6.
- [11] I. Markovska, Ts. Dimitrov, Ts. Ibreva, Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments suitable for the ceramic industry by utilization of Rice Husk Ash, Journal of Chemical, *Biological and Physical Sciences* (JCBPS), 2019, Section A, Vol. 9, No. 4, p. 229–242
- [12] Ts. Dimtrov, I. Markovska, Ts. Ibreva, Synthesis and investigation of cobalt willemite pigments, *Eurasian Union of Scientists* (EUS), 2018, 5, 55–58.
- [13] S. Hoffmann, Electron Paramagnetic Resonance and Electron Spin Echo Studies of Co²⁺ Coordination by Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NAD+) in Water Solution, *Applied Magnetic Resonance*; 2013, 44(7), 817–826

SYNTHESIS OF WILLEMITE PIGMENTS DOPED WITH DIFFERENT D-CHROMOPHORE ELEMENTS – Mn, Fe AND V (PART 2)

SYNTÉZA WILLEMITOVÝCH PIGMENTŮ DOTOVANÝCH RŮZNÝMI D-CHROMOFOROVÝMI PRVKY – Mn, Fe A V

DIMITROV TS.¹, MARKOVSKA I.², IBREVA TS.², YOVKOVA F.², KARAMANOV A.³, AVDEEV G.³

> 1 Russe University Angel Kanchev, Razgrad Branch 2 Prof. Assen Zlatarov University, Burgas 3 IPC –BAS, Sofia

Summary

This work focuses on the syntheses of colored willemite ceramic pigments. The pigments were prepared by solid phase sintering technology. The paper reports experiments carried out on the synthesis of willemite pigments doped with ions of transition elements as well as iron, manganese and vanadium. The sintering temperatures were between 900 and 1 200 °C. Mainly methods of electron spin resonance spectroscopy, electron microscopy, X-ray analyses, hot stage microscopy, etc. were used to investigate the synthesized pigments. Hot stage microscope analysis of Mn, Fe and V –doped willemite pigments carry out show that all pigments are thermally stable up to 1 000 °C.

Keywords

Ceramic pigments, transition elements, ESR spectroscopy, Hot stage microscopy

Introduction

The research interest of ceramic pigments is based on the growing importance of ceramic materials, powders and pigments, as well as the diverse possibilities for obtaining them from both traditional and waste materials. They have potentially wide practical use in ceramic and glass industries, e.g. coloring of ceramic tiles and other articles, mosaic tiles, coloring of glass to obtain various types of colored glasses, etc. [1].

In recent years, researchers from many countries work on the synthesis, characterization and properties of various kinds of willemite ceramic pigments. Willemite is a mineral, zinc silicate with composition 2ZnO.SiO₂. It was discovered in the form of small brown crystals and it was named in 1830 after the King of Holland Willem I (Willem Frederik). The color palette of willemite pigments today is quite large [2]. Willemite can be green, yellow, brown, red-brown, orange, blue colored. It can be found in nature as prismatic translucent and small needle crystals. It is one of the not many silicates with orthogonal syngony which is more characteristic for the carbonates. The ceramic pigments with structures of willemite 2ZnO. SiO, and phenakite 2BeO.SiO, crystalizeinthe trigonal syngony.

Researchers from different countries have long been working on the synthesis and characterization of the structure of willemite ceramic pigments and on the partial substitution of ZnO with CoO [3–5] with NiO [2], with FeO [6] and with MnO [7] as well.

Materials and methods

Materials

The determination of composition recipes for the production of willemite ceramic pigments is based on the main mineral willemite (2ZnO.SiO₂).

The chemical materials used in the synthesis are: MnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , ZnO, SiO_2 . nH_2O and NaF (as a mineralizer diminishing the temperature of synthesis and accelerating the processes of new phase formation).

The raw material used for introduction of SiO₂ in the system SiO₂.nH₂O is significantly more reactive than the ordinary quartz sand. Its degree of dispersity of the particles is in the range of 2-7 °m. After annealing in a platinum crucible the initial SiO₂ and H₂O content in the SiO₂.nH₂O compound was determined.

This is namely: $SiO_2 - 76,3\%$ and $H_2O - 23,7\%$.

Methods

The resulting ceramic pigments were examinated mainly using X-ray analyses, electron microscopy, Hot stage microscopy. The color was determined spectrophotometrically using Lovibont Tintometer RT 100 Colour.

Phase composition of the synthesized ceramic pigments was determined using X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 diffractometer operating at 40 kV and 40 mA with CuK α radiation.

An electron spin resonance spectroscopy (ESRS) study was performed on a spectrometer type B-ER-420 of Bruker-Physic, working in the X-range at a frequency of 9.8 GHz at room temperature.

The color of pigments is determined by tintometer (Lovibont Tintometer RT 100 Colour) and presented in the CIELab color spaceas defined by the International Commissionon Illumination (CIE).

The sintering behavior of the ceramic pigments under investigation was studied by means of optical hot stage microscopy (HSM) with an ESS HSM-1400 MISURA (Italy). This instrument allows measurements up to 1400 °C of the sample volume alterations.

All samples were measured non-isothermally by using a programmed constant linear thermal scan with a rate of 1 0 $^{\circ}$ C min⁻¹ up to 1400 $^{\circ}$ C.

Experimental procedures

The following willemite pigment compositions have been prepared:

- Manganese-willemite pigments:x MnO. (2-x).ZnO.SiO,,

Iron-willemite pigments: x FeO. (2-x).ZnO.SiO₂

- Vanadium-willemite pigments:xV2O5. (2-x).ZnO.SiO2

where x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0,75, 0.875 and 1,00.

The quantities of the materials in the recipe for a 100 g batch were weighted with the help of balances with a resolution of 0.1 g. Then the samples were mixed together and homogenized with a planetary mill FRITSCH Pulverisette–6 (Germany) in a dry environment.

The firing was carried out in a laboratory tube furnace with a heating rate of 300–400 °C h⁻¹ in air environment and using porcelain crucibles. The firing regime consisted of an isothermal thermal scan at the final temperature with a holding time of 2 hours. All pigments were heat treated at temperatures of 800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C.

Results and discussions

Mn – doped willemite pigments

Mn –doped willemite pigments were mainly studied by the methods of X-ray diffraction analysis, colour measurement, electron spin resonance spectroscopy (ESRS) and Hot stage microscopy.

Measurement of the colour

Table 1 shows the results of measurements of color characteristics made with Lovibont Tintometer RT 100 Color.

Composition	L*	a*	b*
0.125NiO.1.875ZnO.SiO ₂	77.8	4.85	12.70
0.25NiO.1.750ZnO.SiO ₂	64.94	8.60	20.39
0.375NiO.1.625ZnO.SiO ₂	51.49	11.60	22.89
0.500NiO.1.500ZnO.SiO ₂	54.74	10.71	17.05
0.625NiO.1.375ZnO.SiO ₂	49.65	10.10	16.78
0.750NiO.1.250ZnO.SiO ₂	42.42	9.87	15.82
0.875NiO.1.125ZnO.SiO ₂	38.19	9.77	15.66
1.000NiO.1.000ZnO.SiO ₂	35.72	9.02	15.17

Table 1: Color characteristics of the synthesized Mn-willemite pigments

It can be seen from Table 1 that the colorof all synthesized pigments is brown. With increasing of MnO concentration, a parameter of light (L *) decreased. In the same time with increasing of MnO concentration the amount of red color (+ a *) initially increases and then decreases, being the highest in pigment with a composition of 0.375MnO.1.625ZnO.SiO₂.

X-ray diffraction analysis

Fig. 1 shows the results carry out of the X-ray analysis for a composition $0.375 \text{ MnO.1.625ZnO.SiO}_2$ synthesized at 900, 1 000, 1 100 and 1 200 °C. The main phases that occur are willemite and hetaerolite as well as a minor peak of α -SiO₂. It is a Zn–Mn oxide mineral with composition corresponding to the formula ZnMn₂O₄. Hetaerolite has a tetragonal spinel-type structure.

The major phases – willemite and $ZnMn_2O_4$ (hetaerolites) were observed as early as 900 °C. α -SiO₂ reflexes were also observed.

Fig. 1: X – ray patterns of pigments 0,375MnO.1,625ZnO.SiO₂ after treatmentat 900, 1000, 1100 and 1200 °C: ●-willemite Zn,SiO₄,◊ - hetaerolite ZnMn,O₄, x - αSiO,



Electron spin resonance spectroscopy (ESRS)

The sample containing Mn^{2+} ions was measured in the temperature range 120–295 K. A symmetrical signal with a Lorenz shape is being observed within the whole measurement range. The bandwidth slightly increases with decreasing temperature – from 43.4mT up to 46.6mT. The G-factor remains almost unchanged – from 2.02583 at 295K up to 2.02691 at 120K.

This signal is characteristic for the Mn²⁺ ions bonded via magnetic exchange interactions.

In Figure 2 is presented the ESR spectrum of a pigment in the system 0.5MnO.1.5ZnO.SiO,

Fig. 2: ESR spectrum of sample 0.5MnO.1.5ZnO.SiO₂at 295K (black curve), 210K (blue curve)and 120K (red curve)



Fe-doped willemite pigments

Fe –doped willemite pigments were mainly studied by the methods of X-ray diffraction analysis, colour measurement, electron spin resonance spectroscopy (ESRS) and hot stage microscopy.

Table 2 shows the results of measurements of color characteristics made with Lovibont Tintometer RT 100 Color.

Color characteristics of Fe-willemite pigments

Table 2: Color characteristics of the synthesized Fe-willemite pigments

Composition	L*	a*	b*
0.25FeO.1.75ZnO.SiO ₂ (-900 °C)	50.58	24.83	39.72
0.25FeO.1.75ZnO.SiO ₂ (-1000 °C)	48.29	25.68	34.73
0.25FeO.1.75ZnO.SiO ₂ (-1100 °C)	46.08	28.76	31.38
0.25FeO.1.75ZnO.SiO ₂ (-1200 °C)	43.49	13.92	21.89
0.50NiO.1.50ZnO.SiO ₂ (-900 °C)	48.76	20.36	35.27
0.50NiO.1.50ZnO.SiO ₂ (-1000 °C)	45.35	22.67	29.65
0.50NiO.1.50ZnO.SiO ₂ (-1100 °C)	42.78	24.73	25.05
0.50NiO.1.50ZnO.SiO ₂ (-1200 °C)	41.16	16.39	21.11

It can be seen from the data presented in table 2 that the color of the synthesized pigments is red-brown. With increasing the heating temperature, a decreasing of parameter of light (L *) is observed. The amount of red color (+ a *) with increasing of FeO concentration decreases, being highest with the pigment having a composition of 0.25FeO.1,75ZnO.SiO, at 1100 °C.

Electron spin resonance spectroscopy (ESRS) results

In Figure 3 is presented the ESR spectrum of a pigment in the system 0.5Fe0.1.5Zn0.5Si 0_2 which is relatively complicated and can be rather separated into three signals with the following EPR parameters: 1) g \approx 2.6; Δ Hpp \approx 30mT; 2) g \approx 2.14; Δ Hpp \approx 30mT; 3) g \approx 2.00; Δ Hpp \approx 12mT.

The analysis of the temperature dependence of the signals reveals the following features: signals 1 and 2 are being shifted toward a weaker magnetic field and become wider with decreasing temperature as well, while signal 3 is being most clearly distinguished at 450 K. Its intensity is decreasing with decreasing temperature and at 120 K it cannot be measured any further. The shape of the first two signals (1 and 2) and their temperature dependence represent a proof for the presence of super-magnetic interactions.

Fig. 3: ESR spectrum of sample 0.5FeO.1.5ZnO.SiO₂ recorded at 120, 200, 230, 295 and 450K (the specified g-factors describe the observed signals of the EPR spectrum measured at 295K)



With the temperature increase is being initiated a destruction of the super-magnetic interactions. Latter has been proved by the appearance of a paramagnetic signal at 200 K with $g\approx 2.00$ (signal 3) and by the increasing of its intensity in the temperature range 200–450K.

The analysis of the spectrum of this pigment reveals the presence of nano-sized areas built with clusters containing Fe-O particles. Among them are being realized effective exchange interactions which are getting weaker with a temperature increase from 120 K up to 450 K but still dominating over the ESR spectrum. The appearance of a signal with g \approx 2.00 characterized by an increasing intensity in the range 200–450K can be contributed to the paramagnetic Fe³⁺ ions.

X-ray diffraction analysis

Figures 4 and 5 show the results of the X-ray diffraction analysis of composition 0.25FeO.1.75ZnO. SiO, and composition 0.50 FeO.1.50ZnO.SiO₂, both synthesizedat 900, 1000, 1100 and 1200 °C.





The diffraction patterns shown the presence of a main crystalline phases of willemite and zinc ferrite. The formation of the wilemite phase is almost completeat 900 $^{\circ}$ C (fig. 4).





V-doped willemite pigments

V-doped willemite pigments were studied mainly by the methods of X-ray analyses and electron spin resonance spectroscopy (ESRS) and Hot stage microscopy.

X-ray diffraction analysis

The X-ray diffraction spectra of the synthesized V-doped willemite pigmentsare presented in Figure 6.





In the presented results it is obvious that even at 1000 °C peaks of the main phase willemite, Zn_2SiO_4 , are already observed. The diffraction pattern reveals well defined peaks with peak positions corresponding to the standard model JSPDS PDF 46-1316 with a willemite structure. At all sintering temperatures are being observed insignificant peaks of Zn_2VO_7 where the tendency of the decrease of the peak intensity with increasing temperature is present. According to XRD data the optimal synthesis temperature of these pigments is 1100 °C.

Electron spin resonance spectroscopy (ESRS) results

In Figure 7 is presented the EPR spectrum of a pigment in the system 0.5V,O₅.1.5ZnO.SiO₅.

Fig. 7: ESR spectrum of sample 0.5V₂O₅.1.5ZnO.SiO₂ at 295K (black curve), 210K (blue curve) and 120K (red curve)



The analysis of the sample has been carried out in the temperature range of 120–295K. The EPR spectrum consists of an anti-symmetrical signal with an axial symmetry. Clearly distinguished are a perpendicular and a parallel component of the EPR spectrum with the following respective g-factors: $g|\approx 1.97$ and $g|\approx 1.93$. The intensity of the signal increases with decreasing temperature according to the Currie law.

The observed signal is related to V^{4+} ions (most probably an oxovanadium (IV) cation – VO^{2+}) [8], being found in an octahedral symmetry together with a tetragonal distortion due to the Jahn–Teller effect.

Hot stage analysis of Mn, Fe and V-doped willemite pigments

Figures 8 and 9 show sintering curves of willemite pigments obtained by hot stage microscopy (HSM).

Fig. 8: Sintering curves of willemite pigments 0,5.MnO.1,5ZnO.SiO₂, 0,25Fe₂O₃,1,75ZnO.SiO₂ and 0,375V,O,1,625ZnO.SiO, by hot stage microscopy (HSM) at 10 °C/min.



Fig. 9: Images at 1250 °C by HSM of willemite pigments 0,5.MnO.1,5ZnO.SiO₂, 0,25Fe₂O₃,1,75ZnO. SiO₂ and 0,375V,O₂,1,625ZnO.SiO₂



All pigments are thermally stable up to 1000 °C. At higher temperatures however the samples reveal different behavior of densification and melting in terms of rate of change and respective characteristic temperature.

The pigment with Fe₂O₃ sinters in the interval 1200–1350 °C and then rapidly melt. At the same time the densification for compositions with MnO takes place in the interval 1100–1250 °C and at 1350 °C it is totally melted. Finally, the pigment $0,375V_2O_3.1,625ZnO.SiO_2$ show unusual behavior, because yet at 800 °C are observed some volume variations. The sintering interval is very large (between 900 and 1200 °C) but the melting completes bellow 1300 °C.

The comparison of the images at 1250 °C elucidates the begging of the densification in $0.25Fe_2O_3.1.75ZnO.SiO_2$, an completed sintering in $0.5.MnO.1.5ZnO.SiO_2$ and partial melting in $0.375V_2O_3.1.625ZnO.SiO_2$.

It can be concluded that only the pigment, based on iron oxides, is appropriated for high temperature application, while when V_2O_3 is used the glazing temperature can be significantly lower.

Cconclusions

The synthesis of willemite ceramic pigments with added three chromophore elements: Mn, Fe and V was studied. Ceramic pigments were prepared using solid phase sintering technology. Amorphous SiO₂ was used as the source of SiO₂.nH₂O. The determination of composition recipes for the production of willemite ceramic pigments is based on the main mineral willemite. The optimal parameters of the synthesis process have been established. In-depth studies with Electron spin resonance spectroscopy (ESRS) have been performed. From the Hot Stage analysis date can be concluded that only pigment based on iron oxides is suitable for high temperature application, while when V_2O_3 is used the glazing temperature can be significantly lower.

Acknowledgements

The financial support of this work by the Bulgarian Ministry of Education and Science, National Research Fund under the contract number KP-06-H27/14 - 2018 is gratefully acknowledged.

References

- Maslennikova G.N., Pisch I.V., Keramicheskie pigmentyi (Ceramic pigments), Moscow, Stroymaterialyi, 2009, 224p. (in Russian)
- [2] G.N. Masslennikova., A.I. Glebicheva, N.P. Fomina, Willemite pigments with NiO addition, Glass and Ceramics, 1974, 8, 23–25
- [3] Ozel E., Yurdakul H., Turan S., Ardit M., Cruciani G., Dondi M. Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, Vol. 30, no 16, 3319–3329.
- [4] G.T. Chandrappa, S. Ghosh, K.C. Patil, Synthesis and Properties of Willemite, Zn₂SiO₄, and M²⁺:Zn₂SiO₄ (M = Co and Ni), *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1999, 7(5), 273– 279
- [5] M. Lusar, A. Forés, J. Badenes, J. Calbo, M. Tena, G. Monrós, Colour analysis of some cobaltbased blue pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(8), 1121–1126
- [6] G.N. Masslennikova, N.P.Fomina, A.I. Glebicheva, Synthesis of iron-containing Willemite pigments, *Glass and Ceramics*, 1975, 4, 26–28
- [7] B. Chandra Babu, B. Vengla Ra, M.Ravi, S.Babu, Structural, microstructural, optical and dielectric properties of Mn²⁺: Willemite Zn₂SiO₄ nanocomposites obtained by a sol-gelmethod, *J. Mol. Struct.*, 2017, 1127(5), 6–14
- [8] V.N. Shevchuk, A.P. Luchechko, Yu.N. Usatenko, I.V. Kayun and D.Yu. Sugak, Optical properties of V₂O₅ crystals, Conference paper, *Oxide Materials for Electronic Engineering*, 2012, 223–224.

THE SURFACE QUALITY AFTER ABRASIVE BLASTING AND HER INFLUENCE ON COATING SYSTEM PROPERTIES

KVALITA POVRCHU PO OTRYSKANÍ A JEJ VPLYV NA VLASTNOSTI NÁTEROVÉHO SYSTÉMU

DRAGANOVSKÁ D., MORO R.

Department of Technology and Materials, Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Košice

Summary

The article deals with the study of effects of mechanical surface preparation on the adhesion of coating with high content of zinc dust. Five kinds of mechanically blasted surfaces were studied and the surfaces topography was quantified by a roughness profilometer. The shape and size of the incurred inequalities on the modified surfaces were studied using 3D microscope images of the surface. The prepared surfaces were coated with zinc-filled coating. The adhesion of the coating to the substrate was evaluated by a pulloff test after curing the coating (as sprayed), as well as after exposure to severe corrosive environments. The best adhesion of the coating was found for the coating applied to the substrate which had been pretreated with brown corundum and steel grit.

Key words

Surface preparation, abrasive blasting, zinc-filled coating, adhesion, roughness

Introduction

The aim of surface pretreatment is to qualitatively prepare the surface so the following treatment achieves required properties and is able to perform its function. The presence of a few monolayers of contaminants on the surface leads to a reduction in the joint strength when under load and breach in adhesion is caused. [1].

Anderson et al. [2] and other researchers [3–5] examined the sensitivity of various bonded-joints and coatings to contamination of the adherents' surface, by simulating surface contamination using a specified amount of silicone. The existing methods are based on laboratory procedures that are not performed in real time, cannot be automated, and usually are restricted to a small portion of the sample. On the surface are often present products of chemical reactions between material and environment (corrosion products, scale), foreign impurities, coming from the production history of the substrate material (metal forming lubricants) or water, dust, ash, gas that are bonded to the surface by adsorption, when atoms, ions, or molecules from a gas, liquid, or dissolved solid are adhered to a surface layer (oxide substrate material particles, dust, old paint), as well as from the cleaning process itself (broken abrasive particles) are present on mechanically prepared surfaces.

Materials and methods of experimets

The substrate for mechanical pre-treatment and the coating application was made of steel S235JRG2 (EN 10025A1), the chemical composition of the steel substrate is shown in Table 1.

C _{max}	Mn _{max}	Al _{min}	S _{max}	P _{max}	N _{min}	Fe
0.17	1.400	0.020	0.045	0.045	0.009	balance

Table 1: Chemical composition of the steel substrate (in wt. %)

The substrate was pre-treated by:

- air blast cleaning using the following four types of blasting abrasives: steel shot (SS), steel grit (SG), brown corundum (ZB) and zirblast (ZB). The parameters of the air blasting was used: pressure 0,4 MPa, blasting nozzle diameter: 9 mm, stand-off distance 200 mm, blasting time 15s.

– MBX Blaster technology (MBX). MBX Blaster technology involves the use of specially-shaped rotating wire bristles that are anchored into the rotating hub of an electrically or pneumatically-driven tool (Fig. 1). The bristle blasting process (MBX) removes corrosion and generates an anchor profile by using a specially designed rotary bristle tool. This tool consists of ground wire bristle tips that are bent forward and dynamically tuned to a hand-held power tool which operates at approximately 2,500 rpm. Bristle tips are designed to strike the corroded surface with kinetic energy that is equivalent to standard processes that use grit blast media. Immediately after the bristle tips strike the corroded steel surface, they retract from the surface, which results in both corrosion removal and a micro-indentation that exposes a fresh surface. Consequently, surfaces that have been treated by the bristle blasting tool have a texture and visual cleanliness that mimics those obtained by traditional grit blasting processes.

Fig. 1: Scheme of MBX Blaaster technology



The purity was evaluation ISO 8502-3, the surface roughness ISO 4287.

The pre-treated surface was coated with Zinga by pneumatic spray. The dry film thickness was $65 \pm 5 \,\mu\text{m}$ as measured by digital coating gauge. Zinga contains electrolytic zinc with a purity of 99.995 %, as well as being free of lead and cadmium. The zinc content in the resin binder base is so high, that when cured, the coating consists of 96% pure zinc. In the corrosive environment are formed zinc salts on the surface of the paint layer, which produce a barrier to further corrosion, together with specific resin binder. The properties of the Zinga coating allow to design this exceptional paint to the most aggressive corrosive atmospheres (C4, C5-I, C5-M).

Adhesion of all paints were tested by pull-off test, EN 24624, using a tensile button-to-plate configuration. Tensile adhesion strength and locus of failure was investigated. The coating was evaluated also using the cross-cut test, ISO 2409. The pull-off test and the cross-cut test were performed on the coating (as-sprayed), as well as on the coatings that had been exposed to different exposure atmospheres. Table 2 provides the types of exposure atmospheres and exposure modes.

The exposure of particular pre-treatments was: pre-treatment by shot – exposure 1, grit – 1, brown corundum – 1, 2, 3, 4, 5, Zirblast – 1 and MBX blaster – 1, 4, 5.

Mode	Exposure environment	Conditions of exposure	Time of exposure
1	Humid atmosphere containing sulphur dioxide – accelerated corrosion test	100% RH, 40 ± 2 °C; SO ₂ contamination	21 days
	Sulphur dioxide accelerated	Wet period: 100% RH, 40 ± 2 °C, SO ₂ contamination;	Wet period: 4 days
2	corrosion test with condensation of water vapour (wet period)	Dry period: room temperature, UV radiation, wave length 340 nm	Dry period: 3 days
	/ UV radiation test (dry period)		Total duration of exposure: 28 days
		Dry low temperature: -8 °C	12 h
3	Indoor environment / environ-	Room temperature	12 h
ment with low temperature			Total duration of exposure: 28 days
4	Organic spreading material Solmag S	Immersion in a 5% solution of Solmag S in distilled water	21 days
5	Solution of road salt	Immersion in a solution of 5% NaCl in distilled water	21 days

Table 2: Exposure conditions of the coatings

Results and discussion

With the application of the selected pre-treatment methods, three types of surfaces arose. The first type consists of many intersecting spherical canopies as a result of the blasting process and abrasives (steel shot and zirblast). The second type of surface is made up of randomly spaced notches as a result of sharp angular abrasive blasting (by steel grit and corundum).

The third type of surface preparation technology was the MBX Blaster. It has a specific type of inequality, i.e. spade-like notches.

Roughness of the individual surfaces found by profilometer are listed in Table 4 as an arithmetic mean from 10 measurements, Table 3.

Surface preparation	Ra [µm]	Rz [µm]
Steel shot	8.68 ± 0.48	50.75 ± 4.23
Steel grit	9.1 ± 0.54	55.69 ± 6.58
Brown Corundum	6.18 ± 0.41	40.31 ± 4.52
Zirblast	8.17 ± 0.63	52.49 ± 5.25
MBX Blaster	3.35 ± 0.87	21.64 ± 8.40

Table 3: Roughness of the prepared surfaces

The results of pull-off tests are summarised in Table 4 and Fig. 2. The adhesion of the coating applied on substrates pretreated by round blasting abrasives (SS and ZB) was relatively low. Adhesion of the coating on substrates pre-treated by angular blasting abrasives (SG and BC) was higher than with round abrasives. In most cases cohesive failure in coating or between coating/adhesive occured, this showed good mechanical anchoring of the coating. The coating applied to a substrate treated by MBX Blaster technology had relatively good adhesion (as sprayed), but prevailed adhesive failure of the substrate/paint.

Surface preparation	Mode of exposure	Adhesion [MPa]
Staal shot	As sprayed	0.39
Steel shot	1	0.16
Steel arit	As sprayed	0. 67
Steel gitt	1	0.17
	As sprayed	0.74
	1	0.44
	2	0.29
Corundum	3	0.62
	4	0.33
	5	0.34
ZD	As sprayed	0.23
ZB	1	0.13
	As sprayed	0.42
	1	0.24
IVIBA Blaster	4	0.31
	5	0.37

Table 4: Result of the pull-test

Fig. 2 Clasifications of cross-cuts test

		Classif	ications of cro	oss-cuts test		
exposure regime	ISO 0 ASTM SB	1 48	2 38	3 28	4	5 08
as sprayed	0	1			the state	
1	0	0	0		N.N.	3
2			0			
3			0			
4			0			0
5		161	0			0
-	SS	SG	BC	Z	в	MBX

Table 5 summarises results of individual preparation technology according to results obtained by particular criteria. Each surface pretreatments were evaluated by score from 1 to 5. Value 1 was assigned to the pretreatment technology, which gave the best results, the worst result has been assigned with the value 5. Appropriate pretreatment technology is the technology, which achieves the lowest overall score (pretreatment using steel grit and brown corrundum).

Abrasives	Attribute					
	Ra	Cleanliness	Cross-cut test	Adhesion	Type of failure after pull-off test	Score
Steel grit	1	2	1	2	2	14
Steel shot	4	4	1	4	4	24
Brown Corundum	2	3	1	1	1	12
Zirblast	3	1	5	5	5	25
MBX Blaster	5	5	4	3	3	27

Table 5: Result of preparation technology according to particular criteria

Conclusion

Experimental results point out that the highest roughening effect of all evaluated blasting abrasives showed steel grit. Surface blasting with steel grit showed good purity without secondary pollution and subsequently applied coating reached satisfactory adhesion indicated by cross-cut test and pull-off test. Among evaluated non-metallic blasting abrasives, brown corrundum confirmed its ability to create highly irregular surfaces.

The impact of the exposure environment can be evaluated, that all the environments in which the coating came into contact with high humidity showed corrosion of the zinc contained in the coating. The zinc corrosion led to change in volume of zinc particles in the coating. It induced change in the stress conditions in the coating. This resulted in a reduction of the proportion of adhesive failure of the coating, compared to the as sprayed state in all methods of preparation.

Coating applied on surface, pretreated by brown corundum was studied at the environment with low temperatures. It led to expansion changes at the interface of the substrate – coating, but did not result in reduced the coating adhesion. The coating showed excellent ductility and adaptation to these changes. In all used exposure atmospheres no corrosion of the substrate occurred; the zinc contained in the coating had completely protected the steel by a cathodic protection mechanism.

The coating Zinga applied on surface blasted using brown corundum is therefore suitable for all structures exposed to the outside atmosphere.

Acknowledgement:

This work was supported by the The Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic under the contract VEGA No. 1/0154/19 Research of the combined technologies of joining dissimilar materials for automotive industry.

References:

- Brezinová J., Guzanová A., Draganovská D., Abrasive Blast Cleaning and Its Application, Basel, Pfaffikon: Trans Tech Publications, 2015, 107 p.
- [2] Anderson G.P., Journal of Adhesion, 23, 1987, pp. 289-302.
- [3] Draganovská, D. et al., Metals 8(11), 2018, p. 1-21.
- [4] Jeenjitkaew Ch., Luklinska Z., International Journal of Adhesion and Adhesives, 30, 2010, pp. 643–653.
- [5] Adoberg E. et al., Estonian Journal of Engineering, 18, 2012, pp. 185–192.

EFFECT OF ABRASIVE PROPERTIES ON SURFACE CLEANLINESS AFTER ABRASIVE CLEANING

VPLYV VLASTNOSTÍ ABRAZIVA NA ČISTOTU POVRCHOV PO ABRAZÍVNOM ČISTENÍ

GUZANOVÁ A., JANOŠKO E.

Department of Technology and Materials, Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Košice

Summary

The article deals with the dangers of secondary pollution of surfaces in abrasive blasting process. Secondary surface pollution comes from the particles removed from surface, which can be entrained by the abrasive stream and wedged back into the surface to be cleaned. The second source of secondary pollution is an abrasive itself, when reused, is subjected to wear; fragments and contaminates the surface. The paper also presents methods of determining the durability of abrasives.

Key words

Steel surface, cleanliness, abrasive blasting, durability of abrasives

Introduction

The cleanliness, morphology and activity of steel surfaces determine the quality of subsequent surface treatment [1–5]. Between surface cleanliness and adhesion of subsequently applied coatings or strength of adhesive joints is a direct connection [2]. Therefore, the engineers pay due attention to surface preparation for further processing [3,4]. Surface cleanliness can be defined as the absence of any contaminants that enter the surface as a result of its manufacturing history or during transport or storage. Absolutely clean – chemically clean surface – is very difficult to achieve in practice. Therefore, we are talking about an achievable level of surface cleanliness that can be achieved in an economically viable manner to ensure a satisfactory level of coating adhesion. There are different types of contaminants on the surface, Fig. 1:

Intrinsic - Contaminants chemically bonded to the surface (chemisorption)

Extrinsic - contaminants bonded to the surface by adhesion and adsorption forces



Fig. 1: Contaminants on the surface of a real metal part [5]
Each of these contaminants requires a different method of cleaning:



In the manufacture of various types of steel structures, the most common surface preparation process for coating deposition includes two basic operations: degreasing and abrasive leaning – blasting.

The biggest problem of blasting workplaces is their dustiness. Although some manufacturers claim that their equipment is ,,dust-free", it is a myth. In fact, ,,dust-free" blasting does not exist. All blasting equipment operating under normal conditions generates dust. The most efficient blasting machines can collect a maximum of 92% of the dust coming from dry blast cleaning.

Where do the dust particles come from?

At the same time, two opposing phenomena take place simultaneously during the blasting process – surface cleaning and contamination, so-called secondary pollution. The debris or corrosion products released from the surface to be cleaned can be entrained by the abrasive stream back to the surface and mechanically pushed into it. At the same time, the abrasive grains are deformed or crumbled, which can remain stuck in the surface.

Thus, if we do not take into account the environment in which the blasting is carried out, the cleaned material itself and the abrasive particles can be considered source of the dust, Fig. 2.

Fig. 2: Dust coming from surface (corrosion products, millscale...) and from abrasive (fragments of abrasive)



Blasted material as a source of secondary pollution

The impurities on the blasted surface may come from the surface layers that are removed by blasting. Since dust, grease and soluble impurities are removed from the surface by degreasing before abrasive cleaning, mill scales and corrosion products are removed by abrasive blasting. In order to achieve the required surface preparation grade, it is important to know the initial state of the material to be cleaned, which is defined in standard ISO 8501-1 by four grades:

- A Steel surface largely covered with adhering mill scale but little, if any, rust.
- B Steel surface which has begun to rust and from which the mill scale has begun to flake.
- C Steel surface on which the mill scale has rusted away or from which it can be scraped, but with slight pitting visible under normal vision.
- D Steel surface on which the mill scale has rusted away and on which general pitting is visible under normal vision.

The effect of the initial surface state (rust grade) is also reflected in the achieved cleanliness of the blasted surface (preparation grade), Fig. 3.





The individual degrees of purity achievable by blast cleaning are defined as follows:

- Sa 1 light blast-cleaning oil, grease, dirt, rust scale, loose mill scale, loose rust and loose
 paint or coatings must not be observed on the surface when viewed with the naked eye.
- Sa 2 thorough blast-cleaning oil, grease, dirt must not be observed on the surface with the naked eye. All residual pollutants must be firmly adhered.
- Sa 2 ½ very thorough blast-cleaning oil, grease, dirt and scaling, rust, paint coatings and foreign matter must not be observed on the surface with the naked eye, except for very light shadows, very slight streaks or slight discolorations caused by rust stain, mill scale oxides or slight, tight residues of paint or coating.
- Sa 3 blast-cleaning to visually clean steel oil, grease, dirt and scaling, rust, paint coatings and foreign matter must not be observed on the surface, leaving the metal uniformly white or gray in appearance.

The lower preparation grades may still contain unscaled areas or corrosion products, Fig. 4.



Fig. 4: Partially removed scales on the surface of low carbon steel [1]

These residual impurities may have reduced adhesion to the substrate as a result of blasting, and may reduce the adhesion of the subsequently applied paint. Insufficient surface preparation can be solved by increasing the blasting time. This solution results in higher costs and increased material processing time. If the optimum blasting time or the optimal amount of abrasive applied per unit area is exceeded, material overblasting can occur. Since abrasive blasting results in repeated plastic deformation of the material by repeated impact of the abrasive particles, excessive blasting may result in depletion of the material plasticity followed by delamination, Fig. 5. It is not possible to ensure sufficient adhesion of the coating on such a damaged material.





Abrasive as a source of secondary pollution

When the non-metallic abrasive particle hits the surface, it breaks down into smaller particles. The smallest particle fragments do not have enough mass to drop to the ground in the air turbulence accompanying the blasting process. In the case of wet blasting, each abrasive particle is to some extent covered with water. On impact, the particle also disintegrates, but the mass of the abrasive fragments produced is enhanced by the mass of water present on it and, despite air turbulence, falls to the ground.

However, some fragments are so small that even though they are covered with water, they do not have enough mass to resist air turbulence and remain in the atmosphere. In addition, not all fragments are coated with a water jacket. The fragments that have broken off from inside the original abrasive particle are not wet at all. That's why even wet blasting is not dust-free. In addition to the fragments remaining in the air, some of them can adhere to the surface to be cleaned and form secondary surface pollution, Fig. 6. The particles are either stuck in the surface or adhered to the surface in the form of dust particles, Fig. 7. Fig. 6: Sodium bicarbonate: a – before blasting, b – after one blasting cycle and bicarbonate fragments stuck to aluminium substrate [5]



When the surface is blown with compressed air after abrasive cleaning, the weakly adhered particles are removed, but mechanically stuck remain on the surface. For this reason, it is necessary to use abrasive material identical to the material of substrate or to use inert – non-metallic abrasive (soda, mineral material). Otherwise we risk the initiation of galvanic corrosion directly under the coating, Fig. 7 (copper slag in steel surface).

Fig. 7: Pollution of carbon steel after a blasting process a) a particle of copper slag stuck in the cleaned surface, b) the surface of a steel contamined by fragments of copper slag [1]



Momber [1] presents a simplified model of disintegration of an irregular particle impact on a surface, Fig. 8. Two fracture zones are shown in the figure: the *primary fracture zone* is the result of the high-speed stress waves generated during the impact. During the way through the particle, the waves decelerated and reflected on the rear side of the particle. The reflected waves reach hit the fracture front. When the reflected waves partially stopped the fracture front, coarser fragments formed on the rear side of the particles, which is defined as the *secondary fracture zone*. Fig. 8: Fracture zones of a particle subjected to impact (d_p – particle diameter, v_p – impact rate, φ – impact angle) [1].



In the case of blasting using metal abrasives, they undergo deformation and fatigue, which, however, after a certain number of cycles also results in particle disintegration, Fig. 9.

The processes of impacting the particles on the surface can be considered as non-elastic shock processes in which part of the energy is transformed into base material deformation and part of energy into abrasive deformation. The intensity of the deformation work is influenced by the size and shape of the particle, the material of the abrasive and the base material, but particularly by their mutual hardness ratio. Characteristic abrasive wear include abrasion and fragmentation.

For each type of metallic abrasives certain specifics in wear processes are noted, Fig. 9:

• cut wire

- consolidation and slow abrasion,
- intense exfoliation of material parts from abrasive and disintegration of particle,
- slow wear until the formation of dust particles,
- · steel shot
 - disintegration of double hollow biconcave particles formed in production,
 - steady wear until the complete disintegration,
- · cast iron grit
 - fragmentation of particles is intense from the beginning of using.

Fig. 9: Fragmentation of abrasive particles (a – cut wire, b – steel shot, c – cast iron grit) [5]



a)

These changes in metal particles occur only after many blasting cycles, Fig. 10.

Fig. 10: Appearance of selected blasting abrasives in fresh and worn state and surfaces prepared using them [5]



cast iron grit 0.9 mm after 5 blasting cycles



cast iron grit 0.9 mm after 200 blasting cycles



cut wire 1.0 mm fresh



cut wire 1.0 mm after 4000 blasting cycles



steel shot 0.9 mm fresh



Steel shot 0.9 mm after 200 blasting cycles

As can be seen from Fig. 10, after a certain number of abrasive cycles, the particles disintegrate and the fragments formed contaminates the surface. At the same time the particle changes its nominal size and this changes is reflected in a different surface morphology compared to fresh abrasive.

This phenomenon is associated with the term *durability of blasting abrasives*. In order to ensure the required morphology and roughness of the surfaces, it is necessary to determine the number of cycles after which the abrasive must be replaced with fresh abrasive.

To determine the service life of blasting abrasives, there are several methods in which we observe certain characteristics of the abrasive or blasted surface:

- the nominal size of the particles is monitored the service life is then the number of cycles after which the nominal size of particle, determined by sieve analysis, is reduced by 50%,
- the number of grains in the abrasive mass unit is monitored the service life is then the number of cycles after which the number of particles in the mass unit increases twice, it is a time consuming laboratory method, not applicable under operating conditions,
- the change in surface roughness achieved by blasting is monitored the service life is then the number of cycles after which the surface roughness achievable is reduced by 15% compared to that obtained with fresh abrasives,
- the increasing portion of dust particles in the abrasive is monitored the service life is then the number of cycles after which the entire volume of the abrasive is crushed off into dust particles with defined size.

The last method is suitable for monitoring the formation of dust particles during blasting. This is a time-consuming method because abrasive is exposed until total degradation.

The course of dust particles formation for three particle sizes of brown corundum (BC) and almandite garnet (AG) monitored in the range of 20 blasting cycles is shown in Fig. 11. Particles smaller than 0.09 mm were considered as dust fractions.

Fig. 11: Increase in dust particles of almandite garnet (AG) and brown corundum (BC) depending on the number of cycles [5]



It is clear from Fig. 11 that the increase of dust fragments is more intense in blasting using almandite garnet than brown corundum. Up to 25% of the almandite garnet and up to 5% of brown corundum were converted to dust particles (fragments smaller than 0.09 mm) within 20 blasting cycles.

Fig. 12 shows an increase of dust particles portion and at the same time a nominal particle size decrease for two particle sizes and abrasives (AG and BC). Fig. 12: Nominal particle size decrease (dotted line) and dust particles portion increase (solid line) for a) AG 0.56mm, b) AG 0.18mm c) BC 0.56mm, d) BC 0.18mm [5]



It is evident from Fig. 12 that larger particle size of mineral abrasives disintegrate more intensively than smaller fractions.

Surface cleanliness evaluation

For rapid testing of the particle fragments presence, an adhesive tape test is performed. An approximately 100 mm long piece of tape is adhered to the surface to be evaluated and no air bubbles can be placed underneath it. The tape is pressed evenly and left on the surface for approximately 10 seconds. The tape is peeled off from the surface and adhered to clean office paper and compared to a cleanness scale, Fig. 13. To more accurately determine the cleanliness of the surface, the reflectance of the tape adhered to the prescribed white paper is measured. The machine must be calibrated on a clean tape of the same type, stuck on clean paper. After applying the calibrated sample instrument (tape) stuck to the paper, the reflectance value is determined.

Fig. 13: Appearance of surfaces prepared by different abrasives and adhesion tape with particle fragments



a) clean reference adhesive tape



b) base material S235, unprepared





c) MBX Blaster





d) steel shot





e) cast iron grit





f) brown corundum



d) zirblast

If the contrast between the base material and the impurities is optically distinguishable, the areal content of the impurities can also be determined by means of a microscope and appropriate image analysis software, Fig. 14.



Fig. 14: Areal content of zirblast on steel determined using QuickPHOTO MICRO

Tab. 1 shows achieved roughness and cleanliness of the surfaces determined by measuring the reflectivity of the adhesive tape removed from the surfaces.

Surface preparation	Ra [µm]	Rz [µm]	Reflectivity [%]	
Steel shot	8.68 ± 0.48	50.75 ± 4.23	93.1 - 93.9	
Steel grit	9.1 ± 0.54	55.69 ± 6.58	96.5 - 97.8	
Corundum	6.18 ± 0.41	40.31 ± 4.52	94.8 - 96.5	
Zirblast	8.17 ± 0.63	52.49 ± 5.25	97.8 - 99.2	
MBX Blaster	3.35 ± 0.87	21.64 ± 8.40	58.9 - 70.9	

Table 1: Roughness and cleanliness of the surfaces prepared using different abrasives

Relatively high purity can be achieved with conventional abrasives, if condition of repeatedly used abrasives is closely monitored. The MBX Blaster mechanical cleaning device for local cleaning and coating repairs achieves significantly lower surface cleanliness. Tab. 2 summarizes the effect of surface cleanliness on the adhesion of the organic coating determined by the cross-cut test.



 Table 2: Effect of surface preparation on the adhesion of the coating Zinga determined by the cross-cut test

Conclusion

Abrasive blasting is a very effective surface cleaning technology that combines the removal of scales, corrosion products, old coatings and the creation of a suitable coating morphology for subsequent coatings in one operation. By suitable blasting parameters, the desired roughness and surface preparation grade can be achieved, required for the coatings. However, it is necessary to continuously monitor the condition of the abrasive and regenerate it to prevent secondary surface pollution. Secondary surface pollution can have a negative effect on the adhesion of coatings. The aim of abrasive care is to maintain the mean particle size in the batch, which changes during use of the abrasive, and thus changes the resulting surface morphology.

Acknowledgement

This work was supported by the The Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic under the contract VEGA No. 1/0154/19 Research of the combined technologies of joining dissimilar materials for automotive industry.

References

- [1] Momber A., Blast Cleaning Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, 540 p.
- [2] Brezinová, J., Guzanová, A., Draganovská, D., Surface mechanical (Physical) Treatments Prior to Bonding, in: Handbook of Adhesive Technology: Third Edition. New York: CRC Press Taylor and Francis Group, 2018, p. 19–66.
- [3] Draganovská, D., Ižaríková G., Guzanová A., Brezinová, J., General Regression Model for Predicting Surface Topography after Abrasive Blasting, *Metals* 8(11), 2018, p. 1–21.
- [4] Draganovská D., Brezinová J., Guzanová A., Possibilities of the surface quality assessment in abrasive blast cleaning process, in: Eurocorr 2017, Praha: Czech Association of Corrosion Engineers, 2017, p. 1–12.
- [5] Brezinová J., Guzanová A., Draganovská D., Abrasive Blast Cleaning and Its Application, Basel, Pfaffikon: Trans Tech Publications, 2015, 107 p.

VODOU ŘEDITELNÉ SAMOSÍŤUJÍCÍ POLYMERNÍ POJIVO S ODOLNOSTÍ PROTI BLESKOVÉ KOROZI

WATERBORNE SELF-CROSSLINKING POLYMERIC BINDER WITH FLASH RUST RESISTANCE

MACHOTOVÁ J.1, KALENDOVÁ A.1, HOCHMANNOVÁ L.2

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice 2 SYNPO, Ltd., S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice, Czech Republic

Summary

The present work deals with a facile fabrication of a self-crosslinking acrylic latex coating binder comprising embedded nanoparticles originated from MgO in the role of flash rust inhibitor. The incorporation of nanostructured MgO was performed during the latex synthesis carried out by a semi-continuous emulsion polymerization technique. For the covalent self-crosslinking, diacetone acrylamide was copolymerized into the 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 concentration of incorporated nanoparticles (0.5–2 wt.% based on monomers). It was found that all coating binder compositions containing inorganic nanoparticles exhibited a long-term shelf-life stability and provided crosslinked smooth transparent coating films of high gloss. The binder compositions synthesized using 1–2 wt.% of nanostructured MgO (related to monomers) provided coatings with enhanced solvent resistance and inhibited flash rust pronouncedly.

Keywords

Emulsion polymerization, keto-hydrazide crosslinking, magnesium oxide, nanoparticle, flash rust

Úvod

Rostoucí zájem o využívání vodou ředitelných nátěrových hmot je způsoben zvyšujícím se tlakem na ochranu životního prostředí, zejména z pohledu omezení emisí těkavých organických látek do atmosféry. Z tohoto důvodu se dostávají do popředí zájmu nátěrové hmoty a pojiva na bázi latexů, což jsou vodné koloidní polymerní disperze připravené technikou emulzní polymerace. Vážným nedostatkem latexových nátěrových hmot oproti rozpouštědlovým typům je však blesková koroze, což je rychlý vznik rzi po nanesení a během zasychání nátěru na kovový povrch (zvláště ocel) [1]. Projevy bleskové koroze jsou v komerčních, vodou ředitelných nátěrových hmotách účinně potlačovány použitím inhibitorů bleskové koroze [2,3], nicméně mnohé přípravky proti bleskové korozi (např. na bázi dusitanu sodného) jsou považovány za zdraví škodlivé.

Jedním z klíčových faktorů, který rozhoduje o velikosti korozního potenciálu kovu a charakteru koroze, je koncentrace vodíkových iontů ve vodném prostředí (pH elektrolytu). Často se proto k předvídání korozních poměrů, které mohou nastat při různém pH vodného prostředí, používají Pourbaixovy diagramy [4,5], v nichž jsou vyznačeny charakteristické oblasti korozního chování příslušného kovu včetně těch oblastí pH, kde koroze neprobíhá (oblast imunity) nebo je kov v pasivním stavu (vznik ochranné vrstvy oxidu nebo hydroxidu). V případě vodou ředitelných nátěrových hmot určených pro ochranu ocelových materiálů lze dle Pourbaixova diagramu pro železo očekávat při pH vodného prostředí vyšším než 8,5 výskyt kovu zpravidla pouze v oblasti imunity, protože běžně používané alkalické látky nezpůsobují oxidaci železa. Pokud je tento přístup zajištován pomocí konvenčních bazických činidel (amoniak nebo aminomethylpropanol), rizikem je možnost předčasného vytěkání těchto látek během zasychání nátěrového povlaku, spojená se vznikem bleskové koroze.

Nadějně se jako vhodné aditivum jeví nanostrukturní oxid hořečnatý (MgO), který je toxikologicky nezávadný a není klasifikován jako látka zdraví a životnímu prostředí nebezpečná [6–8]. I přes nízkou rozpustnost MgO ve vodě (0,0086 g/100 ml při 30 °C) obsahuje vodný roztok disociované hydroxylové a hořečnaté ionty a vykazuje v nasyceném stavu pH přibližně 10,4, takže lze zavedením této látky do vodou ředitelné nátěrové hmoty posunout pH do oblasti, kde blesková koroze ocelového podkladu již neprobíhá.

Disociované dvojmocné hořečnaté ionty rovněž zajistí v případě kopolymerovaných karboxy-funcionalizovaných monomerů zesítění vzniklého polymerního filmu pomocí iontových vazeb.

Dalším nedostatkem latexových nátěrových hmot ve srovnání s rozpouštědlovými produkty je obvykle nižší kvalita nátěrových povlaků z hlediska chemické odolnosti a mechanických vlastností. Ve snaze zlepšít tyto lakařské vlastnosti jsou již delší dobu vyvíjeny latexy využívající síťování při vzniku nátěrového filmu, mezi něž patří tzv. keto-hydrazidové síťování [9,10]. Mechanismus tohoto síťování je nejčastěji založen na reakci karbonylové skupiny, která je součástí polymerních latexových částic, a diaminu, rozpuštěného ve vodné fázi latexu. Jako monomer nesoucí karbonylovou funkční skupinu je nejvíce používán diacetonakrylamid, zatímco diaminem je nejčastěji dihydrazid kyseliny adipové. Významnou předností keto-hydrazidového síťování je schopnost probíhat velmi rychle při běžných teplotách. Jelikož se jedná o dehydratační reakci, jejíž rovnováha je posunována směrem k výsledným produktům vlivem ztráty vody, je možné připravit stabilní jednosložkový nátěrový systém, kdy síťování začíná probíhat až po aplikaci nátěrového filmu po odpaření velké části vody [11].

Cílem této práce byl vývoj pro životní prostředí nezávadného a dlouhodobě stabilního vodou ředitelného pojiva nátěrových hmot na bázi samosíťujícího latexu a nanostrukturního MgO, které vyniká odolností proti bleskové korozi a umožní univerzální ochranu různých podkladů včetně oceli. Začlenění anorganických nanočástic do pojiva probíhalo ve fázi syntézy latexu prováděné technikou semi-kontinuální emulzní polymerace. Byl sledován vliv obsahu anorganických nanočástic v polymerním pojivu na stabilitu latexu při skladování a především na odolnost vůči bleskové korozi ocelového podkladu.

Popis experimentálních metod

Materiály

K syntéze vodou ředitelných pojiv byly použity tyto monomery: methyl-methakrylát (MMA), n-butyl-akrylát (BA), kyselina methakrylová (KMA) a diacetonakrylamid (N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)akrylamid, DAAM). Monomery byly zakoupeny od Sigma-Aldrich (ČR) stejně jako síťující činidlo – dihydrazid kyseliny adipové (ADH). Jako emulgátor byl použit anionaktivní tenzid na bázi alkylpolyethylenglykolethersíranu sodného pod obchodním názvem Disponil FES 993 (BASF, ČR), jako iniciátor sloužil peroxodisíran amonný (Lachner, ČR). Nanostrukturní MgO pod obchodním názvem JR-NMg30 (Xuancheng Jingrui New Materials Co., Čína) vykazoval průměrnou velikost primárních částic cca 100 nm.

Syntéza a charakterizace samosíťujících polymerních pojiv

Pomocí techniky semi-kontinuální emulzní polymerace byly připraveny polyakrylátové latexy lišící se výchozím obsahem nanostrukturního MgO. Pro umožnění samosíťující reakce s ADH byly do polymerní struktury latexových částic zavedeny karbonylové skupiny pomocí kopolymerace s DAAM. Zastoupení monomerů bylo zvoleno tak, aby se teplota skelného přechodu výsledného kopolymeru pohybovala okolo 10 °C.

Latexy byly připravovány při teplotě 85 °C ve skleněné čtyřhrdlé reakční nádobě opatřené míchadlem, přívodem inertního plynu a chladičem. Nejprve bylo do reakční nádoby předloženo 35 g destilované vody, 0,25 g emulgátoru a 0,2 g peroxodisíranu amonného. Poté byla připravena emulze monomerů pro syntézu jádra latexových částic tak, že do emulgační baňky opatřené míchadlem bylo předloženo 37 g destilované vody, 3,7 g emulgátoru, 0,2 g peroxodisíranu amonného a násada monomerů sestávající z 21 g MMA, 26,5 g BA a 2,5 g KMA. Po zamíchání byla vytvořena mléčně bílá emulze, která byla po vyhřátí obsahu reakční nádoby na teplotu 85 °C za neustálého míchání přikapávána do reaktoru po dobu 90 min. Dále byla připravena emulze monomerů pro syntézu obalu latexových částic obsahující nanostrukturní MgO. Postup přípravy této emulze monomerů byl následující. Nejprve byla připravena suspenze nanočástic MgO ve směsi monomerů předložením patřičného množství nanostrukturního MgO (0.5; 1; 1.5 a 2 g) do násady monomerů sestávající z 20,5 g MMA, 26 g BA a 1 g KMA. Homogenizací pomocí dispergátoru SilentCrusher M (Heidolph, Německo) při 15 000 rpm po dobu min 20 min byla připravena monomerní suspenze nanostrukturního MgO, přičemž po celou dobu dispergace byla suspenze chlazena v ledové lázni. V další fázi přípravy emulze monomerů bylo do emulgační baňky opatřené míchadlem předloženo 63 g destilované vody, 0,2 g peroxodisíranu amonného, 3,5 g emulgátoru a 2,5 g DAAM. Následně byla k obsahu emulgační baňky přilita monomerní suspenze MgO. Mícháním byla vytvořena mléčně bílá emulze obsahující anorganické nanočástice, které byly pomocí míchání udržovány ve vznosu. Po dokončení dávkování emulze monomerů tvořících jádro latexových částic reakční směs polymerovat polymerovala dalších 15 min a poté bylo do reakční nádoby spuštěno dávkování emulze monomerů určených pro syntézu obalu latexových částic. Doba přikapávání této emulze monomerů byla 75 min. Poté reakční směs polymerovala ještě 2 hodiny. Po celou dobu trvání reakce byla udržována konstantní rychlost míchání a teplota 85 °C. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na pokojovou teplotu, přefiltrován přes nylonovou tkaninu a zvážen, přičemž koagulát byl vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C.

Latex v této podobě byl charakterizován z hlediska pH, obsahu sušiny dle normy ČSN EN ISO 3215 a obsahu koagulátu, k jejichž výpočtu byly využity následující vzorce:

$$Dbsah sušiny [hm. \%] = \frac{M_1}{M_0} \times 100$$
(1)

Obsah koagulátu [hm. %] =
$$\frac{M_K}{\frac{\sup\{m, M_M\}}{100}} M_L + M_K} \times 100$$
 (2)

kde M_0 je hmotnost vzorku před vysušením, M_1 je hmotnost vzorku po vysušení, M_K je hmotnost koagulátu a M_1 je hmotnost přefiltrovaného latexu.

K latexu bylo následně přidáno 1,5 g ADH ve formě vodného roztoku o koncentraci 10 hm.%. Takto připravené vodou ředitelné samosíťující pojivo bylo charakterizováno z hlediska zdánlivé viskozity měřené pomocí viskozimetru Brookfield LVDV-E (Brookfield Engineering Laboratories, Anglie) a minimální filmotvorné teploty (MFT) měřené přístrojem MFFT-60 (Rhopoint Instruments, Anglie). Koloidní stabilita pojiva byla hodnocena sledováním případného vzniku koagulátu nebo nárůstu viskozity během vystavení pojiva působení teploty 50 °C po dobu 60 dní.

Příprava a hodnocení nátěrových filmů

Vodou ředitelná samosíťující pojiva byla aplikována na skleněné a ocelové panely (tloušťka mokrého filmu 120 μ m). Nátěry na ocelových panelech (nízkouhlíková ocel) vysychaly v klimatizované místnosti při teplotě 23 ± 1 °C a relativní vlhkosti vzduchu 45 ± 5 % po dobu 4 hod a poté byly vizuálně hodnoceny projevy bleskové koroze. Nátěrové filmy na skleněných panelech vysychaly v klimatizované místnosti při stejných podmínkách po dobu 7 dní. Poté byly testovány z hlediska tvrdosti dle Persoze na kyvadlovém přístroji Automatic 500 (BYK-Gardner, Německo) v souladu s normou ČSN EN ISO 1522, odolnosti vůči působení methylethylketonu (MEK) dle ASTM D 4752 a lesku pomocí leskoměru Micro TRI Gloss (BYK Gardner, Německo) při geometrii 60 ° v souladu s normou ISO 2813. Rovněž byl sledován reálný obsah anorganických nanočástic v nátěrových filmech na základě stanovení obsahu Mg pomocí metody emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji Thermo Scientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo), struktura nátěrového filmu na ploše lomu pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na přístroji LYRA 3 (Tescan, Česká republika) a teplota skelného přechodu (Tg) s využitím metody diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) na přístroji Pyris 1 (Perkin-Elmer, USA) při rychlosti ohřevu 10 °C.min⁻¹ v rozmezí teplot –80 až 120 °C. Z výsledků ICP-OES byla také vypočítána efektivita inkorporace nanostrukturního MgO dle níže uvedeného vzorce:

Efektivita inkorporace MgO [hm. %] =
$$\frac{c_{Mg} [mg/kg] \times Mm (MgO) \times 0.01}{Mm (Mg) \times w_{MgO} [hm.\%]}$$
(3)

kde c_{Mg} je obsah Mg získaný z ICP-OES, Mm jsou relativní molekulové hmotnosti odpovídajících sloučenin a wMgO je násada MgO vzhledem k monomerům.

Výsledky a diskuze

Vlastnosti samosíťujících polymerních pojiv

Charakteristické vlastnosti připravených vodou ředitelných pojiv v souvislosti s výchozí násadou nanostrukturního MgO jsou uvedeny v tab. 1. Ukázalo se, že pokud byly nanočástice MgO použity jako součást polymeračního systému, docházelo s jejich rostoucím obsahem ke zvyšování obsahu koagulátu, což vypovídá o snížení koloidní stability latexů během syntézy. Zároveň bylo u připravených latexů s rostoucí násadou nanostrukturního MgO pozorováno výrazné zvýšení pH, mírné zvýšení viskozity a významný pokles MFT. Tyto jevy zřejmě souvisejí s hydratací nanočástic MgO za vzniku ve vodě nerozpustných na-

nočástic Mg(OH)₂, popř. nanočástic MgO pokrytých vrstvou Mg(OH)₂, a disociovaných iontů Mg²⁺ a OH⁻. V této souvislosti je nutné poznamenat, že kyselé prostředí polymeračního systému, způsobené přítomností emulgátoru a zejména iniciátoru, s vysokou pravděpodobností významně podpořilo rozpouštění hořečnatých nanočástic. Hydroxylové ionty, jejichž koncentrace vzrůstala s násadou nanostrukturního MgO, byly zodpovědné za posun pH z kyselé až do alkalické oblasti. Karboxylové skupiny jako součást polymerních řetězců přešly vlivem přítomných Mg²⁺ iontů do ionizované formy, což způsobilo hydroplastifikaci (změkčení vodou) latexového kopolymeru a s ní související snížení MFT a Tg. Ionizace karboxylových skupin zároveň vedla ke zbotnání latexových částic vodou, jehož následkem bylo zvýšení viskozity.

U připravených vodou ředitelných pojiv byla rovněž testována dlouhodobá stabilita a skladovatelnost. Navzdory poklesu koloidní stability s rostoucí násadou nanostrukturního MgO, zaznamenanému během syntézy latexu, nebylo během skladování při teplotě 50 °C po dobu 60 dní u žádného z pojiv zaznamenáno zvýšení viskozity převyšující 5 rel.%, ani nedošlo ke vzniku koagulátu, tudíž lze všechna připravená pojiva považovat za dlouhodobě stabilní.

Vzorek	Násada MgO [hm.%]*	Obsah koagulátu [hm.%]	рН	Viskozita [mPa.s]	MFT [°C]	Tg [°C]		
VŘ 0	0,0	0,36	1,91	10,9	7,2	13,8		
VŘ 0,5	0,5	1,01	7,15	10,8	6,5	11,7		
VŘ 1	1,0	3,42	8,34	15,8	4,8	8,3		
VŘ 1,5	1,5	5,97	9,76	18,0	2,6	5,6		
VŘ 2	2,0	9,05	10,15	19,1	1,8	4,0		
* Vztaženo na celkovou násadu akrylátových monomerů.								

Tab. 1: Charakteristické vlastnosti vodou ředitelných samosíť ujících pojiv připravených s různou násadou anorganických nanočástic (zkratky viz text)

Hodnocení projevů bleskové koroze

Připravená pojiva byla hodnocena z také na základě projevů bleskové koroze po aplikaci na ocelový substrát. Výsledky testu jsou na obr. 1, kde je patrné, že při násadě MgO 1 hm.% a vyšší (vztaženo na celkovou násadu monomerů) již blesková koroze na makroskopické úrovni nevznikala. Lze tedy konstatovat, že začlenění hořečnatých nanočástic do latexů plnilo funkci inhibitoru bleskové koroze, který účinkoval pravděpodobně zejména na principu alkalického působení. Vysvětlení tohoto působení spočívá v tom, že od pH elektrolytu cca 8,5 výše se železo dle Pourbaixova diagramu vyskytuje pouze v oblastech pasivity nebo imunity. Jelikož však v bazickém prostředí latexového pojiva, daném rozpuštěným Mg(OH)₂, nelze železo oxidovat, nachází se tedy pouze v oblasti imunity, kdy ke korozi nedochází. Obr. 1: Projevy bleskové koroze na ocelových panelech po aplikaci nátěru v závislosti na hodnotě pH vodou ředitelných samosíť ujících pojiv



Hodnocení nátěrových filmů

Součástí hodnocení připravených vodou ředitelných samosíťujících pojiv bylo také testování vysušených nátěrových filmů z hlediska obsahu hořčíku (Mg), jehož výsledky jsou shrnuty v tab. 2. Bylo zjištěno, že se zvyšující se násadou nanostrukturního MgO, zavedenou do polymeračního systému, rostl v nátěrových filmech až do násady MgO 1,5 hm.% (vztaženo na celkovou násadu monomerů) obsah hořečnatých sloučenin, majících pravděpodobně převážně charakter Mg(OH)₂, zatímco při násadě nanočástic MgO 2 hm.% již byl zaznamenán mírný pokles obsahu Mg v nátěrových filmech. Tento jev dokreslují i hodnoty efektivity inkorporace výchozích nanočástic MgO, které dokládají, že s rostoucí násadou nanostrukturního MgO klesal podíl hořečnatých nanočástic koloidně začleněných do disperzního prostředí připravených latexů a naopak rostl podíl nanočástic zachycených ve formě koagulátu.

Pomocí SEM byla rovněž ověřována přítomnost a rozmístění hořečnatých nanočástic v připravených nátěrových filmech. Snímek povrchu lomu nátěrového filmu vycházejícího z pojiva VŘ 1,5 pořízený v režimu sekundárních a zpětně odražených elektronů je představen na obr. 2. Záznam získaný pomocí sekundárních elektronů (vlevo), charakterizující především topografii sledovaného vzorku, ale také záznam zpětně odražených elektronů (vpravo), vyjadřující elementární kontrast (resp. materiálové složení vzorku), vypovídají o tom, že v nátěru byly pravidelně rozmístěny izolované kulovité nanočástice o velikosti v řádu desítek nanometrů, což je předpokladem pro zachování transparentního charakteru nátěrových filmů a zároveň dokazuje, že během syntézy došlo k efektivnímu rozrušení aglomerátů nanostrukturního MgO.

Dále byly hodnoceny lesk, tvrdost a chemická odolnost nátěrových filmů, které jsou zaznamenány v tab. 2. Všechna připravená vodou ředitelná pojiva poskytovala transparentní a hladké nátěrové filmy prosté povrchových vad a defektů, což dokládají i vysoké hodnoty lesku nezávislé na reálném obsahu hořečnatých nanočástic. Obsah přítomných nanočástic však měl významný vliv na tvrdost a chemickou odolnost nátěrů. Zatímco výrazné zvýšení chemické odolnosti lze přičíst zvýšení síťové hustoty, které bylo způsobeno tvorbou iontových vazeb mezi Mg²⁺ kationty a karboxylovými skupinami vázanými na polymerních řetězcích, pokles tvrdosti s rostoucím obsahem hořečnatých nanočástic pravděpodobně souvisí s hydroplastifikací latexového polymeru a poklesem Tg, jak již bylo popsáno výše. Na tomto místě je vhodné poznamenat, že nízká tvrdost nátěrových filmů může být pro řadu aplikací nežádoucí, avšak zlep-

šení této užitné vlastnosti lze snadno docílit změnou zastoupení výchozích monomerů v základní receptuře (více MMA oproti BA) nebo zavedením vhodných pigmentů a plniv v případě využití latexů jako pojiv pigmentovaných nátěrových hmot.

Vzorek	Obsah Mg [mg/kg]	Efektivita inkorporace MgO [hm.%]*	Lesk [Čl]	Tvrdost [rel.%]	MEK odolnost [s]
VŘ 0	0	-	82,3±0,2	26,8±0,3	28
VŘ 0,5	2760	91,6	83,0±0,3	22,0±0,4	214
VŘ 1	4925	81,7	82,5±0,1	14,1±0,2	>300
VŘ 1,5	6570	72,7	81,8±0,1	13,6±0,1	>300
VŘ 2	6440	53,4	82,1±0,2	13,4±0,3	>300

Tab. 2: Charakteristické vlastnosti nátěrových filmů

* Efektivita inkorporace MgO např. 81,7 hm.% vyjadřuje, že 0,817 g z 1 g násady nanočástic MgO bylo stabilně přítomno v připraveném latexu (ve formě zejména $Mg(OH)_2$, v malé míře i MgO a $MgSO_4$, v disociovaném i nedisociovaném stavu) a 0,183 g bylo zachyceno v koagulátu.

Obr. 2: SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku VŘ 1,5 pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo)



Závěr

Předmětem práce byl vývoj ekologického vodou ředitelného pojiva s odolností vůči bleskové korozi ocelového podkladu. Pojiva na bázi samosíťujícího latexu lišící se výchozí násadou nanostrukturního MgO (0,5–2 hm.% vzhledem k celkové násadě akrylátových monomerů) byla připravena technikou semi-kontinuální emulzní polymerace, přičemž začlenění hořečnatých nanočástic do pojiva probíhalo ve fázi syntézy latexu. Bylo zjištěno, že všechna pojiva vykazovala dlouhodobou skladovatelnost, poskytovala transparentní a vysoce lesklé nátěrové filmy, které při výchozí násadě MgO 1–2 hm. % (vzhledem k akrylátovým monomerům) vynikaly vysokou chemickou odolností a inhibicí bleskové koroze. V souvislosti se zvýšenou

tendencí ke tvorbě koagulátu při syntéze se zvyšující se násadou nanostrukturního MgO se jako optimální jeví latex syntetizovaný s násadou nanostrukturního MgO 1,5 hm.%, který může nalézt využití jako pojivo pigmentovaných nátěrových hmot nebo transparentní lak pro univerzální ochranu různých podkladů včetně oceli.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Technologické agentury České republiky (projekt TH02010140).

Literatura

- [1] Kalendová A.: Prog. Org. Coat. 44, 201 (2002)
- [2] Li M., Lin X., Li X., Wang H.: Appl. Mech. Mat. 469, 3 (2014)
- [3] Génin J.-M.R., Olowe A. A., Refait P., Simon L.: Corrosion Sci. 38, 1751 (1996)
- [4] Townsend H. E., Jr.: Corrosion Sci. 10, 343 (1970)
- [5] Zhang X., Liu Y., Huang H., Li Y., Chen H.: J. Appl. Polym. Sci. 123, 1822 (2012)
- [6] Di D. R., He Z. Z., Sun Z. Q., Liu J.: Nanomedicine 8, 1233 (2012)
- [7] Stoimenov P. K., Klinger R. L., Marchin G. L., Klabunde K. J.: Langmuir 18, 6679 (2002)
- [8] Jin T., He Y.: J. Nanopart. Res. 13, 6877 (2011)
- [9] Reinhard G., Simon P., Rammelt U.: Prog. Org. Coat. 20, 383 (1992)
- [10] Reinhard G.: Prog. Org. Coat. 18, 123 (1990)
- [11] Nakayama Y.: Prog. Org. Coat. 51, 280 (2004)

EFFECT OF CERAMIC ADDITIVES ON HYDROPHOBIC LAYER ELECTRODEPOSITION

VPLYV KERAMICKÝCH ADITÍV NA ELEKTROLYTICKÚ PRÍPRAVU HYDROFÓBNYCH VRSTIEV

PIJÁKOVÁ B.1, VORÁČ Z.1, RÁHEĽ J.1, ZIKMUND T.2, ČELKO L.2, KAISER J.2, ALBERTI M.1

1 Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Brno Masaryk University 2 Central European Institute of Technology, Brno University of Technology,

Summary

The main topic of this paper is effect of ceramic powders addition to electrolytes based on myristic acid, polyvinylidene fluoride and fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane for hydrophobic surface deposition. Alumina and tungsten carbide were introduced to decrease surface roughness and porosity of deposits.

Complementary diagnostics using confocal microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy, X-ray computed tomography, infrared spectroscopy, contact angle and surface free energy calculation provided complex methodology for hybrid superhydrophobic deposit observation and optimization od electrolytic process.

As a result, superhydrophobic electrodeposits with water contact angle up to 164°, surface free energy under 20 mJ/m² were prepared. Addition of ceramic powders, especially tungsten carbide, had positive effect on surface roughness decrease.

Key words

Electrolysis, superhydrophobic, polyvinylidene fluoride, silsesquioxane, alumina, tungsten carbide

Introduction

With respect to the type of material, hydrophobization of surfaces can be realized via numerous methods [1–3]. Effective modification of metal substrates can be managed by electrolysis. Depending on demanding wettability, tribological or chemical properties, three main approaches are usually used. The first one is based on fabrication of suitable surface roughness, followed by chemical modification to reach non-wettability. Secondly, direct electrodeposition of liquid repellent product combines two subsequent steps of the first approach. Lastly, production of composite deposits can be used as one-step method for modulation of numerous desired properties like wettability, chemical or mechanical resistance [4].

In our work, we present experimental deposition of superhydrophobic surfaces on stainless steel using electrolytes based on myristic acid with nickel chloride. To emphasize the non-wettability, polyvinylidene fluoride and polyhedral oligomeric silsesquioxane acted as hydrophobization additives enabling the repellency for liquids with lower surface tension than water, due to fluorine content. Furthermore, ceramic powders were added to observe possible differences in layer roughness, homogeneity, wettability and possible reinforcement. For this purpose, alumina and tungsten carbide were tested. Surface free energy and contact angle calculation, surface structure imaging and roughness measurement (scanning electron microscopy) confocal microscopy), chemical analysis (energy dispersive X-ray spectroscopy, infrared spectroscopy) and computed tomography observation provided complex way for evaluation of deposits. Combination of polyvinylidene fluoride and tungsten carbide addition showed promising results by producing layers with reduced surface roughness, increased homogeneity and water contact angle over 160°.

Experimental

Sample preparation

Stainless steel plates were used as substrates for electrodeposition. Firstly, steel was cleaned using detergent and washed in distilled water followed by mechanical wiping using isopropyl alcohol. Specimens were dried at ambient air, taped to have a constant area of 0.1 dm² for electrodeposition and weighed. Secondly, DC deposition of hydrophobic layer took place in centrifuge tube with continual agitating using small magnetic stirrer (400 rpm) with 1 cm distance between electrodes. Electrolytes contained

agents for hydrophobization (myristic acid (MA; 98 %; Alfa Aesar); polyvinylidene fluoride (PVDF; Alfa Aesar); polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS; cage mixture; Hybrid Plastics)), conductivity (nickel(II)chloride hexahydrate (NiCl₂.6H₂O; Penta)) and ceramic material (alumina (Al₂O₃; 110 nm; Taimei Chemicals Japan,), tungsten carbide (WC; 50 nm; Nanografi Nanotechnology Co. Ltd.,) dispersed or dissolved in ethanol. List of electrolytes and deposition details for selected samples are in Tab. 1. Lastly, samples were immersed in ethanol, remained to dry at ambient air and weighed before tape removal.

Methods

Surface wettability measurement was realized by AdvexInstruments SEE System device and software providing contact angle (CA) measurement and surface free energy (SFE) evaluation using 2 μ l droplets and 6-liquid Owens-Wendt regression model for calculation (deionized water, glycerol, ethylene glycol, formamide, a-bromonaphthalene, diiodomethane).

Confocal microscope Olympus LEXT OLS4000 3D Laser Measuring Microscope (CLM) was used to obtain information about surface macroscopic topography and roughness. Snapshots were created via multilayer image composition using magnification 20x while roughness was measured with magnification 50x for 1 mm length at three different locations on each specimen. Rq was calculated by LEXT software and averaged.

For detailed insight to presence of surface structures and formations, scanning electron microscope (SEM) Tescan Mira3 equipped with energy dispersive spectroscopy (EDX) provided images in high magnification and elemental composition of deposits. Prior to SEM imaging, samples were covered by 30 nm of metal using sputtering of Au/Pd target to prevent charging.

To observe presence of defects and porosity of deposits, X-ray computed tomography (CT) RIGAKU Nano 3DX device was used. This method is complementary to surface analysis, providing valuable information about the bulk material.

Furthermore, attenuated total reflectance Fourier transformation infrared spectroscope (ATR-FTIR) Bruker VERTEX 80v revealed the presence and qualitative representation of functional groups in deposit. Measurement was specified by spectral range from 600 to 4000 cm⁻¹, resolution 4 cm⁻¹, averaging from 50 scans on three locations for each sample.

Results and discussion

For demonstration, three groups of samples using the same electrolyte base (PVDF, MA, NiCl₂) with variation of ceramic powder addition and deposition working conditions are described and depicted Tab. 1: Specification of electrolyte composition, deposition conditions, surface free energy and fluorine content for selected samples below. Details concerning deposition, presence of ceramic additives, calculated surface free energy values and fluorine content are summarized in Tab. 1. Starting with SFE, in majority of experiments, addition of ceramic powders led to enhancement of complex liquid repellency. Furthermore, significant increase of CA for water $> 160^{\circ}$ occurred mainly for specimens produced from electrolytes combining PVDF and WC with highest calculated value $164 \pm 3^{\circ}$ for sample T38. Graph on Fig. 1 plots the development of water CA and Rq for selected samples. Roughness increase with applied current density/voltage during the deposition. WC addition contributes to surface smoothening when compared to samples prepared without the ceramic powder or with alumina. The lower roughness is unexpected, as WC containing electrolytes usually had higher conductivity and therefore the slightly higher current density within sample groups. The surface structure from macro and microscopic point of view in Fig. 2 supports the roughness evolution. In case of reference samples, layers are extensively cracked. Although the addition of alumina did not completely inhibit the crackling, providing in many cases roughness increase, aggregates formed denser structures composed of nanoparticles analogous to [5]. Decidedly, WC presence in electrolyte led to denser and more homogeneous layer production with positive effect on the liquid repellency. The shape of formations comparable in [6] and W content up to 16 at % confirm the successful WC particles embedment. EDX revealed the presence of fluorine on all samples, however due to high accelerating voltage used for proper detection of elements like tungsten, values are informative. Presence of hydrophobization agents is confirmed by detection of functional groups by ATR-FTIR.

Sample	T18	T19	T20	T24	T25	T26	T36	T37	T38
Electro- lyte	1 g PVDF + 0.2g MA + 0.5g NiCl ₂								
	100 ml EtOH								
		1 g Al ₂ O ₃	1 g WC		1 g Al ₂ O ₃	1 g WC		1 g Al ₂ O ₃	1 g WC
Deposi- tion	t = 8 min								
	U = 10 V	U = 10 V	U = 10 V	U = 5 V	U = 5 V	U = 5 V	U = 7.5 V	U = 7.5 V	U = 7.5 V
	$J = 0.4 \text{ A}/$ dm^2	$J = 0.4 \text{ A}/$ dm^2	$\begin{array}{c} J=0.5 \ A \\ dm^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} J=0.1 \ A \\ dm^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} J=0.1 \ A \\ dm^2 \end{array}$	$J = 0.15 \text{ A/} \\ dm^2$	$J = 0.25 \text{ A}/dm^2$	$J = 0.25 \text{ A}/dm^2$	$J = 0.3 \text{ A}/dm^2$
SFE [mJ/m ²]	23	18	21	29	24	19	21	20	18
F content [at %]	1.6	1.7	2.0	2.7	1.3	0.8	10.1	1.2	2.5

Tab. 1: Specification of electrolyte composition, deposition conditions, surface free energy and fluorine content for selected samples

Fig. 1: Average WCA and Rq roughness for selected samples



Fig. 2: SEM micrograph (mag. kx), CLM snapshot (mag. 20x) and roughness profile for selected samples T18 (upper left); T19; T20; T24; T25; T26; T36; T37 and T38 (bottom right)



Conclusion

Electrodeposition of thick layers on stainless steel substrate using electrolytes containing hydrophobization agents (myristic acid, polyvinylidene fluoride, polyhedral oligomeric silsesquioxane) and ceramic powders (alumina, tungsten carbide) provided promising outputs. As a result of tungsten carbide addition, majority of specimens showed significant increase of water contact angle and all specimen exhibited surface roughness decrease. In particular, electrolyte composed of myristic acid, nickel chloride, polyvinylidene fluoride and tungsten carbide using both current densities 0.15 and 0.3 A/dm² for 8 min deposition resulted in deposits with average water contact angle 163 and 164°, surface free energy 19 and 18 mJ/m² and RMS roughness decrease of more than 60 % to 2.56 and 3.72 μ m, respectively. Furthermore, ceramic introduction could have positive effect on mechanical properties and therefore hardness and wear measurements would be next phase to validate this hypothesis.

Acknowledgement

This work was supported by Masaryk University, project number 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) funded by Ministry of Education and Sports of Czech Republic.

References

- Xue, C. H., & Ma, J. Z. (2013). Long-lived superhydrophobic surfaces. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(13), 4146–4161. https://doi.org/10.1039/c2ta01073a
- [2] Liu, M., Wang, S., & Jiang, L. (2017). Nature-inspired superwettability systems. *Nature Reviews Materials*, 2. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.36
- [3] Su, B., Tian, Y., & Jiang, L. (2016). Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 138(6), 1727–1748. https://doi. org/10.1021/jacs.5b12728
- [4] Tam, J., Palumbo, G., & Erb, U. (2016). Recent advances in superhydrophobic electrodeposits. Materials, 9(3), 1–27. https://doi.org/10.3390/ma9030151
- [5] An, L., Yu, X., Yang, J., Tu, S. T., & Yan, J. (2015). CO₂ Capture using a Superhydrophobic Ceramic Membrane Contactor. *Energy Procedia*, 75, 2287–2292. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.417
- [6] Stroumbouli, M., Gyftou, P., Pavlatou, E. A., & Spyrellis, N. (2005). Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings. *Surface and Coatings Technology*, 195(2–3), 325–332. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.034

BULK COATING HIGH STRENGTH SCREWS BY CATAPHORETIC PROCESS

KATAFORETICKÉ LAKOVÁNÍ VYSOKO-PEVNOSTNÍCH ŠROUBŮ HROMADNÝM ZPŮSOBEM

HYLÁK K.¹, KREIBICH V.¹, KUDLÁČEK J.¹, MATUŠKA Z.², PAZDEROVÁ M.³

1 Ústav strojírenské technologie, Obor povrchový úprav, ČVUT v Praze 2 MEGA-TEC s.r.o. 3 Výzkumný a zkušební letecký ústav, Praha

Summary

The research deals with the anti-corrosion protection of the cataphoresis painting of small parts without non hanging system and comparasion three various pretreatment. The aim of the research was to find optimal pretreatment before the cataphoretic coating of high-strength screws. The evaluation of the experiment is oriented to corrosion resistance and adhesion of coating. This search continues in bulk cataphoresis process for coating small parts.

Keywords

Bulk cataphoresis, mass cataphoretic, coated screws, corossive protection

Úvod

Kataforéza pracuje na principu řízeného iontového rozpouštění organické pryskyřice v demineralizované vodě na povrchu upravovaného materiálu. Na rozdíl od závěsné technologie dochází ke změnám hlavně ve způsobu, jakým je elektrický proud přenášen na lakovanou součástku. Přenos proudu je zajištěn elektrodami, které jsou v náhodném kontaktu se šrouby či drobnými díly. Katody jsou dále chráněny hydrofobním postřikem proti koagulaci nátěrové hmoty. Hydrofobní ochrana katod eliminuje tvorbu KTL povlaku a udržuje jejich funkčnost bez nutnosti čištění. Proces hromadného kataforetického lakování eliminuje potřebu ručního zavěšení dílů a otevírá možnosti pro lakování sypkého materiálu, jako jsou například testované šrouby.[1,3,5]

Lakování vysoko-pevnostních šroubů kataforetický způsobem

Experiment byl proveden v laboratorním zařízení ČVUT, které se skládá z KTL bubnu pro hromadné lakování, el. kabelů a zdroje stejnosměrného proudu THAOXIN KXN-5005D. Kataforetická lázeň je na základu epoxy-polyuretanové pryskyřice s černým pigmentem. Lázeň byla míchána čerpadlem a zahřívána na provozní teplotu 30 °C. Skupiny vzorků tvořily vysoko-pevnostní zušlechtěné šrouby M12 s kulatou hlavou a vnitřním šestihranem vyrobené z oceli 30 CrNiMo8. Šrouby byly dodané výrobcem pouze s dočasnou protikorozní ochranu pomocí konzervačních olejů. V první fázi experimentu byla vytvořena na všech šroubech předúprava rozdílného charakteru, viz tabulka 1. Šrouby po předúpravách pokračovaly dále do kataforetického procesu. Po vložení šroubů do bubnu začal kývavý pohyb mezi 120 ° s následným sepnutím proudové a napěťové smyčky (2A, 400V). Doba lakování se pohybovala v rozmezí 50–60 sekund, dokud proud neklesl na hodnotu 0,1 A. Ustálený procesu. V poslední fázi kataforetického uzlu následoval oplach šroubů v ultrafiltrátu a polymerizační proces při 175 ° C po dobu 15 minut v horkovzdušné peci. Výsledky experimentu jsou uvedeny v tabulce 2 a 3 níže, včetně metalografických řezů. Každá testovaná skupina byla složena ze 4 šroubů, kde jeden zástupce hodnotil tloušťku vyloučeného povlaku destruktivní metodou, zbývající 3 vzorky hodnotily korozní odolnost celkové povrchové úpravy. [1,2,3,5]

Obr. 1: Kataforetický buben s vnitřním uspořádáním katod, anody jsou umístěny na stěnách kataforetické vany [4]



Tab. 1: Vzorky, předúprava a finální povrchová úprava

Skupina vzorků	Předúprava	Parametry kataforetického lakování	Polymerizace povlaku		
1.0	tryskání, lamelární zinek 13 μm, odmaštění	2A, 400V, 60s	175 °C	15 min	
1.1	Odmaštění, tryskání, aktivace, Zn fosfát, pasivace	2A, 400V, 60s	175 °C	15 min	
1.2	odmaštění, aktivace, Zn fosfát, pasivace	2A, 400V, 60s	175 °C	15 min	

Vyhodnocení experimentu

Experiment byl zaměřen na dvě části. První část měla ukázat účinnost jednotlivých předúprav povrchu a schopnost kataforetického procesu povlakovat šrouby rovnoměrným způsobem bezzávěsnou technologií. Druhá část ukazuje chování povrchové úpravy ve zrychlených korozních zkouškách pomocí neutrální solné mlhy dle ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou.

Optické hodnocení povlaku ukázalo drobné vady v kontaktních místech po polymerizačním procesu. Tloušťka povlaku byla měřena destruktivní metodou pomocí metalografie, hodnoty jsou uvedené v tabulce č. 2. Měření probíhalo na konfokálním mikroskopu na 6 různých místech a to sice v oblasti závitu a hlavy. Nejrovnoměrnější tloušťku povlaku vykazovala skupina vzorků č. 1.1 s předúpravou odmaštění, tryskání a fosfát. [4]

	Tloušťka kataforetického povlaku v závitové části a na hlavě šroubu [µm]								
Skupina	1. měření		2. měření		3. měření		Průměrná hodnota		
vzorků	závit	hlava	závit	hlava	závit	hlava	zavit	hlava	
1.0	51	32	44	39	26	34	40	35	
1.1	33	30	39	27	21	31	35	29	
1.2	41	19	13	19	36	20	31	19	

Tab. 2: Měření tloušťky povlaku [4]



Obr. 2: Vzorek 1.2, měření tloušťky povlaku v závitové části vlevo, vpravo hlava šroubu [4]

Drobné vady se vyskytly pouze v kontaktních místech mezi šrouby a katodou. Další vady se mohou vyskytnout během procesu polymerace při kontaktu mezi šroubem a vypalovacím roštem pece. Na obrázcích v tabulce 3 jsou tyto místa označena kruhy.

Druhá část experimentu byla zaměřena na odolnost povrchové úpravy ve zrychlených korozních zkouškách (NSS) dle ČSN EN ISO 7253. Předběžná doba expozice byla stanovena na 240 hodin. Šrouby byly průběžně kontrolovány po 24 hodinách. Drobné korozní produkty se začaly objevovat mezi 240 a 280 hodinami. Korozní testy byly ukončeny při 320 hodinách, kde výskyt korozních produktů nebyl větší než v případě expozice 240 hodin. Nejlepší výsledky, pokud jde o odolnost proti korozi, měla skupina vzorků č. 1.0, která nejevila žádné korozní vady vlivem přítomnosti zinkových lamel. Vzorky s předúpravou fosfátů č. 1.1 a č. 1.2 také vykazovaly vyhovující odolnost proti korozi s minimálním napadením.



Tab. 3: Výsledky vzorků po lakování a korozních zkouškách [4]

Závěr

Skupina šroubů č. 1.0 vykazovala malá defektní místa, která byla způsobena nahodilým kontaktem mezi šroubem a katodou během kataforetického procesu. Adheze zinkových lamel ke kataforetickému povlaku se ukázala nižší, než v případě fosfátu u skupin 1.1 a 1.2, avšak korozní odolnost byla u této skupiny nejvyšší. Skupina č. 1.1 a 1.2 nevykazovala viditelné vady a lze předpokládat vyšší adhezi vlivem přítomnosti Zn- fosfátu. Tloušťka vyloučeného povlaku s napětím 400V byla u všech skupin podobná a pohybovala se okolo hodnoty 35 μm. Nejnižší hodnoty tloušťky se projevily na hranách závitu s nejnižší hodnotu 13 μm.

Korozní testy skupin 1.1 a 1.2 prokázaly vyhovující korozní odolnost a lze předpokládat obdobnou životnost protikorozního systému, jako v případě použití zinkových lamel (delta MKS), které se v dnešní době používají přednostně na vysoko-pevnostních šroubech tříd 10.9 a 11.9. Skupina šroubů číslo 1.1 měla v technologickém postupu předúpravy zařazený proces tryskání, které se z optických ani korozních zkoušek nijak efektivně neprojevilo. Lze tedy konstatovat, že předúprava složena z efektivního odmaštění a aplikace Zn fosfátu je pro vysoko-pevnostní šrouby vyhovující. Všechny šrouby byly testovány pro svoji funkčnost závitu v matici s bezproblémovým výsledkem. Experiment dále prokázal funkční katody uvnitř bubnu a jejich možné další použití bez nutnosti výměny. Aplikace hydrofobní ochrany na zmíněné katody přináší bezesporu značné výhody v jejich životnosti a zamezení koagulace nátěrové hmoty během katafo-

retického procesu. Závěrem lze říci, že hromadný kataforetický proces bez zavěšení je perspektivní a podle dosažených výsledků vhodný pro sypky materiál, jako jsou například testované vysoko-pevnostní šrouby.

Poděkování

Výzkum byl financován v rámci projektu SGS19/163/OHK2/3T/12 – Výzkum, optimalizace a inovace výrobních procesů za spoluúčasti Mega-Tec s.r.o.

Literatura

- Kafka, Jan. Cataphoretic painting of small parts, (CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Manufacturing Technology, Prague, 2013). Supervisor Ing. Jan Kudláček, Ph.D.
- [2] Research report Ú12133-2017-MEGA 01 Researches on the state of the art of cataphoretic lacquering of small parts. April 2017.
- [3] Research report Ú12133-2017-MEGA 03 Study of equipment for continuous cataphoretic painting of small parts. December 2017.
- [4] VEVERKA, Václav. Bulk cataphoresis coating of high-strength screws. Praha, 2019. Bachelor work. Czech technical university in Prague, FSI. Supervisor, Petr Drašnar, Ph.D.

PRESERVATION WITHOUT PRESERVATIVES

KONZERVACE BEZ KONZERVANTŮ

OPRŠAL J.¹, ZETKOVÁ K.¹, PŠENIČKOVÁ Z.¹, ŠILHA D.²

1 SYNPO, akciová společnost. Pardubice 2 University Pardubice FChT, Department of Biological and Biochemical Sciences

Summary

The most frequently used preservatives are those based on CIT / MIT substances (a methylchloroisothiazolinone/methylisothiazolinone mixture), which are used in the production of dispersion paints, adhesives, writing fluids, detergents, fuels, and other industrial processes. These preservatives are effective over a wide pH range, are cost-effective and do not affect properties of the final products.

The problem, however, is the ever-tightening legislation, which significantly limits the permitted amount of these substances in the products. In order to meet the legislative framework, for example in the case of inks, the concentration of CIT / MIT would have to be less than 1 ppm. Such an amount of a biocide can no longer guarantee effective preservation and protection against bacteria and fungi, which may damage the product.

For this reason, new approaches to CIT / MIT based preservative enhancement were sought:

a) Formulation approach, employing substances that are approved for cosmetics.

b) Synthetic approach, in which specific polymers were developed. These functional polymers were prepared with the aim to improve application properties of the final products but also to enhance the preservative effect of the preservatives based on CIT / MIT.

Methodologies used for testing of antimicrobial efficacy were (a) Sterility testing – testing the microbial quality of the sample – and b) Challenge testing – testing of the preservative properties of the sample for Staphylococcus aureus CCM 3953 (SA) and Escherichia coli CCM 3954 (EC).

The minimum inhibitory concentration of the samples was confirmed to be between 0.5% and 0.001% depending on the antimicrobial used.

Acknowledgment

The research was financially supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic (FV10487).

MECHANICKÉ VLASTNOSTI NÁTĚRŮ ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC VYTVRZOVANÝCH SIKATIVY NA BÁZI VANADU

MECHANICAL PROPERTIES OF ALKYD COATINGS TREATED WITH VANADIUM-BASED DRIERS

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

1 Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice 2 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Souhrn

Tato práce se zabývá využitím sloučenin vanadu v na vzduchu zasychajících nátěrových hmotách na bázi alkydových pryskyřic. Tyto pryskyřice patří do skupiny pojiv, která jsou zesíťována oxopolymeračně, kdy dochází ke spojení řetězců mastných kyselin především vazbami obsahujícími kyslík. Nově připravené sloučeniny vanadu s dithiokarbamátovými ligandy totiž mohou sloužit jako účinná náhrada doposud používaných primárních sikativů na bázi karboxylátů kobaltu, které jsou běžnými aditivy přidávanými do alkydových pryskyřic k urychlení procesu polymerace. Účinnost studovaných sloučenin a zároveň flexibilita jejich použití byla studována na různých typech alkydových pryskyřic. Jednalo se o rozpouštědlové alkydové pryskyřice s obsahem sójového oleje 40–62 % a vysokosušinové alkydové pryskyřice, které jsou přijatelné pro životní prostředí. Působení dithiokarbamátových komplexů v průběhu vytvrzování alkydových pojiv bylo sledováno pomocí standardních mechanických testů, jako jsou stanovení doby zasychání přístrojem využívajícím hrotu jehly, stanovení relativní tvrdosti kyvadlovým přístrojem, přilnavosti mřížkovou metodou a chemické odolnosti vytvrzených nátěrů vůči methylethylketonu.

Klíčová slova

Oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty; vanad; primární sikativ

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky (Projekt č. TG02010058, GAMA02/008).





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 spektrometr Nicolet Summit



Nový FT-IR spektrometr Nicolet Summit nabízí vše, co ke spolehlivé a pohodlné analýze potřebujete: dokonale reprodukovatelné výsledky, rychlou diagnostiku a špičkové parametry díky novince *LightDrive Engine*, nejlepší spektrální rozlišení a poměr S/N ve své třídě, integrovaný počítač s inovativním programem Omnic Paradigm pro intuitivní a rychlou tvorbu automatizovaných postupů a SOP, široké možnosti komunikace s ostatními zařízeními a možnost vybavení dotykovým displejem.

thermoscientific



www.nicoletcz.cz

120 let tradice v oblasti výroby chemických anorganických výrobků



VÝZNAMNÝ EVROPSKÝ VÝROBCE A DODAVATEL ANORGANICKÝCH PIGMENTŮ



PRETIOX Titanová běloba

FEPREN Železité pigmenty pro nátěrové hmoty, plasty, papír a kosmetiku

pro nátěrové hmoty a pro barvení stavebních materiálů

PRECHEZA a.s.

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

www.precheza.cz

Chemikálie a chemické speciality pro stavebnicví 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 umožňuj vysoké průtoky produktu mlýnem a to i při zpracování produktů s vysokou viskozitou. Mlýny ECM-AF isou 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 velikost 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 poloprovozní 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





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 Obchodní zastoupení a servis :

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

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



NEW HORIZONS IN PARTICLE ANALYSIS

- Nejširší portfolio pro charakterizaci částic na celém světě
- 29 přístrojů pro stanovení více než 20 parametrů vše od jednoho dodavatele
- Průkopník v technologiích SAXS, prášková reologie a laserová difrakce
- Šest desetiletí zkušeností v oboru
ANALYTICKÁ TECHNIKA PRO POJIVA A PIGMENTY



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

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

- Nedestruktivní techniky
- Rychlá analýza minimální úprava vzorku
- Kvalitativní i kvantitativní analýza
- Dostupné knihovny pigmentů, laků, pojiv aj.
- Kontrola chemického složení jedním klikem







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

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







Optik Instruments www.brukeroptics.cz

When you want a little more .

NETZSCH machine and process technology for pigment pastes to improve quality and performance

ALPHA

ETZSER

NETZSCH Agitator Bead Mill ALPHA®

- New modular machine platform for three grinding systems
- Ergonomic design for best user comfort
- Setting new standards in terms of flexibility, user friendliness and efficiency



NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH Sedanstraße 70 95100 Selb | Germany

Tel.: +49 9287 797-0 E-Mail: info.nft@netzsch.com www.netzsch.com LABIMEX CZ ELiebisch BINDER



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 osvitu, teploty a relativní vlhkosti INDOOR a OUTDOOR zkoušky

UV testery ultrafialovým zářením

testy nátěrových hmot, plastů, textilu

⇐ klimatické a teplotní komory, sušárny

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



ZKUŠEBNÍ PANELY

- 17 5

QSUN

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

LABIMEX CZ s.r.o.

Poradenství, dodávky, instalace, Počernická 96 zaškolení, servis záruční a pozáruční, 108 00 Praha 10 kalibrace zajišťuje: prazak@labimex

ČR: Ing. Milan Pražák Počernická 96 JČNÍ, 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





BINDER





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



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 nátěrových 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





Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost



Spolchemie patří mezi přední evropské výrobce syntetických pryskyřic.

V našich výzkumných centrech pracujeme s maximálním úsilím na vývoji nových a inovaci stávajících produktů.

www.spolchemie.cz

COLOURS FOR FUTURE

HP REDS & HP YELLOWS Colours Versal®

> high performance pigments

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





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

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

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

www.3p-chem.cz

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

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

Struktura sortimentu nabízených surovin:

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

Struktura sortimentu technických obalů:

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

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

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



Boosting Opacity

Have you transformed your formulation yet?

enhanced by Omya

The use of ChameleoBoost™* Technology offers a series of benefits:

- Opacity boosting
- High brightness
- Enhanced TiO₂ performance through spacing effect & pigment stabilization
- Formulation cost optimization (e.g. partial substitution of TiO₂)
- Gloss control
- Reduced carbon footprint of coating formulation
- Trademarks: Omyacarb[®] Extra, Calcigloss[®], Omyacoat[®], Omyaflow[®], Omyawhite[®], Omyabrite[®] 1300 X

For more information, send an email to: construction@omya.com





Distributorský segment

Nátěrové hmoty

Allnex		
	Akrylátové pryskyřice	SETALUX, MACRYNAL
	Alkydy	SETAL, RESYDROL
onnex	Aminové prvskyřice	SETAMINE
amiton	Anniove pryskynce	OFTATUANE
The Country resure Company	Hydrolodni polyoly	SETATHANE
	Pryskyřice modifikující rheologii	SETAL, SETALUX, SETAQUA
	Nenasycené polyesterové pryskyřice	ROSKYDAL
	Vodou ředitelné polyoly a akrylátové disperze	SETAQUA, UCECRYL
	Aditiva pro dispergaci, rozliv, odpěnění, sušidla	ADDITOL MODAFLOW
	Enevidevé navelučice o turdidlo	RECKOROX RECKOCURE
	Epoxidove pryskyrice a tvrdidia	BECKOPOX, BECKOCORE
	Epoxy estery	DUROXYN
	Vodou ředitelné polyurethanové disperze	DAOTAN
	a další	
Vencorex	Samoemulsifikované polyisokyanáty	EASAQUA
Voncorox	Alifatické isokvanáty (biuretové, trimery, nízkoviskozní)	TOLONATE
VEIIUJIEA	real-tiumi renneu štědle	TOLONIATE X ELO 100
Enemicals con	reaktivni rozpoustedio	TOLONATE & FLO 100
Hunteman	Enovidové prvekvělce (na házi bie A. E. A/E) kanalné, nevné v roztoku	
	Epositiove pryskyrice (na bazi bis A, F, AF) kapaline, pevne, V rozloku Eposy fenol povolaky	ARAL DITE EPN
HUNTSMAN	Epoxy renor novoiaky	ANALDHE EPN
Englishing is any three with the second	Epoxidova reaktivní rozpouštědla	AKALDITE DY
Environing was prough innovation	Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice	ARADUR
	Tvrdidla pro epoxidové prvskyřice pro nízké teploty	ARACOOL
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
West&Senior LTD	Tónovací pigmentové pasty (epoxy, polyurethan, polyester, PVC)	FASTINT
	Monopigmentové preparace; RAL odstíny	
Vliegenthart A	Oleje	
())	Rostlinné (ricinové, Iněné, řepkové, sojové, tungové apod.)	
V	Hotové výrobky k přebalení (odstraňovače barev, PUR čističe apod.)	
Organometal	Sikativa/Sušidla	ORGANO
	Zn, Ca, Co, Zn, Sr, Mn, Sušidlové směsi	ORGANO MIX
	MEKO	ANTISKIN
ORGANOMETA	Odpěňovače (na bázi minerálních oleiů)	ANTIFOAM
ondrinent	Dianaraétan	DISDORCAN
	Dispergatory	
l ehmann&Voss	Urganicka meologická činidla pro rozpouštědlové a bezrozpouštědlo systémy (deriváty ricinového olele, polyamidy a jelich směsi, polyolefiny)	
	(uonvaty nonoveno oleje, polyannuy a jejich smesi, polyolenny)	
	Anorganicka meologická činidla pro rozpouštědlové a vodné systémy	LUVUGEL
	Pasty (aditiva pro práškové barvy)	LUVOTIX
	Lehčená plniva (silikáty, aluminium silikáty apod.)	OMEGA-SPHERES, TRI-SPHERES, OMEGA-SIL
Dynea 🗨	Rozlivová činidla, smáčedla	DYNOADD
l' 🔼	Odpěňovače	DYNOADD
	Texturovací aditiva	DVNOADD R cérie
dynea:		D INOADD E-Selle
FP Pigments		
FP	pigment částečně nahrazující titanovou bělobu	
PIGMENTS		
S+A Blackwell		DELAPHOS
S+A Blackwell	A-4/1	
ALLOYL . NETALE - NINEALL - CHERCAL	Antikorozni pigment (zinkfosfát)	
Shamrock	Mikronizované prášky, vosky (PE, PTFE	SST, FluoroSLIP
CUANDOOK	Čieté oměni v oleji vo vodě	ElucroSDERSE AguaELON HudroCER
SHAMHOCK	Ciste, smesi, v oleji, ve vode	FluoroSPERSE, AquaFLON, HydroCER
	Textury, matovadia	Cera SPERSE, EverGLIDE, Texture, TexMATTE
L		
Sovitec S.A.	Skleněné kuličky (odraz, protiskluz, odolnost k poškrábání)	
	Skleněné kuličky 20 a 40 um	MICROPERL
BONTER	Skleněné kuličky 3 a 5 um	OMICRON
1	a mnoho dalších	



DISTRIBUCE PRO ČESKOU A SLOVENSKOU REPUBLIKU

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











LANXFSS

synthos

DISTRIBUCE POUZE PRO SLOVENSKOU REPUBLIKU

- O Anorganické a organické pigmenty, pigmentové preparace
- O 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 dceřiná 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

https://www.biesterfeld.com/cs/cz/ceska-republika/



Váš dodavatel surovin pro nátěrové hmoty.

POJIVA

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

PIGMENTY

- Antikorozní pigmenty
- 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
- Vodivá uhlíková vlákna



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

Thorson Chemical

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

Seznam zastoupení pro Českou republiku a Slovensko:

	AFCONA	AFCONA ADDITIVES - aditiva pro nátěrové hmoty
ké vy	"haturalyne"	NATURALYNE – karboxymethylcelulóza NOVÉ !!
emic rovir		PO.INT.ER – aminová tvrdidla pro epoxidové systémy
Che	Interenter	INTERCHIP – pigmentové preparace na bázi pevných polymerů – chipsy NOVÉ !!
	Rianlon	RIANLON – UV stabilizátory NOVÉ !!

Strojní zařízení	FASTS FLUID	Fast & Fluid – stroje pro tónování nátěrových hmot
	₽b	Oliver & Batlle – zařízení pro výrobu nátěrových hmot
		CABO – průmyslové a laboratorní mixéry NOVÉ !!

	arichemie	Arichemie – pigmentové preparace
ní ání	BICCS*	BICCS – tónovací systém průmyslový
ónová olorov		PROTEC Systempasten GmbH – tónovací systém deko
a k	NES	NCS Colour – barevný management
	Ð	Trust Chem – organické pigmenty

Speciality	RÖHRIG"	Röhrig – přírodní štípaná žula
	Larand Chamical Corp.	Larand HGS – duté skleněné kuličky
	Miltonia	MILTONIA – firemní vzorkovnice
		ARON Universal – fluorescenční pigmenty NOVÉ !!

Chemie



AVISON – čisté chemikálie a syntetické látky

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



Salzburg - Baden Budapest - München - Prag - Sargans - Sofia - Warschau

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 Bundestrasse 121
- ? +43 (0)662-431 541-119
- ? +43 (0)662-431541-20
- ⊠: elisabeth.oconnor@poro.eu



<u>OBJEKTIVNÍ MĚŘENÍ BAREVNOSTI, LESKU A</u> <u>RECEPTOVACÍ PROGRAM</u>







- Přenosné přístroje
- Laboratorní přístroje
- Provozní přístroje
- Program pro vyhodnocení barevné diference
- Receptovací program
- Pevné látky i kapaliny
- Měření remisí i transmisí

- Leskoměry
- Test odolnosti vůči poškrábání
- Tužkový test tvrdosti
- Automatický aplikátor
- Nanášecí pravítka
- Mřížkový test
- Výška suchého a mokrého filmu
- Test otěru a oděru

<u>3 v 1</u> Zehntner ZAA 2600

1. Automatický aplikátor filmu, 2. test otěru, 3. test oděru





Coating Adhesives

C.H. Erbslöh takes pride in promoting and selling specialty products from renowed suppliers in Europe and Overseas to its customers in the coatings, adhesives, inks, construction and sealant industries.

Raw Materials

Carnauba Wax Hydrocarbon Resins Nitrocellulose Photocatalytic Titanium Dioxide **Polyester Resins** Polyols Polyurethane Dispersions Polyvinyl Butyral **PTFE-Dispersions** PTFE-Micropowders **Reactive Diluents** Silanes Silicone Resins Titanates Vinyl Resins Zirconates

Additives

Adhesion Promoters Antioxidants Anti Popping Additives Anti Shrink Additives Biocides **Coalescing Agents Conductivity Additives** Corrosion Inhibitors **Coupling Agents Dispersing Agents** Emulsifiers Flame Retardants Flash Rust Inhibitors Foam Control Agents Hardeners Hydrophobic Additives Ink Gellants Leveling Agents Metal Catalysts Plasticizers **Rheology Additives** Rust Converter Siliconeadditives and -oils Single Wall Carbon Nanotubes Stain Inhibitors Thickeners Waxes Wetting Agents

Pigments and Fillers

Aluminiumpastes Anti Corrosive Pigments Bariumsulfates Bentonites Carbon Black Pigments Clays Kaolins Lithopones **Pigment Extenders Pigment Pastes** Pyrophyllites Talc Tinting Systems Titanium Dioxide Wollastonites Zincsulfides

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

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







Přinášíme dokonalost vašemu povrchu

Painting, Gluing, Sealing – Excellence for All Industries. Dürr nabízí lakovací řešení od ruční po automatizovanou aplikaci, vysoká kvalita a snadné nasazení.



www.durr.com







Rychle I Efektivně I Bez bublin

DAC 150. I FV DAC 150. I FVA DAC 150. I FVZ DAC 150. I FVZ DAC 150 SP DAC 250 SP DAC 400.2 V-P DAC 400. I FVZ DAC 600. I FVZ DAC 600. I FVZ DAC 600. I FVZ DAC 700. I FVZ DAC 800. I FVZ DAC 800.2 V-P DAC 1100. I FVZ DAC 3000 V-P DAC 100. I FVZ DAC 3000 V-P DAC 3000 HP DAC 5000 HP DAC 5000 V-P

- Obarvení vysoce viskózního silikonu za 30 sekund / 100% homogenní
- Vysoká všestrannost, od výroby laků až po výrobu lepidel
- Míchání v uzavřeném systému:
 - rychlé, vysoce efektivní, bez bublin a prachu
 - bez nutnosti čištění
 - vysoce bezpečné, nehrozí žádné nebezpečí zranění
- Enormní výhody z hlediska kontroly kvality:
 - velmi vysoká reprodukovatelnost
 - šetří čas a náklady





SpeedMixer v České a Slovenské Republice:

Mgr. Ondřej Zdráhala → Výhradní zastoupení SpeedMixer™ pro ČR a SR Tel. CZ: +420 604 614913 → E-mail info@speedmixer.cz → www.speedmixer.cz Hauschild Co. KG → Waterkamp 1 → 59075 Hamm/Germany → Tel. DE: +49 1577 6005050



16 MEZINÁRODNÍ Odborný Seminář

PROGRESIVNÍ A NETRADIČNÍ TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV

4. - 5. 12. 2019 HOTEL MYSLIVNA BRNO

Partner semináře:

BVV

Veletrhy Brno

Mediální podpora:



PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM

Technický týdeník KONSTRUKCE







WWW.POVRCHARI.CZ

POZNÁMKY / NOTES	

POZNÁMKY / NOTES

POZNÁMKY / NOTES	

Sborník/Conference proceedings XII. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA XII. 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: 11/2019

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

ISBN 978-80-906269-4-2 © CHEMAGAZÍN s.r.o., 2019



ISBN 978-80-906269-4-2

