

# **SBORNÍK XV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA**



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

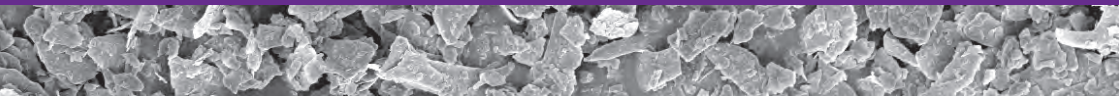
**7.–8. listopad 2022**  
*November 7–8, 2022*

**KONGRES HOTEL JEZERKA, Seč, Česká republika**  
*CONGRESS HOTEL JEZERKA, Seč, Czech Republic*

ORGANIZÁTOR/ORGANISER:

**CHEMAGAZÍN**

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





# Laboratorní servis



Vývoj **RECEPTUR**

Testování **NÁTĚROVÝCH HMOT**

Hygiena **PROVOZU**

**XV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA**

**7.–8. listopad 2022**

**[www.pigmentyapojiva.cz](http://www.pigmentyapojiva.cz)**

**XV. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS**

**November 7–8, 2022**

**[www.pigments-binders.eu](http://www.pigments-binders.eu)**

**Sborník / Conference proceedings**

**XV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA**  
**XV. CONFERENCE ON PIGMENTS**  
**AND BINDERS**

*Vydavatel/Editor:*  
CHEMAGAZÍN s.r.o.

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

*Odborný garant/Professional quarant:*  
Prof. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Ph.D.  
Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie  
a technologie makromolekulárních látek / University of Pardubice, Faculty  
of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology  
of Macromolecular Materials

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

[www.pigmentyapojiva.cz](http://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 978-80-906269-7-3  
© CHEMAGAZÍN s.r.o., 2022



## OBSAH / CONTENT

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>SILRES® BS 6920 – A NEW HYBRID BINDER FOR INNOVATIVE SURFACE APPLICATION</b><br><i>ANDERS U., KOWALSKA E.</i> | 10 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>TOP PRODUKTY A NEJNOVĚJŠÍ TRENDY V OBLASTI VÝZKUMU A VÝVOJE<br/>ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC SPOLCHEMIE</b><br>TOP PRODUCTS AND THE LATEST R&D TRENDS IN ALKYD RESINS<br>OF SPOLCHEMIE<br><i>LECHOWICZ M., VRAŠTILOVÁ A., HÁJKOVÁ M.</i> | 11 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FROM LABORATORY TO REAL CONDITIONS – PHOTOCATALYSIS IMPROVES THE<br/>ENVIRONMENT IN CITIES</b><br>Z LABORATOŘE DO REÁLNÝCH PODMÍNEK – FOTOKATALÝZA<br>ZLEPŠUJE OVZDUŠÍ VE MĚSTECH<br><i>DUCHÁČEK T.</i> | 15 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>MODERNÍ ARCHITEKTURA A CHYTRÉ NÁTĚRY – PRAKTICKÁ A EKONOMICKÁ<br/>CESTA KE ZDRAVÍ A UDRŽITELNOSTI</b><br>MODERN ARCHITECTURE AND SMART COATINGS – A PRACTICAL<br>AND ECONOMICAL WAY TO HEALTH AND SUSTAINABILITY<br><i>JONÁŠ J.</i> | 19 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>WILL THE SMART PAINT FACTORY ELIMINATE THE NEED FOR LAB PERSONAL<br/>WITHIN THE NEXT 5 YEARS?</b><br><i>STALMACH U.</i> | 22 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>BUDOUCNOST V OBORU NÁTĚRŮ – NÁVRHY Z PRAXE</b><br>FUTURE IN THE FIELD OF COATINGS – PROPOSALS FROM PRACTICE<br><i>SIGMUND J.</i> | 28 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>NANO NEBO PIGMENT TiO<sub>2</sub> – VLIV VELIKOSTI ČÁSTIC NA OPTICKÉ VLASTNOSTI<br/>TiO<sub>2</sub> PIGMENTU</b><br>NANO VS PIGMENT TiO <sub>2</sub> - PARTICLE SIZE INFLUENCE ON KEY OPTICAL<br>PROPERTIES<br><i>PIKAL P.</i> | 31 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>SYNTÉZA, SPEKTRÁLNÍ VLASTNOSTI A APLIKACE PERYLENOVÝCH PIGMENTŮ</b><br>SYNTHESIS, SPECTRAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF PERYLENE<br>PIGMENTS<br><i>VYŇUCHAL J., VALTR J., GOTZMANN, R., DRŽKOVÁ M., PANÁK O., HRDINA R., ALAFID F.</i> | 41 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>SYNTHESIS AND CHARECTERISATION OF ROSIAITE FOR THE NEEDS<br/>OF IDENTIFYING PIGMENTS IN FINE ART</b><br>SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE ROSIAITU PRO POTŘEBY IDENTIFIKACE<br>PIGMENTŮ VE VÝTVARNÉM UMĚNÍ<br><i>DOHNALOVÁ Ž., LUXOVÁ J., ŠULCOVÁ P., ANTUŠKOVÁ V., ŠEVČŮ R., KOTRLÝ M.,<br/>TURKOVÁ I.</i> | 45 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>STANOVENÍ FOTOKATALYTICKÉ ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ<br/>TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK NA RŮZNÝCH <math>\text{TiO}_2</math> MATERIÁLECH</b><br>DETERMINATION OF PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF VOLATILE<br>ORGANICS COMPOUNDS REMOVAL ON VARIOUS $\text{TiO}_2$ MATERIALS<br><i>BAUDYS M., BERTHET E., LHOTKA M., KRÝSA J.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 50 |
| <b>OBJASNĚNÍ PŘÍČIN TVORBY PUCHÝŘUJÍCÍCH DEFEKTŮ V POVRCHOVÉ ÚPRAVĚ<br/>KOMPOZITNÍCH PROFILŮ</b><br>CLARIFICATION OF THE FORMATION THE BLISTERING DEFECTS<br>IN THE SURFACE TREATMENT OF COMPOSITE PROFILES<br><i>MINDOŠ L.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 55 |
| <b>TESTING THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF ANTI-CORROSION<br/>PIGMENTS, FILLERS AND CONDUCTIVE POLYMERS ON THE ANTI-CORROSION<br/>EFFICIENCY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYASPARTIC<br/>COATING SYSTEM AND COMPARISON OF TWO TYPES OF POLYISOCYANATE<br/>HARDENERS</b><br>TESTOVÁNÍ Vlivu složení antikoročních pigmentů, plniv a vodivých<br>polymerů na antikoroční účinnost a fyzikálně-mechanické<br>vlastnosti polyaspartátového nátěrového systému a porovnání<br>dvou typů polyisokyanátových tužidel<br><i>RAYCHA Y., KUSYN D., MAREK J., KOHL M., KALEDOVÁ A.</i> ..... | 61 |
| <b>POVRCHOVÁ ÚPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI EPOXIDOVÝCH<br/>LICÍCH PRYSKYŘIC A MASIVNÍHO DŘEVA</b><br>SURFACE TREATMENT OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY CASTING<br>RESINS AND SOLID WOOD<br><i>KOVAŘÍK R., TESAŘOVÁ D.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 71 |
| <b>PŘENESENÍ VÝSLEDKŮ LABORATORNÍCH MLETÍ SUSPENZÍ DO VÝROBY</b><br>TRANSFERRING THE RESULTS OF LABORATORY MILLING OF SUSPENSIONS TO<br>PRODUCTION<br><i>RESCH P.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 80 |
| <b>MECHANISMS OF DEGRADATION OF PAINT SYSTEMS AND ACCELERATED TESTS</b><br>MECHANISMY DEGRADACE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ A URYCHLENÉ ZKOUŠKY<br><i>PROŠEK T.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 83 |
| <b>NOVÝ ZPŮSOB URYCHLENÉHO VYTVRZOVÁNÍ A UTĚŠŇOVÁNÍ<br/>ROZPOUŠTĚDLOVÝCH 2-SLOŽKOVÝCH ZINKSILIKÁTOVÝCH NÁTĚRŮ</b><br>A NEW WAY OF BOTH CURING ACCELERATION AND SEALING<br>OF SOLVENT-BASED 2-COMPONENT ZINCETHYLSILICATE PRIMERS<br><i>DENK K.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 91 |

## COATING MATERIALS BASED ON LATEX BINDERS WITH ANTIMICROBIAL AND ANTI-CORROSION PROPERTIES DEPENDING ON THE CROSS-LINKING MECHANISM AND THE CONTENT OF NANOPARTICLES

NÁTĚROVÉ HMOTY NA BÁZI LATEXOVÝCH POJIV S ANTIMIKROBIÁLNÍMI A ANTIKOROZNÍMI VLASTNOSTMI V ZÁVISLOSTI NA MECHANISMU SÍŤOVÁNÍ A OBSAHU NANOČÁSTIC

GONDOVÁ L., MACHOTOVÁ J., KALEDOVÁ A., KOHL M. .... 98

## VYUŽITÍ MONOMERŮ NA BÁZI ROSTLINNÝCH OLEJŮ V SYNTÉZE AKRYLÁTOVÝCH LAKAŘSKÝCH POJIV POMOCÍ EMULZNÍ POLYMERACE

APPLICATION OF VEGETABLE OIL-BASED MONOMERS IN THE SYNTHESIS OF ACRYLIC COATING BINDERS VIA EMULSION POLYMERIZATION

KOLÁŘ M., MACHOTOVÁ J., PODZIMEK Š., HONZÍČEK J., HÁJEK M. .... 107

## COBALT-FREE PROMOTERS FOR UNSATURATED POLYESTER COATINGS

VYUŽITÍ BEZKOBALTOVÝCH URYCHLOVAČŮ PŘI VYTVRZOVÁNÍ NÁTĚRŮ NA BÁZI NENASYCENÝCH POLYESTERŮ

MATUŠKOVÁ E., HONZÍČEK J., VINKLÁREK J. .... 108

## REPLACEMENT OF COBALT-BASED DRIERS

NÁHRADA SIKATIVŮ NA BÁZI KOBALTU

HONZÍČEK J., VINKLÁREK J. .... 109

## NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE NA BÁZI KYSELINY ITAKONOVÉ A METHYLMETHAKRYLÁTU S INICIAČNÍM SYSTÉMEM OBSAHUJÍCÍM VANAD

UNSATURATED POLYESTER RESINS BASED ON ITACONIC ACID AND METHYL METHACRYLATE WITH VANADIUM CONTAINING INITIATION SYSTEM

RUBEŠ D., HONZÍČEK J., VINKLÁREK J. .... 110

## VLIV STRUKTURY A SLOŽENÍ PIGMENTŮ NA ANTIKOROZNÍ VLASTNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ NA BÁZI EPOXYESTEROVÉ PRYSKYŘICE

INFLUENCE OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF PIGMENTS ON ANTI-CORROSION PROPERTIES OF ORGANIC COATINGS BASED ON EPOXY ESTER RESIN

BOŠTÍKOVÁ K., KOHL M., ALAFID F.R.A., HRDINA R., KALEDOVÁ A. .... 111

## STUDY OF THE INFLUENCE OF PIGMENTS CONTAINING ZINC AND MAGNESIUM ON THE ANTI-CORROSION EFFICIENCY AND PHYSICAL PROPERTIES OF PAINT MATERIALS

STUDIUM VLIVU PIGMENTŮ S OBSAHEM ZINKU A HOŘČÍKU NA ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI NÁTĚROVÝCH HMOT

ŘEZNÍČEK D., KOHL M., HRDINA R., FOUZY A., KALEDOVÁ A. .... 120

## OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYFLUORENE DERIVATIVES TOWARDS COATING APPLICATION

OPTICKÉ A ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYFLUORENOVÝCH DERIVÁTŮ PRO APLIKACE V POVLACÍCH

MECHERGUI I., PIANA F., KOHL M., KALEDOVÁ A. .... 131

**POSTER SECTION: DISPERSION METHODS FOR THE PREPARATION OF MICRONIZED ZINC PHOSPHATE DIHYDRATE**

DISPERGAČNÍ METODY PRO PŘÍPRAVU MIKRONIZOVANÉHO DIHYDRÁTU FOSFOREČNANU ZINEČNATÉHO

*ZABLOUDIL A., POKORNY P., KOLISKO J., CECH BARABASZOVA K. .... 136*

**POSTER SECTION: WOOD MODIFICATION THROUGH IN-SITU NANOPARTICLE FORMATION TO IMPROVE THE HYDROPHOBICITY AND UV RESISTANCE CAPACITY**

MODIFIKACE DŘEVA PROSTŘEDNICTVÍM TVORBY NANOČÁSTIC IN-SITU PRO ZLEPŠENÍ HYDROFOBICITY A KAPACITY UV ODOLNOSTI

*MECHERGUI I., PIANA F., KOHL M., KALEDOVÁ A. .... 137*

*INZERCE / ADVERTISEMENT. .... 138*

*POZNÁMKY / NOTES .... 164*

## **SILRES® BS 6920 – A NEW HYBRID BINDER FOR INNOVATIVE SURFACE APPLICATION**

ANDERS U.<sup>1</sup>, KOWALSKA E.<sup>2</sup>

*1 Wacker Chemie AG, Burghausen*

*2 Wacker-Chemia Polska Sp. z o.o.*

### **Summary**

*A novel silane-terminated binder can provide cement-bound floors with highly effective protection from lasting stains. The binder can be readily worked into one-component impregnation formulations that offer far superior stain and fire protection relative to traditional products. Typical applications include cement-bound flooring in showrooms and sales areas, restaurants, railway station buildings, event and exhibition halls, museums, private homes, underground parking lots, logistics centers and production halls.*

*Furthermore stone carpets are accessible by this new binder technology as a new field of application. Floors treated with formulations based on the new binder can be cleaned and maintained easily and affordably. Its performance has been verified using initial reference objects and examples from actual practice.*

# TOP PRODUKTY A NEJNOVĚJŠÍ TRENDY V OBLASTI VÝZKUMU A VÝVOJE ALKYDOVÝCH PRYSKYŘIC SPOLCHEMIE

## TOP PRODUCTS AND THE LATEST R&D TRENDS IN ALKYD RESINS OF SPOLCHEMIE

LECHOWICZ M.<sup>1</sup>, VRAŠTILOVÁ A.<sup>2</sup>, HÁJKOVÁ M.<sup>2</sup>

*1 Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s.*

*2 SYNPO, akciová společnost*

### Summary

*Spolchemie with its more than 70 years long tradition in alkyd resins production still belongs to the key market players. The alkyd resins production is supported by a strong R&D team, which tries to keep up with current environmental trends and is constantly working on the development of new products. The latest products reflecting the customer's demand were developed with the emphasis on the use of dearomatized solvents and high solid content. During the last year, the alkyd resins portfolio was expanded by three non-aromatic products - two types of short-oil alkyd resins CHS-ALKYD S 405 N 60 and NN 55 and pumpable high-solid thixotropic alkyd resin CHS-ALKYD ST 790 NN 75.*

### Key words

Alkyd resin, environmentally friendly coatings, non-aromatic, high solid.

V průběhu loňského roku byl sortiment alkydových pryskyřic Spolchemie rozšířen o několik nových produktů. Konkrétně se jedná o vysokosušinouvou tixotropní alkydovou pryskyřici CHS-ALKYD ST 790 NN 75 a dvě krátké alkydové pryskyřice v dearomatizovaném lakovém benzínu CHS-ALKYD S 405 N 60 a CHS-ALKYD S 405 NN 55.

Tixotropní alkydová pryskyřice CHS-ALKYD ST 790 NN 75 byla vyvinuta na základě poptávky zákazníků po vysokosušinových tixotropních alkydech, čerpatelných při teplotě 23 °C. Tixotropní pryskyřice má v klidu konzistenci polotuhého gelu, vlivem smykového napětí, tj. míchání, se její viskozita snižuje a pryskyřice se stává tekutou, po odstranění smykového napětí dochází k přechodu zpět do gelu. Pryskyřice ST 790 je 75% roztok v dearomatizovaném lakovém benzínu Exxsol D60, tj. lakovém benzínu s bodem vzplanutí vyšším než 60 °C. Tento typ rozpouštědla je zákazníky požadován nejen z důvodu minimálního obsahu aromátů, ale právě z důvodu vysokého bodu vzplanutí, díky němuž se na pryskyřici nevztahuje ADR značení. Základní parametry pryskyřice CHS-ALKYD ST 790 NN 75 uvádí Tabulka 1.

**Tab. 1: Základní parametry tixotropní alkydové pryskyřice CHS-ALKYD ST 790 NN 75**

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| <b>Olejová délka [%]</b>          | 79         |
| <b>Sušina [hm. %]</b>             | 74–76      |
| <b>Číslo kyselosti [mg KOH/g]</b> | max. 25    |
| <b>Rozpouštědlo</b>               | Exxsol D60 |

Jedná se o dlouhý alkyd s olejovou délkou 79 %, který je určen k tixotropizaci středních a zejména dlouhých alkydových pryskyřic určených pro aplikace na dřevo. V laboratoři byla testována možnost tixotropizace dlouhého alkydu ze sortimentu Spolchemie CHS-ALKYD S 622 N 60 (olejová délka 62 %). Tab. 2 uvádí výsledky hodnocení odolnosti stěkaní laku připraveného za použití dissolveru smícháním alkydových pryskyřic CHS-ALKYD S 622 N 60 a CHS-ALKYD ST 790 NN 75 v poměru 3:2. Hodnoty udávají nejvyšší tloušťku mokrého filmu v mikrometrech,

při které nátěrový film, pokud je umístěn v nakloněné nebo svislé poloze, nemá sklon během zasychání stékat.

**Tab. 2: Odolnost stékání laku na bázi směsi alkydových pryskyřic CHS-ALKYD S 622 N 60 a CHS-ALKYD ST 790 NN 75**

| Odolnost stékání                             | Tloušťka [μm] |         |         |
|----------------------------------------------|---------------|---------|---------|
|                                              | 0 min.        | 15 min. | 30 min. |
| Lak S 622 N 60 + ST 790 NN 75<br>(poměr 3:2) | 300           | 300     | 300     |

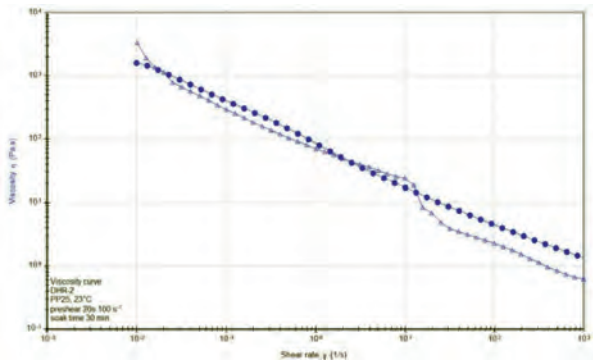
Při vývoji tixotropní pryskyřice ST 790 byl důraz kladen také na rychlost zasychání tak, aby tixotropizace jejím přídavkem nevedla k výraznějšímu zpomalení zasychání základních alkydových pryskyřic. Výsledky uvádí tab. 3.

**Tab. 3: Výsledky hodnocení zasychání tixotropní pryskyřice CHS-ALKYD ST 790 NN 75**

| Povrchové zasychání                                                      | CHS-ALKYD ST 790 NN 75 |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| St. 1                                                                    | 6,0 h                  |
| St. 2                                                                    | 6,0 h                  |
| St. 3                                                                    | 7,0 h                  |
| St. 4                                                                    | 7,5 h                  |
| Tloušťka [μm]                                                            | 40                     |
| Pozn. sikativace. 4,1 % Valirex Mix 26 D60 na sušinu alkydové pryskyřice |                        |

Čerpatelnost alkydové pryskyřice při 23 °C byla testována na základě porovnání s modelovou čerpatelnou pryskyřicí, jejíž reologický profil byl dodán zákazníkem. Obr. 1 uvádí porovnání této modelové pryskyřice s pryskyřicí CHS-ALKYD ST 790.

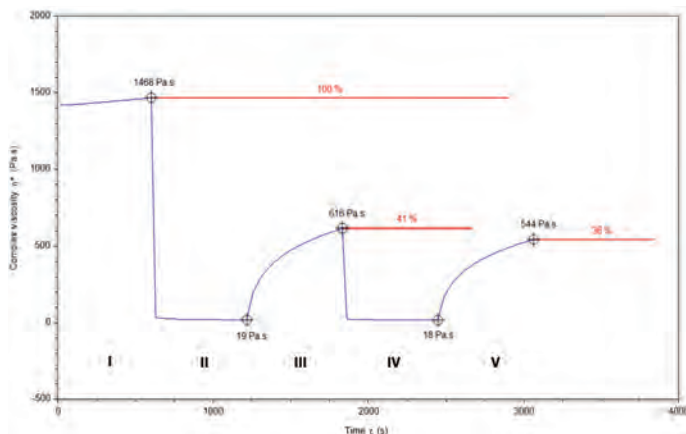
**Obr. 1: Reologický profil tixotropních pryskyřic jako závislost viskozity na smykové rychlosti (tmavě modrá – modelová čerpatelná alkydová pryskyřice, světle modrá – CHS-ALKYD ST 790 NN 75)**



Tixotropní účinnost alkydové pryskyřice byla dále testována pomocí 5intervalového tixotropního testu (5ITT). 5ITT je metoda na určení míry tixotropie po dvou následných krocích zatížení-relaxace. Hodnoty v procentech udávají po daném čase (10 min.) míru schopnosti rekonstrukce tixotropní struktury. Test se provádí při dvou různých smykových rychlostech. První, třetí a pátý interval se provádí při nízké smykové rychlosti, druhý a čtvrtý při vysoké smykové rychlosti. Časově závislé změny viskozity během testu představují skutečné chování vzorku před aplikací, během aplikace a po aplikaci. Výsledky 5ITT jsou uvedeny na Obrázku 2.

Pozn. Interval I = vzorek v klidu (referenční viskozita vzorku před aplikací), interval II = simulace chování vzorku během aplikace, tj. při míchání, stříkání, čerpání, interval III – nízká smyková rychlost jako v prvním intervalu (obnova tixotropní struktury), intervaly IV a V jsou opakováním intervalů II a III.

**Obr. 2: Tixotropní účinnosti pryskyřice CHS-ALKYD ST 790 NN 75**



Další novinkou v sortimentu alkydových pryskyřic jsou dva krátké alkydy v dearomatizovaném lakovém benzínu CHS-ALKYD S 405 N 60 a CHS-ALKYD S 405 NN 55. V obou případech se jedná o na vzduchu zasychající alkydovou pryskyřici s olejovou délkou 40 %, na bázi sójového oleje. Verze N 60 je 60% roztok alkydové pryskyřice v dearomatizovaném lakovém benzínu Exxsol D40, verze NN 55 je 55% roztok v dearomatizovaném lakovém benzínu Exxsol D60 s bodem vzplanutí  $> 60^\circ\text{C}$ . Obě pryskyřice jsou primárně určeny pro přípravu antikorozních primerů a jednovrstvých nátěrů odolných na povětrnosti.

Vzhledem k tomu, že krátké alkydové pryskyřice se v bezaromátových rozpouštědlech běžně nevyskytují, jsou tyto produkt unikátní.

Základní parametry obou alkydových pryskyřic spolu se základními lakařskými vlastnostmi jsou uvedeny v tab. 4.



**Tab. 4: Specifikace alkydových pryskyřic CHS-ALKYD S 401 N 60 a S 401 NN 55**

|                                                                          | <b>CHS-ALKYD S<br/>401 N 60</b> | <b>CHS-ALKYD S 401<br/>NN 55</b> |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| <b>Olejová délka [%]</b>                                                 | 40                              | 40                               |
| <b>Sušina [%]</b>                                                        | 59,0–61,0                       | 54,0–56,0                        |
| <b>Viskozita 23 °C [mPa.s]</b>                                           | 3000–7000                       | 3000–7000                        |
| <b>Rozpouštědlo</b>                                                      | Exxsol D40                      | Exxsol D60                       |
| <b>Číslo kyselosti[mg KOH/g]</b>                                         | max. 8                          | max. 8                           |
| <b>Barva [mg I<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>]</b>                       | max. 10                         | max. 10                          |
| <b>Zasychání/tloušťka 35 ± 5 µm</b>                                      |                                 |                                  |
| st. 1                                                                    | 3 h                             | 4 h                              |
| st. 2                                                                    | 10 h                            | 15 h                             |
| st. 3                                                                    | 18 h                            | 1 d                              |
| st. 4                                                                    | 2 d                             | 3 d                              |
| <b>Tvrdost kyvadlem Persoz [%]</b>                                       |                                 |                                  |
| tloušťka 40 ± 5 µm                                                       | 11                              | 12                               |
| 3 d                                                                      | 28                              | 28                               |
| 20 d                                                                     | 31                              | 30                               |
| 30 d                                                                     |                                 |                                  |
| Pozn. sikativace. 4,1 % Valirex Mix 26 D60 na sušinu alkydové pryskyřice |                                 |                                  |

## ZÁVĚR

Spolchemie portfolio alkydových pryskyřic neustále rozšiřuje o nové typy produktů. Při jejich vývoji se snaží respektovat aktuální trendy i legislativní požadavky. V poslední době se soustředí zejména na vývoj v oblasti pryskyřic s nízkým obsahem VOC či nízkým obsahem aromátů. Sortiment alkydových pryskyřic byl v posledním roce rozšířen o vysokosušinovou, čerpatelnou tixotropní pryskyřici CHS-ALKYD ST 790 NN 75 a bezaromátové typy krátkých alkydových pryskyřic CHS-ALKYD S 405 N 60 a CHS-ALKYD S 405 NN 55.

## FROM LABORATORY TO REAL CONDITIONS – PHOTOCATALYSIS IMPROVES THE ENVIRONMENT IN CITIES

### Z LABORATOŘE DO REÁLNÝCH PODMÍNEK – FOTOKATALÝZA ZLEPŠUJE OVZDUŠÍ VE MĚSTECH

DUCHÁČEK T.

*Advanced Materials – JTJ s.r.o., Kamenne Zehrovice, Czech Republic*

#### Summary

*The limits of photocatalysis have been extended! It can be effectively used to improve the environment. Three years of measurements both in laboratory and real outdoor conditions have demonstrated high impact of photocatalysis in the fight for a better environment.*

*Over a thousand of measurements based on ISO 22197-1 standard was performed in laboratory. The FN NANO®2 coating was compared with pure TiO<sub>2</sub> photocatalyst AEROXIDE® TiO<sub>2</sub>P25. The measurements were carried out under various conditions which affect the photocatalytic efficiency (UV-A intensity, pollutant concentration, relative humidity etc.) These measurements demonstrated high efficiency of the FN NANO®2 coating which significantly exceeded that of P25.*

*Over two thousand hours of measurement took place in the real conditions of the polluted city center of Prague. First measurements were based on ISO 22197-1 standard to compare the outdoor results with those obtained in laboratory. Conformity of the results was achieved. Measurements in experimental reactors with 3D scale models representing urban development were to follow. The effect of outdoor conditions (weather and pollutants) meant a real challenge for the FN NANO®2 and the coating exceeded expectations. Statistically, throughout the whole measurement period, a deNO<sub>x</sub> of ~38% was achieved. The physical and chemical properties of the FN NANO®2 coating together with its high photocatalytic efficiency have demonstrated that photocatalysis can be effectively used for improving the environment. Furthermore, thanks to the experimental reactor and 3D printing, it is possible to quantify the photocatalytic effect at any location in the world under the conditions of the given location.*

#### Key words

Photocatalysis, air purification, TiO<sub>2</sub>, photocatalytic coatings

## INTRODUCTION

Millions of people live in polluted environment. Concentration limits recommended by WHO are being exceeded daily in big cities all around the world. Nitrogen oxides ( $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$ ) produced mainly by traffic are considered one of the most dangerous pollutants for their high toxicity.

More and more restrictions are being put in place in hope of reducing the NO<sub>x</sub> concentrations. For example, banning cars in the city centers or canceling road lanes. The effect of these restrictions is questionable. However, there is another, more convenient, way for reducing the NO<sub>x</sub> concentrations. Heterogenous photocatalysis is an efficient, low cost means for eliminating the nitrogen oxides from the air with no restrictions needed.

Countless laboratory experiments have demonstrated the ability of photocatalysis to clean the air from various pollutants. Not much is needed – TiO<sub>2</sub> nanoparticles and UV light for their activation. However, finding a photocatalyst with high enough deNO<sub>x</sub> efficiency and suitability for exterior use proved to be quite challenging. Another challenge is to find a suitable methodology for evaluating the photocatalysis contribution in real conditions.

This study is focused on transfer of lab results and measurement techniques to real conditions. Laboratory results proving high  $\text{deNO}_x$  efficiency of FN NANO®2 (hereinafter referred as FN2) coating under various conditions were presented in [1, 2, 3]. The exterior measurements carried out under real conditions in Legerova street in the center of Prague (one of the most polluted locations in Czechia) are to be presented here. The influence of real mixture of pollutants, long-term stability of the photocatalytic effect, or the photocatalytic effect in real cities presented by scale 3D models were evaluated.

## RESULTS AND DISCUSSION

The statistical processing of all data measured from 17/09/2021 to 16/06/2022 shows that the total amount of  $\text{NO}_x$  removed from the outdoor air (average concentration of  $77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) on FN NANO® surfaces is ~38%. The removal of NO and  $\text{NO}_2$  was 59% and 16% respectively.

First of all, measurements in a reactor made according to ISO 22197-1 (“Isoreactor”, Fig. 1), which is commonly used for laboratory measurements, were performed. The goal was to compare the lab results with the results obtained in real conditions (differing pollutant mixtures, temperature, humidity etc.). The average  $\text{deNO}_x$  was around 40 % in both environments when similar inlet concentrations of around 100 ppbv were used. Varying outdoor conditions played little role in the  $\text{deNO}_x$  efficiency (except for rain – high humidity and low UV-A intensity).

**Fig. 1: Outdoor measurement with “Isoreactor”**



Measurements in large reactor, so-called experimental station, were carried out next. A three-part box with dimensions of  $100 \times 100 \times 100$  cm, with the possible height of 30, 60 and 100 cm when using all, or combinations of the parts was used. Two opposite sides of the lower part were fitted with fine grids which ensured homogeneous air flow through the reactor, all the

other sides were made from plexiglass with high permeability of UV-A radiation. The air flow through the reactor was provided by a suction fan with adjustable speed placed at the outlet of the reactor. 3D models of city centers of Prague (Czechia), resp. Milano (Italy) in a scale of 1:250 were used as a photocatalytic element (Fig. 2). The walls of the models were coated by the FN2 coating (only 50 % in case of Prague), the Milano cathedral was painted by FN NANO® Transparent as it is appropriate for the marble.

**Fig. 2: Experimental station with 3D models of Prague (left), resp. Milano (right)**



The model of Prague city center was measured in Prague, the Milano one in Milano. The results show that application of the photocatalytic coating FN NANO® on the walls of buildings in polluted cities can significantly reduce the concentration of  $\text{NO}_x$  as a  $\text{deNO}_x$  of nearly 40 % was reached in both cases. The results are summarized in Tab. 1.

**Tab. 1: Results from the experimental station**

| Pollutant     | Model  | $c_{\text{in}}$<br>[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] | $c_{\text{out}}$<br>[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] | Pollutant removal [%] |
|---------------|--------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| NO            | Prague | 18.2                                            | 11.1                                             | 39                    |
| $\text{NO}_2$ |        | 32.2                                            | 21.3                                             | 34                    |
| $\text{NO}_x$ |        | 50.4                                            | 32.4                                             | 36                    |
| NO            | Milano | 8.6                                             | 4.3                                              | 50                    |
| $\text{NO}_2$ |        | 28.4                                            | 19.6                                             | 31                    |
| $\text{NO}_x$ |        | 37.0                                            | 23.9                                             | 35                    |

\* $c_{\text{in}}$  is average outdoor concentration;  $c_{\text{out}}$  is average concentration after the air passing through the reactor over the photocatalytic surface.

Finally, comparative measurements to verify the measured data were carried out by accredited testing laboratories ORGREZ, a.s. (Czechia) and Indam Laboratori S.r.l. (Italy). 200× scale up “Isoreactors” were used for the measurements. The samples were two  $100 \times 100$  cm façade boards where one was coated by FN2 and the other served as a reference. The boards were vertically placed on a car roof to represent a real façade. The distance of UV-A permeable

plexiglass from the boards was proportionally 4 times higher than the “Isoreactor” dimensions. Stability of the  $\text{deNO}_x$  efficiency was observed in such distance, however, the  $\text{deNO}_x$  percentage decreased a bit [2].

In case of ORGREZ, a.s., average concentration of  $\text{NO}_x$  measured on the reference board was  $102 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The concentration measured on the photocatalytic board was  $\sim 28\%$  lower. In case of Indam Laboratori S.r.l., average concentration of  $\text{NO}_x$  measured on the reference board was  $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The concentration measured on the photocatalytic board was  $\sim 20\%$  lower.

## CONCLUSIONS

Complex measurements carried over a year in exterior proved that the photocatalytic product FN NANO®2 is able to effectively clean the air. Our measurements were verified by independent accredited laboratories (ORGREZ, a.s. and Indam Laboratori S.r.l.). They both demonstrated high efficiency of the FN2 coating for  $\text{NO}_x$  removal.

The outdoor measurements confirmed the durability, stability and longevity of  $\text{FN}_2$  in  $\text{NO}_x$  abatement. Both  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  were effectively removed over the entire measuring period. Statistically, the concentration of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  was reduced by 59 % and 16 % respectively, resulting in total  $\text{deNO}_x$  of 38 %.

The reactors used are well suited to measure and determine the effect of photocatalysis in urban development. 3D printed scale city models with their walls painted by photocatalytic coating proved useful for simulating the positive impact of photocatalysis in already existing urban areas as well as for planning new urban development with photocatalysis considered.

High efficiency of  $\text{FN}_2$  in  $\text{NO}_x$  degradation combined with the possibility of planning the optimal use of photocatalysis in urban areas is a really promising tool in the fight for a better environment.

## REFERENCES

- [1] R. Zouzelka, J. Rathousky, Photocatalytic abatement of  $\text{NO}_x$  pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 466–476. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.009>.
- [2] Mikyskova E., Martiniakova I., Zouzelka R. & Rathousky J., Photocatalytic  $\text{NO}_x$  abatement: The effect of high air-flow velocity, *Environmental Technology & Innovation*. 28 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102820>
- [3] Zouzelka R., Martiniakova I., Duchacek T., Muzikova B., Mikyskova E. & Rathousky J., Photocatalytic abatement of air pollutants: Focus on their interference in mixtures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 434 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114235>

## MODERNÍ ARCHITEKTURA A CHYTRÉ NÁTĚRY – PRAKTICKÁ A EKONOMICKÁ CESTA KE ZDRAVÍ A UDRŽITELNOSTI

### MODERN ARCHITECTURE AND SMART COATINGS – A PRACTICAL AND ECONOMICAL WAY TO HEALTH AND SUSTAINABILITY

JONÁŠ J.

FN - NANO s.r.o., Kamenne Zehrovice, Czech Republic

#### Summary

*The paper is focused on economic, ecological and legislative solutions to urban pollution, which can be used immediately and in mass thanks to the FN NANO® coating photocatalytic technology. The combination of smart coatings with experimental stations and 3D city models is especially important. We can thus simulate the environmental effect of the building on the surrounding environment, increase the sustainability of a large development and solve the syndrome of sick buildings. The coatings serve as a protective functional layer applied to the facades of houses, so they remain clean for a long time, without darkening and growth of algae. This effect is called self-cleaning and creates a maintenance-free surface, which eliminates the need for demanding maintenance and cleaning of facades. Photocatalytic coatings protect building surfaces from UV degradation, cool their surface and at the same time constantly clean the air of toxic emissions. another benefit it provides is clean air and disposal of emissions.*

#### Key words

Smart coatings, FN NANO® coatings, photocatalytic coatings, smart cities, air purification, environment, green technologies, sustainability, ESG, well-being,

Architekti a projektanti mají ze své podstaty cit a vztah k tomu, aby návrh fungoval dispozičně, materiálově i vzhledově. Mají vzdělání v oblasti architektury a snaží se do svých projektů zakomponovat i využití současných moderních trendů a technologií. Řeší rovněž zasazení stavby do krajiny či městského prostoru, druhotný význam stavby, ekologii, životní styl majitele a další nezbytné aspekty související s tvorbou obytných, či veřejných prostor.

V současné době je velmi kladen důraz na udržitelnost i ekologii stavby, ale zároveň i na well-being a tvorbu tzv. „zdravých budov“. To je velmi pozitivní trend, protože už v 70. letech minulého století si odborníci všimli, že některé budovy „způsobují“ svým obyvatelům únavu, pálení očí, bolesti hlavy nebo tlak na prsou. Všechny tyto symptomy přitom po jejich opuštění odezněly. Pojmenovali to jako syndrom nemocných budov a zjistili, že za tím stojí hlavně zateplování a instalace neprodyšných oken. Ve snaze ušetřit za energie, jsme domy v podstatě hermeticky uzavřeli a ty pak přestaly přirozeně větrat. Netýká se to ale jen kancelářských budov a novostaveb. Podle Státního fondu životního prostředí trpí syndromem nemocných budov tři čtvrtiny škol, zdravotnických zařízení nebo pečovatelských domů.

Řešením je využití nejmodernějších technologií a jednou z nich jsou fotokatalytické nátěry FN NANO®. Díky kombinaci fotoaktivních nátěrů, nejnovější vědeckých poznatků a technologie 3D tisku jsme vyvinuly systém, díky kterému dokážeme modelovat, kolik vzduchu vyčistí objekt ošetřený technologií FN NANO®, a to již ve fázi projektování. S jeho pomocí mohou architekti a projektanti již předem určit dopad fotokatalytických fasád budov na ovzduší v konkrétní lokalitě, a to pomocí 3D modelu projektované stavby pro konkrétní lokalitu. Ve spolupráci s našimi experty Vám dokážeme nasimulovat neoptimálnější umístění stavby a spočítat její environmentální přínos pro danou lokalitu.

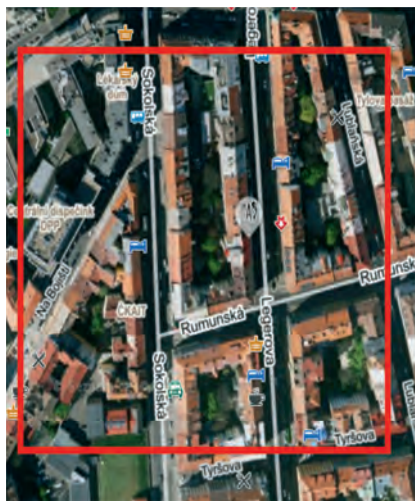


Zároveň usilovně pracujeme na komercionalizaci a masovému uplatnění těchto fotoaktivních nátěrů, proto již od 1. 7. 2022 mohou architekti, kteří využívají cenovou soustavu ÚRS (nástroj pro rozpočty a kalkulaci staveb), využít nově přidáných fotokatalytických materiálů technologie FN NANO®.

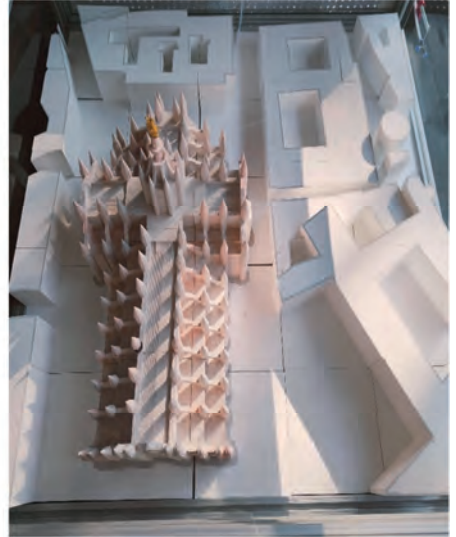
Zaměřujeme se i na ekonomické, ekologické a legislativní řešení otázky znečištění měst, které lze díky nátěrové technologii FN NANO® využít okamžitě a masově. Nátěry slouží jako ochranná funkční vrstva nanášená na fasády domů, ty tak zůstanou dlouhodobě čisté, bez tmavnutí a porůstání řasami. Tento efekt se nazývá samočištění a vytváří bezúdržbový povrch, kdy odpadá nutnost nákladné údržby a čištění fasád. Fotokatalytické nátěry chrání povrchy staveb před UV degradací, ochlazují jejich povrch a zároveň neustále čistí vzduch od jedovatých emisí. Dalším benefitem, který nátěr zajišťuje je čistý vzduch a likvidace emisí.

- Přidaná hodnota staveb
- Zlepšení kvality životního prostředí a ochrana lidského zdraví.
- Zlepšení kvality vnitřního prostředí v budovách – prevence přenosu nákaz.
- Odborné stanovení environmentálního efektu pro konkrétní budovy a lokality.
- Efektivní, dlouhodobé a levné čištění ovzduší v městské zástavbě.
- Eliminace toxických látek ze vzduchu a přeměna jedovatého přízemního ozónu na potřebný kyslík.
- Nátěry odráží solární radiaci s účinností až 80 % a snižují tak zahřívání povrchu o 20 až 30 %.
- V podmínkách globálního oteplování tak pomáhají v létě ochlazovat města.
- Fotokatalytický efekt je permanentní, nevyčerpatelný a neslabne s časem.
- Všechny ochranné funkce jsou zachovány po celou existenci nátěrové vrstvy.

**Obr. 1: 3D tištění model města – pro in-situ měření a simulaci ochrany ovzduší v Praze, ulice Legerova**



**Obr. 2: 3D tištění model města – pro in-situ měření a simulaci ochrany ovzduší v Miláně, Duomo**





# WILL THE SMART PAINT FACTORY ELIMINATE THE NEED FOR LAB PERSONAL WITHIN THE NEXT 5 YEARS?

STALMACH U.  
ORONTEC GmbH & Co. KG

### Summary

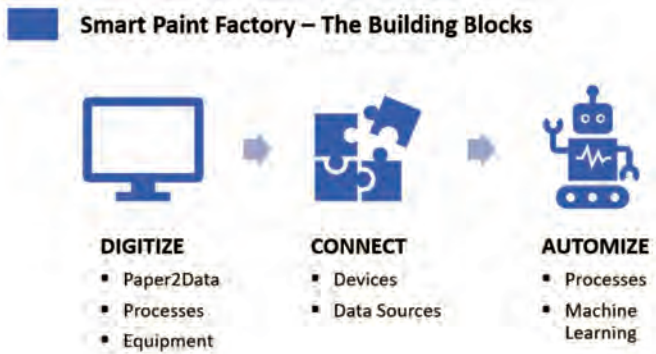
Digital tools, e.g. the Industrial Internet of Things IIoT, Big Data, and most notably Artificial Intelligence AI are buzz words connected by most people with two things: a huge boost in productivity – and the fear of losing their jobs! The rather conservative Coatings Industry is no stranger to this, quite the opposite. While it is true that the way we will work in the future will change (for some more, for some less drastically), this presentation aims at describing how these tools can help free valuable, highly educated experts from doing repetitive “dummy” work – change that surely every coatings specialist actually yearned for for years! We will elaborate on several examples of how working digitally can free up valuable specialist time, thus implementing our vision of The Smart Paint Factory. Finally, we will demonstrate how the Smart Paint Factory concept translates into the work of the lab personal in the future.

### Keywords

Smart Paint Factory; digitalization; coatings; change.

The common process of today’s paint production is a batchwise push process following the “guideline” that corrections of color and other properties after producing the first load are acceptable because they are needed. Smart Paint Factory stands for ORONTEC’s vision of a fully digitalized, cross-linked paint production process, which is a contradiction to this status quo. The goal of the Smart Paint Factory is a more efficient and effective paint production that enables the co-workers to love their jobs, primarily focusing on a perfect client experience by solving client problems. Simultaneously, this also enables the company to get ready for digital business processes as well.

Fig. 1: Building blocks for a Smart Paint Factory



Building blocks to set up a Smart Paint Factory, depicted in Figure 1, are processes that are digitalized, starting with the conversion from paper to data. They also comprise suitable equipment ready to deal with digital data. Next, devices and other data sources need to be connected to each other, so that in the final stage processes can be automated. Only then the ground is laid for the successful use of machine learning tools to start to use data for optimization purposes.

Operations subsequently will have to change as well, starting with a focus on solving client's problems. For this, the production will have to be shallow and strictly modular for the lean, effective and efficient production of paints. R&D will have their main focus on keeping the supply chain within the company running smooth, while innovation will predominantly come from the source best suited for that purpose – the raw material suppliers!

### HOW WOULD THE IDEAL PAINT PRODUCTION LOOK LIKE?

Usually, the paint production process follows a linear path, starting with incoming raw materials that are checked in the quality control department (QC). They are subsequently processed in production with the help of a formulation or recipe originating from the research and development department (R&D). After production, the product goes again through QC for adjustment before it goes via the warehouse to the customer.

In the ideal world, all information on the whole process would be stored in a central ERP system. Reality is different, though: in all positions described, maybe even in more than that, data is generated and kept in different formats, e.g. pdf, excel sheets, text files etc. On top of that, this data is mostly confined to departmental silos (Figure 2).

Fig. 2: Paint production in reality

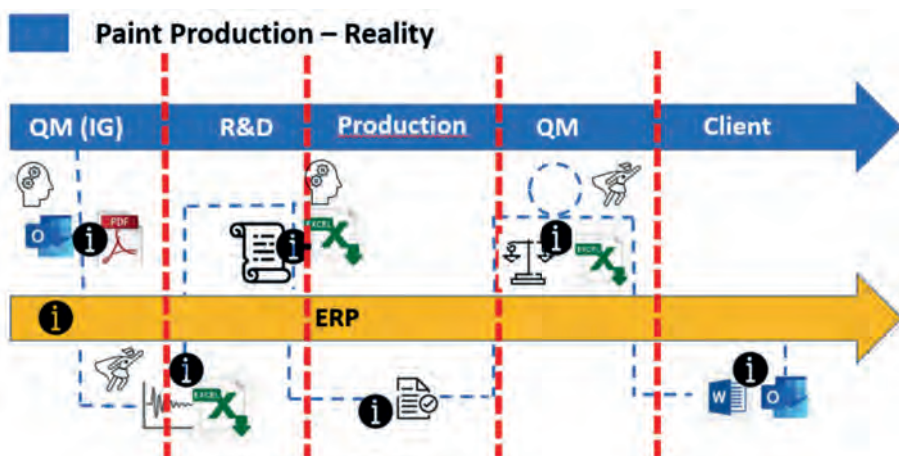
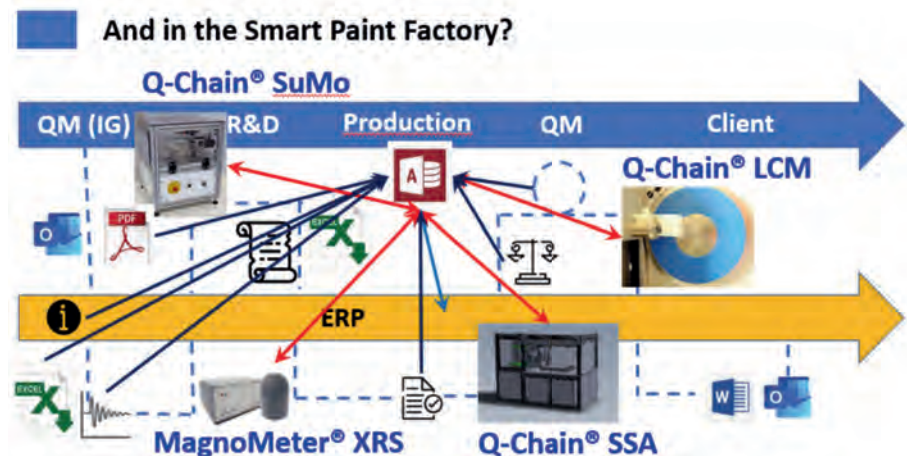


Figure 3 gives an overview of how we see the Smart Paint Factory set up. Of course, we will keep the current process and flow of information as is to begin with. We will add a central database that is connected to all data sources to create the transparency of data, so all data are available everywhere. ORONTEC's portfolio contains a number of measurement devices able to provide high quality, reproducible data in digital form, which will be described in more details later. Note that in Figure 3, these devices have a two-way arrow (in red), indicating that they not only provide data to the database, but are also capable of receiving data from it to automatize their operation. Finally, the central database is also capable of receiving data from as well as providing data back into the ERP system.

Fig. 3: Paint Production in the Smart Paint Factory



The positioning of the devices in Figure 3 along the value chain indicates the area of use. Please note that most of the devices have multiple roles they can play, hence can be used at several positions along the value chain. What service they provide at what position will be described in more detail in the following pages.

### LIQUID COLOR MEASUREMENT SYSTEM Q-CHAIN® LCM

Let's start with our workhorse, the Q-Chain® LCM. Normally, color is measured in the dry state („as the clients see it“). However, there are multiple factors coming from the application that influence the color reading, which is not interesting to us if we want to get indications about the color properties of the material. Factors are layer thickness, drying conditions, temperature, air humidity, uniformity of the layer, etc. Additionally, in order to get a dry sample, one has to prepare them – a time and material consuming step.

The Q-Chain® LCM measures the color contactless in the wet state on a dynamic surface. The dynamics come in the form of a rotating disc or cylinder. This creates a uniform film which is constantly renewed during the measurement, eliminating the negative input of drying surfaces or flocculation. The time for a measurement is about 4 minutes, three quarters of which falls to cleaning. The reproducibility of results is often one order of magnitude better than with the dry process, hence precision is increased. Therefore, the advantage with respect to efficiency and effectiveness of the production process is a fast and reproducible measurement step yielding relevant data of the material itself not influenced by the sample preparation step.

Another aspect that makes the use of the Q-Chain® LCM even more versatile: there is no need for film formation of the material to be measured, which means that also intermediates such as milling goods, pigment pastes or slurries can easily be measured. The shear introduced by the rotating medium is big enough to orient metallics, so slurries of effect pigments can be measured as well, thus allowing for quality control of incoming effect pigments as well as production control of the intermediate slurries without the need to prepare samples (which is a step that can immensely influence the measured value of dry samples containing effect pigments!).

For color tinting, the color strength (CS) is a crucial parameter. ORONTEC provides an algorithm that works uniformly for the whole spectrum of pigments, yielding a linear relation between the CS and the concentration of pigment, hence a SI unit. Thus, color formulations can be corrected dynamically up front before production, establishing a high probability for right-first-time scenarios.

By following the development of CS over time during milling, the milling process can be optimized batch per batch, either to constant CS or to maximum CS, without losing material due to overmilling. This represents another example of an increase in efficiency as well as effectiveness in the production process of paints.

### MAGNOMETER® XRS

The stability of paints often depends on the interaction of substances at interfaces, mostly between solid and liquid ingredients. The goal is to stabilize these interactions, for example by adding additives to pigments for wetting and stabilization in the paint. The more the additive and the pigment „like“ each other, the better the stability to prevent sedimentation or agglomeration.

The MagnoMeter® XRS is very sensitive to these interactions and yields data that are specific for each combination of ingredients, as well as for their relative concentrations. Hence, it is possible to check for the better additive for a specific pigment within a series of experiments, as well as determine the amount of additive necessary for full coverage at a given particle size. On the other hand, the signal can indicate if the size of the interface increases over time, e.g. during milling. The measurement takes only a few minutes without the necessity of prior sample preparation.

It is thus suitable for controlling incoming goods („how similar are batches“?), for the use in R&D („what is the best additive, how much is necessary for optimum performance?“) as well as in production (monitoring the milling process over time). Regarding our goals, the MagnoMeter® XRS provides digitally available data for interactions that so far were only measured indirectly at best, or not at all, thus increasing efficiency of production and development processes.

### Q-CHAIN® SURFACE SCANNER AUTOMATIC SSA

The Q-Chain® Surface Scanner Automatic or SSA for short is one of ORONTEC's automation solutions, where we bring standard hand-held measurement devices into an automated environment, thus increasing precision and repeatability of the measured values. One main use is the so-called fingerprint analysis, where the application window for a basecoat – topcoat – combination is determined with respect to the applied film thickness of the basecoat. Color, gloss, cloudiness and appearance are measured amongst others with respect to the film thickness, in sum up to 3600 data points per sample. These data are important to the paint user, yielding a window of application where the performance of the coating is suitable. The increase in efficiency of the process in this case is split between the paint producer and the paint user: while the paint producer provides information about how to best use the product, the paint user receives a window of application within which he can optimize the use of the paint according to his own specifications. All data are combined into a single file and stored in a database.

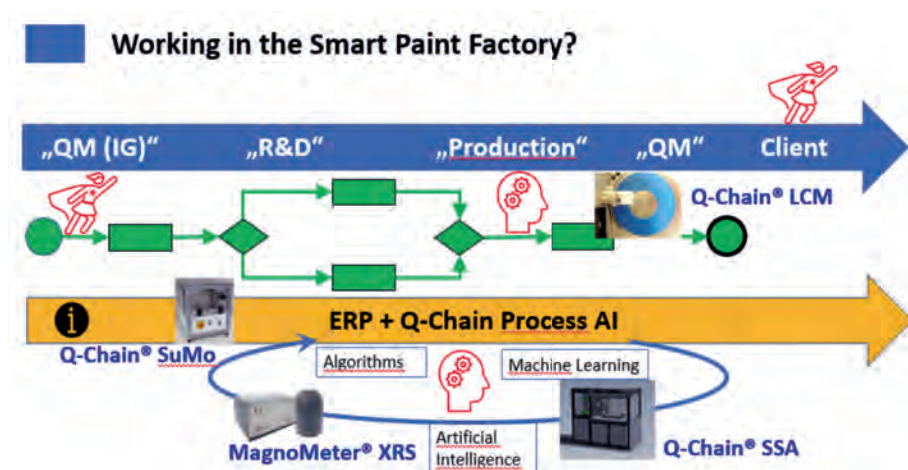
### Q-CHAIN® SUMO

Another example for an automation solution, Q-Chain® SuMo covers corrosion test panel evaluation. While traditionally the test panels have to be scratched to free them from loose coating and rust before they can be analyzed, we provide an automatized test method that can 1)

measure up to 25 samples automatically overnight, and 2) leave the sample surface unmodified from mechanical force due to using a thermo-optical method for measuring.

Our motto for the Q-Chain<sup>®</sup> SuMo is „*never scratch again*“ – we use a thermos-optical approach employing an IR laser to heat up the sample, then analyzing the heating and cooling curve at the measured spot to differentiate between delamination, rust and intact coating. In this way, the same panel could be reused to monitor the evolution of the corrosion process, reducing the number of panels necessary for testing. Thus we increase the reproducibility of the results of corrosion tests that are available directly in a digital format and free highly qualified lab personal from “dummy” work of virtually destroying the samples before measurement.

Fig. 4: Working in the Smart Paint Factory



All data acquired are connected to the flow of the value chain by our process automation software Q-Chain<sup>®</sup> Process AI. Combining all these parts together, the future work in the Smart Paint Factory will still employ the same steps for the paint material as before: raw materials are checked, used in production according to a formulation, the end product is checked and then delivered to the client, as depicted in Figure 4. However, this will not necessarily be done in different departments anymore – the flow of materials as well as data will be automatized as much as possible, with connected data sources enabling data transparency for each material in their peculiar state within the process at a specific time.

Regarding the initial question of the necessity of lab personal, there will be people operating the devices and most importantly making sense of the data flow. After all, decisions will still have to be made, and these will still come from experienced, skilled personal! However, it is pretty clear that the way people will work in the future will be very much different from what they are used to do now – and that will require the learning of new skills to realize synergies with the digitalization tools that will be able to learn and provide new insights into optimization potentials based on past experiences made. Also, the possibility to produce with constant quality is much higher under these circumstances, going even as far as to allow to calculate changes in application settings at the end clients application apparatus to be made for each new batch to ensure constant quality in the coated substrate for the end client.

## CONSLUTION

To summarize, the existing process control in the coatings industry has its limit when it comes to understanding the processes better. This is due to a number of reasons, one of which is the capabilities of existing measurement devices to provide reliable, reproducible data in a digital form. The other is the pronounced issue of data intransparency – within the company, but also along the value chain as a whole due to silo-ing. New sensors and measurement devices help to feed reliable data into algorithms for machine learning, yet the big step forward can only be expected with a change in mindset into the direction of holistic data sharing as the path forward to understanding the value adding processes better. The vision of the Smart Paint Factory would be the optimization of these factors within the company. This in turn will mean that the nature of the work of the lab personal will change from manual, repetitive work to more cognitive work with data. The lab personal will still be necessary for the paint production, but they will be able to focus much more on the ultimate goal for the company: to help solve the client's problems. Hence the answer to the question in the title is *“No – but the work will be different!”*



## BUDOUCNOST V OBORU NÁTĚRŮ – NÁVRHY Z PRAXE FUTURE IN THE FIELD OF COATINGS – PROPOSALS FROM PRACTICE

SIGMUND J.

Korozní inženýr

### Summary

*Continuously increasing costs for the procurement of materials and energy create pressures for changes in technologies and materials in the cross-section of the entire field of production of protective and appearance paints and coatings. The paper considers the possibilities of new, more effective paint materials and technological procedures for anti-corrosion protection and surface treatment of steel structures and other metal building materials, engineering and similar products. The focus is on productive high-solids or solvent-free paint materials, on more efficient technological procedures for surface preparation, and on a change of perspective on solving emissions of volatile organic substances.*

### Key words

Preparation of surfaces by washing and degreasing, blast cleaning, high-dry weight performance coatings, solvent-free, volatile organic emissions, capture and utilization of emissions, minimisation of emissions

Zhotovování ochranných i vzhledových nátěrů je velmi široký a pestrý obor. Výrobci strojírenských výrobků, stavebních ocelových konstrukcí, strojů a zařízení při zhotovování ochranných nebo vzhledových nátěrů používají kromě nejrůznějších nátěrových hmot nejrůznější technologické postupy a materiály. V situaci neustálého zdražování se tito budou zamýšlet, jak snížit náklady. Nákladových položek na zhotovování nátěrů jsou desítky. Snížení nákladů na jednu může znamenat nejen možnost celkového snížení, ale mnohdy i celkového zvýšení. Kde začít.

V tomto příspěvku hodlám poskytnout několik námětů k přemýšlení, jak obstat, a všechny budou vycházet od nátěrových hmot. Lze prokázat, že při správné volbě nátěrové hmoty, často i dražší, lze podstatně omezit vynakládání nákladů na další postupy a materiály, a tím celou bilanci zhotovování nátěrů zlevnit. Předkládám následující příklady.

**Svařitelné základní nátěrové hmoty**, např. lodní plechy. Požadované vlastnosti viz ČSN EN ISO 12944-5, příloha F. Velmi rychle zasychající nátěry v tloušťkách 15 až 30 µm, nátěrovými hmotami o objemu sušiny 20 až 40 %, smysluplně používané pouze na speciálních vysoce výkoných automatizovaných linkách. Velmi vysoké emise těkavých organických látek.

- **Zamýšlení 1.** Upravit složení rozpouštědel v těchto nátěrových hmotách tak, aby emise mohly být odsávány co možná v koncentrovaném stavu a karburowány do spalovacího motoru, který by mohl pohánět ventilátory, dopravníky nebo jiné agregáty. Např. oktanové číslo aromátů je 110 a více. Navíc emise z motorů jsou hodnoceny jinak, než z lakoven. Je to sice poněkud jiná technologie s jiným technologickým zařízením, ale prokazatelně levnější a úspornější.
- **Zamýšlení 2.** Vyřešit svařitelné nátěrové hmoty jako vytvrzovatelné UV zařízením, v požadovaných tloušťkách je to reálné. Bleskové vytvrzování, prakticky bezemisní provoz. I to je jiná technologie s jiným technologickým zařízením, ale prokazatelně levnější a úspornější.

Vícevrstvé ochranné povlakové systémy pro ocelové konstrukce mostů – nosné konstrukce a další hlavní díly. Samozřejmě i jiné obdobné ocelové konstrukce a výrobky. První vrstva obvykle žárový nástřik kovu, nebo zinkový silikátový nátěr, nebo zinkový epoxidový nátěr. Mezivrstva /

mezivrstvy epoxidový nátěr. Vrchní nátěr polyuretanový, v poslední době se připouští siloxanový, fluorpolymerový nebo polyaspartamový. Požadavek na vysoký kotvící profil pod první vrstvu, vysoká pracnost, vysoké emise těkavých organických látek.

- **Zamyšlení 3.** První vrstvu povlaku vysokosušinnová pojivo (např. epoxidové) s se sníženým až nízkým obsahem kovového zinku (angulární pod 78 %, lamelární ještě podstatně méně, příp. tzv. „nanozinek“), dnes se vyskytují i jiné pigmenty a plniva. Nižší nároky na drsnost povrchu pod nátěr, minimalizace emisí těkavých organických látek, zvýšení tloušťky povlaku a tím snížení počtu vrstev nátěrového systému.
- **Zamyšlení 4.** Nahrazení vrchní polyuretanové vrstvy výkonnější a bezpečnější vysokosušinnou hmotou, např. siloxanovou. Minimalizace emisí těkavých organických látek, zvýšení tloušťky povlaku a tím snížení počtu vrstev nátěrového systému. Ve spojení s první povlakovou vrstvou lze docílit dvouvrstvého nátěru, s efektem nižší pracnosti a snížení emisí těkavých organických látek, při dosažení životnosti přes 25 roků pro korozní agresivitu atmosféry C4.
- **Zamyšlení 5.** Pro vrchní vrstvu lze použít i klasické vysokosušinnové epoxidy nebo méně obvyklá odolná pojiva, tyto, pokud jsou plněny kovovými nebo skleněnými vločkami, vykazují vysokou odolnost vůči ÚV záření. Stejně efekty jako jsou uvedeny v „zamyšlení 4“.

Vzhledové nátěry pro precizní strojírenské výrobky a celky (obráběcí stroje, dopravníkové systémy, skříně rozvaděčů, díly a součásti pohonů atd.). Obvykle sestavy z odlitků, svařenců, za studena válcovaných plechů, spojované šroubováním nebo přerušovanými / bodovými svary. V praxi obvykle umístění v suchých klimatizovaných halách, osvětlení umělé bez ÚV paprsků. Z účinků prostředí v obráběcích centrech možné znečištění chladicími a mazacími kapalinami a tuky, nárazy horkých třísek od obrábění, zaprášení převážně inertními prachy. Vzhledem k produkované hodnotě výrobků poměrně malý rozsah natíraných ploch a podíl nákladů na nátěrové hmoty, ale významný podíl nákladů na čištění, mytí a odmašťování dílů před zhotovením vrstev nátěrů, tmelení a broušení povrchů odlitků a svařenců, zachycování a zneškodňování emisí z provozu. Obvyklý postup po zhotovení nátěrů je sestavení stroje / celku, kontrola sestavy včetně případných úprav, demontáž a opravy poškozených nátěrů, balení a expedice. Na místě sestavení u zákazníka opět opravy nátěrů poškozených přepravou, skladováním a montáží.

- **Zamyšlení 6.** Pro zhotovení nátěrů jsou obvykle voleny nástřiky dvou a vícevrstevnými nátěry s použitím nátěrových hmot o poměrně nízké sušině, neschopné utěsnit nejrůznější povrchové vady zejména u odlitků, ale také u svařenců. Ty se musí pracně tmelit a brousit, obvykle na velkém podílu ploch. Použití nátěrových hmot s velmi vysokou sušinou pečlivě nanesených válečkem je schopno vady do hloubky přibližně 1 mm zcela utěsnit bez nutnosti tmelení a broušení, tmelení by bylo nutné pouze pro větší povrchové vady.
- **Zamyšlení 7.** Pokud by nátěrová hmota podle „zamyšlení 6“ byla správně koncipována, lze předpokládat, že bude vytvořen dostatečně kryjící vzhledný jednovrstvý nátěr. Pokud by se navíc po válečkování vytvořil vzhledný strukturovaný povrch, lze předpokládat podstatně snadnější opravy poškozených ploch jak po demontáži u výrobce, tak po montáži u zákazníka. S ohledem na možné znečištění chladicími kapalinami a mastnotami, s vystavení v klimatizovaných halách při umělém osvětlení bez ÚV paprsků lze uvažovat např. s vhodnými epoxymastixy.
- **Zamyšlení 8.** Různé plechové díly a kapotáže, pokud jsou spojovány přerušovanými nebo bodovými svary, bude obtížné čistit před nátěry např. emulzními technologiemi.



mi (zachycování emulzních přípravků ve spárách a jejich výron do hotového nátěru), s ohledem na omezování emisí těkavých organických látek je možným řešením např. odmašťování rozpouštědly o bodu varu nad 250 °C. Nátěrová hmota podle „Zamýšlení 6“ by měla mít možnost pro tento případ zbytky nečistot vč. čisticích prostředků ve spárách přerušovaných a bodových svarů tolerovat.

- **Zamýšlení 9.** Při správné volbě nátěrových hmot je pro výše uvedené případy možné očekávat, že emise těkavých organických látek pro řadu výrobců a aplikačních firem nepřekročí hodnoty, stanovené pro ochranu ovzduší i bez nutnosti realizace jejich zachycování a zneškodňování!

Bylo by možné hovořit o dalších typech ochranných a vzhledových povlaků. Například, skříňové ocelové konstrukce, nádrže, zásobníky, potrubí o velkých průměrech, atd. Nekladu si nárok na vyčerpávající výčet, předkládám svůj příspěvek jako námět k zamýšlení. Upozorňuji, že smysluplné řešení je vždycky možné najít teprve po řádném a pečlivém přezkoumání a pochopení jak natíraného výrobku, tak všech navrhovaných / používaných prostředků a technologií, a to včetně všech předvýrobních a výrobních.

Po rozvážení mého příspěvku mnozí z Vás řeknou, takové nátěrové hmoty máme. Ptám se Vás, dovedete si je do projektů, do obchodních případů prosadit? Dovedete svého zákazníka pro taková efektivní řešení získat? Máte taková řešení opravdu pečlivě rozvážena? Je Vám zřejmé a přirozené, že zákazník by měl dostat nikoliv to co chce, ale to, co opravdu potřebuje?

## LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO 12944-5 Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 5: Ochranné nátěrové systémy

# NANO NEBO PIGMENT $\text{TiO}_2$ – VLIV VELIKOSTI ČÁSTIC NA OPTICKÉ VLASTNOSTI $\text{TiO}_2$ PIGMENTU

## NANO VS PIGMENT $\text{TiO}_2$ – PARTICLE SIZE INFLUENCE ON KEY OPTICAL PROPERTIES

PIKAL P.

PRECHEZA a.s., nábr. Dr. Edvarda Beneše 1170/24, 750 02 Přerov

### Summary

*Particle size measurement is quite important for nonabsorbing pigments as  $\text{TiO}_2$ . Main function of  $\text{TiO}_2$  is to scatter visible light and this is related to particle size. Many methods are used for estimating particle size, some of them easy to implement but with limited relation to optical properties, some of them tedious and difficult but with clear and straightforward relevance to important  $\text{TiO}_2$  pigment properties including tinting strength and undertone.*

### Key words:

Particle size, Electron microscopy, Scattering power, Undertone, Specific surface area.

## ÚVOD

Proces výroby  $\text{TiO}_2$  pigmentů je optimalizován z řady hledisek, ale hlavní je optimalizace velikosti částic. Barvotvorné příměsi se sice mohou projevit negativně ale k jejich zvýšení dochází spíše při havarijních stavech. Při standardní produkci je klíčovým parametrem určujícím optické vlastnosti pigmentu velikost primárních částic. Při zpracování pigmentů v nátěrových hmotách se výrobce vždy snaží dosáhnout takové disperze, kdy jsou jednotlivé primární částice od sebe odděleny a fungují jako samostatná centra rozptylu světla.

## MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC

Existuje mnoho metod pro měření velikosti částic a žádná z nich nepokrývá celý rozsah od nanometrů po mikrometry. Při měření stejného materiálu různými metodami lze získat zcela odlišné výsledky. Velmi dobrý přehled je v jedné ze studií projektu Nanodefine [1]. Následující shrnutí není vyčerpávající a nepopisuje každou metodu v celé její hloubce. Metody jsou nahlíženy z pohledu měření velikosti částic anorganických pigmentů.

### Rozšíření difrakčního (XRD) píku

Toto je nepřímá metoda a nemůže měřit distribuci velikosti částic. Odhaduje pouze průměrný rozměr v krystalech v určeném směru. Měří pouze krystalické částice a pokud jsou tyto částice chemicky vázány na amorfni hmotu, nemůže v zásadě odhadnout velikost takových amorfních částic. Jde o relativně snadnou metodu, měří velikost v pevné fázi, a tudíž je příprava vzorku k měření snadná. Nelze měřit částice nad přibližně 200 nm.

### Statický rozptyl světla, difrakce laserového paprsku

Jedná se o velmi oblíbenou a rychlou metodu která je velmi vhodná zejména promonomodální částice s poměrně úzkou distribucí velikosti částic. Vzorek se obvykle disperguje pomocí ultrazvuku v kapalině, byť existují postupy pro dispergaci práškových materiálů ve vzduchu. Případně je možné použít k měření disperzi připravenou například perlovým mletím. Hodnocení je založeno na iterativním procesu postupné korekce počáteční odhadnutá distribuce částic a porovnávání naměřené a vypočítané intenzity rozptýleného světla, dokud není zbytková chyba malá. Velkou nevýhodou, společnou všem metodám používajícím k měření viditelné světlo je

v případě  $\text{TiO}_2$  nutnost výrazného naředění měřeného vzorku, které může způsobit zpětnou aglomeraci částic a dále složitý matematický aparát, který se může lišit přístroj od přístroje. Výsledky pak jsou obtížně přenositelné na jiné pracoviště a současně není zaručeno, že jsou měřeny primární částice a nikoliv jejich shluky.

### Dynamický rozptyl světla

Principem je dekoherence (fluktuace) laserového paprsku, která je ovlivněna Brownovým pohybem částic. Aniž bych zacházel do podrobností, velké částice se pohybují pomaleji tudíž ovlivnění paprsku je nižší, malé částice se pohybují rychle takže korelace paprsku se vytrácí rychle. Z korelační funkce se vypočítává difuzní koeficient a z něj se odvozuje hydrodynamický průměr částic. I v tomto případě jde o poměrně často využívanou metodu, která je rychlá a dává výsledky blízké výsledkům měřeným pomocí sedimentačních metod. Nevýhodou je, stejně jako u laserové difrakce, nutnost naředit vzorek, citlivost k přítomnosti velkých částic, problematické zpracování v případě multimodální, či široké distribuce částic. Ani v tomto případě není zaručeno, že změřené výsledky odpovídají primárním částicím.

### Sedimentační metodiky

Každá částice umístěná v prostředí o nižší hustotě sedimentuje vlivem gravitace a rychlost sedimentace je dána Stokesovým zákonem (za předpokladu laminární sedimentace). Sedimentaci je možné urychlit použitím odstředivé síly. Je možné měřit relativně koncentrované vzorky, zejména pokud se miso světla použije pro detekci koncentrace částic rentgenové záření. Výhodou je přímý vztah naměřeného signálu k velikosti částic bez nutnosti složitých výpočtů, nevýhodou je doba měření a rozsah měřitelných velikostí částic, který je dán ze strany velkých částic použitým zrychlením a ze strany malých částic dobou měření. I když je tato metoda preferována v oblasti  $\text{TiO}_2$  pigmentů, ani zde výsledky nemusí odpovídat měření primárních částic.

### Elektronová mikroskopie (EM)

Elektronová mikroskopie umožňuje dosáhnout zobrazení částic za určitých podmínek i pod 0,1 nm. Na druhou stranu její dynamické rozlišení je omezené, takže rozumně lze uvažovat s měřením pouze v určitém rozsahu velikosti částic daném faktorem menším než 40. Změřím-li spolehlivě částice okolo 10 nm je maximální velikost rozumně měřitelných velkých částic zhruba okolo 400 nm spíše ještě o něco méně. Příprava vzorku může zásadním způsobem ovlivnit výsledek měření. Příprava nesmí ovlivnit rozdělení částic které mohou být změřeny, nesmíme přípravou poztrácet ani velké ani malé částice. Další nevýhodou je obtížná automatizovatelnost při detekci částic a nelze zapomenout ani na cenu zařízení. Pokud se chce dostat na citlivost od 10 nm je nutné použít mikroskop za desítky milionů korun. Při vyhodnocení snímků je třeba zachovávat striktní pravidla, aby nedošlo k ovlivnění výsledků. Na rozdíl od ostatních metod, které poskytují výsledky primárně objemově nebo intenzitně vážené elektronová mikroskopie vede k distribuci četnostně vážené. Je ale pravda, že přepočtení z četnostní distribuce na objemovou je jednodušší a přesnější než naopak. Další výhodou může být, že lze měřit přímo primární částice. Nezanedbatelné je při použití elektronové mikroskopie použití vhodného zvětšení pro zobrazení malých částic tak aby současně nedošlo k zhoršení měřitelnosti velkých částic. Z principu je totiž pravděpodobnost možnosti změřit částici klesá s růstem její velikosti. Při rozlišení 1,4 nm/pixel a velikosti snímaného pole 1800 x 1250 nm je totiž pravděpodobnost že větší částice bude mimo pozorovací rozsah značně vysoká, jak uvádí tabulka.

**Tab.1: Pravděpodobnost, že částice daných rozměrů bude spadat kompletně do oblasti snímku 1800 x 1250 nm a bude možné ji korektně změřit.**

| Velikost částice | nm | 50   | 100  | 200  | 400  |
|------------------|----|------|------|------|------|
| Pravděpodobnost  | %  | 93,3 | 86,9 | 74,7 | 52,9 |

Je tedy patrné, že 50 nm částice mají pravděpodobnost, že je bude možné změřit skoro 100 %, zatímco jednu ze čtyř 200 nm částic nebude možné za těchto podmínek změřit protože bude mimo zorné pole. Výsledky z elektronové mikroskopie tak budou z principu vždy vychýleny k menším částicím.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V poslední době se objevilo několik článků využívajících elektronovou mikroskopii ke stanovení velikosti částic u pigmentového anatasu v čistotě pro potraviny a naměřená střední velikost spadala do oblasti pod 100 nm a tudíž by takový materiál musel být deklarován jako nanomateriál. Jelikož se jedná o pigment vyráběný stejným procesem jako jiné typy pigmentových anatasů není možné, aby se jeho velikost takto zásadním způsobem odlišovala. Přistoupili jsme tedy k ověření jak měření velikosti částic pomocí EM tak k využití optických metod pro hodnocení barvivosti a podtónu a ke změření měrného povrchu a rozšíření piku XRD.

Jako vzorky pro posouzení bylo použito 5 komerčně dostupných anatasů v kvalitě pro potraviny označených jako A až E. Laboratorní vzorky byly připraveny kalcinací vysušené pasty  $\text{TiO}_2$  odebrané ze sulfátové výroby pigmentů v rozmezí teplot 750–1 000 °C, zhomogenizovány a pomlety pomocí planetového mlýnku.

Byly použity rozdílné metody přípravy vzorku pro měření EM a vyhodnocení na třech rozdílných pracovištích. Všechny metody využívaly SEM s vlastním způsobem vyhodnocení snímků a s rozdílným počtem změřených částic. Pro měření laboratorních vzorků byla použita pouze metoda M2.

**Tab. 2: Přehled metod použitých pro měření velikosti částic**

|                                                           | Příprava vzorku                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(M1): Disperze v pojivu (Cross-Section)</b>            | 2 g pigment se disperguje v horkém pojivu a nátaž je upraven a proměřen automatizovaně. [2].                                |
| <b>(M2): Suchá metoda (Dry)</b>                           | Na oboustranou lepicí pásku byl nanesen pigment, přebytek materiálu se odstranil ofukem. Částice byly proměřovány vizuálně. |
| <b>(M3): Dispergace v kapalině (Sonicated Dispersion)</b> | 2 mg pigmentu se disperguje v 50ml vody a aplikuje na Si destičku. Částice byly proměřovány vizuálně.                       |

U všech vzorků, laboratorních i provozních bylo provedeno stanovení velikosti měrného povrchu metodikou BET (ISO 9227) a stanovení rozšíření XRD difrakčních piků. Dále bylo provedeno stanovení optických vlastností metodikou v šedé pastě dle [3]. K vyhodnocení výsledků byl použit statistický program R a jeho moduly [4]

Výsledky měření velikosti částic pomocí všech tří metod jsou uvedeny v tab. 3 a na obr. 1. Je zjevné, že všechny metody poskytují velmi podobný výsledek středních velikostí částic, a to bez ohledu na počet změřených částic, postup přípravy vzorku k měření a způsob vyhodnocení.

**Tab. 3: Výsledky měření velikosti částic třemi metodami na nezávislých pracovištích**

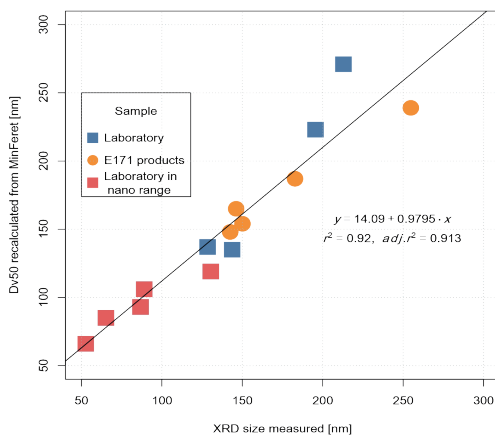
| Vzorek   | MinFeret | ECD | Feret | pod<br>100 nm | Změřeno<br>částic | Metoda měření                    |
|----------|----------|-----|-------|---------------|-------------------|----------------------------------|
|          | nm       | nm  | nm    | %             | n                 |                                  |
| <b>A</b> | 137      | 148 | 172   | 18            | 4396              | <b>M1</b> - Cross section        |
| <b>A</b> | 138      | 149 | 166   | 19            | 317               | <b>M2</b> - Dry                  |
| <b>A</b> | 137      | 155 | 170   | 18            | 703               | <b>M3</b> - Sonicated dispersion |
| <b>B</b> | 105      | 113 | 132   | 46            | 4868              | <b>M1</b> - Cross section        |
| <b>B</b> | 108      | 119 | 132   | 41            | 305               | <b>M2</b> - Dry                  |
| <b>B</b> | 101      | 112 | 125   | 50            | 1214              | <b>M3</b> - Sonicated dispersion |
| <b>C</b> | 115      | 124 | 144   | 36            | 18155             | <b>M1</b> - Cross section        |
| <b>C</b> | 113      | 124 | 137   | 36            | 306               | <b>M2</b> - Dry                  |
| <b>C</b> | 113      | 126 | 139   | 37            | 616               | <b>M3</b> - Sonicated dispersion |
| <b>D</b> | 163      | 176 | 203   | 10            | 4617              | <b>M1</b> - Cross section        |
| <b>D</b> | 162      | 178 | 193   | 14            | 325               | <b>M2</b> - Dry                  |
| <b>D</b> | 174      | 192 | 211   | 10            | 847               | <b>M3</b> - Sonicated dispersion |
| <b>E</b> | 106      | 115 | 134   | 44            | 8583              | <b>M1</b> - Cross section        |
| <b>E</b> | 106      | 117 | 131   | 43            | 369               | <b>M2</b> - Dry                  |
| <b>E</b> | 102      | 113 | 124   | 47            | 766               | <b>M3</b> - Sonicated dispersion |

Shodnost měření nezaručuje jeho správnost a je vhodné výsledky porovnat s jinými postupy založenými na podstatně jiném principu. Jedním z nich může být u krystalických částic metoda rozšíření difrakčních linií, a nebo, pokud se jedná o částice s hladkým povrchem, metoda měrného povrchu BET. Výsledky takového porovnání jsou uvedeny v tab. 4.

**Tab. 4: Výsledky měření optických vlastností, měrného povrchu, velikosti krystalitů a velikosti částic provozních pigmentů A-E a laboratorně připravených vzorků**

| Vzorek | L*    | a*    | b*    | Měrný povrch      | Teplota kalcinace | XRD   | MinFerret | ECD |
|--------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|-----------|-----|
|        |       |       |       | m <sup>2</sup> /g | °C                | nm    | Nm        | nm  |
| Lab 1  | 46,31 | 0,14  | -1,40 | 19,7              | 800               | 52,6  | 46        | 50  |
| Lab 2  | 48,07 | 0,01  | -1,25 | 17,0              | 825               | 65,2  | 61        | 67  |
| Lab 3  | 49,40 | 0,13  | -0,99 | 14,3              | 850               | 86,7  | 61        | 66  |
| Lab 4  | 49,93 | 0,13  | -1,02 | 14,1              | 875               | 89,0  | 80        | 88  |
| Lab 5  | 51,04 | 0,07  | -0,79 | 12,0              | 900               | 130,4 | 93        | 101 |
| Lab 6  | 51,26 | 0,07  | -0,68 | 12,1              | 910               | 128,4 | 105       | 111 |
| Lab 7  | 51,65 | 0,03  | -0,39 | 11,2              | 930               | 143,7 | 106       | 117 |
| Lab 8  | 52,74 | -0,03 | 0,99  | 7,8               | 950               | 195,5 | 156       | 173 |
| Lab 9  | 51,60 | 0,16  | 2,99  | 6,1               | 1000              | 212,9 | 213       | 237 |
| A      | 52,44 | -0,03 | 0,16  | 8,5               |                   | 182,8 | 138       | 149 |
| B      | 52,49 | -0,02 | -0,34 | 10,1              |                   | 146,2 | 108       | 119 |
| C      | 52,58 | 0,02  | -0,51 | 10,1              |                   | 150,1 | 113       | 124 |
| D      | 52,86 | 0,04  | 1,91  | 6,9               |                   | 254,8 | 162       | 178 |
| E      | 51,61 | 0     | -0,64 | 10,2              |                   | 142,5 | 106       | 117 |

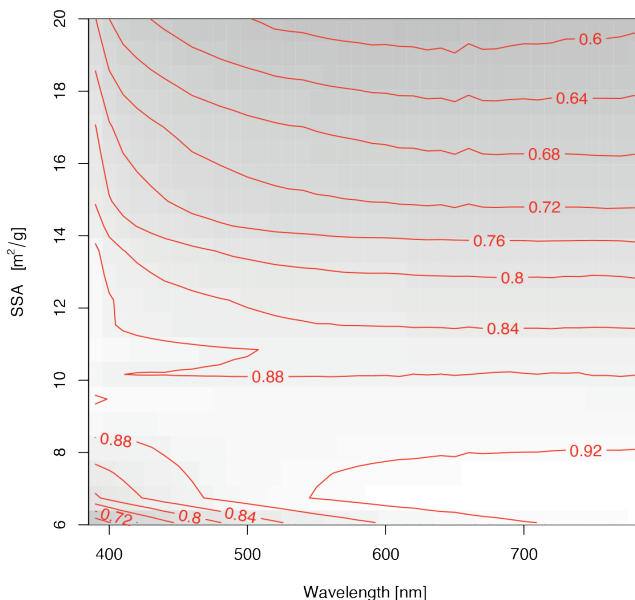
Výsledky měření velikosti částic pomocí EM jejichž distribuce je četnostní je nutné přepočítat na objemové, aby je bylo možné porovnat s výsledky rozšíření linií XRD. Jak je patrné z obr. 1, korelace výsledků je poměrně dobrá do velikosti krystalitů asi 200 nm. Nad tuto hodnotou je již velikost krystalitů velmi nepřesná.

**Obr. 1: Porovnání naměřených hodnot velikosti krystalitů s hodnotami D50 přepočtenými na objemovou distribuci**

Je tedy patrné, že velikost částic sledovaných pigmentů se sice liší ale rozdíl není příliš velký. I tento poměrně malý rozdíl se však výrazně projevuje na optických vlastnostech těchto pigmentů.

Obdobně by měly optické parametry souviset i s měrným povrchem anatasu. Obr. 5 ilustruje vztah mezi naměřenou emisí při určité vlnové délce světla a měrným povrchem připravených vzorků. Je patrné, že pokud je měrný povrch vzorků nad  $12 \text{ m}^2/\text{g}$  začíná dosti podstatně klesat remise při všech vlnových délkách – materiál tak ztrácí barvivost. Naopak, pokud se snižuje měrný povrch (roste střední velikost částic) výrazně roste remise v červené oblasti (nad vlnovou délkou  $550 \text{ nm}$ ) ale současně výrazně klesá remise v modré oblasti (pod  $500 \text{ nm}$ ). Barvivost materiálu se tak sice zvyšuje, ale snižuje se remise modré složky světla. Výsledkem je odstín do žluta [5]. Měrný povrch neporézních částic  $\text{TiO}_2$  tak může sloužit jako dobrá kontrola pro správně stanovenou velikost částic. Pokud je v případě anatasu měrný povrch vypočtený z velikosti částic nad  $12 \text{ m}^2/\text{g}$  byly by již optické vlastnosti takového materiálu, zejména barvivost, výrazně nižší a takový materiál by již nebyl jako bílý pigment vhodný.

**Obr. 2: Vztah mezi měrným povrchem a optickými vlastnostmi anatasových pigmentů v rozmezí vlnových délek světla 380–750 nm. Izočáry odpovídají remisi dané vlnové délky světla**



## ZÁVĚR

Optické vlastnosti bílých pigmentů jsou zásadním způsobem závislé na velikosti primárních částic. Při jejich aplikaci je snaha docílit takové dispergace pigmentu, kdy je materiál dispergován na jednotlivé primární částice. Pro měření velikosti částic se používá řada metod, z nichž ale pouze některé poskytují informace o velikosti primárních částic. Jednou z robustních, byť instrumentálně náročných metod pro stanovení velikosti primárních částic je elektronová mikroskopie. Klíčem k získání správných a přesných výsledků je zvládnutí přípravy vzorku, která nezpůsobí „ztracení“ částic z některé části velikostního spektra. Dalším důležitým parametrem je správný a definovaný způsob vyhodnocování naměřených snímků, tak aby nedošlo k „zvýhodnění“ některých částic na úkor částic jiných. Je také nutné zvolit odpovídající zvětšení snímků tak aby pravděpodobnostní zkreslení v neprospěch velkých částic bylo co nejmenší při zachování dobré měřitelnosti malých částic. Minimální počet změřených částic by měl být větší než 300.

Pro krystalické částice je možné použít ke zjištění jejich rozměrů metodu rozšíření difrakčních linií XRD, která je však omezená v případě  $\text{TiO}_2$  hodnotou přibližně 150–200 nm a nesmí se zapomenout, že zjištěná hodnota je objemově a nikoliv číselně vážená.

Prokázali jsme, že velikost primárních částic výrazně ovlivní optické vlastnosti  $\text{TiO}_2$  pigmentu a pro daný pigment existuje poměrně úzké rozmezí velikosti primárních částic, které je vhodné použít, aby byly zajištěny odpovídající optické vlastnosti (barvivost a podtón). Při výrobě  $\text{TiO}_2$  pigmentu vždy vzniká poměrně široké rozmezí mezi nejmenšími a největšími částicemi a nelze tak očekávat, že pigment s očekávanými optickými vlastnostmi nebude obsahovat žádné částice pod 100 nm.

## LITERATURA

- [1] V. Hodoroaba and J. Mielke, Techniques evaluation report for selection of characterisation methods, *NanoDefine Technical Report D3.1*.
- [2] R. Theissmann, M. Kluwig a T. Koch, A reproducible number-based sizing method for pigment-grade titanium dioxide, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5 (2014), p1815–1822.
- [3] ISO, ISO 787-24, General methods of test for pigments and extenders; Determination of relative tinting strength of coloured pigments and relative scattering power of white pigments – Photometric methods, 1985
- [4] R Core Team (2015). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>  
H. Wickham. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York, 2016.  
Wickham H, Girlich M (2022). `_tidyr: Tidy Messy Data_`. R package version 1.2.1, <https://CRAN.R-project.org/package=tidyr>  
Akima H, Gebhardt A (2022). `_akima: Interpolation of Irregularly and Regularly Spaced Data_`. R package version 0.6-3.4, <https://CRAN.R-project.org/package=akima>  
Wickham H, Seidel D (2022). `_scales: Scale Functions for Visualization_`. R package version 1.2.1, <https://CRAN.R-project.org/package=scales>  
Neuwirth E (2022). `_RColorBrewer: ColorBrewer Palettes_`. R package version 1.1-3, <https://CRAN.R-project.org/package=RColorBrewer>  
Johnson P (2022). `_devEMF: EMF Graphics Output Device_`. R package version 4.1,



<https://CRAN.R-project.org/package=devEMF>

- [5] M. Gómez-Tena a e. al., RELATIONSHIP BETWEEN THE SPECIFIC SURFACE AREA PARAMETERS DETERMINED USING DIFFERENT ANALYTICAL TECHNIQUES, *Qualicer* 14, 2014.

# SYNTEZA, SPEKTRÁLNÍ VLASTNOSTI A APLIKACE PERYLENOVÝCH PIGMENTŮ

## SYNTHESIS, SPECTRAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF PERYLENE PIGMENTS

VYŇUCHAL J.<sup>1</sup>, VALTR J.<sup>1</sup>, GOTZMANN, R.<sup>1</sup>, DRŽKOVÁ M.<sup>2</sup>, PANÁK O.<sup>2</sup>, HRDINA R.<sup>2</sup>, ALAFID F.<sup>2</sup>.

*1 Synthesia, a.s., Semtín, Pardubice*

*2 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická*

### Summary

*Perylene compounds represent an important class in the segment of organic pigments. The contribution will describe their synthesis, spectral properties and possibilities of use. The attention will be focused mainly on Pigment Red 179, Pigment Red 149 and Pigment Black 31. For Pigment Black 31, the thermochromic properties will be mentioned with regard to the so-called aggregachromism, as well as the optical properties with regard to the Near Infrared Region (NIR) and the possibilities of use in the field of Cool Roof Paint.*

### Keywords

Pigment Red 179, Pigment Black 31, Thermochromic properties, Cool Roof Paint.

## ÚVOD

Perylenové pigmenty patří mezi pigmenty s nejvyšší stabilitou a kvalitou [1]. Výroba perylenových pigmentů je orientována především do segmentu nátěrových systémů a do výrobků z plastu. U obou aplikací jsou kladeny vysoké požadavky na stabilitu a brilantnost. Dalšími intenzivně studovanými vlastnostmi/aplikacemi perylenů jsou termochromie [2], fotoaktivita, použití pigmentů v organické elektronice, spektrální chování v NIR/IČ oblasti spektra a některé další funkční vlastnosti.

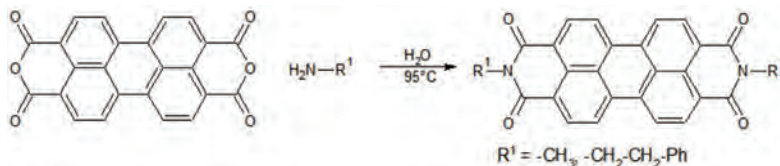
Termochromní vlastnosti perylenových derivátů jsou spojeny s jejich intermolekulárními interakcemi, resp. s tzv. agregachromním chováním, kdy vlivem teploty dochází k agregaci, která je doprovázena změnou barevnosti. Barevná změna Pigment Black 31 (obr. 1) probíhá při vyšších teplotách a s ohledem na matrici, ve které je pigment zapracován. Teploty doprovázející barevnou změnu se pohybují v rozmezí 100–150 °C. Reverzibilita/ireverzibilita barevné změny je opět závislá na druhu pojiva.

Vzhledem ke skutečnosti, že některé deriváty komerčně vyráběných perylenových pigmentů jsou v oblasti NIR části spektra transparentní/reflektující, nabízí se aplikace pro použití do barevných ochlazovacích nátěrů střech budov a další použití spojené se zabráněním přehřívání a vytvářením tzv. tepelných ostrovů v městských aglomeracích [3].

Společnost Synthesia, a.s. nově zaměřila pozornost na komerční výrobu dvou derivátů perylenů. Jedná se o Pigment Red 179 a Pigment Black 31 (obr. 1). Pigment Red 179 je nabízen především do segmentu nátěrových hmot se zaměřením na automobilový průmysl. Naopak Pigment Black 31 nachází použití především ve speciálních aplikacích.

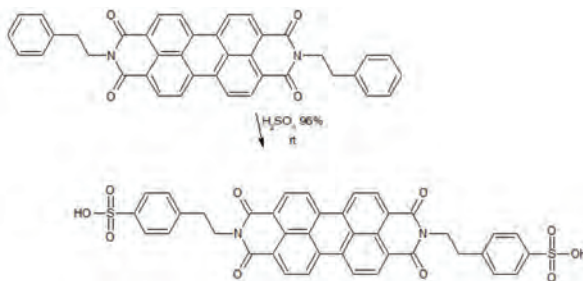
## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Při zavádění průmyslové výroby obou pigmentů byl kladen důraz na ekonomické a ekologické aspekty. Oba zmiňované pigmenty jsou vyráběny bez použití problematických organických rozpouštědel, a to ve vodě. Vlastní syntéza pigmentu je znázorněna na obr. 1.

**Obr. 1: Syntéza Pigment Red 179 ( $R = \text{CH}_3$ ) a Pigment Black 31 ( $R = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$ )**

Surový pigment vzniklý syntézou je následně podroben finalizačnímu kroku dle požadavku na kvalitu a dle požadavku zákazníků. Finalizační postup je volen i s ohledem na aplikaci. Převážně se jedná o mechanické operace, které podléhají výrobnímu tajemství a nemohou být prezentovány.

Při testování různých finalizačních postupů bylo laboratorně zkoušeno také přesrážení surového pigmentu z roztoku kyseliny sírové do vody, tzv. systém „*solvent/antisolvent*“ při laboratorní teplotě. Jedná se o finalizační postup, který se u některých organických pigmentů v průmyslové praxi často používá (např. Pigment Red 177, Pigment Blue 60). Analýzou vzniklého produktu bylo zjištěno, že tento postup překvapivě poskytuje novou látku. Regioselektivně dochází ke kvantitativní sulfonaci dle rovnice zobrazené na obrázku 2. Při analogickém testování přesrážení druhého z vyráběných pigmentů (PR 179) k sulfonaci principiálně nedochází. Sulfonovaný PBk 31 byl strukturálně plně charakterizován. Jedná se o novou doposud nepopsanou látku, která vzhledem k přítomnosti solubilizačních skupin vykazuje rozpustnost ve vodě a byla potvrzena možnost jejího použití jako přímého organického barviva na bavlnu.

**Obr. 2: Sulfonace Pigment Black 31 při procesu přesrážení**

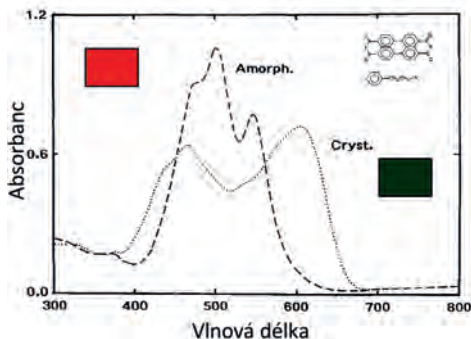
## VÝSLEDKY A DISKUSE

Laboratorně, případně provozně, připravené pigmenty byly koloristicky a spektrálně vyhodnoceny. Koloristické hodnocení ve vybraném pojivu je znázorněno níže na obr. 3.

**Obr. 3: Koloristické vybarvení Pigment Red 179 a Pigment Black 31**

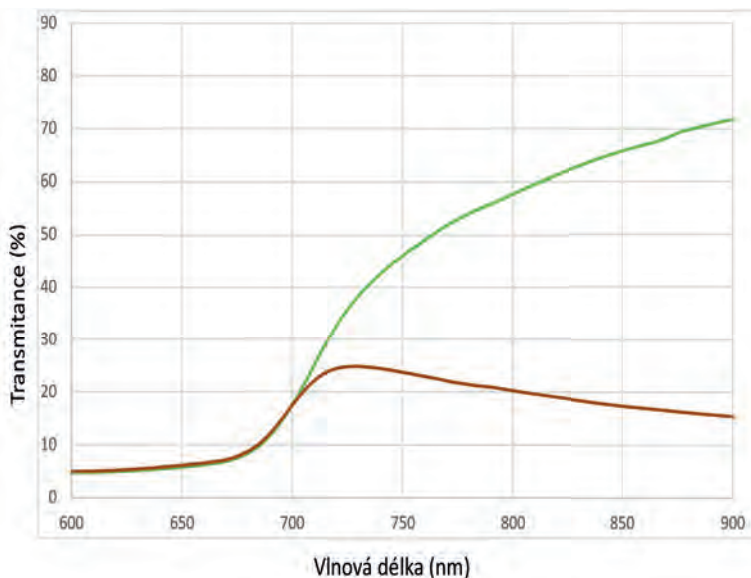
U PBk 31 byla popsána změna barevnosti při tepelném nebo mechanickém namáhání. Barevná změna znázorněná na obrázku 4 souvisí se změnou krystalové modifikace, kterou je možné pozorovat pomocí XRPD měření. Práce na využití termochromních vlastností vyústily v podání užitého vzoru –Termochromní nátěrová hmota [2].

**Obr. 4: Barevná změna související se změnou modifikace**



U PBk 31 byla pozornost zaměřena na spektrální chování v NIR oblasti. Na obr. 5 je znázorněno spektrální chování PBk 31 při měření proti černému a bílému pozadí po aplikaci v pojivu. Průběh spektrálních křivek jednoznačně naznačuje transparentnost v diskutované NIR oblasti. Uvedené vlastnosti je možné využít při aplikaci na tzv. „cool roof coating“ s požadavkem na NIR transparentní nátěrovou hmotu.

**Obr. 5: Spektrální chování Pigment Black 31 měření v NIR oblasti proti černému pozadí (hnědá křivka) a proti bílému podkladu (zelená křivka)**



## ZÁVĚR

Byla navržena a ve společnosti Synthesia, a.s. průmyslově realizována syntéza dvou perylenových pigmentů. Při zavádění výroby byla připravena a plně charakterizována nová nepopsaná látka, která je předmětem dalšího studování. Pigment Red 179 je u zákazníků testován pro použití v nátěrových hmotách. U Pigment Black 31 je použití směřováno do speciálních aplikací s využitím termochromních vlastností a transparency v NIR oblasti.

## LITERATURA

- [1]Smith M. H., *High Performance Pigments*, Wiley 2002
- [2]Držková M., Panák O., Alafid F., Vyňuchal J., Gotzmann R., Lišková L., Valtr J., *Termochromní nátěrová hmota*, užitný vzor č. 35 445
- [3]Kaur B., Quazi N., Ivanov I., Bhattacharya S.N., Near-infrared reflective properties of perylene derivatives, *Dyes and Pigments*, 92 (2012), 1108

# SYNTHESIS AND CHARECTERISATION OF ROSIAITE FOR THE NEEDS OF IDENTIFYING PIGMENTS IN FINE ART

## SYNTEZA A CHARAKTERIZACE ROSIAITU PRO POTŘEBY IDENTIFIKACE PIGMENTŮ VE VÝTVARNÉM UMĚNÍ

DOHNALOVÁ Ž.<sup>1</sup>, LUXOVÁ J.<sup>1</sup>, ŠULCOVÁ P.<sup>1</sup>, ANTUŠKOVÁ V.<sup>2</sup>, ŠEVČŮ R.<sup>2</sup>, KOTRLÝ M.<sup>3</sup>, TURKOVÁ I.<sup>3</sup>

*1 Department of Inorganic Technology, FCHT, University of Pardubice*

*2 National Gallery Prague*

*3 Prague Institute of Criminalistics*

### Summary

*The paper deals with synthesis and characterisation of rosielite, which is a white powder of chemical composition of  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ . The powders in high purity were synthesised by solid state reaction in two calcination steps at high temperatures for several hours. The first calcination was led at temperature of 600 °C and the second at 850 °C. The specimen was characterised by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. The colour parameters of  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  were calculated from VIS diffuse reflectance spectra and particle size distribution of the samples was evaluated by laser scattering on particles. On the basis of Raman spectra,  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  can be identified in the fine art where Naples yellow was used.*

### Key words

Roselite,  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ , Naples yellow, historical pigments

## INTRODUCTION

Naples yellow, is one of the oldest known synthetic yellow pigment, which production has been mentioned 3 500 years ago [1]. The theoretical chemical formula of Naples yellow is  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  and it belongs to the group of pyrochlore compounds. It is an analogue to the natural mineral oxyplumboroméite  $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O})$ , which crystallizes in the cubic system [2]. In the description of the Naples yellow also other compositions with different Pb:Sb ratio including  $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}_8(\text{SbO}_4)_2$ ,  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$  and other unidentified components have been given as well [3,4].  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$  and other unidentified components were also found in pigments and coloured tubes of 19th-century Naples yellow in addition to the cubic pyrochlore  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Higher quantities of the hexagonal  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  have been confirmed together with ternary oxides with tin in the tube from the third quarter of the 19<sup>th</sup> century [4].

$\text{PbSb}_2\text{O}_6$  is synthetic analogue to mineral rosielite. It has the hexagonal crystal structure with the space group of  $\text{P-31m}$  (162). It has a layered structure, where one  $\text{SbO}_6$  octahedron is connected by surrounding four octahedra by sharing edges, forming a layer sheet. The separated  $\text{PbO}_6$  octahedra are located in interlayers, without any direct connections. The couplings between  $\text{SbO}_6$  and  $\text{PbO}_6$  octahedra are formed by sharing corners [5]. Described ways of synthesis of  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  in literature are based on solid state reactions between lead oxide and antimony oxide [6–8]. Some stoichiometric compounds such as  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_{(3+x)}\text{Sb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47}$ ,  $\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $3\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{O}_9$  are being known to occur during solid state reaction [65].

For easier identification of pigments used in the fine art is good to know the basic characteristics of the pigments. Since the synthetic analogue of rosielite  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  can be part of Naples yellow, the main goal of the presented work was to synthesize  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  without any impurities, record its Raman spectrum and characterize the powder in terms of pigment

application properties. The obtained information about  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  can then be used to identify the pigments used in the fine arts.

## EXPERIMENTAL

Amount of approx. 5 g of the synthetic analogue to mineral rosiaite  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  was prepared by solid state reaction of reaction mixtures containing  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  or  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (all pure, Lachema n.p., CR). Initial reagents in stoichiometric ratio were mixed thoroughly by grinding in an agate mortar, placed into the alumina crucibles and then heated in two types of furnaces at temperatures 600 °C and 850 °C. The mixtures No. II A ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) and IV A ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) were heated in a laboratory furnace (Clasic, CR) with heating rate 10 °C.min<sup>-1</sup> at temperature of 600 °C for 96 hours in several steps. After each step (24 h) the mixtures were cooled down to room temperature, grind and phase composition was analysed. The next calcination of the semi products was performed at temperature of 850 °C for 48 hours in two steps. The mixtures No. I B ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) and IV B ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) were heated in tube furnace (LAC, CR) open to the atmosphere with heating rate 10 °C.min<sup>-1</sup> at temperature of 600 °C for total time 60 hours in three steps and for 48 hours in two steps at temperature of 850 °C. The reaction mixtures No. II C ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) and IV C ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) were also heated in opened tube furnace (LAC, CR), but the first calcination step at temperature of 600 °C lasted for 12 hours with heating rate 10 °C.min<sup>-1</sup> and the calcination at temperature of 850 °C for 72 h in total.

The phase composition of the semi products and final products was studied by X-ray diffraction analysis using a MiniFlex 600 (Rigaku, Japan) diffractometer with 1D d/teX Ultra silicon strip detector. The data were collected within 2 $\theta$  angle in range of 10–80° at a step size of 0.02° and a speed of 10 °C.min<sup>-1</sup> by using  $\text{CuK}_\alpha$  line.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0.15418$  nm) radiation was used for the angular range of  $2\theta < 35^\circ$ , and  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 0.15405$  nm) was used for the range of  $2\theta > 35^\circ$ . The identification of individual phases was based on the matching of the obtained diffraction patterns with the data contained in the JCPDS database.

Colour of the synthesized pigments was evaluated after their application to the organic matrix (dispersive acrylic paint Luxol, AkzoNobel). Coloured films were prepared by deposition of the slurries containing 1 g of the pigment and 0.5 g on the white non-absorbing paper. The thickness of the wet film was 100  $\mu\text{m}$ . The colour properties of the films were objectively evaluated by measuring the spectral reflectance by using a spectrophotometer Ultra Scan VIS (HunterLab, USA). The measurement conditions were as follows: an Illuminant D65 and measuring geometry d/8°. For description of colour, the CIE  $L^*a^*b^*$  colour space (also referred as CIELAB) was used. The colour properties of the samples were compared to each other based on the calculation of total colour difference  $\Delta E^*_{\text{CIE}}$  according to formula  $\Delta E^*_{\text{CIE}} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$  [8].

Particle size distribution of the products was evaluated by using a Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, UK). The equipment employs a scattering of incident light on particles. The signal was evaluated based on Mie theory.

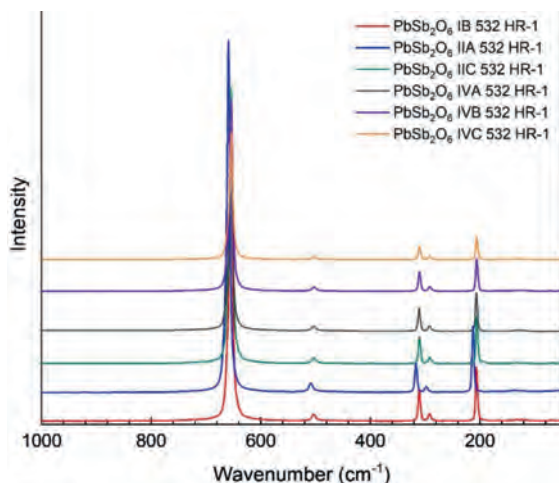
The molecular analysis using Raman micro-spectroscopy was performed with a Thermo Scientific DXR Raman Microscope in combination with an Olympus confocal microscope in a spectral range of 50–1800  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . NIR excitation laser emitting at 780 nm and a green laser emitting at 532 nm were used, the laser output ranging between 1 and 10 mW, measurement time 300 s. The spectra were evaluated by software Omnic 9.

## RESULTS AND DISCUSSION

The diffractograms of all final products of calcination proved the successful synthesis of hexagonal  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  with space group  $P\text{-}31m$  (162). On the diffractogram of the sample II C, the lines corresponding to the initial reagent of  $\text{PbO}$  were identified as an impurity next to the  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  main phase. All diffractograms also contain three very weak lines that were not identified ( $2\theta \approx 30.4^\circ$ ,  $\approx 38.4^\circ$  and  $\approx 49.8^\circ$ ). By comparing the samples prepared from reaction mixture IV calcination in both furnace types in different calcination regimes, it was found that all samples achieve comparable diffraction line intensities. The highest noise level is recorded on the diffractogram of sample IV A, calcined in the laboratory furnace. The smoothest and thus the diffractogram with the least noise is shown in sample IV C.

Prepared samples of  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  are homogeneous. The yellowish white colour of the grains is uniform and the differences in the obtained Raman spectra are negligible with the main absorption band reaching maximum at  $654\text{--}655\text{ cm}^{-1}$  and less intense bands at  $206\text{--}207\text{ cm}^{-1}$  and  $310\text{--}312\text{ cm}^{-1}$  (Figure 1.). The main characteristic bands correspond to those found in the Raman spectra of Naples yellow grains [9]. This suggests that  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  is a compound that is easily obtained in the production of Naples yellow, and these Raman spectra may help to identify this compound in art.

**Fig. 1: Raman spectra of the samples  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  (laser 532 nm, HR)**



As mentioned above, all samples are yellowish white and the colour differences between them are almost indistinguishable by a human eye. Yet it can be argued that sample IV C appears to be the whitest. The samples were subjected to measurements of VIS diffuse reflectance spectra and calculation of colour parameters. The colour parameters expressed in CIE  $L^*a^*b^*$  colour space are summarised in Table 1. Values of the lightness component of the samples colour, expressed as the parameter  $L^*$ , fluctuate between 93.5–95.3. And it is the sample IV C that has the highest value of the parameter  $L^*$  as well as the same sample has the smallest value of the parameter  $b^*$ , expressing amount of yellow colour component in the final colour. The total colour difference between samples, expressed by the  $\Delta E^*_{\text{CIE}}$  parameter, is related to the whitest IV C sample. The biggest total colour difference was found in the case of the samples II A and IVA synthesised in the laboratory furnace and in the sample II C that was calcinated in the tube



furnace. These samples have the highest values of parameter  $b^*$ , especially the sample IV A, whose diffractogram recorded the biggest noise. This means that although the XRD analysis showed a single-phase composition in almost all samples, the samples may contain an additional phase in amounts below the detection limit.

**Tab. 1: Colour parameters of the samples  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$**

| Sample No. | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ | $\Delta E^*_{\text{CIE}}$ |
|------------|-------|-------|-------|---------------------------|
| II A       | 94.7  | -1.3  | 6.2   | 1.2                       |
| IV A       | 93.5  | -3.0  | 12.2  | 2.2                       |
| I B        | 94.1  | -1.1  | 5.3   | 0.5                       |
| IV B       | 94.5  | -1.3  | 5.6   | 0.9                       |
| II C       | 94.9  | -1.5  | 6.5   | 1.4                       |
| IV C       | 95.3  | -1.3  | 4.2   |                           |

Particle size distribution of the samples is summarised in Table 2. The whitest sample IV C has the biggest particles and the widest particle size distribution. Fifty percent of particles are less than  $26.9\ \mu\text{m}$  and ninety percent of particles are less than  $133.7\ \mu\text{m}$ . On the other hand, the samples prepared by calcination in the laboratory furnace are the finest. These yellowish powders have the particle size distribution narrower. Almost all particles are less than  $58\ \mu\text{m}$  and the median of the particle size is under  $10\ \mu\text{m}$ .

**Tab. 2: Particle size distribution of the samples  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$**

| Sample No. | $d_{10}\ [\mu\text{m}]$ | $d_{50}\ [\mu\text{m}]$ | $d_{90}\ [\mu\text{m}]$ |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| II A       | 1.7                     | 7.8                     | 58.0                    |
| IV A       | 1.3                     | 9.5                     | 56.5                    |
| I B        | 2.2                     | 20.6                    | 103.6                   |
| IV B       | 2.7                     | 25.3                    | 119.5                   |
| II C       | 1.7                     | 14.4                    | 114.0                   |
| IV C       | 2.0                     | 26.9                    | 133.7                   |

## CONCLUSION

Synthetic analogue of rosiite described by chemical formula  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  was successfully synthesised by solid state reaction between lead and antimony oxides. The products of high purity were prepared by calcination at temperature of  $600\ ^\circ\text{C}$  for 12 hours and subsequently at temperature of  $850\ ^\circ\text{C}$  for 72 hours. Calcination took place in the tube furnace open to the atmosphere.  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  has white colour. In the literature there are no information about synthesis and use of a pigment of this composition in fine arts, but it can be the minority admixture of yellow pigment Naples yellow. Based on the obtained Raman spectra of synthesised samples of  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  the pigment can be detected in historical fine art.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research has been supported by the programme of the Ministry of the Interior of the Czech Republic: Strategic Support for the Development of Security Research of the Czech Republic ČR 2021–2025 (IMPAKT 1), grant project: The Development of a Strategic Cluster for Effective Instrumental Technological Methods of Forensic Authentication of Modern Artworks, identification code VJ01010004.

## REFERENCES

- [1] Rosi F., Manuali V., Miliani C., Brunetti B. G., Sgamellotti A., Grygar T., Hradil D., Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  doped with tin and zinc, *J. Raman Spectrosc.*, 2009, 40, p107.
- [2] Lopes G.A.C., Atencio D., Ellena J., Andrade M.B., Roméite-Group Minerals Review: New Crystal Chemical and Raman Data of Fluorcalciomoméite and Hydrocalciomoméite, *Minerals*, 2021, 11, p1409.
- [3] Rosi F., Manuali V., Grygar T., Bezdicka P., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Burgio L., Seccaroni C., Miliani C., Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies, *J. Raman. Spectrosc.*, 2011, 42, p407.
- [4] Dik J., Hermens E., Early production recipes for lead antimonate yellow in Italian art, *Archaeometry*, 2005, 47, p593.
- [5] Zhang K.L., Lin X.P., Huang F.Q., Wang W.D., A novel photocatalyst  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  for degradation of methylene blue, *J. Mol. Catal. A.*, 2006, 258 p185.
- [6] Aslan G.H., Some novel phases in binary system of  $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ , *Asian J. Chem.*, 2014, 26, p5991.
- [7] Roper A.J., Leverett P., Murphyt T.D., Williams P.A., Stabilities of byströmite,  $\text{MgSb}_2\text{O}_6$ , ordonezite,  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  and rosiite,  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ , and their possible roles in limiting antimony mobility in the supergene zone, *Mineralogical Magazine*, 2015, 79, p537.
- [8] Commission Internationale de l'Éclairage, "Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometric colour terms", Supplement No.2 of CIE publication No. 15 (E1-1,31) 1971, Paris Bureau Central de la CIE, 1978.
- [9] Pelosi C., Agresti G., Santamaria U., Mattei E., Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic methods of analysis, *e-PS*, 2010 7 p108.

# STANOVENÍ FOTOKATALYTICKÉ ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK NA RŮZNÝCH TiO<sub>2</sub> MATERIÁLECH

## DETERMINATION OF PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF VOLATILE ORGANICS COMPOUNDS REMOVAL ON VARIOUS TiO<sub>2</sub> MATERIALS

BAUDYS M., BERTHET E., LHOTKA M., KRÝSA J.

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

### Summary

*This work deals with the preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticulate layers of various mass (from 0.05 to 2 mg/cm<sup>2</sup>) from three commercial nanopowder materials P90, P25 and CG 300, their characterisation (profilometry) and evaluation of their photocatalytic activity in gaseous phase in a plug-flow photoreactor according to the ISO standard (ISO 22197-2). Hexane was chosen as a single model pollutant and in addition a mixture of four compounds (acetaldehyde, acetone, heptane and toluene) was used for the evaluation of the efficiency of simultaneous removal of more pollutants. A linear dependence between the layer mass and the thickness of the layer for all materials was found. BET measurement showed that the real area of photocatalytic layer was higher for P90 than for P25. Hexane conversion increased with layer thickness up to a maximum value (44 % for P90 layer). In the case of the simultaneous degradation of four compounds, the conversion of each compound was different. Acetaldehyde was best degraded, followed by acetone and toluene, the least degraded compound was heptane.*

### Key words

TiO<sub>2</sub>, photocatalytic activity, hexane

## INTRODUCTION

Titanium dioxide is most widespread white pigment due to its high refractive index. TiO<sub>2</sub> is stable, nontoxic and relative cheap material. Beside pigmentary properties, TiO<sub>2</sub> is also known for its photocatalytic function especially in case of nanocrystalline anatase. Surfaces covered by TiO<sub>2</sub> are able after UV irradiation to decompose stable organic compounds to harmless intermediates CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and ions. Interesting application of semiconductor photocatalysis is air treatment, which can be applied in interiors to decomposed acetaldehyde or formaldehyde – compounds having negative effect on human health. Important is also the ability of TiO<sub>2</sub> to inactivate grow of microorganism after exposition of UV light [1].

This contribution deals with characterization of commercial TiO<sub>2</sub> powders which can be applied in photocatalytic air treatment processes. Attention will to texture properties and influence of layer thickness on photocatalytic activity in gaseous phase.

## EXPERIMENTAL

Three commercial TiO<sub>2</sub> powders marked P25, P90 (Evonik) and CG300 (Precheza) were ultrasonically dispersed in water and deposited on the glass support to prepared layers with different TiO<sub>2</sub> coverage (0.05–2 mg/cm<sup>2</sup>). Thickness of the layer was measured using profilometer DektakXT (Bruker). Photocatalytic activity was determined based on ISO 22197-2 method, which was modified by the changing of the model compound to hexane and mixture of four pollutants including acetaldehyde, heptane, acetone and toluene). Total flowrate of the test gas was 1 dm<sup>3</sup>/min and initial concentration was 5 ppm in case of acetaldehyde and hexane and 1 ppm of each compound in case of mixture of acetone, acetaldehyde heptane and toluene. Concentration

of model compound was measured using GC-FID chromatography equipped with Jethanizer nozzle to determine the concentration of  $\text{CO}_2$ .

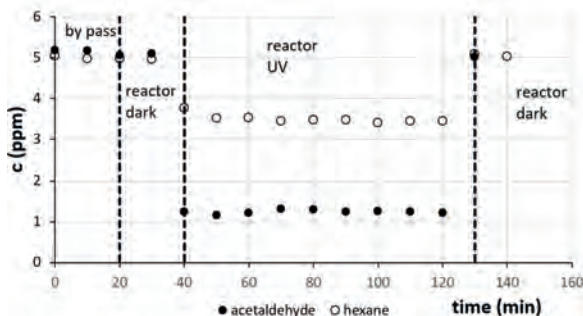
## RESULTS AND DISCUSSION

From  $\text{TiO}_2$  powders were prepared layers differing with coverage of  $\text{TiO}_2$  in the range of 0.05 to 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . In case of P90 with increasing layer thickness porosity decreases from 75 % to 37 %. On the other hand, in case of P25 porosity does not change significantly and is almost about 70 %. We can see that the thickness linearly increases with increasing coverage. P25 exhibit crystal size of anatase about 22 nm (XRD) and exhibit BET surface area about 45  $\text{m}^2/\text{g}$ . Similar value of surface area was observed for particle layer with coverage in the range of 0.2–1  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Contrary to it P90 exhibit smaller crystal size about 13 nm and thus it exhibit higher BET surface area about 109  $\text{m}^2/\text{g}$ . In case particle layer, P90 exhibit similar surface area for  $\text{TiO}_2$  coverage 0.2 and 0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , for coverage 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  surface area decreases up to 80  $\text{m}^2/\text{g}$ . CG300 exhibit smallest crystals about 5 nm, and thus show the highest BET surface area about 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Tab. 1: Thickness of  $\text{TiO}_2$  drop-casted layers and their calculated porosity**

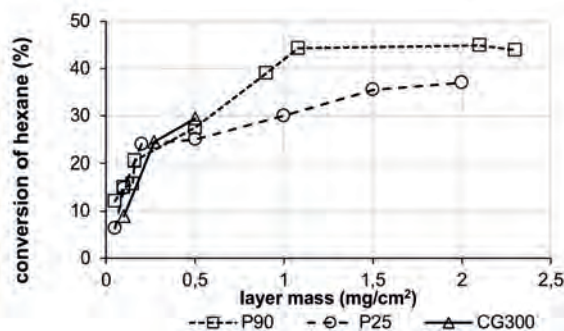
| Powder | Layer mass [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ] | Layer thickness [ $\mu\text{m}$ ] | Porosity [%] |
|--------|----------------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| P90    | 0.05                                   | $0.53 \pm 0.06$                   | 75           |
|        | 0.15                                   | $0.98 \pm 0.18$                   | 60           |
|        | 0.27                                   | $1.37 \pm 0.15$                   | 51           |
|        | 0.67                                   | $3.41 \pm 0.56$                   | 50           |
|        | 1.05                                   | $4.54 \pm 0.18$                   | 41           |
|        | 2.32                                   | $9.42 \pm 0.37$                   | 37           |
| P25    | 0.05                                   | $0.63 \pm 0.1$                    | 60           |
|        | 0.1                                    | $0.8 \pm 0.1$                     | 67           |
|        | 0.2                                    | $1.6 \pm 0.2$                     | 69           |
|        | 0.5                                    | $3.8 \pm 0.2$                     | 69           |
| CG300  | 0.32                                   | $1.7 \pm 0.4$                     | 52           |
|        | 0.5                                    | $3.0 \pm 0.5$                     | 58           |

**Fig. 1: Comparison of hexane and acetaldehyde conversion (layer P25 0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).**



In Fig. 1. There is shown concentration dependence of acetaldehyde and hexane during photocatalytic experiment. It results that conversion of acetaldehyde is about 75 %. At such high conversion the rate of photocatalytic degradation can be affected by the mass transfer limitation process [2], thus for next experiments acetaldehyde was replaced by hexane which shows conversion about 25 % only.

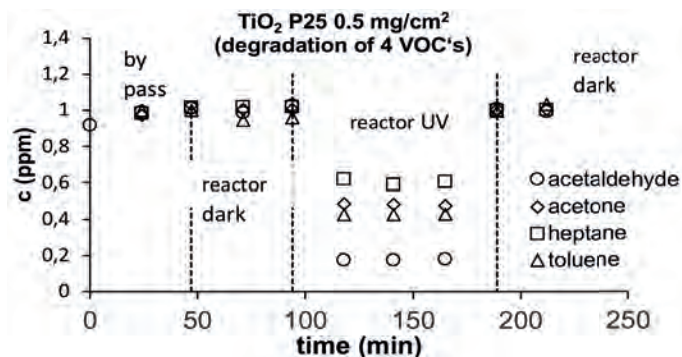
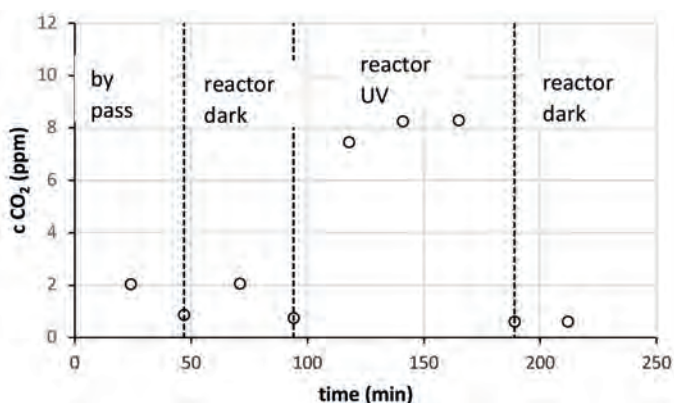
**Fig. 2: Conversion of hexane as a function of  $\text{TiO}_2$  coverage**



In Fig. 2 there is shown summary of hexane conversion depending on  $\text{TiO}_2$  coverage. We can see that up to coverage  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  photocatalytic activity is comparable in all three  $\text{TiO}_2$  powders. With higher coverage (higher than  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ ) layer prepared from CG300 shows poor adhesion to glass substrate, thus it is not possible to measure photocatalytic activity. Comparing P25 and P90 it results that in case of P25 photocatalytic activity gradually increases. On the other hand in case P90 we can see steep increase of hexane conversion in the range of  $0.5\text{--}1 \text{ mg/cm}^2$ . With further increase of  $\text{TiO}_2$  loading, photocatalytic activity does not change and is almost stable. It results that upon certain limit part of the  $\text{TiO}_2$  is not available to photocatalytic reaction, for example UV light can't reach the whole surface or surface is not available for hexane [3].

In practical application of photocatalytic air treatment, we have not usually only single compound but we have mixture of various organics compounds. Thus the single compound hexane was replaced by the mixture of 4 gases containing acetaldehyde, toluene, heptane, and acetone. Dependence of 4 compounds during photocatalytic experiment on  $\text{TiO}_2$  P25 layer ( $0.5 \text{ mg/cm}^2$ ) is shown in Fig. 3. We can see that acetaldehyde is easiest to be removed, while heptane shows the lowest conversion. This difference can be attributed to solubility in water. Miscible acetaldehyde [4] exhibit higher affinity to hydrophilic  $\text{TiO}_2$  surface, while worst soluble non-polar heptane shows lower affinity to  $\text{TiO}_2$  surface thus it shows lowest degradation rate.

Beside conversion of 4 VOC's also amount of produced  $\text{CO}_2$  was determined (Fig. 4). Theoretical amount of produced  $\text{CO}_2$ , which is equal to following measured conversion acetaldehyde (82 %), acetone (50 %), heptane (40 %) and toluene (56 %) is 10 ppm. As follows from Fig. 4 the measured concentration of  $\text{CO}_2$  is about 8.3 ppm indicating the rate of mineralisation about 83 %.

Fig. 3: Dependence of concentration of 4 VOC's on P25 layer ( $0.5 \text{ mg/cm}^2$ )Fig. 4: Dependence of  $\text{CO}_2$  production P25 layer

## SUMMARY

Photocatalytic properties of three commercial powders were evaluated. It results that up coverage  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  photocatalytic activity (expressed as hexane conversion) is comparable for all measured  $\text{TiO}_2$  powders. With increasing coverage, P25 and P90 behave differently. In case of P25 only slightly increase of hexane conversion with increasing coverage was reported, on the other hand in case of P90 photocatalytic activity dramatically increases up to  $1 \text{ mg/cm}^2$ . In case of mixture of 4 VOC's higher degradation rate was observed for acetaldehyde while for heptane was observed the smallest. This phenomenon can be attributed to various solubility of acetaldehyde and heptane, miscible acetaldehyde exhibit higher affinity to hydrophilic  $\text{TiO}_2$  surface, thus its activity is higher compared to non polar heptane. By measuring of produced  $\text{CO}_2$ , the level of mineralization of 4 VOC's was calculated to 83%.

*Acknowledgment: The authors would like to thank the Grant Agency of the Czech Republic (project number 21-27243S) for financial support.*

## REFERENCES

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. And Photobiol C:Chemistry* 2000. 1 p1.
- [2] Minero et. al, On the Standardization of the Photocatalytic Gas/Solid Tests, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2013 (11), p717–732.
- [3] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Topics in catalysis*, 34 (2005), p49–65.
- [4] Routledge, editor, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102nd edition 2021–2022.

# OBJASNĚNÍ PŘÍČIN TVORBY PUCHÝŘJÍCÍCH DEFEKTŮ V POVRCHOVÉ ÚPRAVĚ KOMPOZITNÍCH PROFILŮ

## CLARIFICATION OF THE FORMATION THE BLISTERING DEFECTS IN THE SURFACE TREATMENT OF COMPOSITE PROFILES

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o.

### Summary

*The study clarifies the sequence of causes that resulted in the formation of undesirable blistering defects in the surface treatment of composite profiles, produced by the pultrusion process and subsequently surface treated in the paint shop by wet painting. The study describes several different and independent research methods to clarify the true causes of deterioration of the surface treatment of composite profiles.*

### Keywords

pultruded composite profile, surface treatment of composite profile, external exposure, blistering defects, internal porosity of paint layers.

## 1 ÚVOD

Pultruze je velmi dobře zvládnutá průmyslová technologie kontinuální výroby profilů rozmanitých tvarů, ať už uzavřených nebo otevřených, a to kombinovanou technikou tažení + protlačování (viz. pultrusion, pull = táhnout + extrusion = protlačení).

Pultruzní technologie umožňuje oproti ručnímu zhotovení kompozitů mnohem vyšší produktivitu, ale i vyšší, resp. trvalejší úroveň kvality. K pultruzi se nejčastěji používají polyesterové pryskyřice, jež jsou levnější a lze je velmi snadno i velmi rychle vytvrdit, zejména při zvýšené teplotě.

Další předností pultruzního procesu oproti ručnímu kladení je mnohem vyšší podíl výztuže, zejména na bázi skelných vláken, který může přesahovat až 70 % oproti ručnímu laminátu, s podílem výztuže pod 30 %. Vyšší podíl vláknenné výztuže v profilu znamená vyšší mechanické parametry, jako např. pevnost, tuhost apod. Zároveň oproti dřevěným profilům mají kompozitní profily mnohem nižší navlhavost a jsou v podstatě nehořlavé, přičemž se dají velmi dobře lepit díky vysokému podílu sklovláknité výztuže.

Proto je nasnadě, že roste obliba využití kompozitních profilů v mnohých sektorech průmyslu, např. ve stavebnictví, kde se kompozitní profily čím dál více uplatňují jako obklady fasádní nebo venkovní obklady oken či dveří. Pokud probarvení hmoty kompozitu na různé barevné odstíny není snadné, resp. je nemožné, řeší se povrchová úprava klasickým postupem, nejčastěji mokřým lakováním ve 2 až 3 vrstvách.

Kromě mokřých procesů povrchové úpravy profilů existují i techniky kašírování, kdy se na profil nažehlí fólie, ale v této studii je uvedeno zkoumání příčin vzniku defektů v povrchové úpravě zhotovené právě mokřým lakováním.

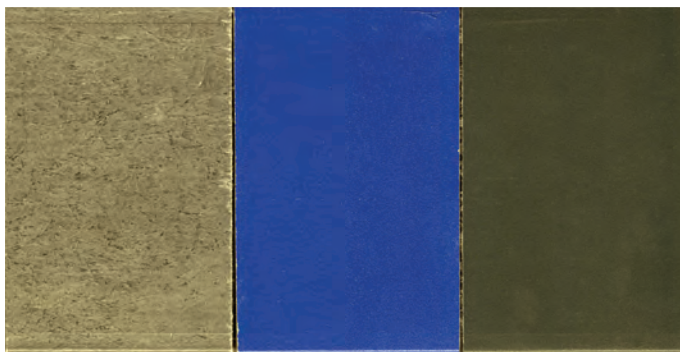


## 2 POPIS EXPERIMENTÁLNÍCH METOD

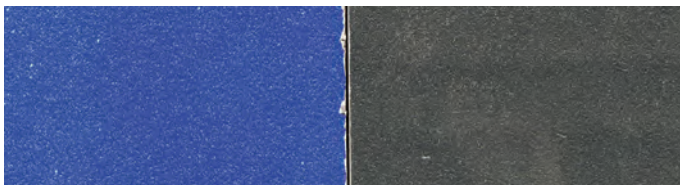
**Obr. 1:** Nález - detail výskytu puchýřů v PÚ kompozitního profilu – spodní část okenního obkladu



**Obr. 2:** Vzorky výřezů z profilů k laboratornímu zkoumání.



**Obr. 3:** Modrý odstín PÚ má výrazněji strukturovanou pohledovou vrchní vrstvu nátěru.



### 2.1 Ověření pórovitosti nátěrového systému ve vlhkém teple dle ČSN EN ISO 6270-2

**Obr. 4:** Srovnávací ověření odolnosti NS vůči vlhkosti v urychlené vlhkostní zkoušce, 48 h

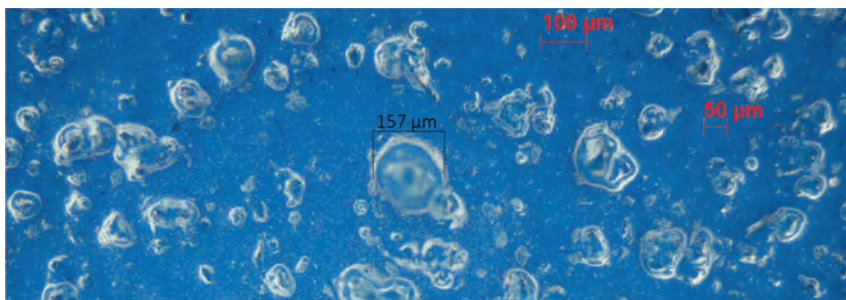


**Obr. 5: Srovnávací ověření odolnosti NS vůči vlhkosti v urychlené vlhkostní zkoušce, 72 h**

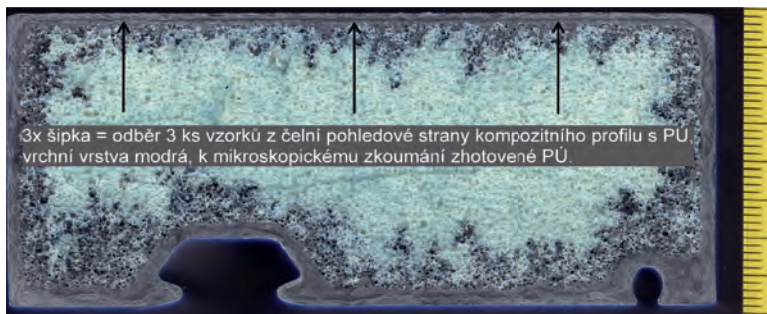
Odolnost nátěrového systému vůči navlhání byla ověřena v urychlené korozní zkoušce v prostředí 100 % rel. vlhkosti vzduchu a teploty  $40 \pm 3^\circ\text{C}$  s tím, že teplota uvnitř korozní komory byla nastavena na spodní hranici, tj. na  $37^\circ\text{C}$ .

Obrázky 4 a 5 velmi dobře dokumentují, že nátěrový systém v modrém provedení a výraznější stukturou velmi snadno navlhal, což se projevilo rychlou tvorbou výrazných puchýřů co do velikosti a množství. Naproti tomu nátěrový systém v tmavém provedení a jemněji strukturovanou vrchní vrstvou prokázal za stejných podmínek vlhkostní zkoušky vyhovující odolnost, tedy bez výskytu puchýřů.

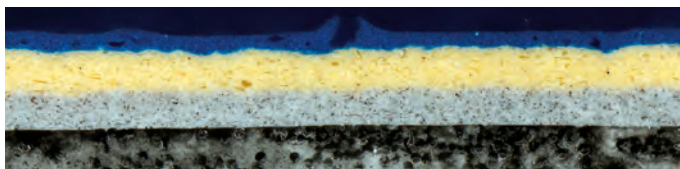
## 2.2 Optická mikroskopie povrchu modré vrchní vrstvy

**Obr. 6: Detail na typický vzhled strukturované vrchní modré vrstvy nátěru, 100x zv., temné pole**

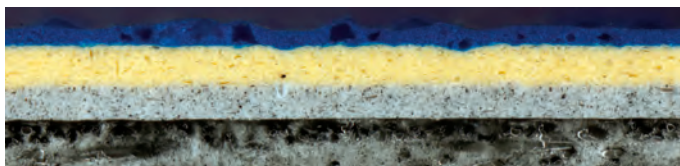
## 2.3 Optická mikroskopie kolmého řezu nátěrovým systémem v dodaném stavu z výroby

**Obr. 7: Celkový pohled na řez pultruzním profilem s problematickou povrchovou úpravou**

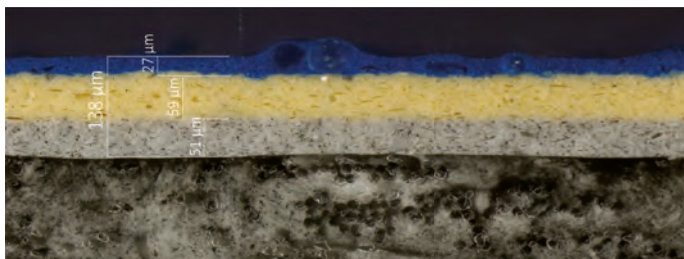
**Obr. 8:**



**Obr. 9:**



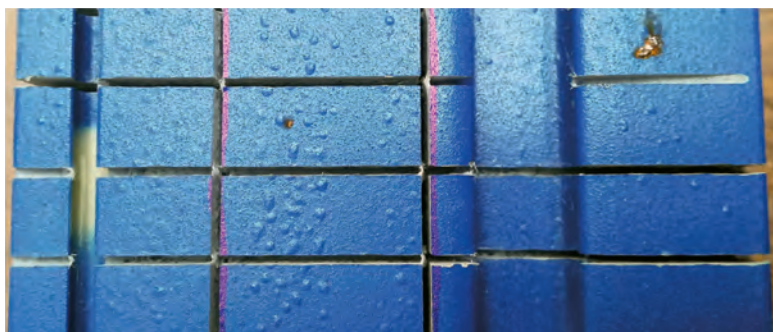
**Obr. 10:**



Obr. 8, 9, 10 Zaměření nátěrového systému, celkem 3 vrstvy nátěrů, vrchní, pohledová modrá a strukturovaná vrstva vykazuje obrovské množství velkých pórů, které na mnoha místech prostupují celou tloušťkou vrchní vrstvy. Celková DFT NS v místě zaměření 138 µm. 200x zv. TP.

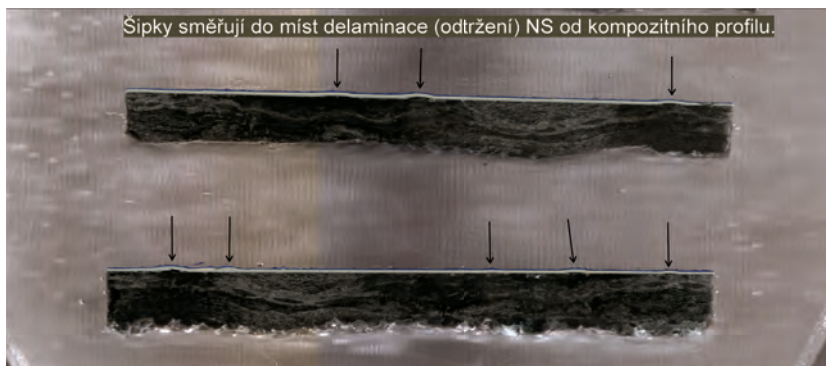
#### 2.4 Optická mikroskopie kolmého řezu nátěrovým systémem po vlhkostní zkoušce 72 h

**Obr. 11:** Příprava výřezů vzorků se zaměřením na místa výskytu defektních puchýřů v 3V-NS.

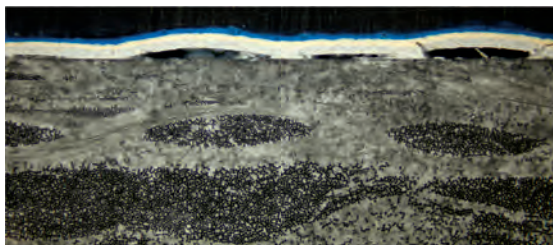




**Obr. 12:** Pohled na vyleštěné vzorky se zaměřením do míst výskytu puchýřujících defektů.



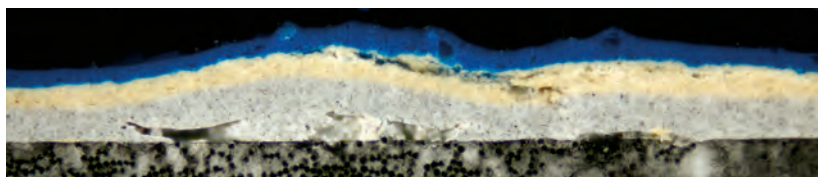
**Obr. 13:** Při tvorbě puchýřů došlo k odtržení celého 3-vrstvého NS od kompozitního podkladu, 50x, TP



**Obr. 14:** Závislost mezi koncentrací pórů ve vrchní vrstvě a velikostí puchýřů. 100x, TP



**Obr. 15:** Nález kombinovaného porušení PÚ, současná delaminace celého 3V-NS s tvorbou puchýřů + roztržení nátěrového systému ve žluté mezivrstvě. 100x, TP



### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro objasnění příčin tvorby puchýřujících defektů v nátěrovém systému bylo provedeno laboratorní zkoumání PÚ pultruzních profilů kombinací dvou metod, urychlené vlhkostní zkoušky v délce 72 h a optické mikroskopie povrchu pohledové vrstvy včetně mikroskopie kolmého řezu napříč nátěrovým systémem v dodaném stavu a po expozici 72 h ve vlhkém teple.

Obrazová dokumentace s příslušnými popisy podává ucelenou a srozumitelnou informaci o tom, že hlavním spouštěčem tvorby puchýřujících defektů bylo designování vrchní vrstvy do výrazné struktury, a to, bohužel se zapracováním obrovského množství různě velkých pórů do této vrstvy.

### 4 ZÁVĚR

Hlavní příčinou tvorby puchýřování 3-vrstvého NS pultruzního profilu bylo nevhodné upravení modré vrchní vrstvy speciálními aditivy, jež po aplikaci vytvořily výrazně strukturovanou vrstvu, což byl designový záměr, ale bohužel touto úpravou došlo k úplnému znehodnocení bariérového ochranného mechanismu. Nátěrový systém tak byl mnohem více namáhán snadným i rychlým navlháním a vysycháním, což postupně vyústilo v tvorbu puchýřujících defektů zejména na spodních částech profilového obložení, jež byly delší dobu navlhány.

#### Poděkování

Tento příspěvek byl připraven v rámci projektu MPO DKRVO.

# TESTING THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF ANTI-CORROSION PIGMENTS, FILLERS AND CONDUCTIVE POLYMERS ON THE ANTI-CORROSION EFFICIENCY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYASPARTIC COATING SYSTEM AND COMPARISON OF TWO TYPES OF POLYISOCYANATE HARDENERS

## TESTOVÁNÍ VLIVU SLOŽENÍ ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ, PLNIV A VODIVÝCH POLYMERŮ NA ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST A FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYASPARTÁTOVÉHO NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU A POROVNÁNÍ DVOU TYPŮ POLYISOKYANÁTOVÝCH TUŽIDEL

RAYCHA Y.<sup>1</sup>, KUSYN D.<sup>2</sup>, MAREK J.<sup>2</sup>, KOHL M.<sup>1</sup>, KALEDOVÁ A.<sup>1</sup>

*1 Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, CZ-532 10 Pardubice, Czech Republic,*

*2 RADKA spol. s. r.o. Pardubice, Na Lužci 706, 53341 Lázně Bohdaneč, Czech Republic.*

### Summary

*For the corrosion protection of metal materials, a number of paint binders are used in conjunction with suitable anti-corrosion pigments, the formulations of these paint materials are also optimized using a number of fillers or various additives. Chemically drying binders based on 2K epoxies and 2K polyurethanes are often used for the formulation of anti-corrosion coatings and entire protective systems. Currently, coatings and systems based on so-called polyaspartic binders appear to be very promising, in terms of low energy requirements for achieving final curing and very good technical and mechanical parameters. The systems can cure quickly without the need for additional heating, both at low temperatures and below freezing point down to 10 °C.*

*To optimize these coating systems, coatings based on polyaspartic binders containing inorganic anti-corrosion pigments, conductive polymers and inorganic fillers at different concentrations were formulated and prepared on a laboratory scale. The anti-corrosion properties of the coatings were tested in an atmosphere of neutral salt fog and continuous condensation, and the physical properties and mechanical resistance of the tested coatings were also determined. Based on the evaluation of all testing, the optimal composition of the formulation for the polyaspartate coating system was selected in terms of corrosion protection and high mechanical resistance.*

### Key words

Polyaspartic coatings, inorganic fillers, anticorrosive pigments, conductive polymers, polyaniline.

## INTRODUCTION

Corrosion protection of industrial metallic structures is of vital importance and intensive research work is carried in this field since decade. Economical loss due to corrosion globally is around 2.5 trillion USD [1]. By applying corrosion protection methods, it is estimated that around 15–35 % loss from corrosion could be recovered. Coating the metallic structure is an effective method to prevent corrosion and increase the working life of structure. Anticorrosive property of coatings is prime requirement when it comes to critical metallic structures like pipelines, ship hulls, bridges, statues, wagons. Polyaspartic system combines the best properties of a two-coat or three-coat protection system for steelwork, while taking production throughput to the next level.

Polyaspartic coating is well known as one of popular eco-friendly coatings because of non VOC and excellent mechanical properties such as fast curing, abrasion resistance, chemical resistance, light resistance and so on. Despite of a number of advantages applying polyaspartic coatings to industries, there are limitations to replace conventional polyurea and waterborne coatings in particularly continuous processing lines because of its very short pot life and relatively high price. The development of polyaspartic esters is fairly recent, with the initial work being reported in 1990. Zwiener, et al., first showed the applicability of polyaspartic esters as co-reactants for polyisocyanates. This patented technology was initially used in two-component polyurethane solvent-borne coating formulations because the polyaspartic esters are excellent reactive diluents for high-solids polyurethane coatings. They can be blended with hydroxyl functional polyester and polyacrylate co-reactants, thus allowing for reduction of volatile organic compounds (VOC) in relatively high solvent-containing coating systems. More recent developments have concentrated on achieving low or near-zero VOC-containing polyurea coatings where the polyaspartic ester is the main component of the co-reactant for reaction with a polyisocyanate. Because of the moderately fast curing feature, these coatings can offer productivity improvements, along with highbuild, low-temperature curing, and abrasion and corrosion resistance [2].

The polyaspartic direct-to-metal coating also features durable UV stability and low VOC content and long-lasting anti-corrosive protection for up to 25 years [3].

### The goals of study

Protective coating as per current standard, which is a three-coat system of zinc-rich primer/epoxy/polyurethane paint is widely used. However, a new class of coating systems consisting of a zinc-rich primer topcoated with fast-dry, high-build (thick film).

Polyaspartics promises anti-corrosive results that are comparable in some situations with the three-coat systems. These two-coat systems eliminate the intermediate epoxy layer, so painting a steel overpass can be completed overnight. When application specifications are followed, two-coat systems can reduce labor as well, increasing worker productivity and decreasing the overall cost of coating applications [4]. The curing reaction between -NH of aspartic and -NCO of blocked isocyanate and properties of coatings were improved by modifications in formulation of paints. Therefore, this article discusses about analyzing performance of polyaspartic coatings formulated with different kinds of Inorganic fillers, Anticorrosive pigments and conductive polymers. The mechanical resistance of the prepared films was evaluated using the results of mechanical tests. The anticorrosive efficiency of the prepared films was evaluated using the results of corrosion tests SST and Humidity.

Therefore, study of polyaspartic coatings by formulation it with incorporation of different types of commercially available inorganic fillers and anticorrosive pigments to get the optimum corrosion efficiency is studied. Overall whole study can be classified in three parts.

**Part 1** – Evaluation of anticorrosive property of polyaspartic coatings by incorporation of different inorganic fillers.

**Part 2** – Evaluation of anticorrosive property of polyaspartic coatings by incorporation of different anticorrosive pigments and varying its concentration.

**Part 3** – Evaluation of anticorrosive property of polyaspartic coatings by incorporation of different conductive polymers and varying its concentration.

Raw materials used were as follows.

**Tab. 1: Description of raw materials used to formulate and testing of polyaspartic coatings**

| Type                          | Material                                             |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Resin</b>                  | Polyaspartic resin 1 (med. reactivity)               |
|                               | Polyaspartic resin 2 (low. reactivity)               |
| <b>Inorganic Filler</b>       | Filler 1 (natural baryte 1)                          |
|                               | Filler 2 (natural baryte 2)                          |
|                               | Filler 3 talc / dolomite                             |
|                               | Filler 4 litopone 30% (ZnS/BaSO <sub>4</sub> )       |
|                               | Filler 5 magnesium oxide - nano (MgO)                |
| <b>Anticorrosive Pigments</b> | AC pigment 1 (zinc phosphate)                        |
|                               | AC pigment 2 (zinc free)                             |
| <b>Conductive Polymers</b>    | CP1 (polyaniline – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )  |
|                               | CP2 (polyaniline – PTSA)                             |
| <b>Hardener</b>               | Hardener 1 (silane –functional aliphatic HDI)        |
|                               | Hardener 2 (mixture of flexible aliphatic HDI – 9:1) |

## EXPERIMENTAL PART

Coatings were prepared in dissolver at 1300–1500 rpm, glass beads were used as grinding medium. Usual time for grinding paint was 40 mins. Coatings were applied to steel and glass panels and further investigated for mechanical and corrosion properties.

### Preparation of polyaspartic coatings by only inorganic fillers

In part 1 of the study, coatings were formulated by using inorganic fillers. There was total six batches were prepared which are as follows:

**P1B1-** Filler 1 (natural baryte 1) – 20%

**P1B3-** Filler 3 (talc / dolomite) – 20%

**P1B5-** Filler 5 (MgO) – 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%

**P1B2-** Filler 2 (natural baryte 2) – 20%

**P1B4-** Filler 4 (litopon) – 20%

**P1B6-** Filler 5 (MgO) – 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10%

### Preparation of polyaspartic coatings by anticorrosive pigments

In part 2 of the study, coatings were formulated by using anticorrosive pigments and inorganic fillers. Anticorrosive pigments were added by reducing the concentration of filler 3. There was total six batches were prepared which are as follows:

**P2B1-** AC Pigment 1 (zinc phosphate) – 3%

**P2B4-** AC Pigment 2 (zinc free) – 1%

**P2B2-** AC Pigment 1 (zinc phosphate) – 5%

**P2B5-** AC Pigment 2 (zinc free) – 2%

**P2B3-** AC Pigment 1 (zinc phosphate) – 7%

**P2B5-** AC Pigment 2 (zinc free) – 2%



### Preparation of polyaspartic coatings by conductive polymer

In part 3 of the study, coatings were formulated by using conductive polymers and inorganic fillers. Conductive polymers were added by reducing the concentration of filler 3 (talc / dolomite). Two types of conductive polymers were used CP1 (polyaniline- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) and CP2 (polyaniline-PTSA). There was total six batches were prepared which are as follows:

**P3B1-** CP1 (polyaniline- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1%

**P3B4-** CP2 (polyaniline-PTSA) – 1%

**P3B2-** CP1 (polyaniline- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2%

**P3B5-** CP2 (polyaniline-PTSA) – 2%

**P3B3-** CP1 (polyaniline- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3%

**P3B6-** CP2 (polyaniline-PTSA) – 3%

### Application of coatings

2K Polyaspartic coatings were applied by using two different types of hardeners (Hardener 1 and Hardener 2). Steel and glass panels were applied by use of applicators having varying WFT. Usually coating on steel panels were applied with WFT 300  $\mu\text{m}$  and on glass with WFT 150  $\mu\text{m}$ .

### Mechanical properties of the coatings

Several performance tests were carried out to check the mechanical properties of different coating films. The physical-mechanical quantities indicate the flexibility, the elasticity and the strength of the paint film. These tests provide a basis for studying the mechanism of action of protective organic coatings. The physico-mechanical evaluation was carried out after application on steel panels – size 100 mm  $\times$  50 mm  $\times$  0.5 mm (Standard low-carbon steel panels QD-24, Q-Lab Corporation). The dry film thickness (DFT) was measured with a magnetic gauge according to ISO 2808.

### The degree of the adhesion of the coatings by a lattice method (ISO 2409)

Determination was made by means of a special cutting blade with cutting edges 2 mm apart and involved the degree of adhesion of the created 2 mm  $\times$  2 mm squares to a base substrate.

### Corrosion test procedures

Environmental influence on the paints is studied by various corrosion tests where the atmospheric conditions are intensified. Film degradation, and primarily the extent of corrosion under the paint film on a protected base are studied. The accelerated corrosion test was carried out in an NaCl atmosphere with water steam condensation. The first test paints were applied on the steel panels - size 152 mm  $\times$  102 mm  $\times$  0.8 mm (Standard low-carbon steel panels S-46, Q-Lab Corporation) by an applicator with a 300- $\mu\text{m}$  slit. The dry film thickness (DFT) was measured with a magnetic gauge according to ISO 2808.

The degree of blistering on the surface of the coatings (ASTM D 714-78), the degree of corrosion at the test scribe (ASTM D 1654-92) and the degree of steel surface corrosion (ASTM D 610-85) were evaluated after the exposure in the corrosive environments after 120, 480 and 720 hours.

### Condensation test - Humidity chamber exposure (ISO 6270)

The exposure of the samples in a testing chamber was performed, the machine is used to evaluate the moisture resistance of the coating system in the high humidity environment of continuous condensation. The condensation test machine simulates rain and dew damage to the coating by producing continuous condensation on the surface of the sample under test.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Results of the mechanical properties of coating systems

The results of physico-mechanical tests are given in Table 2 (a–c). Results of hardness and degree of adhesion is mentioned. Adhesion is excellent of almost all the coatings whereas the hardness is different.

**Tab. 2a: Mechanical properties of the polyaspartic coatings (part 1) WFT =  $150 \pm 5 \mu\text{m}$**

| Batch                                               | Hardener   | Cross cut test [dg.] | Hardness König 7 Days [swing count] |
|-----------------------------------------------------|------------|----------------------|-------------------------------------|
| Filler 1 (natural baryte 1) – 20%                   | Hardener 1 | 0/5B                 | 58                                  |
| Filler 1 (natural baryte 1) – 20%                   | Hardener 2 | 1/4B                 | 39                                  |
| Filler 2 (natural baryte 2) – 20%                   | Hardener 1 | 0/5B                 | 57                                  |
| Filler 2 (natural baryte 2) – 20%                   | Hardener 2 | 1/4B                 | 45                                  |
| Filler 3 (talc / dolomite) – 20%                    | Hardener 1 | 0/5B                 | 47                                  |
| Filler 3 (talc / dolomite) – 20%                    | Hardener 2 | 4/1B                 | 39                                  |
| Filler 4 (litopone) – 20%                           | Hardener 1 | 0/5B                 | 50                                  |
| Filler 4 (litopone) – 20%                           | Hardener 2 | 1/4B                 | 47                                  |
| Filler 5 MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%  | Hardener 1 | 0/5B                 | 49                                  |
| Filler 5 MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%  | Hardener 2 | 0/5B                 | 54                                  |
| Filler 5 MgO 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10% | Hardener 1 | 0/5B                 | 54                                  |
| Filler 5 MgO 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10% | Hardener 2 | 2/3B                 | 57                                  |

**Tab. 2b: Mechanical properties of the Polyaspartic coatings (part 2) WFT =  $150 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch             | Hardener   | Cross cut test [dg.] | Hardness König 7 Days [swing count] |
|-------------------|------------|----------------------|-------------------------------------|
| AC pigment 1 – 3% | Hardener 1 | 0/5B                 | 39                                  |
| AC pigment 1 – 3% | Hardener 2 | 0/5B                 | 45                                  |
| AC pigment 1 – 5% | Hardener 1 | 0/5B                 | 51                                  |
| AC pigment 1 – 5% | Hardener 2 | 0/5B                 | 49                                  |
| AC pigment 1 – 7% | Hardener 1 | 0/5B                 | 44                                  |
| AC pigment 1 – 7% | Hardener 2 | 0/5B                 | 42                                  |
| AC pigment 2 – 1% | Hardener 1 | 0/5B                 | 52                                  |
| AC pigment 2 – 1% | Hardener 2 | 5/0B                 | 47                                  |
| AC pigment 2 – 2% | Hardener 1 | 1/4B                 | 63                                  |
| AC pigment 2 – 2% | Hardener 2 | 2/3B                 | 48                                  |
| AC pigment 2 – 3% | Hardener 1 | 0/5B                 | 65                                  |
| AC pigment 2 – 3% | Hardener 2 | 0/5B                 | 51                                  |

**Tab. 2c: Mechanical properties of the Polyaspartic coatings (part 3) WFT =  $150 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch                                             | Hardener   | Cross cut test [dg.] | Hardness König 7 Days [swing count] |
|---------------------------------------------------|------------|----------------------|-------------------------------------|
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1% | Hardener 1 | 0/5B                 | 56                                  |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1% | Hardener 2 | 0/5B                 | 46                                  |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2% | Hardener 1 | 0/5B                 | 65                                  |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2% | Hardener 2 | 0/5B                 | 46                                  |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3% | Hardener 1 | 3/2B                 | 68                                  |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3% | Hardener 2 | 0/5B                 | 46                                  |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 1%                      | Hardener 1 | 0/5B                 | 66                                  |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 1%                      | Hardener 2 | 4/1B                 | 45                                  |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 2%                      | Hardener 1 | 0/5B                 | 62                                  |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 2%                      | Hardener 2 | 0/5B                 | 50                                  |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 3%                      | Hardener 1 | 1/4B                 | 76                                  |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 3%                      | Hardener 2 | 4/1B                 | 51                                  |

### Assessment of the accelerated corrosion tests

The results of this corrosion test performed for the individual paints in a chamber with salt mist after 480h of exposure are given in Table 3 (a-c). From the results it is clear that occurrence of blistering was slightly observed on the organic coating. Another evaluated phenomenon was the corrosion in the cut. The last corrosion phenomenon to be evaluated was the corrosion on the steel panel.

**Tab. 3a: Results of the corrosion tests performed in a salt mist chamber for coatings after 480 h of exposure (part 1), DFT =  $100 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch                                               | Hardener   | Blisters In cut [dg.] | Blisters In Surface [dg.] | Corrosion In Surface [%] |
|-----------------------------------------------------|------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| Filler 1 (natural baryte 1) – 20%                   | Hardener 1 | 2MD                   | 6MD                       | 3                        |
| Filler 1 (natural baryte 1) – 20%                   | Hardener 2 | 2MD                   | 8MD                       | 33                       |
| Filler 2 (natural baryte 2) – 20%                   | Hardener 1 | 4D                    | 6MD                       | 1                        |
| Filler 2 (natural baryte 2) – 20%                   | Hardener 2 | 2MD                   | 6MD                       | 16                       |
| Filler 3 (talc / dolomite) – 20%                    | Hardener 1 | 2F                    | 4M                        | 1                        |
| Filler 3 (talc / dolomite) – 20%                    | Hardener 2 | 6D                    | 6MD                       | 33                       |
| Filler 4 (litopone) – 20%                           | Hardener 1 | 4F                    | 6MD                       | 0,3                      |
| Filler 4 (litopone) – 20%                           | Hardener 2 | 4D                    | 8D                        | 50                       |
| Filler 5 MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%  | Hardener 1 | 4F                    | 6M                        | 0.1                      |
| Filler 5 MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%  | Hardener 2 | 4M                    | 8M                        | 0.01                     |
| Filler 5 MgO 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10% | Hardener 1 | 2M                    | 6M                        | 0.03                     |
| Filler 5 MgO 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10% | Hardener 2 | 4D                    | 6MD                       | 16                       |

**Tab. 3b: Results of the corrosion tests performed in a salt mist chamber for coatings after 480 h of exposure (part 2), DFT =  $100 \pm 5 \mu\text{m}$ .**

| Batch             | Hardener   | Blisters In cut [dg.] | Blisters In Surface [dg.] | Corrosion In Surface [%] |
|-------------------|------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| AC pigment 1 – 3% | Hardener 1 | 4D                    | -                         | 0.03                     |
| AC pigment 1 – 3% | Hardener 2 | 4D                    | -                         | 0.1                      |
| AC pigment 1 – 5% | Hardener 1 | 6F                    | -                         | 0.03                     |
| AC pigment 1 – 5% | Hardener 2 | 4M                    | -                         | 0.03                     |
| AC pigment 1 – 7% | Hardener 1 | 4MD                   | -                         | 0.03                     |
| AC pigment 1 – 7% | Hardener 2 | 4MD                   | -                         | 0.03                     |
| AC pigment 2 – 1% | Hardener 1 | 2M                    | 4F                        | 0.03                     |
| AC pigment 2 – 1% | Hardener 2 | 4D                    | 4MD                       | 10                       |
| AC pigment 2 – 2% | Hardener 1 | 2MD                   | 4F                        | 0.01                     |
| AC pigment 2 – 2% | Hardener 2 | 4D                    | 6M                        | 10                       |
| AC pigment 2 – 3% | Hardener 1 | 4MD                   | 4F                        | 0.01                     |
| AC pigment 2 – 3% | Hardener 2 | 2MD                   | 8M                        | 3                        |

**Tab. 3c: Results of the corrosion tests performed in a salt mist chamber for coatings after 480 h of exposure (part 3), DFT =  $100 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch                                             | Hardener   | Blisters In cut [dg.] | Blisters In Surface [dg.] | Corrosion In Surface [%] |
|---------------------------------------------------|------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1% | Hardener 1 | 2MD                   | 4M                        | 0.3                      |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1% | Hardener 2 | 4MD                   | 6M                        | 33                       |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2% | Hardener 1 | 2F                    | 6F                        | 1                        |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2% | Hardener 2 | 2MD                   | 6D                        | 50                       |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3% | Hardener 1 | 2MD                   | 8M                        | 10                       |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3% | Hardener 2 | 4F                    | 8MD                       | 16                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 1%                      | Hardener 1 | 4F                    | 8F                        | 0.3                      |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 1%                      | Hardener 2 | 2MD                   | 8MD                       | 33                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 2%                      | Hardener 1 | 2MD                   | 8M                        | 10                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 2%                      | Hardener 2 | 2D                    | 8D                        | 33                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 3%                      | Hardener 1 | 2F                    | 8F                        | 10                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 3%                      | Hardener 2 | 2MD                   | 8MD                       | 16                       |

The results of this corrosion test performed for the individual paints in a chamber with condensation after 480h of exposure are given in Table 4 (a–c).

**Tab. 4a: Results of the corrosion tests performed in a Humidity chamber for coatings after 480 h of exposure (part 1), DFT =  $100 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch                                               | Hardener   | Blisters In Surface [dg.] | Corrosion In Surface [%] |
|-----------------------------------------------------|------------|---------------------------|--------------------------|
| Filler 1 (natural baryte 1) – 20%                   | Hardener 1 | 8F                        | 0.3                      |
| Filler 1 (natural baryte 1) – 20%                   | Hardener 2 | 8MD                       | 10                       |
| Filler 2 (natural baryte 2) – 20%                   | Hardener 1 | 8F                        | 0.03                     |
| Filler 2 (natural baryte 2) – 20%                   | Hardener 2 | 8MD                       | 10                       |
| Filler 3 (talc / dolomite) – 20%                    | Hardener 1 | X                         | 0.01                     |
| Filler 3 (talc / dolomite) – 20%                    | Hardener 2 | 4MD                       | 33                       |
| Filler 4 (litopone) – 20%                           | Hardener 1 | -                         | 0.03                     |
| Filler 4 (litopone) – 20%                           | Hardener 2 | 8MD                       | 16                       |
| Filler 5 MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%  | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| Filler 5 MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite) – 15%  | Hardener 2 | 8F                        | 0.03                     |
| Filler 5 MgO 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10% | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| Filler 5 MgO 10% + Filler 3 (talc / dolomite) – 10% | Hardener 2 | 8MD                       | 16                       |

**Tab. 4b: Results of the corrosion tests performed in a Humidity chamber for coatings after 480 h of exposure (part 1), DFT =  $100 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch             | Hardener   | Blisters In Surface [dg.] | Corrosion In Surface [%] |
|-------------------|------------|---------------------------|--------------------------|
| AC pigment 1 – 3% | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| AC pigment 1 – 3% | Hardener 2 | 8F                        | 0.1                      |
| AC pigment 1 – 5% | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| AC pigment 1 – 5% | Hardener 2 | 4M                        | 16                       |
| AC pigment 1 – 7% | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| AC pigment 1 – 7% | Hardener 2 | 8F                        | 0.01                     |
| AC pigment 2 – 1% | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| AC pigment 2 – 1% | Hardener 2 | 4MD                       | 1                        |
| AC pigment 2 – 2% | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| AC pigment 2 – 2% | Hardener 2 | 6D                        | 0.3                      |
| AC pigment 2 – 3% | Hardener 1 | 8F                        | 0.01                     |
| AC pigment 2 – 3% | Hardener 2 | 6D                        | 0.03                     |

**Tab. 4c: Results of the corrosion tests performed in a Humidity chamber for coatings after 480 h of exposure (part 1), DFT =  $100 \pm 5 \mu\text{m}$** 

| Batch                                             | Hardener   | Blisters In Surface [dg.] | Corrosion In Surface [%] |
|---------------------------------------------------|------------|---------------------------|--------------------------|
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1% | Hardener 1 | 8F                        | 0.3                      |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 1% | Hardener 2 | 6D                        | 33                       |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2% | Hardener 1 | –                         | 0.1                      |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 2% | Hardener 2 | 8D                        | 33                       |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3% | Hardener 1 | 8F                        | 0.3                      |
| CP 1 (polyaniline– $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – 3% | Hardener 2 | 8D                        | 33                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 1%                      | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 1%                      | Hardener 2 | 4MD                       | 50                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 2%                      | Hardener 1 | 8F                        | 0.3                      |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 2%                      | Hardener 2 | 6D                        | 50                       |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 3%                      | Hardener 1 | –                         | 0.01                     |
| CP 2 (polyaniline–PTSA) – 3%                      | Hardener 2 | 4MD                       | 50                       |

## CONCLUSIONS

This study focuses on developing and analyzing polyaspartic coatings with use of different commercially available inorganic fillers, anticorrosive pigments and conductive polymers. The results of accelerated corrosion tests Salt Spray and Humidity demonstrate the following.

Comparing performance of both the hardener No.1 (silane -functional aliphatic HDI) and hardener No. 2 (mixture of flexible aliphatic HDI - 9:1) it is evident from the results of SST and Humidity that hardener 1 is way better in anticorrosion performance than hardener 2.

From Part 1 of experiments, observing the results of different batches it can be concluded that P1B5 = (MgO 5% + Filler 3 (talc / dolomite 15%) and P1B6 = (MgO 10% + Filler 3 (talc/ dolomite) 10% showed excellent corrosion efficiency both in SST and Humidity chambers after 480 hrs as compared to several other fillers.

From Part 2 of experiments, observing the results of different batches it can be concluded that P2B1 = AC pigment 1 (zinc phosphate) 3% and P2B2 = AC pigment 1 (zinc phosphate) 5 % and P2B3 = AC pigment 1 (zinc phosphate) (7%) showed excellent corrosion efficiency both in SST and Humidity chambers after 480 hrs. So it can be concluded that performance of AP pigment 1 is better as compared to anticorrosive pigment AP pigment 2.

From Part 3 of experiments, observing the results of different batches it can be concluded that P3B2 = CP1 (polyaniline -  $H_3PO_4$ ) 2% and P3B4 = CP2 (polyaniline - PTSA) 1% showed excellent corrosion efficiency both in SST and Humidity chambers after 480 hrs. conductive polymer CP2 (polyaniline PTSA) showed better overall performance than CP1 polyaniline -  $H_3PO_4$ .

## REFERENCES

- [1]Koch G., Varney J., Thompson N., Moghissi O., Gould M, Payer J., International Measures of Prevention Application and Economics of Corrosion Technologies Study, *Nace International* (2016) 1.
- [2]Two-Component Aliphatic PolyureaCoatings for High Productivity Applications, Carl Ange-  
loff, P.E.,Edward P. Squiller, Ph.D., Kurt E. Best, Bayer Corporation, *SSPC 2000*, November  
12-16 in Nashville.
- [3]Polyaspartic Direct-to-Metal Coating, 2020-09-04, *PCI Magazine*
- [4]Are Two Coats As Effective As Three?, FHWA (dot.gov)

# POVRCHOVÁ ÚPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI EPOXIDOVÝCH LICÍCH PRYSKYŘIC A MASIVNÍHO DŘEVA

## SURFACE TREATMENT OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY CASTING RESINS AND SOLID WOOD

KOVAŘÍK R.<sup>1</sup>, TESAŘOVÁ D.<sup>2</sup>

1 Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav nábytku designu a bydlení, Brno, Zemědělská 1, PSČ 613 00, tel.: 736 154 375, xkovar14@mendelu.cz

2 Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav nábytku designu a bydlení, Brno, Zemědělská 1, PSČ 613 00, tel.: 545 134 170, tesar@mendelu.cz

### Summary

*The article deals with the problem of surface treatment of casting resins in conjunction with massive wood, especially epoxy-based resins. These epoxy resins are coming to the fore in the furniture industry for use on tables and worktops. The subject of this paper is to present the issue of finishing epoxy casting resin composite in conjunction with wood and their finishes. The paper presents findings from the evaluation of their properties of the finishes with which these composite materials are finished. The investigated were not only the surface finish properties of the composite materials - epoxy resin, wood resistance to water vapour, abrasion, microscratching, surface gloss, but also the flexural strength of the bonded of the joint, the durability of the surface treatment and the epoxy resin.*

### Key words

Epoxy resins, wood, polyurethane finish, water vapour resistance, abrasion resistance, microscratch resistance, surface gloss, flexural strength of glued joints.

## 1 ÚVOD

Kompozitní materiály a masivní dřevo a vytvrzená epoxidová licí pryskyřice patří v současné době mezi materiály používané ve výrobě v nábytkářském průmyslu. Nejčastěji se tento kompozitní materiál používá při výrobě nových nábytkových dílců především stolových desek. Při použití těchto kompozitních materiálů je velmi důležitá povrchová úprava. Dokončení povrchové úpravy tohoto druhu kompozitního materiálu, zvyšuje jejich užitnou hodnotu, estetickou úroveň a trvanlivost výrobku. Kvalita povrchové úpravy zásadně ovlivňuje fyzikálně mechanické, chemické ale i vzhledové a estetické vlastnosti dokončovaných nábytkových ploch vyrobených z materiálu z masivního dřeva a epoxidové pryskyřice.

## 2 EPOXIDOVÉ LICÍ PRYSKYŘICE

Zesíťované epoxidové licí pryskyřice jsou závislé především na složení výchozích látek, a to masivního dřeva a pryskyřice a na způsobu vytvrzování pryskyřice a druhu použitého tvrdidla. Mez obecné vlastnosti epoxidových pryskyřic patří:

- Žádní emise těkavých produktů při polymerační reakci.
- Flexibilita při volbě monomerů a komonomerů umožňujících získání různých produktů od kaučuků s nízkou hodnotou  $T_g$  až po materiály s vysokou hodnotou  $T_g$ .
- Možnost používat a kombinovat různé polymerační chemické látky vhodné pro konkrétní potřeby dalšího zpracování.
- Velmi nízké kontrakce během polymerace.
- Velmi vysoká přilnavost k různým povrchům díky polárním skupinám přítomným ve struktuře [2].



### Povrchová úprava – funkce povrchové úpravy

Povrchovou úpravou nábytku a nábytkových ploch z materiálů na bázi dřeva a kompozitních materiálů na bázi lících pryskyřic a masivního dřeva je možno definovat jako polymerní matrici, přes kterou probíhá vzájemné působení mezi dokončovaným podkladem a okolním prostředím. U povrchové úpravy dřevěného nábytku a nábytku z kompozitních materiálů hodnotíme tyto hlavní funkce, a to ochranou a estetická funkci a prodloužení životnosti nábytkového výrobku, což znamená zvýšení odolnosti povrchu nábytku vůči oxidačním reakcím, teple, dennímu světlu a UV záření, zvýšené vlhkosti prostředí a mechanickému namáhání.

### Ochranné funkce povrchové úpravy

Smyslem ochranné funkce povrchové úpravy je zvýšit její:

- Odolnost vůči mechanickému oděru a vrypu.
- Odolnost vůči chemickým a fyzikálním faktorům (voda, chemikálie).
- Měníci se vlhkost prostředí.
- Působení slunečního světla, UV záření a tepla.
- Odolnost vůči působení suchého a vlhkého tepla a studeným kapalinám.

## 3 POUŽITÉ MATERIÁLY

Ověřované kompozitní materiály o rozměrech 30 x 150 x 300 mm byly připravené z líc pryskyřice-epoxidové pryskyřice a z masivního dřeva. Výsledné materiály byly vyrobeny do speciálního tvaru sinusoidy z důvodu možného ověření koncentrace napětí na jejich spojích. Kompozitní materiály byly připravené z epoxidové pryskyřice a z masivního dřeva daného typu uvedeny v tab. 1 – charakteristika použitých druhů dřevin pro přípravu kompozitu.

**Obr. 1.: Pohled na část vyrobených vzorků kompozitu epoxidové pryskyřice a masivního dřeva**



**Tab. 1: Charakteristika použitých dřevin pro přípravu kompozitu**

| Název   | Latinský název | Označení | Hustota [kg.m <sup>-3</sup> ] | Vlhkost [%] |
|---------|----------------|----------|-------------------------------|-------------|
| Jasan   | Fraxinus L.    | JS       | 670 [kg.m <sup>-3</sup> ]     | 8 ± 10      |
| Mahagon | Mahagoni S.    | MAH      | 700 [kg.m <sup>-3</sup> ]     | 8 ± 10      |
| Ořech   | Juglans L.     | OR       | 660 [kg.m <sup>-3</sup> ]     | 8 ± 10      |

**Tab. 2.: Charakteristika složek použitých pro přípravu kompozitu**

| Složka           | Chemický vzorec / druh     | hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]   |
|------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Epoxid (Zpox 21) | 4,4'-Isopropylidendiphenol | 1,205 g/cm <sup>3</sup> (20 °C) |
| Tvrdidlo         | POLYOXYPROPYLENEDIAMIN     | 0,948 g/cm <sup>3</sup> (20 °C) |

## 4 POUŽITÉ NÁTĚROVÉ HMOTY PRO DOKONČOVÁNÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY

- Polyuretanový lak
- Dvousložkový vodou ředitelný epoxidový lak
- Olejový bezbarvý lak

**Tab. 3. Charakteristika nátěrových hmot**

| Složka                | Chemický vzorec / druh | Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ] |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| Remmers – HWS – 112   | Olejový – lak          | 0,88 g/cm <sup>3</sup>        |
| Renner – FO30M200     | PUR – lak              | 0,970 g/cm <sup>3</sup>       |
| Renner – FC – M007    | PUR – tužidlo          | –                             |
| Vodou ředitelný – lak | Vodou ředitelný – lak  | 1,16–1,17 g/cm <sup>3</sup>   |

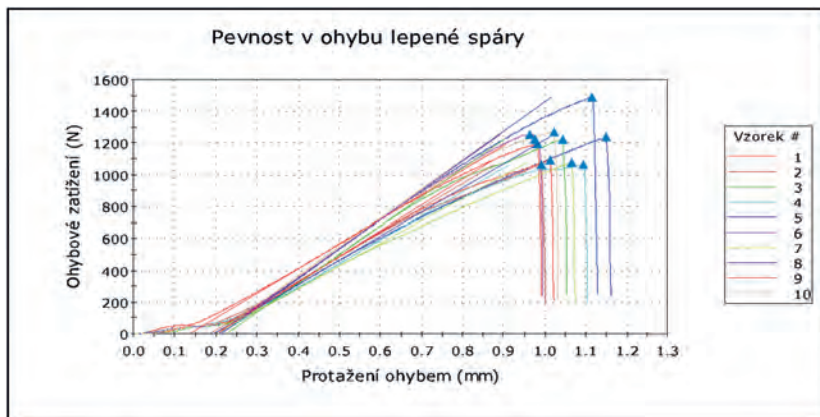
## 5 VÝSLEDKY LABORATORNÍHO MĚŘENÍ

### Vlastnosti epoxidových licích pryskyřic

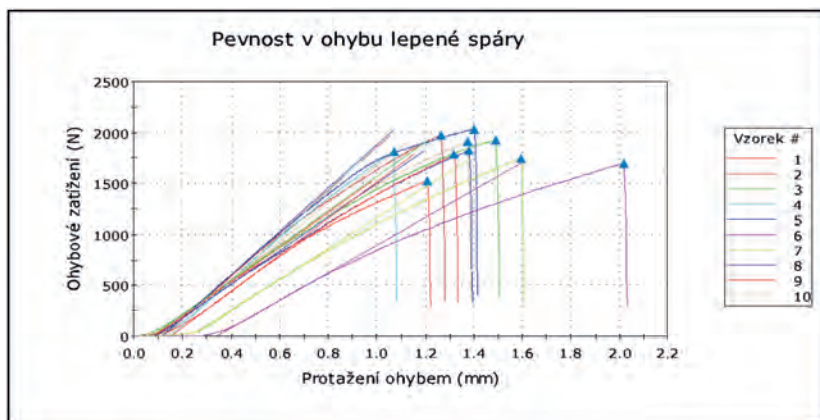
Při výběru hodnocení pevnostních vlastností licích pryskyřic a kompozitních materiálů se vycházelo z namáhání dílce při jeho budoucím používání.

### Stanovení pevností v ohybu a modulu pružnosti dle ČSN EN 310

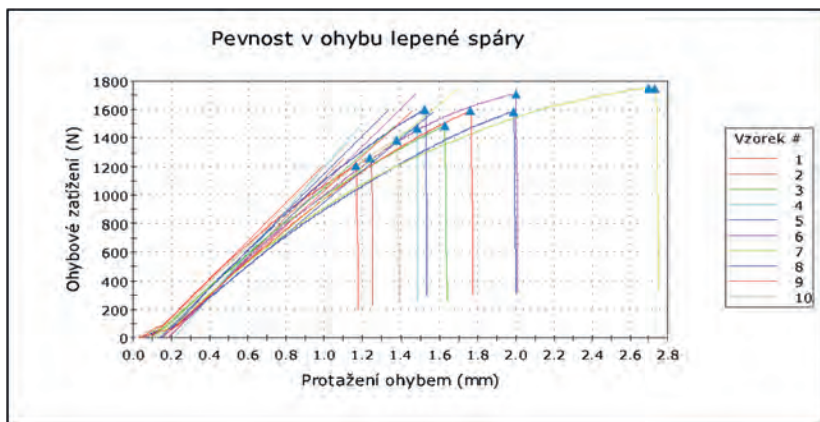
Byla měřena pevnost kompozitu při statickém ohybu a stanoven jeho modul pružnosti pro nábytkové dílce určené na stolové desky stolu a stolků. Při stanovení modulu pružnosti a pevnosti v ohybu byla u vzorku o rozměrech 10 x 30 x 150 mm naměřená hodnota okolo 325 MPa u použitých dřevin jasanu, ořechu a mahagonu ve spojení s epoxidovou pryskyřicí. Na základě statistického porovnání byl prokázán výrazný vliv na modul pružnosti a pevnosti v ohybu při použití různého druhu dřeva. Pro přelomení daných vzorku byla za potřebí působící síla v rozmezí 1199 až 1823 N.

**Obr. 2: Pevnost v ohybu lepené spáry epoxidové pryskyřice a Jasanu**

*Komentář: Na obrázku můžeme pozorovat ohybové zatížení v závislosti na protažení lepené spáry až po porušení u kompozitu jasanového dřeva a epoxidové lící pryskyřice.*

**Obr. 3: Pevnost v ohybu lepené spáry epoxidové pryskyřice a Mahagonu**

*Komentář: Obrázek 3 obsahuje zobrazení ohybové zatížení v závislosti na protažení ohybem, a to u kompozitu mahagonového dřeva a epoxidové pryskyřice. Můžeme pozorovat porušení pevnosti epoxidové pryskyřice a také, že hodnoty přelomu dosahují hodnot 1800 N.*

**Obr. 4: Pevnost v ohybu lepené spáry epoxidové pryskyřice a Ořechu**

*Komentář: Zobrazení závislosti ohybového zatížení na protažení vzorku z lepené spáry ořechového dřeva a epoxidové pryskyřice ukazuje obrázek 4, ukazuje, že ohybové zatížení bylo nižší než u protažení mahagonu, ale vyšší než u jasanového kompozitu.*

#### **b) Ověřované vlastnosti povrchových úprav**

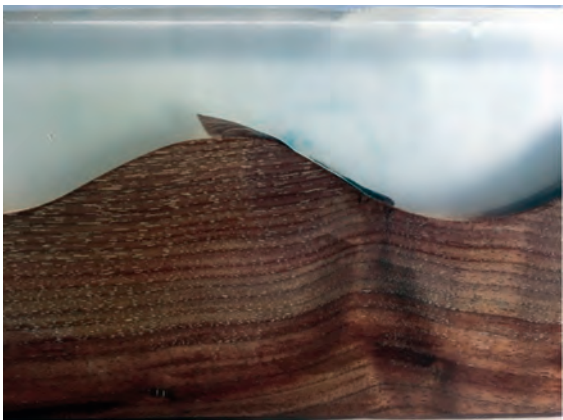
##### **Odolnost epoxidové pryskyřice vůči působení vodní páry**

Odolnost vůči působení vodní páry na povrchovou úpravu kompozitu byla měřena dle normy ČSN EN 438-2. Po působení vodní páry po dobu 60 minut se na přechodu mezi vytvrzenou pryskyřicí a masivním dřevem vytvořila prasklina o délce 7 cm. Prasklina je hluboko zasažená v materiálu a je to výrazné porušení plochy a materiálu.

**Obr. 5: Zobrazení praskliny po působení vodní páry na testovaném vzorku. (Tesařová, 2020)**

*Komentář: Obr. 5 byl vytvořen digitálním mikroskopem a fotografie disponuje 235 x zvětšením.*

**Obr. 6: Pohled na celkovou prasklinu po zkoušce odolnosti proti působení vodní páry.  
(Kovářík, 2020)**



*Komentář: Obr. 6 byl vytvořen digitálním mikroskopem a fotografie disponuje 235x zvětšením.*

**Lesku povrchu kompozitu epoxidu a rostlého dřeva**

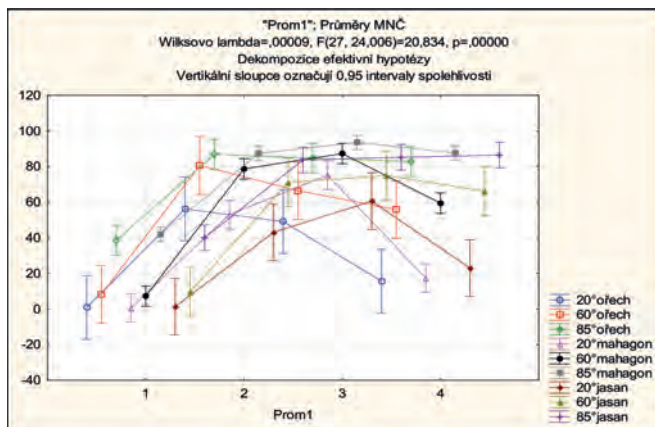
Lesk povrchu byl měřen na vzorcích dřeva bez povrchové úpravy a zejména na kompozitu epoxidové pryskyřice v kompozici s masivním dřevem, kdy byl sledován povrch po vylití (vytvrzení pryskyřice), po vyleštění epoxidové pryskyřice a dřeva a povrchu, a po dokončování povrchové úpravy kompozitu polyuretanovou nátěrovou hmotou.

**Tab. 4: Vyhodnocení vlastností lesku povrchu kompozitu epoxidu a rostlého dřeva**

| Dřevina | Úhel měření lesku [°] | Dřevo před povrchovou úpravou | Po vylití a vytvrzení epoxidové pryskyřice | Epoxid po vyleštění | Vrchní PUR lak |
|---------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|----------------|
|         |                       | GU                            | GU                                         | GU                  | GU             |
| OR      | 20                    | 0,87                          | 56,22                                      | 49,094              | 15,572         |
|         | 60                    | 8,28                          | 80,646                                     | 66,462              | 55,808         |
|         | 85                    | 38,59                         | 86,858                                     | 84,686              | 82,864         |
| MAH     | 20                    | 0,68                          | 53,97                                      | 75,17               | 17,45          |
|         | 60                    | 7,21                          | 78,73                                      | 87,30               | 59,45          |
|         | 85                    | 42,08                         | 87,33                                      | 93,53               | 87,59          |
| JS      | 20                    | 1,39                          | 48,94                                      | 56,53               | 22,95          |
|         | 60                    | 9,5i                          | 73,58                                      | 71,82               | 66,14          |
|         | 85                    | 40,03                         | 86,10                                      | 84,29               | 86,44          |

*Komentář: Nejvyšších hodnot bylo dosaženo u vyleštěného povrchu kompozitu mahagonu a epoxidové pryskyřice.*

**Obr. 7: Srovnání stanovení lesku kompozitního materiálu epoxidu ve spojení s rostlým materiálem pro úhel měření 20°, 60°, 85°**

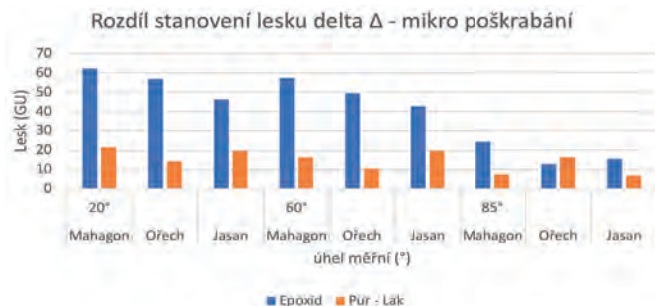


*Komentář: Na obrázku jsou vyobrazeny křivky s rozptýly dat lesku měřeného pod úhly 20°, 60°, 85°. Legenda k horizontální ose je 1 - bez povrchové úpravy, 2 - po vylití a vytvrzení epoxidové pryskyřice, 3 - bez povrchové úpravy po vyleštění povrchu dřeva a epoxidu, 4 - lesk povrchu PUR laku na podkladu kompozitu epoxidové pryskyřice a rostlého materiálu.*

### Mikro poškrábání

Odolnost povrchu proti drobnému poškrábání byla měřena na přístroji Martindale, kde byl stanoven lesk před a po poškrábání u epoxidové pryskyřice v kombinaci s rostlým materiálem a povrchové úpravě tohoto kompozitu polyuretanovým lakem. Z dosažených výsledků měření vyplývá, že kompozit (epoxidová pryskyřice) nedokončený povrchovou úpravou je velice náchylný na mikro poškrábání oproti mikro poškrábání při dokončení povrchu polyuretanovou nátěrovou hmotou. Můžeme tedy konstatovat, že při použití povrchové úpravy se zlepšují vlastnosti odolnosti proti mikro poškrábání epoxidové pryskyřice. Tedy je potvrzena hlavní myšlenka povrchové úpravy. Nejlepší odolnost vykazovala polyuretanová nátěrová hmota. Nevyhovující povrchovou úpravou byla olejovo-vosková nátěrová hmota.

**Obr. 8: Rozdíl stanovení lesku delta  $\Delta$  - zkoušky mikro poškrábání u kompozitu bez povrchové úpravy a s polyuretanovou povrchovou úpravou**





## 6 ODOLNOST EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Při stanovení tvrdosti povrchu kompozitních dílců z vytvrzené lici epoxidové pryskyřice v kombinaci s rostlým dřevem nemá druh použité dřeviny na tvrdost výsledného kompozitu vliv. Změny tvrdosti povrchu výrazně závisí na teplotě povrchu povrchové úpravy kompozitu. Se zvyšující se teplotou povrchu kompozitu klesá tvrdost povrchu.

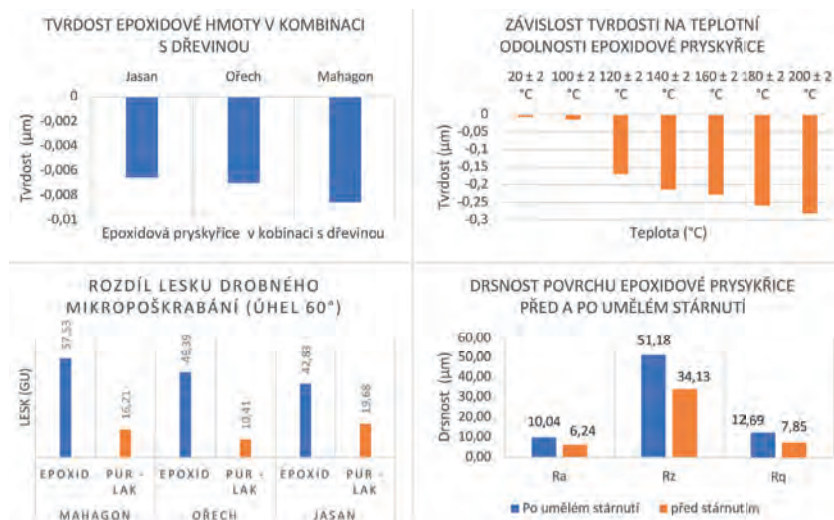
Přilnavost nátěrového filmu k podkladu kompozitu, závisí na zvoleném druhu nátěrového systému. Nehorší přilnavost povrchové úpravy dosahovala povrchová úprava olejovým lakem. Přilnavost nátěrového filmu nesplnila ani požadavky normy ČSN EN ISO 4624.

Na základě výsledků stanovení odolnosti povrchu proti drobnému poškrábání lze konstatovat, že kompozit (epoxidová pryskyřice) nedokončený povrchovou úpravou je velice náchylný na mikro poškrábání oproti mikro poškrábání při použití nátěrové hmoty, které je minimalizuje.

Stanovení odolnosti povrchové úpravy vytvrzené epoxidové pryskyřice bez povrchové úpravy při umělém stárnutí potvrzuje vliv působení UV záření na povrch epoxidové pryskyřice, což se projevuje zdrsněním povrchu vytvrzené pryskyřice způsobené degradací povrchu.

Po ukončené zkoušce odolnosti epoxidového kompozitu vůči střídání tepla dle normy ČSN 673098, došlo ke snížení stupně lesku a zhoršení fyzikálně mechanických vlastností epoxidové pryskyřice, především modulu pružnosti v oblasti lepené spáry epoxidové pryskyřice a masivního dřeva.

**Obr. 9.: Souhrnný obrázek odolnosti epoxidových pryskyřic a masivního materiálu**



## 7 ZÁVĚR

Na základě výsledků uvedených v příspěvku, lze konstatovat, že kompozitní materiály na bázi vytvrzených licích pryskyřic a masivního dřeva je možno ve výrobě nábytku aplikovat, ale je nezbytné před jejich použitím ověřit jejich, pevnostní vlastnosti. Na základě dosažených výsledků ověřování vlastností povrchových úprav lze konstatovat, že pro dokončování povrchu kompozitu jsou nejvíce vhodné zejména polyuretanové nátěrové hmoty.

## LITERATURA

- [1] BIRON, M., *Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information*, William Andrew: Plastics Design Library, 2016, 710 s. ISBN: 978-07-02062-87-2.
- [2] HAPRER, CH., *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4. vydání, McGraw Hill Professional, 2002, 884 s. ISBN: 978-00-71384-76-6.
- [3] MANFRED SUPPA., *Conformal coatings for electronics applications: fields of use, requirement profiles, characteristics, processing; including 112 tables*, 2012, 500 s. ISBN-10: 3-00-0398562
- [4] BHATNAGAR, M., *Epoxy resins*. CRC Press, Inc, 1996. The Polymeric Materials En-cyclopedia. Dostupné z: <http://www.ieee.org/index.html>.
- [5] SIDNEY H. GOODMAN, 6 - *Epoxy Resins, Handbook of Thermoset Plastics* (Second Edition), William Andrew Publishing, 1998, Pages 193-268, ISBN 9780815514213, Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514213500096>
- [6] TESAŘOVA, D., CHLADIL, J., ČECH, P., 2010, *Ekologické povrchové úpravy*. 1. vyd. Brno: Ediční středisko Mendelovy univerzity v Brně. 126 s. ISBN 978-80-7375-388-7.
- [7] KÚDELA, J., 2010, *Faktory podmieňujúce kvalitu povrchovej úpravy*, prezentace Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene.
- [8] KALENDA, P. KALEDOVÁ, A.: *Technologie nátěrových hmot I. Pojiva, rozpouštědla pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-71-94-660-5.

## NORMY

- ČSN 91 0102. Nábytek – Povrchová úprava dřevěného nábytku – Technické požadavky., 2006.
- ČSN P CEN/TS 16611 (910292). Nábytek – Hodnocení odolnosti povrchu proti drobnému poškrábání., 2016.
- ČSN EN 310 (490147). Desky ze dřeva. Stanovení modulu pružnosti v ohybu a pevnosti v ohybu., 1996.
- ČSN ISO 2813 (673066). Nátěrové hmoty – Stanovení zrcadlového lesku nátěrů bez obsahu kovových pigmentů při úhlu 20°, 60° a 85°, 2016.
- ČSN ISO 2409. Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška., 2007.



## PŘENESENÍ VÝSLEDKŮ LABORATORNÍCH MLETÍ SUSPENZÍ DO VÝROBY

### TRANSFERRING THE RESULTS OF LABORATORY MILLING OF SUSPENSIONS TO PRODUCTION

RESCH P.

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

Dnešní doba s sebou přináší stále větší požadavky na vývoj nových materiálů či receptur. Ruku v ruce s tím je nutné se zabývat možností přenosu výsledků z laboratoře do výroby.

Mlecí proces je určen zejména čtyřmi veličinami:

- Specifickou vloženou energií.
- Energií střetů mlecích kuliček.
- Počtem střetů mlecích kuliček.
- Dobou zdržení v mlecí komoře.

Rozhodujícím parametrem pro přenos výsledků mletí popř. dispergace suspenzí do výroby je specifická vložená energie. Abychom mohli pracovat s touto hodnotou, je nutné dodržet:

- Stejný způsob pracovního procesu (pasáž, cirkulace).
- Stejný typ stroje (stejná doba zdržení materiálu v mlecí komoře).
- Stejný druh (materiál) a velikost mlecích kuliček.

**Obr. 1:** Zcela vlevo laboratorní mlýn DeltaVita 1, který nesplňuje výše uvedené požadavky pro přepočítání pomocí specifické mlecí energie a je tedy vhodný pouze pro prvotní vývoj bez možnosti přenesení dat do výroby, uprostřed laboratorní mlýn LabStar LS1, který je věrnou kopií výrobních zařízení navíc s vysokou flexibilitou, například je možné simulovat jak zpracování produktu pomocí pasážového mletí (provozní mlýn Discus vpravo nahoře) nebo cirkulačním způsobem (mlýn se systémem Zeta vpravo dole)



Důležitým specifickým přenosu dat do výroby je uvědomění si principu geometrické rovnosti. Pakliže platí, že poměr délky (L) a průměru válce mlecí komory (D) je stále stejný, pak:

|                    |                                               |
|--------------------|-----------------------------------------------|
| Průřez proudění    | $A_{\text{průřez}} = \pi/4 \cdot D^2$         |
| Chladicí plocha    | $A_{\text{chlazení}} = \pi \cdot D \cdot L$   |
| Objem mlecí komory | $V_{\text{komora}} = \pi/4 \cdot D^2 \cdot L$ |

Pakliže délka /L/ i průměr mlecí komory (D) rostou s faktorem s, pak platí:

|                    |                                                         |
|--------------------|---------------------------------------------------------|
| Průřez proudění    | $A_{\text{průřez}} = \pi/4 \cdot D^2 \cdot s^2$         |
| Chladicí plocha    | $A_{\text{chlazení}} = \pi \cdot D \cdot L \cdot s^2$   |
| Objem mlecí komory | $V_{\text{komora}} = \pi/4 \cdot D^2 \cdot L \cdot s^3$ |

Objem mlecí komory roste s třetí mocninou, zatímco chladicí plocha a průřez proudění pouze kvadraticky => požadavky na efektivní chladicí systém a separaci mlecích kuliček!

### Příklad zpracování konkrétní šarže cirkulačním mletím mlýnem Zeta®

Zadání:

- vsázka (velikost šarže) 1 000 kg tiskové barvy na vodní bázi je zapotřebí umlet za 8 hodin,
- v laboratoři došlo na laboratorním perlovém mlýnu LabStar k definování optimálních provozních parametrů.

### Laboratorní testy

Mletí mlýnem LabStar (výbava Ceram C, NElast).

Velikost mlecích kuliček:  $d_{\text{MK}} = 0,6\text{--}0,8 \text{ mm}$

Otáčky rotoru:  $n_{\text{RW,Labor}} = 3\,000 \text{ otáček za minutu (Upm)}$

Velikost šarže:  $m_{\text{Batch}} = 5 \text{ kg}$

Průtok čerpadla:

Brutto vložená energie  $P_{\text{Brutto}} = P_{\text{ges}} = 1,63 \text{ kW}$

Doba mletí:  $t_{\text{M}} = 90 \text{ min}$

### Postup

1. Určení obvodové rychlosti a vložené energie do prázdného systému:

$$\text{Výpočet obvodové rychlosti: } v_i = \frac{\pi \cdot d_{\text{Rotor}} \cdot \text{Upm}}{60} = \frac{3,14 \cdot 75 \text{ mm} \cdot 3000 \cdot \text{min} \cdot \text{m}}{1000 \cdot 60 \cdot \text{mm} \cdot \text{min} \cdot \text{s}} = 11,78 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Definování energie vložené do prázdného systému (chod naprázdno) a výpočet Netto vložené energie:

Výkon při chodu naprázdno při 3 000 ot./min. je cca. 0,63 kW (z testu v praxi).

Netto vložená energie činí tedy:

$$P_{\text{Netto}} = P_{\text{ges}} - P_{\text{LL}} = 1,63 \text{ kW} - 0,63 \text{ kW} = 1,0 \text{ kW}$$

2. Určení počtu cirkulací a vložené výrobní energie v laboratorních podmínkách a potřebná výrobní energie ve výrobě:

$$\dot{m}_{\text{Produktion, Labor}} = \frac{m_{\text{Batch, Labor}}}{t_{\text{Z, Labor}}} = \frac{5 \text{ kg} \cdot 60 \text{ min}}{90 \text{ min} \cdot \text{h}} = 3,33 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\dot{m}_{\text{Produktion}} = \frac{m_{\text{Batch, Produktion}}}{t_{\text{Z, Produktion}}} = \frac{1000 \text{ kg}}{8 \text{ h}} = 125 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{KL, Labor}} = \frac{\dot{m}_{\text{Pumpe}} \cdot t_{\text{Z, Labor}}}{m_{\text{Batch, Labor}}} = \frac{40 \text{ kg} \cdot 90 \text{ min} \cdot \text{h}}{5 \text{ kg} \cdot 60 \cdot \text{min} \cdot \text{h}} = 12$$

$$n_{\text{KL, Labor}} = n_{\text{KL, Produktion}}$$

3. Určení specifické mlecí energie a faktoru pro přepočet:

Specifická mlecí energie:

$$E_{\text{spez, Labor}} = \frac{(P_{\text{ges}} - P_{\text{Lk}}) \cdot t_{\text{Z}}}{m_{\text{Batch}}}$$

$$E_{\text{spez, Labor}} = \frac{(1,63 \text{ kW} - 0,63 \text{ kW}) \cdot 90 \text{ min} \cdot \text{h}}{5 \text{ kg} \cdot 60 \text{ min} \cdot \text{h}} = 0,3 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}$$

Faktor pro přepočet:

$$f_{\text{Scale-up}} = \frac{\dot{m}_{\text{Produktion}}}{\dot{m}_{\text{Produktion, Labor}}} = \frac{125 \cdot \text{kg} \cdot \text{h}}{3,33 \cdot \text{kg} \cdot \text{h}} = 37,54$$

Faktor pro přepočet:

$$f_{\text{Scale-up}} = \frac{\dot{m}_{\text{Produktion}}}{\dot{m}_{\text{Produktion, Labor}}} = \frac{125 \cdot \text{kg} \cdot \text{h}}{3,33 \cdot \text{kg} \cdot \text{h}} = 37,54$$

Obr. 2: Výrobní řada strojů pro cirkulační mletí s faktory pro přepočet danými zkušeností výrobem a s instalovanými příkony motorů

| Typ                  | Laboratoř |                           |                     |         | Výroba  |          |          |          |           |           |
|----------------------|-----------|---------------------------|---------------------|---------|---------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
|                      | MINIZETA  | MICROSERIES<br>MINISERIES | LABSTAR<br>ALPHALAB | ZETA® 2 | ZETA® 4 | ZETA® 10 | ZETA® 25 | ZETA® 60 | ZETA® 150 | ZETA® 400 |
| Kapacitní faktor [-] | -         | -                         | 0,08                | 0,25    | 0,5     | 1        | 2        | 4        | 8         | 16        |
| Výkon [kW]           | 0,75      | 0,94                      | 3                   | 7,5     | 13,5-15 | 18,5-30  | 37 - 45  | 75 - 90  | 160 - 250 | 315 - 500 |

Tabulkové hodnoty jsou vztaženy na stroj Zeta® 10, tedy:

$$f_{\text{Scale-up, Tabelle}} = f_{\text{Scale-up}} \cdot 0,08 = 37,54 \cdot 0,08 = 3,00$$

4. Určení potřebné Netto vložené energie provozního stroje, volba správné velikosti stroje, přepočet potřebného průtoku čerpadla a obvodová rychlost:

Netto vložená energie na provozním zařízení:

$$P_{\text{Netto}} = \dot{m}_{\text{Produktion}} \cdot E_{\text{spez}} = 125 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0,3 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}} = 37,5 \text{ kW}$$

Volba zařízení Zeta® 60 na základě přepočtového faktoru a instalovaného příkonu (PO-ZOR! Dbát na chod naprázdno).

Výpočet průtoku čerpadlem a obvodové rychlosti:

Počet cirkulací z laboratorních podmínek by měl odpovídat počtu cirkulací ve výrobním procesu.

$$\dot{m}_{\text{Pumpe, Produktion}} = \frac{\dot{m}_{\text{Batch, Produktion}} \cdot n_{\text{KL}}}{t_{\text{Z, Produktion}}} = \frac{1000 \text{ kg} \cdot 12}{8 \text{ h}} = 1500 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{RW, Produktion}} = \frac{60 \cdot v_{\text{t}}}{\pi \cdot d_{\text{Rotor}}} = \frac{60 \cdot 1000 \cdot 11,78 \cdot \text{s} \cdot \text{m}}{3,14 \cdot 431 \text{ mm} \cdot \text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{min}} \approx 522 - 530 \text{ Upm}$$

## MECHANISMS OF DEGRADATION OF PAINT SYSTEMS AND ACCELERATED TESTS

### MECHANISMY DEGRADACE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ A URYCHLENÉ ZKOUŠKY

PROŠEK T.

*VŠCHT Praha, Technopark Kralupy, Náměstí G. Karse 7, 278 01 Kralupy nad Vltavou*

#### Summary

*Organic coatings provide long-term protection of metallic substrates against corrosion even in harsh environments. However, they do degrade in time due to a number of factors including UV irradiation, temperature, humidity, chemical pollutants and mechanical damage. This paper describes basic degradation mechanisms of organic coatings and appropriate accelerated tests to be used for assessment of the coating durability.*

#### Key words

Organic coatings; degradation; accelerated testing; weathering; corrosion.

## INTRODUCTION

Probably the oldest and largely dominating method of corrosion protection of metallic structures is the application of organic coatings. Organic coatings can be applied as thin single-layer films a few micrometre thick, as well as robust paint systems comprising several layers with specific properties with thickness of many hundreds of micrometers. Such paint systems are used for protection of marine structures in e.g. oil and gas industry or road infrastructure and their lifetime is design to reach over 20–25 years. They can be further combined with metallic coatings, mostly zinc-based, to improve the durability even further.

From the thermodynamic point of view, all engineering metals tend to oxidize in presence of water and oxygen. Organic coatings are applied in order to postpone such spontaneous processes [1]. They are considered to fail if they do not inhibit metal corrosion anymore and a product or construction appearance, function or integrity degrade.

The primary function of an organic coating is to form a physical barrier between corrosive environment and protected metal, providing the *barrier effect* [1–3]. Under normal temperature, metal corrosion is an electrochemical process requiring presence of a conductive electrolyte on the metal surface. For an organic coating to protect the metal, it needs to block the access of water or oxygen to the metal surface, or to block ionic conductivity between anodic and cathodic sites [4]. Originally, it was expected that organic coatings inhibit water and oxygen transport [3]. However, laboratory experiments proved that the rate of transport of oxygen and water through industrial organic coatings is sufficiently high and cannot efficiently limit corrosion of the underlying metal [5–7]. Currently, most researchers believe that ion transport, i.e., formation of conductive paths between anodes and cathodes, is the key factor controlling the protection efficiency of paint systems [8].

In reality, no organic coating forms a perfectly intact barrier. Any coating contains a certain number of defects such as pores, scribes, cracks and cut edges. Further defects form during coating lifetime. Although the barrier effect can be substantially improved by application of multi-layer systems, which dramatically decrease the density of through pores, presence of defects cannot be disregarded.

In defect areas, the *inhibition* protection mechanism is crucial. Inhibitors are formulated to primer paints. In contact with water in defects, inhibitors dissolve and diffuse or migrate to the metal surface and protect it by forming thin protective films [9–12]. This leads to coating self-healing. The ability of some binders and inhibitors to capture certain corrosive species further reducing the electrolyte corrosivity is known as *destimulation*.

When zinc, aluminium or alloy metallic particles are incorporated into primer paint in a sufficient quantity, such coatings are able to provide electrochemical (*galvanic*) protection to the metal substrate. Less noble metallic particles in primer dissolve preferentially polarizing the substrate towards more negative potential and protecting it. This effect it rather short living as electrical contact between metallic particles is lost due to corrosion eventually. Still, zinc-rich and other metal powder containing primers are known to prolong lifetime of steel constructions significantly also due to combined destimulation (removal of oxygen from permeating electrolyte) and inhibition (release of zinc cations) effects and sealing of pores with voluminous corrosion products [13].

For a paint system to provide long term protection, it has to fulfil numerous requirements. Most importantly, it has to maintain good adhesion to the protected metal substrate, barrier properties and ability to protect metal in defects. It requires proper surface preparation, well-controlled application process, robust curing properties, low permeability especially for ions, formulation of efficient inhibitors that deplete slowly, good mechanical properties, UV stability, etc. As even a minor change in paint system formulation or application procedure can dramatically reduce the durability, it is important to test carefully the protective ability of paint systems before their introduction to a market. Ideally, a single test should allow for rapid simulation of all degradation factors and paint assessment. However, due to different involved degradation mechanisms and wide range of application conditions, no such test is available.

This paper aims to list principal degradation mechanisms of organic coatings together with tests able to discriminate better and worse performing paint systems in view of each particular degradation mechanism. It is focused on typical defects observed mainly in atmospheric exposure conditions. It does not cover all types of defects induced by improper paint formulation and production or application errors.

## ANODIC DELAMINATION

Paint delamination (see an example in Fig. 1) is observed in a vicinity of defects such as scribes, stone chippings or cut edges. It is linked to corrosion of the exposed metal. In the case of anodic delamination, the defect area serves as cathode where oxygen reduction takes place [14]. Under the organic coating, where the oxygen access is limited and oxygen concentration is lower, anodic dissolution of the metal prevails. This mechanism is typical for zinc-coated steel [15]. Zinc corrodes slowly under the organic coating and provide thus protection of exposed steel in the defect. Besides direct galvanic protection, zinc corrosion products deposit on steel and form protective films reducing the rate of oxygen reduction [16]. The delamination rate can either increase or decrease in time depending on the zinc coating thickness, defect size and barrier effect of the organic coating [17]. The process is relatively slow and predictable. It can even be considered desirable since the anodic dissolution of zinc inhibits formation of red rust on steel and delays significantly corrosion perforation of steel.

**Fig. 1: Large delamination from cut edge of coil coated steel panel after 12 weeks of a cyclic corrosion test; the panel width is 100 mm**



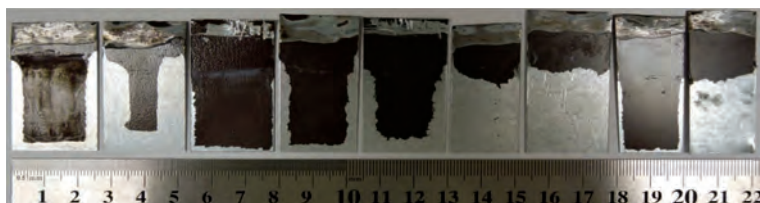
Prerequisite of anodic delamination is the presence of corrosive environment and a laboratory accelerated test needs to be selected accordingly. Since the most typical corrosion activator is chloride found not only in marine environments but also in locations where deicing salts are used for winter treatment of roads, chloride-based accelerated corrosion tests are applied dominantly. The traditional neutral salt spray test (NSST) according to ISO 9227 is not optimal due to extreme corrosivity and low correlation to results in real service environments [18,19]. More appropriate are cyclic corrosion tests developed by automotive industry such as VDA 233-102, VW PV 1210, Renault ECC1 D17 2028, Ford CETP 00.00-L-467, Volvo STD 423-0014, Toyota TSH1555G, PSA TCAC D13 5486, SAE J-2334 and others [20]. It is possible to follow ISO 16701 aimed for general use as well.

### CATHODIC DELAMINATION

Cathodic delamination (disbondment) is caused by alkalization of the metal/paint interface [21–23]. Metal actively dissolves in defects whereas the cathodic reduction of oxygen takes place under paint around defects. The reaction leads to formation of  $\text{OH}^-$  ions that alkalize the interface. It leads to dissolution of an oxide film in between metal and paint, conversion coating or organic binders. Consequently, the paint loses adhesion to the metal substrate. In order to initiate cathodic delamination, the rate of oxygen and cation transport to the interface needs to be sufficiently high. This mechanism is often observed on painted steel but it was reported on zinc-coated steel too [24].

For properly formulated and applied paint systems, cathodic delamination is prevented due to low rates of oxygen and cation transport. Thus, this degradation mechanism can be seen as a paint failure. The tendency to cathodic delamination can be rapidly assessed under cathodic polarization of painted samples in corrosive electrolytes. It can be done in a simple way by electrically connecting an anode of less noble metal, e.g. magnesium, to the sample. Alternatively, external current can be supplied from a potentiostat. Appropriate tests are described in e.g. ASTM G8, ISO 15711 and EN 14656 [25]. Appearance of zinc coated steel samples with different paint systems after a cathodic delamination test is in Fig. 2.

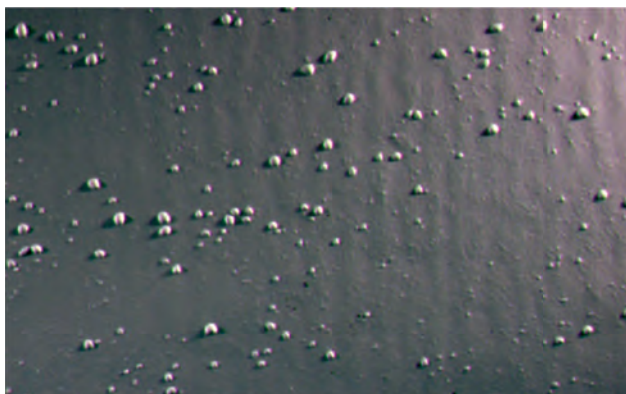
**Fig. 2: Series of coil coated steel sheets after a cathodic delamination test; polarization by an Mg electrode, 3.5 wt.% NaCl, 96 hours**



## BLISTERING

Blisters are round local defects with size at the limit of visibility to more than 10 mm in diameter, see Fig. 3. Several mechanisms of blister formation have been described [4].

**Fig. 3 Blisters formed on zinc-coated steel during condensation test at 60 °C after 1450 hours**



*Osmotic blistering* is a consequence of surface contamination before paint application or use of soluble fillers or pigments. If soluble salts are present below the paint, they form saturated solution in contact with water permeating through the paint film. Organic coatings are semi-permeable membranes with the rate of transport of ions significantly slower than for water molecules [26]. Osmotic forces drive further intake of water to the defect in order to dilute the solution, increasing its volume. If the osmotic pressure gets over the adhesion force between the paint and metal, a blister starts to grow [27].

In *cathodic blisters*, the solution is alkali and the metal does not necessarily corrode. An anodic site (defect) needs to be present in a vicinity to form a galvanic cell with the cathodic blister. Such blisters can be found close to corroded scribes or cut edges. The mechanism is similar to cathodic delamination [28]. The alkali environment formed by the cathodic oxygen reduction reaction can induce osmotic transport of water as well and further speed up the blister growth.

*Stress-induced* blisters are initiated by residual stresses after curing, thermal cycling or deformation [29]. In presence of water, polymer-metal bonds can hydrolyse and water clusters form. Unless the space is filled with corrosion products or plastic deformation leads to permanent paint buckling, such blisters can disappear again.



Obviously, some types of blisters are induced by corrosion, whereas others need only the presence of water for initiation. In the former case, tests listed above for assessment of the tendency to anodic delamination can be used. In the latter case, the tendency to blistering is verified using condensation tests described in e.g. ISO 6270-1, ISO 6270-2, ISO 13523-25, ISO 13523-26, ASTM D2247 and ASTM D1735. Condensation tests are usually carried out at 40 °C but many paint producers test their products also at elevated temperature of 60 °C. Informative can be electrochemical tests, in particular the electrochemical impedance spectroscopy, EIS [16,30,31]. In general, correlation between blister formation in accelerated tests and field conditions is often poor and field tests are still irreplaceable for correct material selection [17,30].

## LOSS OF ADHESION

Good adhesion between the metal and organic coating, in both dry and wet state, is the necessary prerequisite of long-term durability of paint systems and metal protection. Besides proper paint formulation, tightly controlled surface preparation following specifications of the paint producer is a must. Removal of non-adherent corrosion products and soluble salts is necessary for any paint system, but the requirements are often more demanding. Some systems are supposed to include a conversion coating, surface roughness can be specified [32], etc. Only a mediocre protective ability is attainable when primer and topcoat compositions are identical. It is technically impossible to design a paint which fulfils contradictory requirements for high adhesion of primer and low permeability and high UV stability of topcoat.

Large-scale loss of adhesion is mostly linked to improper surface preparation. However, it can be caused by incompatibility of paint layers or wrong formulation too. It can be evaluated using condensation tests listed in the previous section, followed by a simple adhesion test. Two procedures are usually applied. The cross-cut test according to ISO 2409 is rapid. Twelve perpendicular cuts are made by a scalpel and adhesion of the paint remnants qualitatively assessed. An example of a system with poor adhesion after 720 hours of NSST is in Fig. 4. This procedure is indeed not precise and even paints giving good results can later fail in real applications, but it allows for rapid identification of bad systems. The pull-off test following ISO 4624 is somewhat more complicated. A test dolly is glued to a paint film and pulled off while measuring the applied force. The technique is apparently more precise as it gives the exact adhesion force. However, it is often difficult to find sufficiently durable glue, the scatter of results is large and many paint systems fails preferentially within a particular paint layer and not at the interface. In summary, although more complex, this method seldom provides more useful data than the simple cross-cut test.

**Fig. 4 Cross-cut test of coated steel panels after 720 hours of NSST; panel width is 100 mm**



An interesting alternative to traditional condensation tests is the test described in IEC 61646, Part 10.12 or PV 1200. It is a drastic procedure including rapid changes in temperature from -40 °C to 80 °C and vice versa at relative humidity of 85 %. The rate of cooling and heating is 100 and 200 °C/hour. After a few daily cycles, vulnerable systems fail completely in this test.



## POROSITY

Any paint contains a certain density of through pores. It can be significantly reduced by application of multiple paint layers, but improper paint formulation or application can still lead to a non-negligible presence of such defects. In practice, they get usually observable after some time of exposure as tiny red spots due to formation of red rust. Especially small pores are difficult to reveal by traditional inspection techniques. In highly corrosive tests such as the neutral salt spray test, such small pores get often sealed with corrosion products and are not discovered.

An efficient and rapid method for visualization of micro pores in organic coatings is exposing painted panels to humid atmosphere containing sulphur dioxide, the Kesternich test, according to ISO 3231, EN 13523-23, ISO 6988, ASTM G87 or former DIN 50018. It was designed to simulate industrially polluted atmospheres but due to high SO<sub>2</sub> content it is not the case. However, the test is able to discover local paint defects due to rapid formation of red corrosion products.

## CHALKING

The mechanisms listed above include local or global loss of adhesion between paint and metal and local corrosion degradation of metal substrate mainly due to electrochemical processes. Chalking is a general degradation of the outermost paint surface as a consequence of binder oxidation. The oxidation process is generally slow unless accelerated by ultraviolet (UV) irradiation. Photochemical cleavage of polymeric chains is a process affected by temperature, water presence and UV irradiation. Most polymeric binders degrade when exposed to sun irradiation with the shortest wavelengths from 295 nm. Paint formulators try to slow down this process by stabilizers, antioxidants and UV absorbers. Cleavage of organic binders leads to slow coating degradation accompanied with release of pigment particles. When such degraded paint is touched with a finger, pigment particles stick to it. This is called chalking. In parallel, colour and gloss changes are observable.

Chalking is mostly an aesthetic problem. The process is slow and the coating barrier properties change only after long time [33]. Still, it is undesirable and the tendency to the UV degradation of binders and chalking is assessed by tests including UV irradiation. In paint industry, the outdoor UV irradiation is usually simulated by fluorescence lamps emitting relatively narrow range UV irradiation with the maximum at 340 nm. According to ISO 16474-3, different cycles combining the effect of UV, condensation and water spraying are defined. Less often, xenon lamps emitting the whole sun spectrum including the visible and infrared parts are applied for paint testing following ISO 16474-2.

## SUMMARY

Since paint systems fail through multiple mechanisms, it is not surprising that there is no general testing procedure for complete assessment of paint durability. It is a generally accepted practice to test paint systems in several test conditions in parallel to get the whole picture.

Currently the most used system for evaluation of the protective ability and lifetime of paint systems is the group of standards ISO 12944-1 to 9. Paint systems are sorted by environment corrosivity C2 to C5 and durability from low (l) to very high (vh) based on two tests, the condensation test by ISO 6270-2 and NSST by ISO 9227. The former one assesses mainly the tendency to blistering, the latter one the resistance against paint delamination. The UV stability as well as the resistance against cathodic delamination are not evaluated. Moreover, NSST is not an optimal procedure due to unrealistically high corrosivity. It is thus recommended to

assess paint systems in additional tests including a cyclic corrosion test, UV degradation test and eventually also the cathodic disbondment test.

For highly corrosive environments C4-vh and C5-h, the ISO 12994-6 standard enables to use a combined test comprising phases of NSST, UV-condensation according to ISO 16474-3 and freezing at  $-20^{\circ}\text{C}$ . For the C5-vh category, it is the only option. It is a complex and expensive test requiring three separate chambers but it was reported to give very good results especially in view of good correlation to marine exposure data.

## REFERENCES

- [1] G. P. Bierwagen, Reflections on corrosion control by organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 28 (1996) 43–48.
- [2] N. L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, *Progress in Organic Coatings* 19 (1991) 101–121.
- [3] N. S. Sangaj, V. C. Malshe: Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 50 (2004) 28–39.
- [4] T. Prošek, Mechanisms of degradation of organic coatings / Mechanismy degradace organických povlaků, *Koroze a ochrana materiálu* 61 (2017) 155.
- [5] J. E. O. Mayne, The mechanism of inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint, *Official Digest* 24 (1952) 127.
- [6] W. Funke, H. Haagen, Prediction of the corrosion protective properties of paint films by permeability data, *Journal of Oil Colour Chemical Association* 58 (1975) 359.
- [7] S.G. Croll, Electrolyte transport in polymer barrier coatings: perspectives from other Disciplines, *Progress in Organic Coatings* 124 (2018) 41.
- [8] M. Stratmann, R. Feser, A. Leng, Corrosion protection by organic films, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1207–1211.
- [9] T. Prošek, D. Thierry, A model for the release of chromate from organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 209–217.
- [10] T. Prošek, D. Thierry, Mobility and mode of inhibition of chromate at defected areas of organic coatings at atmospheric conditions, *Corrosion* 60 (2004) 1122–1133.
- [11] T. Prošek, Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy, *Koroze a ochrana materiálu* 49 (2005) 27–33.
- [12] S.G.R. Emad, S. Morsch, T. Hashimoto, Y. Liu, S.R. Gibbon, S.B. Lyon, X. Zhou, Leaching from coatings pigmented with strontium aluminium polyphosphate inhibitor pigment- evidence for a cluster-percolation model, *Progress in Organic Coatings* 137 (2019) 105340.
- [13] C.E. Weinell, S.N. Rasmussen, Advancement in zinc rich epoxy primers for corrosion protection. in *CORROSION* (2007) NACE International.
- [14] T. Prošek, A. Nazarov, A. Le Gac, D. Thierry: Coil-coated Zn-Mg and Zn-Al-Mg: Effect of climatic parameters on the corrosion at cut edges, *Progress in Organic Coatings* 83 (2015) 26–35.
- [15] T. Prošek, A. Nazarov, H. B. Xue, S. V. Lamaka, D. Thierry, Role of steel and zinc coating thickness in cut edge corrosion of coil coated materials in atmospheric weathering conditions; Part 1: Laboratory study, *Progress in Organic Coatings* 99 (2016) 356–364.

- [16] A. Nazarov, T. Prošek, D. Thierry, Application of EIS and SKP for study of metal/polymer interface, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7531–7538.
- [17] T. Prošek, A. Nazarov, D. Thierry, Role of steel and zinc coating thickness in cut edge corrosion of coil coated materials in atmospheric weathering conditions; Part 2: Field data and model, *Progress in Organic Coatings* 101 (2016) 45–50.
- [18] T. Prošek, Urychlené cyklické korozní zkoušky, *Koroze a ochrana materiálu* 60 (2016), 46–49.
- [19] N. LeBozec, N. Blandin, D. Thierry, Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion, *Materials and Corrosion* 59 (2008) 889.
- [20] <https://www.technopark-kralupy.cz/corrosion-testing>, accessed on 14/10/2022.
- [21] W. Fuberth, M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from electrogalvanized steel – a mechanistic aspect, *Corrosion Science* 43 (2001) 229–241.
- [22] N. Khayatan, M. Rohwerder, A new insight into the rate determining step of cathodic delamination, *Corrosion Science* 202 (2022) 110311.
- [23] N. Fuse, K. Sugae, Non-destructive terahertz imaging of alkali products in coated steels with cathodic disbanding, *Progress in Organic Coatings* 137 (2019) 105334.
- [24] A. Tahara, T. Shinohara, Morphology of corrosion products formed by edge corrosion of residual coated steel sheets, Proc. of Galvatech '07, 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Osaka, Japan, November 18–22, 2007.
- [25] M. Xu, C.N.C. Lam, D. Wong, E. Asselin, Evaluation of the cathodic disbondment resistance of pipeline coatings – A Review, *Progress in Organic Coatings* 146 (2020) 105728.
- [26] J. M. Pommersheim, T. Nguyen, Prediction of blistering in coating systems, *ACS Symposium Series 689 (Organic Coatings for Corrosion Control)* (1998) 137.
- [27] S. Effendy, T. Zhou, H. Eichman, M. Petr, M.Z. Bazant, Blistering failure of elastic coatings with applications to corrosion resistance, *Soft Matter* 17 (2021) 9480.
- [28] T. N. Nguyen, J. B. Hubbard, G. B. McFadden, A mathematical model for the cathodic blistering of organic coatings on steel immersed in electrolytes, *Journal of Coatings Technology* 63 (1991) 43.
- [29] T. Prošek, A. Nazarov, M.-G. Olivier, C. Vandermiers, D. Koberg, D. Thierry, The role of stress and topcoat properties in blistering of coil-coated materials, *Progress in Organic Coatings* 68 (2010) 328–333.
- [30] T. Prošek, A. Nazarov, J. Stouilil, D. Thierry, Evaluation of the tendency of coil-coated materials to blistering: Field exposure, accelerated tests and electrochemical measurements, *Corrosion Science* 61 (2012) 92–100.
- [31] M. Hoseinpoor, T. Prošek, Novel approach to measure water vapor permeability in pre-painted metals using adapted cup method: Correlation between permeation rate and tendency to blistering, *Progress in Organic Coatings* 169 (2022) 106917.
- [32] S.G. Croll, Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review, *Progress in Organic Coatings* 148 (2020) 105847.
- [33] D. Persson, G. Heydari, C. Edvinsson, P.E. Sundell, Depth-resolved FTIR focal plane array (FPA) spectroscopic imaging of the loss of melamine functionality of polyester melamine coating after accelerated and natural weathering, *Polymer Testing* 86 (2020) 106500.

## NOVÝ ZPŮSOB URYCHLENÉHO VYTVRZOVÁNÍ A UTĚŠŇOVÁNÍ ROZPOUŠTĚDLOVÝCH 2-SLOŽKOVÝCH ZINKSILIKÁTOVÝCH NÁTĚRŮ

A NEW WAY OF BOTH CURING ACCELERATION AND SEALING  
OF SOLVENT-BASED 2-COMPONENT ZINCETHYLSILICATE PRIMERS

DENK K.

Pragochema spol. s r.o., Přátelství 550, Praha 10 - Uhřetěves

### Summary

*Zincsilicate primers/inorganic zinc primers (IZP), either solvent or water-based, are commonly employed for long-term anticorrosion protection of steelworks in severe atmospheres and other neutral environments. They constitute a specific group of paints with an unique porous silicate structure often distinct from organic coatings in their features. Among drawbacks of solvent-borne IZP limiting their wider use, rather lengthy curing by atmospheric humidity and bubbling in the following top organic paint due to the extreme porosity of IZP, are often mentioned. In the paper presented, a new way to boost and accelerate the curing process of solvent-based IZP together with pores sealing in one operation, is suggested and compatibility with an organic topcoat evaluated. The respective chemical agent which, besides sealing, enables a substantial shortening of the curing process for several hours only, was developed and is available.*

### Key words

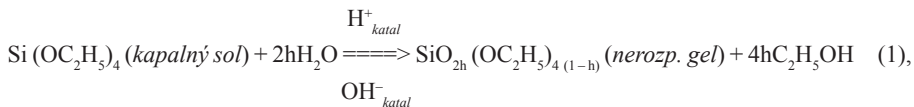
Inorganic zinc primers, porosity, curing mechanism, sealing of porous structure, silica gel structure, compatibility with organic topcoat, pull-off test, MEK rub test

## 1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Zinksilikátové nátery či primery (dále ZSN), ať už ředitelné organickými rozpouštědly či na vodní bázi, jinak též označované jako anorganické zinkové nátery, patří do skupiny povlaků s anorganickým pojivem na bázi gelu kyseliny křemičité (silikagelu) a jsou určeny k dlouhodobé antikorozi ochraně ocelových konstrukcí v agresivních atmosférách či jiných neutrálních prostředích (pH 5,5–10) v nominálních tloušťkách 50–80 µm, ať už jako samostatné vrstvy, nebo častěji jako primery v kombinaci s vrchními organickými nátery s nezmýdelnitelným pojivem, jako jsou epoxidy, epoxidepty, PUK, akryláty, silikony, hybridní polysiloxany a chlór-kaučuky. Současně se však řadí i mezi nátery s vysokým obsahem elektrochemicky aktivního kovového zinku jakožto antikorozi pigmentu (obsah v netěkavé složce nátěru 80–95 % váh.) společně se zinkovými nátery s organickými pojivy, nejčastěji epoxidy, epoxiestery a jednosložkové PU vytvrzované vlhkostí. Ve svých užitných vlastnostech, nárocích na aplikační zařízení i požadavcích na přípravu povrchu pod nátěr vykazují ZSN určitá specifika, mnohdy odlišná od nátěrů s organickými pojivy.

Při vytvrzování ZSN se principiálně jedná o sol-gel technologii, tj. přechodu kapalného křemičitého solu na pevný gel, resp. xerogel kyseliny křemičité s výrazně porézní strukturou. Celkový proces vytvrzování však kromě zasychání, tj. odpaření rozpouštědel či vody, následně zahrnuje celý komplex chemických reakcí s atmosférickou vlhkostí (zejména v případě alkylsilikátů) a/nebo s kyselými složkami i aerosoly chloridů v atmosféře (zejména v případě alkalických vodních skel) za vzniku nerozpustného gelu kyseliny křemičité a v neposlední řadě i reakce mezi křemičitým gelem a kovovým zinkem za vzniku gelu polysilikátů zinečnatých.

Při vytvrzování rozpouštědlových ZSN je solem a pojivem tetraethoxy-silan TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  či jeho oligomer ethylsilikát 40, které v acidobázicky katalyzovaném procesu účinkem atmosférické vlhkosti nejprve hydrolyzou přecházejí na kyselinu křemičitou  $\text{Si}(\text{OH})_4$  a následně polykondenzací silanolových skupin  $-\text{OH}$  kyseliny křemičité na vazby siloxanové  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  za vzniku křemičitého gelu, viz násl. značně zjednodušená sumární chemická reakce



kde parametr  $h$  je stupeň hydrolyzy TEOS v rozsahu 0–1 (0–100%),  $\text{H}^+$  představuje kyselé a  $\text{OH}^-$  zásadité katalyzovaný proces. Vedlejším produktem je etanol, který z nátěru vytéká.

Dle reakce 1 je vytvrzení rozpouštědlových ZSN způsobeno aktivitou atmosférické vlhkosti. V praxi se ukazuje, že s rostoucí relativní vlhkostí atmosféry (RV) nad 60 % je proces vytvrzování ZSN urychlován v řádu hodin až dnů, ale při  $\text{RV} < 40$  % může trvat až i několik týdnů. Vliv teploty již není tak jednoznačný – při nižších RV pod 50 % zvýšené teploty naopak vytvrzení spíše zpomalují a nelze tedy negativní vliv nízké RV kompenzovat zvýšenou teplotou, jak bylo prakticky ověřeno [1]. Ukazuje se tedy, že řídicím dějem v procesu vytvrzování ZSN bude spíše fyzikální proces adsorpce a kapilární kondenzace vodní páry v porézní struktuře gelového pojiva než následná vlastní chemická reakce (reakce 1). Dlouhé doby vytvrzování ovšem vadí zejména v případech kombinací ZSN s organickým nátěrem, kdy tento nátěr musí být zhotoven až na téměř dokonale vytvrzený ZSN – v praxi je požadován stupeň vytvrzení min. 4 dle MEK testu [2]. Většina výrobců rozpouštědlových ZSN požaduje min. RV pro vytvrzování 50 % / 20 °C a při hodnotách min. 60 % / 20 °C uvádí dobu vytvrzení požadovanou pod vrchní nátěry min. 18–24 hod. Ale i požadavek RV nad 60 % je v běžných lakovnách ztěží dosažitelný, spíše je zde opačná snaha přizpůsobit mikroklima pro zkrácení doby zasychání a vytvrzování běžných organických nátěrů, tj. RV udržovat pod 50% a často i zvýšených teplotách. Z vlastní zkušenosti lze učinit závěr, že výrazného urychlení vytvrzení v běžných lakovnách lze dosáhnout několikerým postřikem zaschlého ZSN vodou (popř. i s malým přídatkem smáčedla) tak, aby celková doba ovlhčení povrchu ZSN byla alespoň 5 hod / 20 °C a po této době lze již bez problémů nanášet na suchý povrch ZSN organické nátěry. K urychlení vytvrzení ZSN může údajně přispět i voda přítomná jako rozpouštědlo ve vodou ředitelných nátěrech a navíc i jejich obvykle mírně zásaditá reakce, pokud jsou aplikovány jako následná vrstva. V [3] je doporučován postup, kdy po zaschnutí ZSN do 1 hod po nanesení je nejprve aplikován vodou ředitelný akrylátový primer v běžné tloušťce suché vrstvy 50 μm a údajně již po 12 hod je možné nanést vrchní rozpouštědlové alkydy, epoxidy či PU, takže i účinkem samotných vodouředitelných nátěrů je dosaženo určitého zkrácení doby vytvrzování.

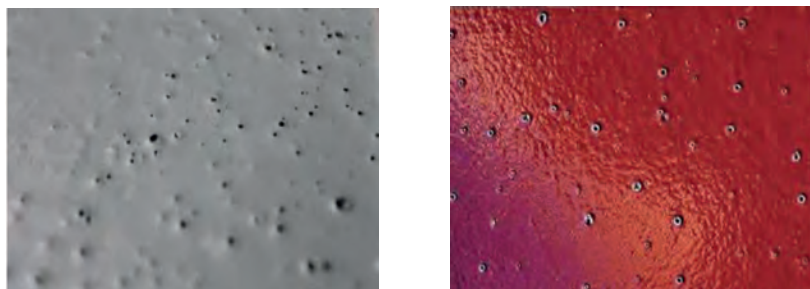
Pokud před nanesením vrchního nátěru nedojde k vytvrzení ZSN na požadovaný stupeň 4 MEK testu a ZSN se v takovém stavu tímto nátěrem zcela uzavře proti průniku vlhkosti, pak po určité době může v celých plochách dojít k samovolnému odlupu nátěrového systému v nevytvrzené vrstvě ZSN, viz obr. 1.

**Obr. 1: Odlup nátěr. systému ve vrstvě nedostatečně vytvrzeného ZSN primeru + vrchní epoxid**



Další pro praxi nepříznivou vlastností ZSN oproti organickým primerům je jejich výrazně porézní struktura, která vyplývá jednak z charakteru pojiva - extrémně porézního xerogelu, a jednak i z koncentrace práškového zinku výrazně převyšující jeho kritickou objemovou koncentraci v nátěr. hmotě. Pro porovnání: metodou rtuťové porozimetrie byl v dokonale vytvrzeném ZSN stanoven objem pórů o průměru 1,5–5  $\mu\text{m}$  36–39 % obj. [4], zatímco žárově stříkané povlaky met Al a met Zn vykazují výrazně nižší porozitu 5–15 % obj. o velikosti pórů v řádu  $\mu\text{m}$  a Zn/Mn fosfátové konverzní povlaky pouze 1,5 % [5]. Důsledkem takto vysoké porozity ZSN je, že při jejich přetírání organickou nátěrovou hmotou je ulpělý vzduch z pórů ZSN vytěšňován a může v následné organické vrstvě ulpívat a zapříčinit v ní vznik nežádoucích puchýřků či kráterků, viz obr. 2. Z vlastní zkušenosti k tomu dochází zejména u vysoce lesklých emailů epoxidů a PU.

**Obr. 2: Vznik puchýřků a kráterků z ulpělých vzduchových bublinek ve vrstvě epoxidového emailu při přetírání ZSN bez počáteční penetrace**



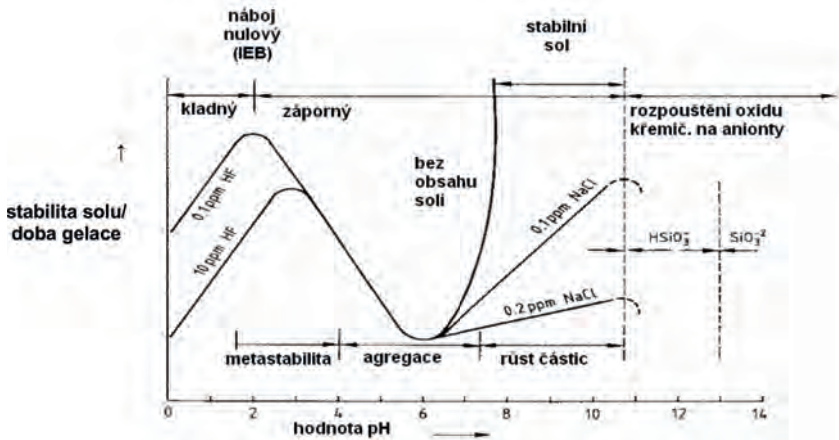


Aby se tomuto jevu předešlo, provádí se v praxi nejprve lehký penetrační nátřik velmi naředěnou organickou nátěrovou hmotou (1 : 1 až 1 : 2 v poměru s ředidlem) o nezapočítatelné tloušťce, který vytěsni vzduch z pórů ZSN a póry uzavře a ihned poté je možné provést plný nátěr stejnou nátěrovou hmotou v požadované konzistenci a tloušťce. Někdy se k tomuto účelu používá i speciálních rozpouštědlových nátěrových hmot obvykle na bázi epoxidů či polyvinylbutyralu o velmi nízké sušině a konzistenci, tzv. „tie-coat“. Tento způsob však navyšuje celkový obsah uvolněných VOC, což není příliš žádoucí.

## 2 PRINCIP URYCHLENÍ VYTVRZENÍ ROZPOUŠTĚDLOVÝCH ZSN

Navržený způsob řešení výrazného urychlení vytvrzení ZSN vychází z kinetiky procesu gelatinace či polykondenzace solů kyseliny křemičité v závislosti na hodnotě pH. Polykondenzační reakce silanolových skupin  $-OH$  kyseliny křemičité  $Si(OH)_4$  obsažené v předhydrolyzovaném solů TEOS/ethylsilikát 40 probíhají rozdílnou rychlostí v závislosti na použitém katalyzátoru v kyselém prostředí při pH 2–4 relativně pomalu, ale v rozmezí pH 5–8 pak výrazně rychleji. Aby byla zajištěna dostatečná stabilita kapalně pojivové složky ZSN obsahující předhydrolyzovaný TEOS/ethylsilikát 40 a tím i její co nejdelší skladovatelnost, musí být formulována v kyselém prostředí o pH 2–4. Naproti tomu po nanesení vrstvy ZSN je vyšší stabilita naopak nežádoucí a pro výrazné urychlení vytvrzení je naopak vhodné posunout pH do vyšších hodnot nad 5. Obecná závislost doby gelatinace, resp. stability solů kyseliny křemičité v závislosti na hodnotě pH je znázorněna na grafu, viz obr. 3 [6]. Graf znázorňuje i urychlující vliv neutrálních solů (NaCl) v mírně zásaditém a vliv fluoridů (HF) v silně kyselém prostředí na kinetiku gelace, a dále i oblast vzniku stabilních aniontů kyseliny křemičité ( $HSiO_3^-$  a  $SiO_3^{2-}$ , tj. rozpustných alkalických silikátů/polysilikátů v silně alkalických prostředích), ale tyto vlivy nejsou pro daný případ objasnění principu urychlení vytvrzení rozpouštědlových ZSN až tak podstatné.

Obr. 3: Obecný kvalitativní průběh závislosti stability/gelační doby solů kyseliny křemičité (svislá osa) na hodnotě pH (vodorovná osa) [6]



Závislost vykazuje jedno maximum při pH cca 2, což je izoelektrický bod (IEB), ve kterém částice solů vykazují nulový náboj a relativní stabilitu (metastabilitu). Tato poměrně úzká oblast pH 1,5–3 odpovídá relativně stabilnímu solů TEOS v pojivové složce ZSN a je takto nastavena přidávkou kyselého katalyzátoru již při výrobě. Pod IEB nese částice kladný a nad IEB naopak záporný náboj. Posunem hodnoty pH solů do kladných hodnot nad IEB do intervalu 5–8 dojde

přídavkem vhodného alkalického katalyzátoru ke snížení stability solu a polykondenzaci, která se projeví agregací a růstem částic. Navýšení hodnoty pH ve vrstvě již právě naneseného ZSN do datečnou alkalizací vhodným přípravkem aplikovaným nátěrem či postřikem lze docílit výraznějšího urychlení procesu vytvrzování ZSN prakticky nezávislým na teplotně-vlhkostním komplexu okolní atmosféry a dokonce i při velmi nízkých RV pod 40 %. Měřením bylo skutečně prokázáno [7], že rychlostní konstanta polykondenzační reakce ethylsilikátu TES 40 v prostředí o pH 8–9 (katalyzátor amoniak) je o 2–3 řády vyšší než v silně kyselých prostředích o pH 2, což tedy dokazuje výrazně vyšší rychlost vytvrzování pojiva ZSN v mírně zásaditém prostředí.

Pokud má mít přípravek kromě urychlení vytvrzování ZSN i utěšňující funkci, musí kromě vhodné alkálie obsahovat i disperzi organického polymeru.

### 3 TESTOVÁNÍ ÚČINKU PENETRAČNÍCH PŘÍPRAVKŮ K URYCHLENÍ VYTVRZENÍ A UTĚSNĚNÍ ZSN

Účinek přípravků fungujících na výše uvedeném principu byl ověřován na 2-složkovém rozpouštědlovém organicky modifikovaném ZSN Pragokor Metal E (výrobce Pragochema spol.s r.o.). Nátěr. hmota byla nanesena pomocí spirálového pravítka na skleněné desky v tloušťce suché vrstvy max. 80  $\mu\text{m}$ , zasychání do nelepivého stavu bylo do 0,5 hod / 20  $^{\circ}\text{C}$ . Ihned po zaschnutí byl na vrstvu ZSN aplikován štětcem penetrační přípravek v 1 nanosu a porovnávána rychlost vytvrzování se stejnou vrstvou ZSN, ale bez tohoto přípravku, při teplotě a vlhkosti laboratoře 20–23  $^{\circ}\text{C}$ /RV max. 40 %. Stupeň vytvrzení byl stanovován tzv. MEK ořetovým testem, dle ASTM D4752-03 [2], přičemž doba vytvrzení byla počítána od doby nanesení penetračního přípravku. MEK test je založen na otírání povrchu ZSN bílou gázou namočenou v methylethylketon (MEK) a po provedení 50 ořetových dvojtahů se posoudí stav otírané plochy i intenzita zašpinění gázy uvolněným kovovým zinkem. 6-stupňová hodnotící stupnice zahrnuje nejnižší (tj. nejhorší) stupeň vytvrzení 0 (probroušení vrstvy ZSN k podkladu) až 5 (bez jakéhokoli porušení nátěru a zcela čistá gáza). Požadovaný stupeň vytvrzení ZSN pod organický nátěr je min. 4, který je charakterizován jako „*pouze rozleštěný povrch ZSN na ploše ořetu a pouze nepatrné zašpinění gázy – nátěrová vrstva nesmí být jakkoli narušena do hloubky*“. Rozdíl mezi nevytvrzeným ZSN (st. 0–1) a dostatečně vytvrzeným pod organický nátěr (st. 4) je patrný z obr. 4.

**Obr. 4: Rozdíl mezi nevytvrzeným ZSN (obráz. vlevo, probroušení k podkladu) a dostatečně vytvrzeným na stupeň 4 (obráz. vpravo, pouze rozleštění povrchu), MEK testu pod organický nátěr po ořetu 50 dvojtahů v MEK testu dle ASTM D4752**



Vliv účinku penetračního přípravku k urychlení vytvrzení ZSN oproti stejnému ZSN, ale bez působení urychlujícího přípravku, v podmínkách 40 % RV / 20  $^{\circ}\text{C}$ , viz obr. 5.



**Obr. 5: Stav vytvrzení ZSN účinkem přípravků Penetral 1 (pH 10) a Penetral 2 (pH 9,5) po 2 hod působení přípravků, oproti stavu vytvrzení bez penetračního přípravku (SLEP) po 20 hod, hodnocení dle intenzity zašpinění otěrové gázy v MEK testu po 50 dvojtazích otěru**



Z obr. 5 je zřejmé, že k vytvrzení na požadovaný st. 4 došlo již po 2 hod působení přípravků Penetral, zatímco bez penetračního přípravků (SLEP) není nátěr za stejných podmínek dostatečně vytvrzený dokonce ani po 20 hod. Dále bylo ověřeno, že v následném epoxidovém nátěru S 2321 aplikovaném na ZSN utěsněném přípravkem Penetral nejsou patrné defekty puchýřky či kráterky podobné jako na obr. 2, takže utěšňující funkce přípravků Penetral byla tímto způsobem prokázána.

#### 4 Vliv penetračních přípravků na kompatibilitu s organickými nátěry

V kombinaci s organickými epoxidovými nátěry S2321 2x byl po zkoušce kondenzace vlhkosti [8] sledován možný vliv penetračních přípravků na charakter lomu i odtrhovou pevnost, hodnoceno ve zkoušce kolmým odtrhem [9] a dále i možný výskyt osmotických puchýřů ve vrstvě organického nátěru, viz obr. 6.

**Obr. 6: Charakter lomu a odtrhové pevnosti ve zkoušce kolmým odtrhem kombinace ZSN + Penetral (pouze levý a střední snímek) + S2321 2x: vlevo Penetral 1 (pH 10), střední Penetral 2 (pH 9,5) a vpravo bez penetrace, působení Penetralů po dobu 3 hod při RV < 40%, bez následného oplachu a ihned poté nanesena první vrstva 22321, stav po 240 hod expozice ve zkoušce čistá kondenzace [9]**



Z obr. 6 je zřejmé, že účinkem vlhkosti ve vlhkostní zkoušce nedošlo k výrazné změně hodnot odtrhové pevnosti při zachování kohezního lomu ve vrstvě ZSN, podobně jako je tomu u stejné kombinace, ale bez penetrace. Rovněž není patrný vznik trhlinek ve vrstvě ZSN po kohezním lomu při 100x zvětšení na optickém mikroskopu a ani výskyt osmotických puchýřů v nátěru S2321.

## 5 ZÁVĚR

Na základě provedených testů lze formulovat tyto závěry:

Byla prakticky ověřena metoda výrazného urychlení procesu vytvrzování a současně i utěsnění rozpouštědlových 2-složkových ZSN. Vytvrzování na stupeň 4 MEK testu lze zkrátit pouze na několik hodin, a to i při nízkých RV < 40 %.

Při tomto způsobu není snížena kompatibilita s ZSN s organickými nátěry a nedochází ke změně charakteru lomu ani výrazné změně odtrhové pevnosti při odtrhových zkouškách, a dále nedošlo ke vzniku osmotických puchýřů v organické vrstvě při expozici ve vlhkostní komoře. Charakter lomu při odtrhu kombinace ZSN + penetrace + organický nátěr zůstává vždy kohezní ve vrstvě ZSN.

Byl naformulován penetrační přípravek Penetral na vodní bázi, který je možné aplikovat ihned po zaschnutí ZSN štětcem či postříkem a po jeho působení 2–3 hod je možné ještě v téže pracovní směně nanést první vrstvu organického nátěru. Přípravek tedy umožňuje sloučit proces urychlení vytvrzení i utěsnění porézní struktury ZSN do jedné operace.

## LITERATURA

- [1] Eccleston G., The effect of Cure Temperature and Humidity on the Properties of Solvent-Borne Zinc Silicate Coatings, *Journal of Protective Coatings and Linings*, January 1998, s. 35–45.
- [2] ASTM D4752-03, Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub.
- [3] Paintsquare Problem Solving Forum „What action should be taken if the IOZ fails the MEK test?“, zdroj: <https://www.paintsquare.com/psf/?fuseaction=answer&psfID=210>.
- [4] Mayhan K.G., Montle J.M., Density Determination of Porous Films, *Journal of Paing Technology*, 44(1972), No. 569, s. 70–73.
- [5] Weng D. et al, Corrosion and protecton characterizations of zinc and manganese coatings, *Surface and Coatings Technology*, 88(1996), s.147–156.
- [6] Iler R.K., The Chemistry of Silica, Willey Int. Publ., N.Y., 1979 / ruský překlad Chimija kremězema, Moskva, 1982.
- [7] Cihlář J., Hydrolysis and polycondensaton of ethylsilicates. Hydrolysis and polycondensation of ETS 40 (ethylsilicate 40), *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 70(1993), s. 253–268.
- [8] ČSN 038131 „Korozní zkouška v kondenzační komoře“, režim A, vydána 1/1973.
- [9] ČSN EN ISO 4624 „Nátěrové hmoty - Odtrhová zkouška přilnavosti“, vydána 12/2016.

# COATING MATERIALS BASED ON LATEX BINDERS WITH ANTIMICROBIAL AND ANTI-CORROSION PROPERTIES DEPENDING ON THE CROSS-LINKING MECHANISM AND THE CONTENT OF NANOPARTICLES

## NÁTĚROVÉ HMOTY NA BÁZI LATEXOVÝCH POJIV S ANTIMIKROBIÁLNÍMI A ANTIKOROZNÍMI VLASTNOSTMI V ZÁVISLOSTI NA MECHANISMU SÍŤOVÁNÍ A OBSAHU NANOČÁSTIC

L. GONDOVÁ, J. MACHOTOVÁ, A. KALEDOVÁ, M. KOHL

University of Pardubice, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 573, 532 10, Pardubice

### Summary

*The paper deals with the preparation and characterization of water polymer dispersions based on latexes with added lanthanum oxide nanoparticles ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) in the amount of 1.5 wt.%. Latexes were prepared by emulsion polymerization, and the nanoparticles of  $\text{La}_2\text{O}_3$  were added to the latexes during their synthesis to increase corrosion resistance in the environment C3 and antimicrobial efficiency. The paper also describes the effect of self-crosslinking mechanisms to ensure high chemical and mechanical resistance, such as keto-hydrazide crosslinking, the reaction of acetoacetoxy groups with a diamine, self-condensation of N-methylolacrylamide and self-condensation of 2-hydroxypropyl methacrylate. The efficiency of the prepared latexes was compared to latex without nanoparticles and self-crosslinking mechanism.*

### Keywords

Self-crosslinking acrylate latexes, ecological paint coatings, water-soluble coatings, nanoparticles of lanthanum oxide, antimicrobial coatings

## INTRODUCTION

Water soluble coatings are coming to the forefront of society's interest, thanks to increasing demands for environmental protection and reduction of waste disposal costs. Due to the higher incidence of infectious diseases, we place high orders on all aspects of human health associated with places with a high concentration of people, e.g., healthcare institutions, schools, offices, and households. Hygienic surface treatments containing nanoparticles of metal oxides, which can be stably incorporated into water-soluble latexes during their synthesis, help to reduce the spread of infectious diseases. This way, prepared water-based coatings can be successful due to their ecological character and antimicrobial effect and represent a great alternative to solvent-based coatings. Despite their versatile use, acrylic latexes also have some shortcomings that limit their use, such as high sensitivity to water, low resistance to solvents, flash corrosion, high brittleness at low temperatures, low scratch resistance, and tackiness at higher ambient temperatures.<sup>1</sup>

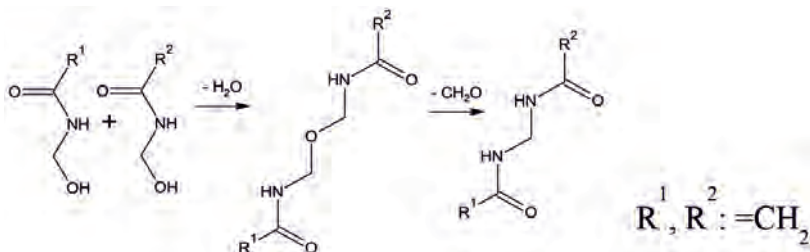
One way to avoid these shortcomings is to use self-crosslinking mechanisms, which take place after applying the paint film on the substrate. The reaction occurs between the relevant functional groups of the polymer chains. During the self-crosslinking response, two polymer chains are joined by primary or secondary bonds to form a three-dimensional structure. This three-dimensional structure is created during the paint film formation process when water gradually evaporates and then coalescence of latex particles and crosslinking occurs. The crosslinking reaction occurs between the crosslinking agent and the polymer chains, which mainly changes mechanical and chemical properties. An essential parameter for crosslinking reactions is the functionality of the crosslinking agent, which must be higher than a value of 2. Another critical

parameter is the reactivity of the reactive functional groups, which are incorporated into the latex and can be affected by temperature, UV radiation, and external conditions, i.e., the amount of oxygen, humidity, pH, etc. Self-cross-linking mechanisms include the keto-hydrazide reaction, acetoacetate groups with diamine (AAEM), self-condensation of N-methylolacrylamide (NMA), or self-condensation of 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA). In the case of copolymerized carboxy-functionalized monomers, the crosslinking mechanism can be based on the ionic bonds, thanks to dissociated trivalent lanthanide ions (Lanthanum ions are incorporated into the latex during the synthesis in the form of nanoparticles of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) [2].

The keto-hydrazide crosslinking mechanism is based on the reaction between the carbonyl groups in the polymeric latex particles, prepared from the copolymerization of diacetoacrylamide and a diamine, which is usually in the form of an adipic acid dihydrazide, dissolved in the aqueous phase of the latex. The product of this crosslinking reaction is an imine, an enamine, or a mixture of both. The advantage of keto-hydrazide crosslinking is the high reaction rate at laboratory temperature and one-component composition. The resulting coating is thanks to crosslinking, enriched with higher gloss, adhesion, and chemical resistance. The coating film has also reduced fragility at low temperatures and stickiness at elevated temperatures [3].

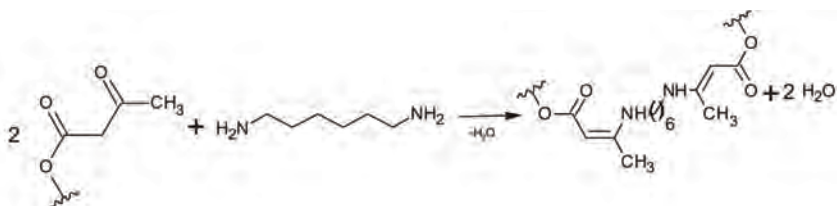
The one-component self-crosslinking mechanism is based on the self-condensation of methylol groups NMA with the formation of methyl ether bridges. However, these bridges are unstable, so more stable methylene bridges are formed, and formaldehyde is released (see Fig. 1). To create a crosslinked coating film, elevated temperatures and acid or alkaline catalysis are released required. Incorporating NMA monomers into the latex binder formula increases tensile strength, impact resistance, wet and dry abrasion, and water and chemical resistance and provides high gloss.

**Fig. 1: Scheme of the two-step reaction to form methylene bridges**



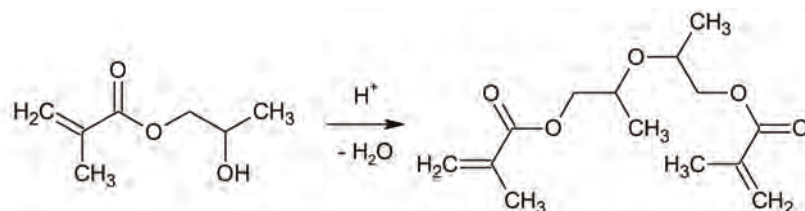
The acetoacetoxo group can provide a self-crosslinking reaction with suitable reactive groups, such as diamines or isocyanates, which are used because of their excellent reactivity with acetoacetoxo groups at room temperature. The response takes place at basic pH and involves a Michael addition reaction of diamine to the enol form of acetoacetoxo groups (see Fig. 2). In the last step of the reaction is the latex alkalinized with an aqueous ammonia solution to prevent the progress of the hydrolytic reaction, which can reduce the crosslinking density and also increase the MFFT (Minimum Film Forming Temperature) [4].

**Fig. 2: Scheme of the addition reaction of diamine to the enol form acetoacetoxy groups in the polymer chain**



Self-crosslinking reaction in the presence of HPMA monomers is caused by the dehydration reaction of hydroxyl groups to form ether bonds (see Fig. 3). Copolymerization with HPMA monomers brings with it the permanent high gloss and resistance to scratches and solvents. So these acrylic binders are suitable for highly mechanically stressed coatings [5].

**Fig. 3: Scheme of the dehydration reaction of HPMA monomers with the ether bonds formation**



In the case of antimicrobial resistance, nanostructured  $\text{La}_2\text{O}_3$  appears as a suitable additive, which is very soluble in an acidic cellular environment, e.g., in the presence of the phagolysosome, which is necessary for the destruction of microorganisms (MO) and pathogens. Compared to other rare earth elements,  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles have an excellent ability to disrupt the integrity of the cell membrane. However, it isn't apparent how this disruption occurs. Antimicrobial resistance of inorganic nanoparticles is based on their shape, size, and concentration, which is the cause of easy penetration into the biological barrier and cell membrane. The high reactivity of nanoparticles disrupts the formation of ribonucleic acid (RNA) and deoxyribonucleic acid (DNA) in cells. For this reason, nanoparticles could be considered antimicrobial additives, and their effectiveness could be increased by incorporating them into the material's surface, so there will be contact between MO and additives [6].

This paper aimed to formulate an environmentally friendly paint coating based on self-crosslinking latex with incorporated nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ . This type of paint coating has a higher chemical, corrosion resistance, and antimicrobial efficiency, so it should be capable of universal protection of various substrates, including steel.

Nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$  were incorporated into the latex during the latex synthesis, prepared by the semi-continuous emulsion polymerization. The effect of the self-crosslinking mechanism and inorganic nanoparticles in the latex was monitored. Especially the impact on wettability, i.e., latex sensitivity to water, anti-corrosion efficiency, and antimicrobial resistance.

## 2 EXPERIMENTAL PART

### 2.1 Materials

Latexes were synthesized by using the following monomers: methyl methacrylate (MMA), n-butyl acrylate (BA), butyl methacrylate (BMA), methacrylic acid (MAA), and diacetone acrylamide (DAAM), 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate (AAEM), N-(hydroxymethyl) acrylamide (NMA), 2-(Hydroxypropyl)methacrylate (HPMA), all from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). The DAAM copolymerized latexes contained adipic dihydrazide – ADH (active substance content >98 %, Sigma-Aldrich), served as the crosslinking agent, and AAEM copolymerized latexes contained hexamethylenediamine (HMDA) also as the crosslinking agent. Disponil FES 993 (anion-active surfactant based on fatty alcohol polyglycol ether sulfate, sodium salt) from BASF (Ludwigshafen, Germany) as the emulsifier, and ammonium peroxodisulphate (active substance content >99.9 %) from Lach-Ner, Neratovice, Czech Republic) as the initiator. Nanostructural  $\text{La}_2\text{O}_3$  with no surface pretreatment, particle size approx 100 nm was added to the tested dispersions.

### 2.2 Synthesis and description of the acrylate dispersions

Latexes were synthesized using the semi-continuous emulsion polymerization technique with different compositions of low molecular weight monomers and crosslinking agents. Latexes were prepared in a glass reaction vessel at a polymerization temperature of 85 °C (in the case of latexes with AAEM was, a temperature of 80 °C) under an inert atmosphere of  $\text{N}_2$ . Distilled water, emulsifier, and initiator were introduced into the reaction vessel before the dropwise addition of the monomer emulsion. The dropping was carried out in two phases. In the first one, the monomer emulsion was added dropwise for 60 min., followed by polymerization for 15 min. In the second phase, a monomer emulsion was added dropwise, and  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles were added.  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles were dispersed in acrylate monomers using a Heidolph M disperser at 20,000 rpm for 30 min., followed by sonication in an ultrasonic bath for another 30 min. Next, all the ingredients were mixed and dispersed again for 3 min.

This way, a monomer emulsion containing  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles was formed and dropped into the reaction vessel. After the addition was completed, the reaction system was allowed to polymerize for 120 min. After cooling, the latex without nanoparticles was adjusted to pH 8.5 with 10% aqueous ammonia. The self-crosslinked aqueous dispersions were obtained by mixing with 10% aqueous ADH in amounts matching the molar ratio DAAM: ADH = 2:1. The crosslinking agent was 5g of ADH in 45 g of distilled water, and the dissolution was supported in an ultrasonic bath. As a final step for latexes with AAEM monomers, a 10% aqueous solution of HMDA was added (10,84 g of HMDA and 97,56 g distilled water).

Non-Newtonian (apparent) viscosity was determined on a RotoVisco RT10/94 viscometer (HAAKE, Vreden, Germany) in the cone-plate arrangement of the Searle type (fixed bottom plate/movable rotor), particle size, pH value, MFFT, the quantity of non-volatile substances, the amount of absorbed water and the following formula was used for the calculation

$$\text{The quantity of non-volatile substance [wt.\%]} = \frac{M_1}{M_0} \times 100,$$

$$\text{The amount of absorbed water [wt.\%]} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

where  $M_0$  is the weight of the sample before drying,  $M_1$  is the weight of the sample after drying,  $m_0$  is the weight of the piece after drying, and  $m_1$  is the sample after water absorption.

2.3. Preparation and evaluation of coating films

Latexes were applied to adequately clean glass and steel panels made of low carbon steel, class 11, according to the standard ISO 1514 (wet coating film thickness 120 μm). The corrosion resistance of the coatings was determined on steel panels (type S36, dimensions 76×152, 3574 type CR1 and S46, dimensions 102×152, 3574 type CR1, manufacturer Q-LAB). The coated steel panels were allowed to dry at 21 ± 2 °C and 50 ± 5 % relative humidity for seven days. Mechanical resistance of the paint films was measured on steel panels with a dimension of 215 × 45, type DC01, 3574 type CR1. The coating films on the glass panels were allowed to dry at 23 ± 2 °C and 50 ± 5 % relative humidity for seven days. Then, the hardness of the coatings according to the standard ISO 1522 at pendulum device (BYK-Gardner, Germany), chemical resistance according to the standard ASTM D 4752, and gloss of the coating according to the standard ISO 2813 with a gloss meter Micro TRI Gloss (BYK Gardner, Germany) was measured. At the same time, the antimicrobial effectiveness of prepared latexes with and without incorporated nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was detected.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The characteristic properties of the prepared latexes in connection with the composition of low molecular weight monomers, crosslinking agents, and nanostructured La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are shown in Table 1.

Tab. 1:Characteristic properties of the prepared latexes

| Latexes | pH*<br>[-] | Viscosity<br>[mPa·s <sup>-1</sup> ] | The quantity of non-volatile<br>substances [% wt.] | MFFT<br>[°C] |
|---------|------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------|
| L0      | 2.88       | 366.3                               | 27.71                                              | 4.25         |
| LA      | 5.36       | 3781                                | 38.42                                              | 9.06         |
| L0 NMA  | 2.31       | 19.96                               | 41.47                                              | 4.12         |
| LA NMA  | 6.93       | 35.99                               | 41.49                                              | 4.25         |
| L0 HPMA | 8.9        | 11.85                               | 42.32                                              | 6.45         |
| LA HPMA | 10.55      | 11.54                               | 41.64                                              | 7.15         |
| L0 AAEM | 6.04       | 13.62                               | 36.81                                              | 25.95        |
| LA AAEM | 6.86       | 11.82                               | 38.56                                              | 26.55        |
| L0 DAAM | 2.10       | 582                                 | 38.32                                              | 3.70         |
| LA DAAM | 5.24       | 871                                 | 38.64                                              | 6.31         |

\* The pH value is given before alkalization to pH 8,4-8,5

L0 is latex with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA is latex with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 NMA is self-crosslinking latex based on N-methylolacrylamide with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA NMA is self-crosslinking latex based on N-methylolacrylamide with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 HPMA is self-crosslinking latex base on 2-hydroxypropyl methacrylate with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA HPMA is self-crosslinking latex base on 2-hydroxypropyl methacrylate with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 AAEM is self-crosslinking latex based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA AAEM is self-crosslinking latex based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 DAAM is self-crosslinking latex based on ADH/DAAM with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA DAAM is self-crosslinking latex based on ADH/DAAM with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$  used as part of the polymerization system, increased the pH due to the basic character of  $\text{La}_2\text{O}_3$ , which is soluble in an acidic environment to the form  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{OH}^-$  ions. The acidic environment of the polymerization system plays an important role in the dissolution of lanthanide nanoparticles, caused by the presence of the emulsifier and especially the initiator. The MFFT values ranged from 3,70–9,06 °C, which indicates the ability of prepared latexes to form a paint film at room temperature. The only two latexes containing acetoacetoxy groups reached higher MFFT values 25,95 °C and 26,55 °C, probably due to premature crosslinking in the storage phase of the latex, which led to intra-particle crosslinking and limiting the latex particles to deform.

The crosslinking density and water absorption of the prepared latexes was determined. In terms of crosslinking density, latexes with incorporated nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$  showed a higher value of crosslinking than latexes without nanoparticles (see Tab. 2). This result is probably partly caused by the formation of  $\text{La}^{3+}$  ionic bonds. The effect of the crosslinking density was most visible in the amount of absorbed water by the latex film. The least amount of water was absorbed by the latex film containing the acetoacetoxy group, which in comparison to other latexes showed a twenty times higher crosslinking density  $22,27 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  and contained in its structure also nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**Tab. 2: Resulting values of crosslinking density**

| Latexes | Molecular weight<br>[g/mol] | Crosslinking density<br>[ $\text{mol/cm}^3 \times 10^{-5}$ ] |
|---------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| L0      | —*                          | —*                                                           |
| LA      | $26789 \pm 6048$            | $4.30 \pm 1,05$                                              |
| L0 NMA  | $24312 \pm 2638$            | $1.35 \pm 0,09$                                              |
| LA NMA  | $82219 \pm 5096$            | $4.60 \pm 0,49$                                              |
| L0 HPMa | $220742 \pm 2115$           | $0.51 \pm 0,05$                                              |
| LA HPMa | $232950 \pm 1024$           | $0.48 \pm 0,02$                                              |
| L0 AAEM | $8740.00 \pm 427$           | $12.72 \pm 0,61$                                             |
| LA AAEM | $5026.00 \pm 656$           | $22.27 \pm 2,91$                                             |
| L0 DAAM | $56780 \pm 8862$            | $1.99 \pm 0,32$                                              |
| LA DAAM | $16330.0 \pm 414$           | $6.80 \pm 0,17$                                              |

—\* The sample dissolved or couldn't be tested due to its consistency. L0 is latex with 0 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , LA is latex with 1.5 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , L0 NMA is self-crosslinking latex based on N-methylolacrylamide with 0 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , LA NMA is self-crosslinking latex based on N-methylolacrylamide with 1,5 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , L0 HPMa is self-crosslinking latex base on 2-hydroxypropyl methacrylate with 0 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , LA HPMa is self-crosslinking latex base on 2-hydroxypropyl methacrylate with 1.5 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , L0 AAEM is self-crosslinking latex based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with 0 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , LA AAEM is self-crosslinking latex based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with 1.5 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , L0 DAAM is self-crosslinking latex based on ADH/DAAM with 0 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ , LA DAAM is self-crosslinking latex based on ADH/DAAM with 1.5 % nanoparticles  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

The prepared latex coatings were also evaluated depending on the pH of the corrosion environment with a film thickness of 9010 µm on steel panels. The corrosion resistance of the latex film was evaluated after 720 hours when the latex film was exposed to buffer solutions of pH 2, 4, 6, 8, 10, and 12 according to the ASTM D 714-87 standard (Evaluation of the Degree of Blister Formation). After removing the paint film from the steel panel, the corrosion of the substrate was evaluated according to the ASTM D 610-85 standard, which was 33–50% corrosion for most binders at pH 2–4. On the other hand, high corrosion resistance was demonstrated in an environment of pH 10–12. These results show that lanthanide nanoparticles in the latexes performed the function of a corrosion inhibitor, which probably worked on the principle of alkaline action. This effect is explained based on Pourbaix's diagram, where iron is found in areas of passivity or immunity in a pH of 8.5 and above.8 The presence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles shifts the pH of the latex to an essential background; therefore, the iron couldn't be oxidized, and the steel substrate is located in the area of immunity, where corrosion does not occur (see Tab. 3).

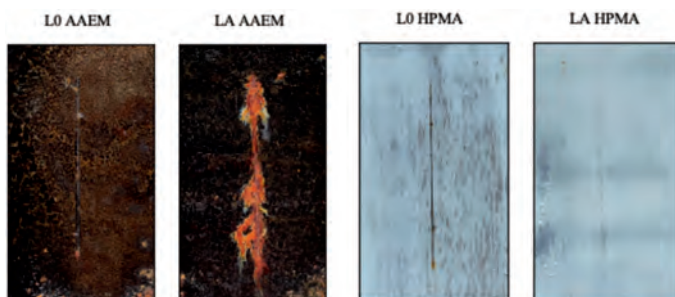
**Tab. 3: The resulting values of the corrosion resistance of the latex film depending on the pH of the corrosion environment**

| Latexes | Coating appearance [degrees] |   |   |   |    |    | Corrosion resistance [%] |    |    |      |      |      |
|---------|------------------------------|---|---|---|----|----|--------------------------|----|----|------|------|------|
|         | Hodnota pH                   |   |   |   |    |    |                          |    |    |      |      |      |
|         | 2                            | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 2                        | 4  | 6  | 8    | 10   | 12   |
| L0      | 0                            | 0 | 1 | 1 | 0  | 1  | 50                       | 50 | 50 | 16   | 1    | 10   |
| LA      | 1                            | 3 | 1 | 1 | 0  | 0  | 33                       | 33 | 50 | 10   | 0,3  | 0,01 |
| L0 NMA  | 0                            | 1 | 1 | 1 | 0  | 0  | 50                       | 50 | 33 | 16   | 0,3  | 0,3  |
| LA NMA  | 0                            | 0 | 1 | 1 | 0  | 0  | 50                       | 50 | 33 | 16   | 0,1  | 0,3  |
| L0 HPMA | 0                            | 0 | 1 | 1 | 0  | 0  | 16                       | 10 | 3  | 0,01 | 0,03 | 0,3  |
| LA HPMA | 0                            | 0 | 1 | 1 | 0  | 0  | 50                       | 50 | 10 | 3    | 1    | 1    |
| L0 AAEM | 0                            | 1 | 1 | 1 | 0  | 0  | 50                       | 50 | 50 | 33   | 0,01 | 0,01 |
| LA AAEM | 0                            | 1 | 1 | 3 | 0  | 0  | 50                       | 50 | 33 | 10   | 0,01 | 0,01 |
| L0 DAAM | 0                            | 1 | 1 | 1 | 0  | 0  | 10                       | 50 | 50 | 10   | 0,03 | 0,01 |
| LA DAAM | 0                            | 0 | 1 | 1 | 0  | 0  | 50                       | 50 | 50 | 16   | 0,01 | 0,01 |

–\* The sample dissolved or couldn't be tested due to it's consistency.  
L0 is latex with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA is latex with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 NMA is self-crosslinking latex based on N-methylolacrylamide with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LANMA is self-crosslinking latex based on N-methylolacrylamide with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 HPMA is self-crosslinking latex base on 2-hydroxypropyl methacrylate with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA HPMA is self-crosslinking latex base on 2-hydroxypropyl methacrylate with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 AAEM is self-crosslinking latex based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LAAEM is self-crosslinking latex based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L0 DAAM is self-crosslinking latex based on ADH/DAAM with 0 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LA DAAM is self-crosslinking latex based on ADH/DAAM with 1,5 % nanoparticles La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The corrosion resistance of latex films with a thickness of  $90 \pm 10 \mu\text{m}$  was evaluated in the atmosphere of a salt solution of 0.05 wt. % NaCl with 0.35 wt. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  under increased air humidity at a temperature of  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  according to the ASTM G85 A5 standard on steel panels provided with a test cut 8 cm long. After the specified time, the exposed samples were evaluated according to the ASTM D 714-87 standard (evaluation of the degree of blister formation), the ASTM D 610-85 standard (corrosion manifestations assessment), and the ASTM D 1654-92 standard (evaluation of corrosion in a section). Finally, the coating film was removed with a paint remover, and the degree of corrosion was evaluated according to ASTM D 610-85. The evaluation of the coating film was carried out after 240 and 480 hours. After this time, there was a 100% corrosion attack on the surface of the coating film containing acetoacetoxy groups (see Fig. 4). On the contrary, in the case of latex with HPMA monomers and also latex with keto-hydrazide cross-linking worked as a reliable corrosion protection barrier of the steel substrate. From the resulting values, it can be concluded that to ensure a high anti-corrosion protective efficiency of the latex film; it is necessary to provide an optimal level of crosslinking density, i.e., neither highly cross-linked nor very sparsely cross-linked polymer latex films show sufficient resistance to a neutral salt atmosphere.

**Fig.4: Photographs of non-pigmented coated panels after exposure to a salt electrolyte atmosphere for 480 hours**



Furthermore, the antibacterial efficiency against bacteria *E. Coli* and *S. Aureus* by the method based on ISO 22196: 2011 and antifungal efficacy according to ISO 22196: 2011 was evaluated. Favorable results were found for the antimicrobial efficiency of paint films using a cross-linking mechanism based on copolymerized NMA, which can be explained by the release of low concentrations of formaldehyde from the polymer coating and due to its toxicity to MO. The mechanism of the antimicrobial effect of incorporated  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles hasn't been identified yet. However, lipid peroxidation and the formation of reactive oxygen species capable of inhibiting MO growth were proven.

## 4 CONCLUSION

This work has been devoted to developing an ecological self-crosslinking latex with an anti-corrosion protective barrier on a steel substrate, higher resistance to water, and antimicrobial efficiency. Acrylate coatings based on self-crosslinking latexes with an initial amount of nanostructured  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1.5 % by weight relative to the total amount of acrylate monomers) were prepared by the semi-continuous emulsion polymerization technique. In contrast, lanthanide nanoparticles were incorporated into the latex during the synthesis. It was found that latexes containing acetoacetoxy groups with the highest cross-linking density value showed

a low protective corrosion barrier of the steel substrate when an increased amount of water was transmitted through the coating film, which was probably caused by the given mechanism of cross-linking. On the contrary, there was a visible protective corrosion barrier in the case of latexes with incorporated HPMa monomers. From these values, we can say that water transport to the steel substrate will be limited if the optimal level of crosslinking density is reached, i.e., highly densely cross-linked or very sparsely cross-linked polymer latex films show low resistance in the atmosphere of a salt electrolyte. The resulting antibacterial and antifungal effectiveness values indicate that the incorporated  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles have specific antimicrobial properties, which, combined with the given chemical composition of the latexes, increase the antimicrobial efficacy and have an inhibitory effect on the growth of MO. Latex containing  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles, which performed the function of a corrosion inhibitor and probably worked on the principle of alkaline action, appears optimal. Regarding crosslinking density, latex with HPMa monomer units came closest to the optimal value. It can therefore be used as a binder for pigmented paint materials or a transparent varnish for the universal protection of various substrates, including steel, and in places where a high degree of hygiene is required, such as hospitals, nursing homes, houses, schools, etc.

## 5 REFERENCES

- [1] MACHOTOVÁ J., ČERNOŠKOVÁ E., HONZÍČEK J., ŠŇUPÁREK J., Water sensitivity of fluorine-containing polyacrylate latex coatings: Effects of crosslinking and ambient drying conditions. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2018, 120, 266–273 [cit. 2022-09-30]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2018.03.016.
- [2] KEDDIE, A., ROUTH, J., Fundamentals of Latex Film Formation, in *Fundamentals of Latex Film Formation*, 2010, XVIII, 308.
- [3] KALEDOVÁ, A.: Prog. Org. Coat. 44, 201 (2002).
- [4] MURILLO, Edwin a Betty LÓPEZ, The waterborne hyperbranched alkyd-acrylic resin was obtained by miniemulsion polymerization. *Polímeros* [online]. 2016, 26(4), 343–351 [cit. 2022-05-02]. ISSN 1678-5169. Dostupné z: doi:10.1590/0104-1428.2344.
- [5] MALVANDI, Amir Mohammad, Sara SHAHBA, Abbas MOHAMMADIPOUR, Seyed Hamidreza RASTEGAR-MOGHADDAM a Mahmoud ABUDAYYAK, Cell and molecular toxicity of lanthanum nanoparticles: are there possible risks to humans? *Nanotoxicology* [online]. 1–22 [cit. 2022-09-30]. ISSN 1743-5390. Dostupné z: doi:10.1080/17435390.2021.1940340.
- [6] LAGARÓN, J.M.; OCIO, M.J.; LÓPEZ-RUBIO, A., Antimicrobial packaging polymers. A general introduction. *Antimicrobial polymers*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012, p1–20. ISBN: 978-0-470-59822-1.
- [7] Van Es S., EP 1 464 656 A1.
- [8] NOVÁK, P., *Koroze kovu*, Ústav kovových materiálů a korozního prostředí, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kovu.pdf?redirected>.

## VYUŽITÍ MONOMERŮ NA BÁZI ROSTLINNÝCH OLEJŮ V SYNTÉZE AKRYLÁTOVÝCH LAKAŘSKÝCH POJIV POMOCÍ EMULZNÍ POLYMERACE

### APPLICATION OF VEGETABLE OIL-BASED MONOMERS IN THE SYNTHESIS OF ACRYLIC COATING BINDERS VIA EMULSION POLYMERIZATION

KOLÁŘ M.<sup>1</sup>, MACHOTOVÁ J.<sup>1</sup>, PODZIMEK Š.<sup>1,2</sup>, HONZÍČEK J.<sup>1</sup>, HÁJEK M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, FChT, Univerzita Pardubice

<sup>2</sup> Synpo, a.s.

<sup>3</sup> Katedra fyzikální chemie, FChT, Univerzita Pardubice

#### Summary

Replacing petroleum-derived raw materials with renewable plant-based resources is becoming increasingly important. In this work, the effective partial replacement of common acrylic monomers with vegetable oil-based monomers in the emulsion copolymerization was evaluated. The starting bio-based materials, rape seed oil, and oleic acid, respectively were modified to yield acrylated bio-monomers. Semi-continuous emulsion polymerization was then carried out to synthesize polymeric latexes designed for coating applications, where methyl methacrylate, butyl acrylate, and methacrylic acid were partially replaced with the synthesized bio-monomers in various concentrations

(5–20 wt. %). Reactions exhibiting high monomer conversions were successfully performed up to the bio-monomer content of 15 wt. %, leading to the formation of long-term stable polymer latexes. The average molar masses and molar mass distributions, determined by asymmetric flow field flow fractionation (A4F) combined with multi-angle laser light (MALLS) detector; showed the formation of ultra-high molar mass structures (weight average molar masses reaching up to  $2 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). This phenomenon became more pronounced in the case of the rape-seed oil-derived bio-monomer and with increasing bio-monomer content. The coating performance was evaluated in terms of hardness, gloss, and hydrophobicity. The prepared latexes comprising copolymerized bio-monomers showed comparable or even better coating performance than the reference coating prepared from common acrylic monomers, making the rape seed oil-based acrylated monomers attractive for in the production of sustainable water-borne materials in the coating industry.

#### Key words

Bio-based monomers, acrylic coatings, emulsion polymerization, latexes.

## COBALT-FREE PROMOTERS FOR UNSATURATED POLYESTER COATINGS

### VYUŽITÍ BEZKOBALTOVÝCH URYCHLOVAČŮ PŘI VYTVRZOVÁNÍ NÁTĚRŮ NA BÁZI NENASYCENÝCH POLYESTERŮ

MATUŠKOVÁ E.1, HONZÍČEK J.1, VINKLÁREK J.2

1 Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

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

#### Summary

Unsaturated polyester resins have a wide application in coatings or as composites. The transformation from the liquid structure into the rigid one is due to the curing process. In general, the process is a free radical polymerization initiated by organic peroxides and accelerated by a curing agent also called promoter [1].

Investigating the catalytic activity of different promoters is very important, because of the increasing pressure to find an alternative for the promoters based on cobalt. This situation is due to the potential carcinogenicity of cobalt. The European Union proposed restrictions for certain cobalt salt compounds under REACH as a 1B carcinogen [2].

In our study, we focused on potential promoters based on iron and vanadium in commercial and synthesized forms. Catalytic activity was tested in a commercial polyester/styrene/methyl ethyl ketone peroxide system. Evaluation of gel time and exothermic behavior served to monitor the cross-linking process. After confirming the catalytic activity, coatings were prepared and tested by standard mechanical tests.

All tested promoters proved to be capable of catalyzing the curing process of unsaturated polyester resin.

#### Key words

Unsaturated polyester resin, promoter, curing process, cobalt-free

## REFERENCES

[1] Mleziva, J., Šňupárek, J., *Polymery*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7

[2] Shumba M., Sustainability and Regulatory Challenges for Cobalt in the Coatings Industry. Borchers a Milliken Brand.

#### Acknowledgment

Ministry of Education, Youth and Sports (MEYS) of the Czech Republic is gratefully acknowledged for supporting this work (UPA SG 2022 005).

## REPLACEMENT OF COBALT-BASED DRIERS

### NÁHRADA SIKATIVŮ NA BÁZI KOBALTU

HONZÍČEK J.1, VINKLÁREK J.2

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

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

#### Summary

*This work brings an overview of transition metal compounds suitable as alternatives of cobalt-based driers for alkyd resins and related air-drying paints. It deals with a role of primary driers in the process of chemical curing and provides an overview of cobalt-free driers reported in research and patent literature including compounds already available commercially. Considerable attention is given to compounds developed in our research group and description of their performance in several alkyd binders.*

#### Key words

Primary drier; air-drying paints; alkyd; vanadium; manganese; iron; cobalt.



# NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE NA BÁZI KYSELINY ITAKONOVÉ A METHYLMETHAKRYLÁTU S INICIAČNÍM SYSTÉMEM OBSAHUJÍCÍM VANAD

## UNSATURATED POLYESTER RESINS BASED ON ITACONIC ACID AND METHYL METHACRYLATE WITH VANADIUM CONTAINING INITIATION SYSTEM

RUBEŠ D.<sup>1</sup>, HONZÍČEK J.<sup>1</sup>, VINKLÁREK J.<sup>2</sup>

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

*2 Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*

### Summary

*The focus of this study was to find suitable unsaturated polyester resin free of styrene and cobalt-based initiation catalyst. Several polyesters were synthesized from, phthalic anhydride (Pa) and itaconic acid (IA) in a 1:1 ratio with various ratios of propylene glycol (Pg) and diethylene glycol (DEG). The synthesis was carried until an acid value of approximately 50 mg KOH/g was reached, which corresponds to an average molecular weight of around 1200 g/mol. This polyester was then diluted with methyl methacrylate (MMA) and other acrylates containing one, two or three free double bonds so that the reactive diluent would in total make up 30 wt. % of the resin. The crosslinking of the resulting resin was then initiated with methyl ethyl ketone peroxide and vanadium-based catalyst at laboratory temperature. The degree of cross-linking was compared by the use of DMA, stress strain measurement determined ultimate tensile strength of 70.3 MPa for resin containing 1.4Pg:0,6DEG ratio and 28 wt. % of MMA plus 2 wt. % of EDMA (ethylene dimethacrylate). The maximum elongation at break of 12.3 % was achieved in a resin containing 1Pg:1DEG ratio and 20wt. % MMA plus 10wt. % MA (methyl acrylate). The highest impact toughness of 5.0 kJ·m<sup>-2</sup> was obtained by Charpy test in a resin containing 1Pg:1DEG and 28 wt. % MMA plus 2 wt. % EDMA. The Young modulus ranged between 1.17 GPa and 2.65 GPa, and the glass transition temperature between 66 °C and 86 °C.*

### Keywords

Unsaturated polyester resin, itaconic acid, styrene-free, vanadium, acrylate reactive diluent.

### Acknowledgements

We are grateful to Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic for support through project No. UPA/SG321005.

# VLIV STRUKTURY A SLOŽENÍ PIGMENTŮ NA ANTIKOROZNÍ VLASTNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ NA BÁZI EPOXYESTEROVÉ PRYSKYŘICE

## INFLUENCE OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF PIGMENTS ON ANTI-CORROSION PROPERTIES OF ORGANIC COATINGS BASED ON EPOXY ESTER RESIN

BOŠTÍKOVÁ K., KOHL M., ALAFID F.R.A., HRDINA R., KALENOVÁ A.

Faculty of Chemistry and Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice, Czech Republic

### Summary

*The work deals with the study of the properties of paints and organic coatings based on epoxy ester resin containing metal zinc or titanium dioxide, depending on the chemical composition, structure, and concentration of the tested pigments containing magnesium ( $Mg^{2+}$ ). Mg-containing organic pigments have been synthesized as new pigments with presumed corrosion-inhibiting properties for applications in anti-corrosion coatings. Inorganic oxides with Mg content based on periclase, mixed*

*magnesium-iron oxide, and industrially produced pigment were also tested. Their properties and compatibility with binders of coating systems were tested in a solvent-type epoxy ester resin, where their influence on the physical, chemical, and corrosion resistance of the pigmented coating was determined.*

*Organic coatings containing metallic zinc were formulated with the aim of achieving high corrosion resistance, in which the tested organic and inorganic pigments could, according to their properties, improve the mechanical, corrosion, and chemical resistance of the zinc-filled coating. The pigment-containing model organic coatings designed for environments with lower corrosion resistance were formulated zinc-free,  $TiO_2$ -only. Coating materials containing the tested pigments (pig) and spherical zinc (Zn) were formulated at  $PVC_{pig} = 1, 3, 5$ , and 10 % and at  $PVC_{pig}/CPVC_{\Sigma pig+Zn} = 0.60$ . Coating materials with  $TiO_2$  content were formulated at  $PVC_{pig} = 3\%$  and  $PVC/CPVC_{\Sigma pig+TiO_2} = 0.50$ .*

*The properties of the prepared organic coatings were determined using standardized physical-mechanical and corrosion tests in simulated corrosive atmospheres, in a salt spray atmosphere, in an atmosphere containing  $SO_2$ , and using the electrochemical technique of linear polarization. The tested organic coatings achieved high mechanical resistance, and in most corrosion tests, the synergistic effects of Zn-Mg leading to effective inhibition of corrosion events were manifested. This contribution contains selected results of the study of the properties of organic coatings containing the tested pigments and  $TiO_2$ , which testify to the anti-corrosion properties of the synthesized pigments.*

### Keywords

Pigment, zinc, anti-corrosion efficiency, titanium dioxide, organic coating.

## INTRODUCTION

The issue of anti-corrosion organic coatings can be addressed by creating a coating system up to 500  $\mu m$  thick, using combined duplex coatings, applications of special barrier pigments, and pigmentation with anti-corrosion pigments. Mere barrier protection is insufficient to achieve high protective efficiency, especially for the so-called heavy corrosion protection of metal materials. The most promising solution for the anti-corrosion treatment of organic coating formulations is the use of inorganic anti-corrosion pigments in a barrier-protective coating system. In terms of function, anti-corrosion pigments can be defined as substances that, when added to a corrosive environment in a small concentration, reduce the rate of corrosion. Corrosion takes place if three steps take place - anodic oxidation, cathodic reduction, and ion transfer by the electrolyte. Corrosion will therefore be slowed down if at least one of these three steps is suppressed.

The group of inhibiting pigments includes those pigments that are actively involved in the anti-corrosion protection. These pigments slow down or completely stop a partial anodic or cathodic reaction by preventing the transition of the metal into the solution (an electrochemical process taking place at the anode) or the reduction of oxygen or hydrogen cations (electrochemical processes taking place at the cathode). [1,2,3]

The coating containing metal zinc dust particles providing high protection to the metal substrate are prepared at concentrations very close to the CPVC. The mechanism of action of zinc in coating consists of two phases. In the first phase, zinc protects the metal substrate electrochemically - cathodic protection. In the second phase, due to the corrosion products surrounding the zinc particles, the steel substrate is protected by the principle of barrier protection. A compact, perfectly adherent layer is created, which is resistant to normal atmospheric influences. [1,2,3]

For financial and ecological reasons, there are efforts to reduce the zinc content in paint materials of other pigments, with the help of which high anti-corrosion protection would be achieved. One of the potential options is the use of magnesium pigments, as they have analogous effects to zinc pigments. Magnesium protects metal substrates on the same principle as zinc. In the first phase, cathodic protection and then a barrier protection mechanism. Its advantage over zinc is its significantly lower density, which is used in applications, especially in the automotive and aviation industries. [4,5,6,7]

The aim of this work was to verify the anti-corrosion efficiency of newly synthesized organic pigments and inorganic pigments with Mg content, which could replace toxic anti-corrosion pigments, for example, zinc phosphate. In the case of coating films containing spherical zinc, another goal was to verify the assumption of a synergistic effect with the help of Zn-Mg efficiency, which would lead to the improvement of the mechanical, chemical, and, above all, anti-corrosion properties of the given coatings.

### Synthesis and specification of pigments

Organic-type pigments were prepared at the Department of Organic Technology of the University of Pardubice from reactants through a series of synthesis steps. Finally, the given pigments were washed and dried in a dryer. The structure of the pigments was verified using X-ray powder diffraction, the chemical composition of the newly synthesized organic pigments was determined by IR-FTIR and the morphology of the pigment particles was identified using SEM. For each pigment, the oil absorption and density are determined, which are necessary for the calculation of the CPVC value (critical pigment volume concentration). The oil absorption was measured using the „*pestle-mortar*“ method (ČSN 670531) and the pigment density was determined using a Micromeritics AutoPycnometer 1340.

### Specification of binder for paint materials

A one-component solvent-type epoxy ester resin (xylene) consisting of 60% epoxy resin and 40% onjugated fatty acids of dehydrated ricin oil and soy oil was chosen for the preparation of paint materials. Trade name Worlée Dur D46, which is often used to protect metal substrates.

Nuodex combi APB siccative containing zinc, cobalt, and calcium was used to accelerate the drying of the paint film. This binder shows excellent mechanical and chemical resistance of the resulting film. Due to its composition, it also shows very good adhesion and quick drying.

### Formulation and preparation of model paints containing tested pigments and titanium dioxide

Model paints containing inorganic and organic pigments containing magnesium cation and titanium dioxide were formulated at  $\text{PVC}_{\text{pig}} = 3\%$  and  $\text{PVC}/\text{CPVC} = 0.50$  ( $\text{TiO}_2$ ). The paints were prepared using a Dissolver-type system. The mixture of pigments and binder was dispersed for 40 min at 3500 rpm under the given conditions of the arrangement and geometry of the mixed system, the volume, and the content of the dispersed mixture filling. The coating materials were applied using a box application ruler to glass and steel panels according to the ISO 1514 standard. After drying of the coating films, the dry film thicknesses (DFT) were measured using a magnetic thickness gauge according to ISO 2808.

### Mechanical properties of the tested organic coatings

Organic coatings have been subjected to a series of mechanical tests providing information on their flexibility, strength, and adhesion. For coatings, their resistance to bending was determined (ČSN ISO 1519). The tested film resistance to cupping was evaluated by measurement on an Erichsen cupping tester (ČSN EN ISO 1520). The pull-off test for adhesion was measured with COMTEST®OP3P (CZ). Adhesion of the tested films to the substrate was assessed by cutting a lattice into the films using a special cutting blade with cutting edges 2 mm apart (ČSN EN ISO 2409). Cold-rolled panels of low-carbon stainless steel grade 11 (Q – LAB corporation) were used for the work with dimensions of  $102 \times 152 \times 0.81 \text{ mm}$  (S46),  $76 \times 152 \times 0.51 \text{ mm}$  (S36) and  $51 \times 102 \times 0.51 \text{ mm}$  (QD).

### Corrosion test procedure

Coatings based on epoxy ester resin were applied to steel panels with dimensions of  $102 \times 152 \times 0.81 \text{ mm}$  and subjected to accelerated cyclic corrosion tests in a salt spray atmosphere, and in an atmosphere containing  $\text{SO}_2$  was also determined. Before the exposures, a vertical test cut was made into the paint films using a cutting tool. The neutral salt spray test (NSST) according to ČSN EN ISO 9227 was performed in 12-hour cycles. The samples were exposed to a 5% NaCl solution for 10 hours, dried for 1 hour, and allowed to condense moisture at  $40^\circ\text{C}$  for 1 hour. Determination of resistance to a humid atmosphere containing sulfur dioxide was carried out according to ČSN EN ISO 3231. The test was performed in 24-hour cycles. In the first cycle, the samples were exposed to humidity and the presence of  $\text{SO}_2$  at a temperature of  $38^\circ\text{C}$  for 8 hours. In the second cycle (lasting 16 hours), the samples were dried at a temperature of  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  and humidity lower than 75%. During and after the 1344-hour exposure, corrosion effects in the paint films were evaluated according to ASTM D 1654-92, ASTM D 610-85, and ASTM D 714-87 standards.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Pigment specification

Organic pigments with magnesium cation content, which differed in structure and chemical composition, were prepared for testing. Also tested were 3 inorganic pigments with magnesium cation content, which differed in physical structure and chemical composition. For each pigment, its oil absorption and density were determined, and then the CPVC value (critical pigment volume concentration) was calculated, which is recorded in the following tables. (Table 1, 2).

Tab. 1: Specifications of organic pigments with magnesium cation content

| Pigment                                                                                                       | Chemical formula                                                  | Density<br>[g·cm <sup>-3</sup> ] | Oil absorption<br>[g/100g] | CPVC<br>[-] |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------|
| Magnesium naphthalene-1,8-dicarboxylate                                                                       | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> MgO <sub>4</sub>                   | 1.15                             | 46.3                       | 61          |
| Magnesium naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylate                                                                | C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 1.81                             | 25.5                       | 67          |
| Magnesium-5-((dihydroxy-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-5-yl) diazenyl) hydroxy-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-4-olate | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> MgN <sub>12</sub> O <sub>12</sub> | 1.85                             | 25.6                       | 65          |
| Magnesium (E)-2-((5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl) diazenyl)benzoate                              | C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> MgN <sub>8</sub> O <sub>6</sub>   | 1.38                             | 45.9                       | 59          |
| Magnesium(E)-2-((3-ethoxyphenyl) carbamoyl)-2-oxidonaphthalen-1-yl) diazenyl                                  | C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> MgN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>   | 1.37                             | 56.8                       | 54          |
| Magnesium (E)-2-((2-oxidonaphthalen-1-yl) diazenyl)benzonate                                                  | C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> MgN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.55                             | 43.2                       | 58          |
| Magnesium (E)-3-((3-ethoxyphenyl) carbamoyl)-((4-nitro-2-oxidophenyl) diazenyl) naphthalen-2-oxolate          | C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> MgN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>   | 1.41                             | 75.8                       | 46          |

Tab. 1: Specifications of inorganic pigments with magnesium cation content

| Pigment                             | Chemical formula                 | Density<br>[g·cm <sup>3</sup> ] | Oil absorption<br>[g/100g] | CPVC<br>[ - ] |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------|
| Magnesium oxide                     | MgO                              | 3.01 ± 0.02                     | 48.1                       | 36            |
| Mixed magnesium-iron oxide *        | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4.42 ± 0.02                     | 13.3                       | 61            |
| Calcium magnesium phosphate         | Ca-Mg-HPO <sub>4</sub>           | 2.72 ± 0.02                     | 37.5                       | 48            |
| * laboratory preparation of pigment |                                  |                                 |                            |               |

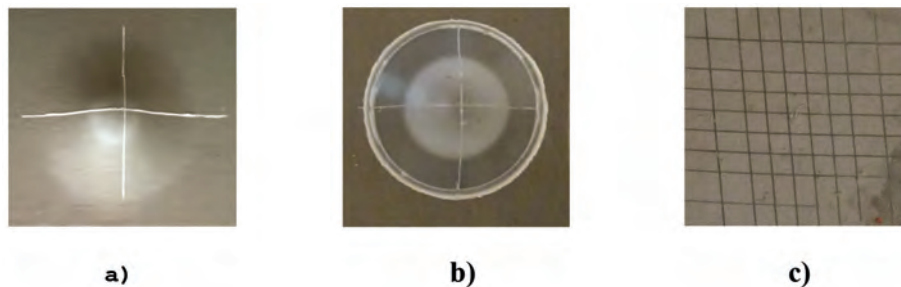
### Results of physical-mechanical properties of organic coatings

Epoxy ester coatings containing  $\text{TiO}_2$  and pigments containing  $\text{Mg}^{2+}$  cation applied to steel panels achieved high mechanical resistance in all cases. It can be seen from the results that all coating films withstood the bending over a 4mm mandrel and the impact of a 1 000 g weight from a height of 1m. The paint films did not even crack after the steel ball was pushed to a depth of 10 mm using an Erichsen cupping tester. For organic coatings, their pull-off strength was calculated before exposure to corrosion chambers. Degrees of adhesion were also determined before the exposures in the corrosion chambers. All coating films showed high adhesion rated adhesion grade 0. The highest pull-off strength was measured for the organic coating with  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{MgN}_8\text{O}_6$  pigment (2.72 MPa). In conclusion, it can be stated that the tested pigments do not worsen the mechanical properties of the epoxy ester resin compared to the industrial  $\text{TiO}_2$  pigment. The pull-off strength of pigmented coatings was maintained even after exposure to corrosion chambers and did not decrease as much as that of non-pigmented coatings. It can therefore be concluded that the synthesized pigments do not worsen the excellent properties of binder based on epoxy-ester resin.

**Tab. 3: Results of mechanical properties of epoxy ester organic coatings pigmented with organic and inorganic pigments with  $\text{Mg}^{2+}$  cation content at  $\text{PVC}_{\text{pig}} = 3\%$  and  $\text{PVC}_{\text{pig}}/\text{CPVC} = 0.50$  ( $\text{TiO}_2$ ).**  
DFT =  $50 \pm 10\mu\text{m}$

| Pigment                                                  | Cupping test [mm] | Bend test [mm] | Impact test [m] | Pull off streigth* [MPa] | Adhesion test [st.] |
|----------------------------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------|--------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{MgO}_4$                    | > 10              | < 4            | > 1             | 2.64                     | 0                   |
| $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Mg}_2\text{O}_8$           | > 10              | < 4            | > 1             | 1.85                     | 0                   |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{MgN}_{12}\text{O}_{12}$ | > 10              | < 4            | > 1             | 1.29                     | 0                   |
| $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{MgN}_8\text{O}_6$       | > 10              | < 4            | > 1             | 2.72                     | 0                   |
| $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{MgN}_3\text{O}_5$       | > 10              | < 4            | > 1             | 2.54                     | 0                   |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{MgN}_2\text{O}_3$       | > 10              | < 4            | > 1             | 2.49                     | 0                   |
| $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{MgN}_4\text{O}_6$       | > 10              | < 4            | > 1             | 2.11                     | 1                   |
| $\text{MgO}$                                             | > 10              | < 4            | > 1             | 2.39                     | 0                   |
| $\text{MgFe}_2\text{O}_4$                                | > 10              | < 4            | > 1             | 2.41                     | 0                   |
| $\text{Ca-Mg-HPO}_4$                                     | > 10              | < 4            | > 1             | 1.46                     | 0                   |
| $\text{TiO}_2$                                           | > 10              | < 4            | > 1             | 2.29                     | 0                   |
| * Fracture type: cohesion in the coating > 85 %          |                   |                |                 |                          |                     |

**Fig. 1: Photo of organic coating with  $\text{TiO}_2$  content and MgO pigment at  $\text{PVC}_{\text{pig}} = 3\%$  a) after impact test, b) after cupping test, c) after adhesion test.**



### Results of the accelerated corrosion tests in a salt mist atmosphere

The results of the accelerated cyclic corrosion test in the NaCl spray atmosphere are recorded in Table 4. The organic coatings applied to the steel panels were evaluated after 1 344 hours of exposure. For each coating film, blistering near a test cut and on the paint film surface was evaluated, and corrosion near a test cut and on the paint film surface was evaluated. Most of the paint films showed a higher anti-corrosion efficiency than the coating with  $\text{TiO}_2$  alone, which indicates the formation of an anti-corrosion effect (except for the organic coatings with pigments  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Mg}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ca-Mg-HPO}_4$ ). The  $\text{TiO}_2$  pigment was present in the coating as an inert pigment. The amount of blisters in the test cut was within the range of values 2M – 2D. There were significantly fewer blisters graded 8F – 6M on the surface of the coatings. Of the organic coatings tested, the coating with the pigment  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{MgN}_3\text{O}_5$  achieved the highest anti-corrosion efficiency. After 1344 hours of exposure, this paint film showed no blisters on the surface, blisters in an artificial cut were graded 2M, corrosion in the test cut was 1–1.5mm and corrosion on the surface of this coating was 0.1 %. The organic coating with  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{MgN}_4\text{O}_6$  pigment also achieved a similar rating, where the corrosion in the artificial cut was 1.5-2 mm. These compounds, therefore, have anti-corrosion pigment parameters, which are higher than industrial pigments.



**Tab. 4:** Corrosion resistance results of epoxy ester coatings containing  $\text{TiO}_2$  and organic and inorganic pigments containing  $\text{Mg}^{2+}$  cation at  $\text{PVC}_{\text{pig}} = 3\%$  after 1344 hours of exposure in an atmosphere with 5% NaCl. (DFT =  $100 \pm 10\mu\text{m}$ ).

| Pigment                                                  | Blistering       |                | Corrosion      |               |
|----------------------------------------------------------|------------------|----------------|----------------|---------------|
|                                                          | Metal base [dg.] | In a cut [dg.] | Metal base [%] | In a cut [mm] |
| $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{MgO}_4$                    | 6M               | 2MD            | 0.1            | 3–3.5         |
| $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Mg}_2\text{O}_8$           | 6M               | 2D             | 16             | 2.5–3         |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{MgN}_{12}\text{O}_{12}$ | 8F               | 2MD            | 1              | 2.5–3         |
| $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{MgN}_8\text{O}_6$       | 8F               | 2D             | –              | 2–2.5         |
| $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{MgN}_3\text{O}_5$       | –                | 2M             | 0.1            | 1–1.5         |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{MgN}_2\text{O}_3$       | 6M               | 2D             | 0.3            | 1.5–2         |
| $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{MgN}_4\text{O}_6$       | –                | 2M             | 0.1            | 1–1.5         |
| MgO                                                      | 8F               | 2M             | 0.1            | 2–2.5         |
| $\text{MgFe}_2\text{O}_4$                                | 8F               | 2D             | 0.1            | 2.5–3         |
| Ca-Mg- $\text{HPO}_4$                                    | 8M               | 2D             | 10             | 3.5–4         |
| $\text{TiO}_2$ (blind experiment)                        | 6F               | 2D             | 1              | 3.5–4         |

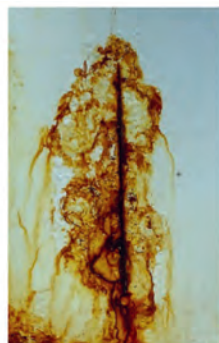
**Fig. 2:** Organic coatings: a) with  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{MgN}_3\text{O}_5$  pigment, b) with  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{MgN}_4\text{O}_6$  pigment, and c) organic coating containing only  $\text{TiO}_2$  at const.  $\text{PVC}/\text{CPVC} = 0.50$ .



**a)**



**b)**



**c)**

### Corrosion test in an atmosphere containing $\text{SO}_2$

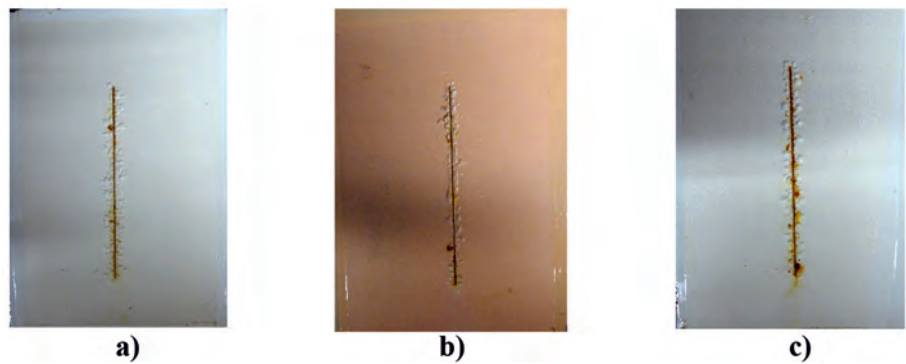
The results of the accelerated cyclic corrosion test in an  $\text{SO}_2$  atmosphere are recorded in Table 5. The organic coatings applied to the steel panels were evaluated after 1344 hours of exposure. All organic coatings achieved the same or higher anti-corrosion efficiency than the comparative coating with  $\text{TiO}_2$  alone. Compared to the accelerated cyclic corrosion test in neutral salt spray, the given coating films showed smaller blisters in the test cut (in the range of 6M – 2MD), and blisters on the surface of coatings occurred in the interval from 8F – 8MD. After 1344 hours

of exposure, the highest anti-corrosion efficiency was achieved by the coating with  $C_{14}H_4Mg_2O_8$  pigment, which showed no blisters on the surface, blisters in the test cut were graded 6M, corrosion in the test cut was 0–0.5 mm, and there was no corrosion in the panel surface. The paint film with  $C_{16}H_{10}MgN_{12}O_{12}$  pigment also showed higher anti-corrosion efficiency, where blisters on the surface were rated grade 8F, blisters in the test cut grade 4M, corrosion in the test cut was v in the range of 0–0.5 mm, and there was no corrosion in the panel surface.

**Tab. 5: Results of corrosion resistance of coatings based on epoxy-ester resin containing  $TiO_2$  and organic and inorganic pigments containing  $Mg^{2+}$  cation at  $PVC_{Pig} = 3\%$  after 1344 hours of exposure in an atmosphere containing  $SO_2$ . (DFT =  $100 \pm 10 \mu m$ )**

| Pigment                      | Blisters            |                   | Corrosion         |                  |
|------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|
|                              | Metal base<br>[dg.] | In a cut<br>[dg.] | Metal base<br>[%] | In a cut<br>[mm] |
| $C_{12}H_6MgO_4$             | 8F                  | 4MD               | –                 | 0.5–1            |
| $C_{14}H_4Mg_2O_8$           | –                   | 6M                | –                 | 0–0.5            |
| $C_{16}H_{10}MgN_{12}O_{12}$ | 8F                  | 4M                | 0.03              | 0–0.5            |
| $C_{34}H_{26}MgN_8O_6$       | 8F                  | 4MD               | 0.03              | 0–0.5            |
| $C_{26}H_{19}MgN_3O_5$       | 8MD                 | 2M                | –                 | 1–1.5            |
| $C_{17}H_{10}MgN_2O_3$       | 8F                  | 2MD               | 0.01              | 1–1.5            |
| $C_{25}H_{18}MgN_4O_6$       | 8M                  | 4M                | 0.1               | 0.5–1            |
| MgO                          | 8F                  | 6MD               | 0.03              | 0–0.5            |
| $MgFe_2O_4$                  | 8M                  | 6M                | 0.01              | 0–0.5            |
| Ca-Mg-HPO <sub>4</sub>       | 6M                  | 4MD               | 0.03              | 0–0.5            |
| $TiO_2$                      | 8MD                 | 4MD               | 0.03              | 0–0.5            |

**Fig. 3: Organic coatings containing  $TiO_2$  and pigments at  $PVC = 3\%$  a)  $C_{14}H_4Mg_2O_8$ , b)  $C_{16}H_{10}MgN_{12}O_{12}$  and c) organic coating containing only  $TiO_2$  at const.  $PVC/CPVC = 0.50$ .**



## CONCLUSION

This work aimed to study the properties of coatings based on epoxy ester resin in combination with  $\text{TiO}_2$  and pigments with  $\text{Mg}^{2+}$  cation content selected for environments with lower C3 corrosion load. The organic coatings were subjected to mechanical, corrosion, and electrochemical tests. The mechanism of action of pigments containing  $\text{Mg}^{2+}$  cation consisted of forming a complex-forming compound in the interphase interface between the steel substrate and the organic coating containing the given  $\text{Mg}^{2+}$  pigment. The results of the mechanical tests show that the epoxy ester coatings achieved high mechanical resistance. It can be concluded that the tested pigments improve the mechanical properties of the epoxy ester resin compared to the industrial  $\text{TiO}_2$  pigment. Organic coatings were also subjected to 1344 hours of exposure in an atmosphere with 5% neutral salt fog and humid atmospheres containing  $\text{SO}_2$ . In a neutral salt fog atmosphere, the coating with  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{MgN}_3\text{O}_5$  pigment achieved the highest anti-corrosion efficiency, which showed no surface blisters after 1344 hours of exposure, blisters in the test cut were graded 2M, corrosion in a test cut was 1–1.5 mm, and panel surface corrosion was 0.1%.

## REFERENCE

- [1] Benešová J., Svoboda M., Poznatky o ochraně ocelových konstrukcí vystavených atmosférickým podmínkám. *Povrcháři* [online]. 2012 (2).
- [2] Havlík J., Kalendová A., Veselý D., Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/ anticorrosive pigments containing coatings, *Jurnal of physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, 1101–1105.
- [3] Kalendová A., Veselý D., Kohl M., Stejskal J., Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments. *Progress in organic coatings*. 2015, 78, 1–20. ISBN 03009440.
- [4] Nanna M.E., Bierwagen G. P., Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2004, 69–80. DOI: 10.1007/s11998-004-0001-7.
- [5] Battocchi D., Simoes A. M., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys. *Corrosion Science*. 2006, 48 (5), 1292–1306. ISSN 0010-938X.
- [6] Andrei M., Di Gabriele F., Bonora P. L., Scantlebury D., Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water. *Materials and Corrosion*, 2003, 54 (1), 5–11. ISSN 1521-4176.
- [7] Lu X., Zuo Y., Zhao X., Tang Y., Feng X., The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2011, 53(1), 153–160. ISBN 0010-938X.

## **STUDY OF THE INFLUENCE OF PIGMENTS CONTAINING ZINC AND MAGNESIUM ON THE ANTI-CORROSION EFFICIENCY AND PHYSICAL PROPERTIES OF PAINT MATERIALS**

### *STUDIUM VLIVU PIGMENTŮ S OBSAHEM ZINKU A HOŘČÍKU NA ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI NÁTĚROVÝCH HMOT*

ŘEZNÍČEK D., KOHL M., HRDINA R., FOUZY A., KALEDOVÁ A.

*University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology*

#### **Summary**

*This subscription deals with the study of the properties of coatings based on epoxy-ester resin, depending on the structure and concentration of organic and inorganic special pigments. In order to ensure the anticorrosive efficiency of the coatings using new non-toxic pigments, new organic and inorganic pigments containing Mg or Zn in their structure were synthesized and optimized. The formulation and preparation of the coatings and organic coatings containing the synthesized and tested pigments were designed for medium corrosive environments, and epoxy-ester resin was chosen as the binder. Using laboratory corrosion, mechanical and chemical resistance tests, the properties of the epoxy-ester resin based coatings were monitored and the corrosion performance was evaluated. New organic pigments as well as mixed oxides containing Mg were found to exhibit anticorrosion properties, while differences in effectiveness were found depending on the structure and concentration of the tested pigments.*

#### **Key words**

Organic pigment, Inorganic pigment, magnesium, Zinc, epoxy-ester resin, corrosion resistance.

#### **Introduction**

Among the most used methods of protection of metallic materials is the use of organic coatings created by means of coatings. [1, 2] The use of organic coatings created by means of coatings is an important part of a comprehensive system of corrosion protection. The protection of metals against corrosion by organic coatings is based on the prevention or retardation of electrochemical reactions taking place on the surface of the metal or at the interface between the organic coating and the protected metal. The principle of corrosion protection of metallic materials is based on finding an arrangement of the system-object (material) and the environment that increases its thermodynamic stability and reduces the rate of corrosion reactions [1–3].

Coating systems are not only composed of a binder, but also of other components. Among the most important, which influence almost all the properties of the resulting coatings, are fillers and pigments. Experimental evidence suggests that barrier protection of unpigmented and pigmented coatings with barrier pigments or chemically resistant binders at high thicknesses alone is not sufficient to achieve high protective performance, especially for severe corrosion protection of metals. [2, 3]. The most promising solution for anticorrosion protection is to use the synergistic effect of inorganic or organic anticorrosion pigments with other components of organic coatings. Today, the development and use of new, ever-improving surface protection systems is influenced by a number of factors, the most important of which are environmental impacts and the economics of surface treatments. [2, 4] Demand for low toxicity products is increasing due to legislative activity and increased attention to the environment.

## **THEORETICAL PART**

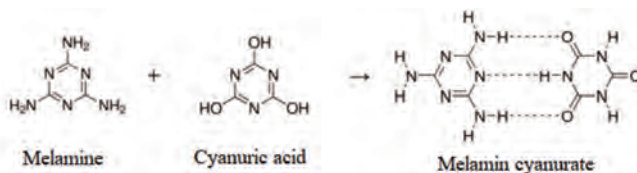
Anti-corrosion pigments belong mostly to the group of special inorganic pigments, where inhibitory pigments slow down corrosion in contact with the protected metal and in the presence of water and oxygen, stimulating pigments accelerate corrosion, neutral pigments do not affect

the course of corrosion. The group of corrosion-inhibiting pigments includes pigments that actively contribute to the extension of the life of the coating film by various mechanisms, not only barrier, but also electrochemical and chemical. [2, 5]

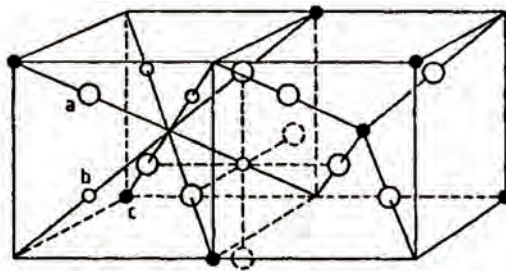
In contrast to organic corrosion inhibitors (magnesium azealate, compounds with an active group containing nitrogen, sulphur and/or oxygen, by means of which they sorb to the surface), organic corrosion pigments are poorly soluble organic substances or metallic salts of organic acids and are used in binders in addition to inorganic pigments to enhance their function, especially in the initial phase of corrosion and to create a synergistic effect. They were originally developed to replace toxic chromate- and lead-based anti-corrosion pigments. Long-term inhibitors (pigments) are therefore very low water-soluble compounds, unlike inhibitors for temporary protection. Currently produced inhibitors are intended to replace inorganic corrosion pigments and are practically used as an inhibitor alone or in combination with a pigment, for example to improve anodic protection. The concentrations required are higher than for temporary protection inhibitors, but considerably lower compared to conventional corrosion pigments. This allows some freedom in formulation, which can lead to new types of protection systems. Their activity is concentration-dependent, and it is therefore necessary to find their optimum. [2, 5]

The degree of corrosion protection therefore depends not only on the binder but also on the pigments. When formulating coatings, we must take these properties into account. For example, it is the chemical purity, the reactivity of the pigment used with the binder in which it is dispersed, but also the reactivity with the substrate. When choosing a pigment, we must also consider its resistance to the environment in which it will be found together with the binder. [4,6,7]. The protective function of the binder and pigments are complementary, both at the physical and chemical level. The mutual interactions between the binder and the anticorrosion pigment and the substrate determine which anticorrosion pigment will be suitable for a particular binder. For example, alkalinizing inhibitors increase the concentration of hydroxide ions near the metal surface. These include compounds of weak acids and strong bases such as sodium or ammonium salts of phthalic, salicylic, cinnamic, oleic, carbonic, boric, etc. The protective effect of these inhibitors alone is not great, and they are therefore combined with other inhibitors or film-forming agents. [2, 5] A new type of organic pigments, with the possibility of future application in anti-corrosion coatings, are pigments based on structural compounds of melamine and other organic compounds. It is a complex that is held together by hydrogen bonds between the two compounds.[8] Due to the ir structure, these substances can exhibit a positive effect on the polymer film structure.

**Pic. 1: General structure of organic pigments [8]**



Relatively little used anti-corrosion pigments include oxides and mixed metal oxides in micro or nanoparticle form, such as zinc oxide, magnesium oxide or also double and mixed oxides of spinel type. Spinel include a large group of mixed oxides of the general empirical formula  $AB_2O_4$  with a crystal structure derived from the mineral spinel.[2]

**Pic. 2: Spinel structure: a) oxygen atoms, b) cations in octahedron**

This subscription deals with the study of the properties of organic coatings based on epoxy-ester resin, which contains three new types of organic pigments that could have potential for subsequent use in anti-corrosion coatings. The properties of inorganic oxides, which also exhibit anticorrosive properties, have also been investigated. The volumetric concentration of the pigments was chosen at lower values than is usual for this type of coating, as this is the first testing. Should the pigments show anticorrosive efficiency, the study will be continued further, with additional binder types and concentration ranges in optimised formulations. The application of the model coatings and their testing was chosen without subsequent topcoat application so that differences between the pigments could be distinguished. The choice of topcoat will be made in the next phase of testing of these pigments, when the best formulations will be supplemented with higher concentrations ( $PVC_{pig}$ ), other types of binder (chemically drying, physically drying), and fillers and other additives will be tested to increase the dry weight and optimize the overall properties of the coating system.

## EXPERIMENTAL PART

### Pigment preparation

The organic type pigments were prepared at the Department of Organic Technology, University of Pardubice, from the starting materials by a series of synthesis steps in a solvent environment under given temperature conditions, finally washed and dried in an oven. Pigments based on mixed oxides were prepared by high-temperature synthesis in the solid phase and subsequently modified to the form necessary for application in the binder of coatings by washing, grinding and drying. All pigments were characterized by X-ray structure analysis, their structure and chemical composition were determined by  $\dot{I}\dot{C}$  - FTIR, chemical composition, particle morphology was determined by SEM analysis. The tested pigments or their expected anticorrosive properties were verified after application to the paint binder at 3 different concentrations: for  $PVC_{pig} = 0.1\%$ ,  $0.25\%$  and  $0.5\%$ , for  $PVC/CPVC_{\sum pig+TiO_2=1\%}$ . Table 1 shows the used pigments.

Tab. 1: Specification of the pigments

| Pigment/Designation                     | Oil absorption<br>[g/100g pigment] | Density<br>[g.cm <sup>-3</sup> ] | CVPC<br>[–] |
|-----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------|
| $C_xH_yZnN_zO_6$<br>(pig1; comparison)  | 35.73                              | $1.89 \pm 0.02$                  | 57.67       |
| $C_xH_yMgN_zO_3 /$<br>$Mg(OH)_2$ (pig2) | 33.12                              | $1.78 \pm 0.02$                  | 60.95       |
| $C_xH_yMgN_zO_3$ (pig3)                 | 29.02                              | $1.75 \pm 0.02$                  | 64.44       |
| $C_xH_yMgN_zO_6$ (pig4)                 | 36.42                              | $1.92 \pm 0.02$                  | 56.76       |
| $C_xH_yMgN_zO_8$ (pig5)                 | 23.25                              | $1.72 \pm 0.02$                  | 69.75       |
| $C_xH_yMgN_zO_{14}$ (pig6)              | 36.08                              | $1.62 \pm 0.02$                  | 61.19       |
| $MgOTiO_2$ (pig7)                       | 24.90                              | $3.81 \pm 0.02$                  | 49.24       |
| $MgFe_2O_4$ (pig8)                      | 25.36                              | $4.58 \pm 0.02$                  | 44.19       |
| $TiO_2$ (pig8; comparison,<br>inert)    | 25.09                              | $4.07 \pm 0.02$                  | 47.42       |

### Formulation and Preparation of the painting substance

On the basis of density and oil number determinations, specific KOKP values of the tested organic, inorganic pigments (Table 1) and fillers ( $CaCO_3$ ;  $TiO_2$ ) were calculated, followed by the dispersion method to prepare model coatings at  $PVC_{pig} = 0.1\%$ ,  $0.25\%$  and  $0.5\%$  at constant solids volume  $Q = 3.5\%$ . Thus, the coatings were low-pigmented in order to determine whether the anti-corrosion properties of the new organic pigments would be evident and to compare them with inorganic pigments, which are generally prepared at higher concentrations. Epoxy-ester resin (name: WORLÉEDUR D 46; manufacturer: Worlée-Chemie GmbH, Germany; composition 60% epoxy, 40% tung oil conjugated fatty acids, dry matter content 60%; Density =  $1.07 \text{ g.cm}^{-3}$ , number of acidity =  $4.1 \text{ mg KOH}$ ) was used as a binder for the coatings. As a siccative, a siccative containing Co, Zr and Ca (name: Nuodex combi APB; manufacturer: Huntsman pigments and additives, USA) was applied in the amount of  $0.25 \text{ g}$  of siccative per  $100 \text{ g}$  of resin.  $TiO_2$  as inert and filler.

The model coatings were prepared by the dispersion method using dispersion bodies in a dispersion device of the dissolver type (name: DISPERMAT; manufacturer: Donventa AG, Switzerland). The required amount of binder ( $96 \pm 0.5 \text{ g}$ ) was weighed into a metal container ( $500 \text{ ml}$ ), which was cooled throughout the preparation of the coating. Then, under continuous slow stirring,  $10 \text{ ml}$  of xylene was added to the binder to adjust the viscosity, then the tested pigments and fillers ( $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ ) were added to the binder in the given amounts, which were first homogenized in a friction pan. This mixture was dispersed for 20 minutes. Then  $50 \text{ g}$  of glass beads were added to the mixture, and the metal container was placed in the disperser. The dispersion itself was carried out for 30 minutes.

### Preparation of the organic coatings

Before the test coatings were made, the steel and glass panels were degreased with solvent. The test organic coatings were made using a box ruler so that the resulting film thicknesses were  $90 \pm 10 \mu\text{m}$ , typically in two layers for corrosion tests, or  $45 \pm 5 \mu\text{m}$  in one layer for mechanical tests.



For the corrosion tests, the coatings were applied to standard steel panels (material low-carbon cold-rolled stainless steel, grade 11, conforming to ISO 1514, manufacturer Q-LAB, type S46; containing a maximum of 0.60% manganese, 0.15% carbon, 0.030% phosphorus and 0.035% sulphur; roughness (Ra) = 0.5–1.15  $\mu\text{m}$ ), with dimensions 150x100x0.81 mm. The samples to be corrosion tested were cut 80 mm long and 0.8 mm wide according to the relevant standard ČSN EN ISO 12944-6.

For the mechanical tests, the coatings were applied to standard steel panels (material: low-carbon cold-rolled stainless steel, grade 11, conforming to ISO 1514, manufacturer: Q-LAB; containing a maximum of 0.60% manganese, 0.12% carbon, 0.045% phosphorus and 0.045 % sulphur with a roughness (Ra) = 0.5–1.15  $\mu\text{m}$ ), with dimensions 215 x 45 x 0.81 mm.

The organic coating samples with the tested pigments were then conditioned before testing in a climate-controlled room at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  at  $50 \pm 5\%$  humidity for 30 days. The surface hardness of the organic coatings (according to Persoz on a pendulum apparatus; name: Automatic 500, Belgium) was determined according to the relevant standard ČSN EN ISO 1522.

The dry film thickness (DFT) on the steel substrates was determined using a magnetic thickness gauge according to ČSN EN ISO 2808 (at 10 different locations). And on glass substrates, the dry film thickness was determined using a three-point mechanical thickness gauge (name: BYK-Gardner, Germany).

For each sample of the model coating tested with a given pigment at a given concentration and for a given test, 3 test coatings were made.

### Mechanical properties of the tested organic coatings

The tested organic coatings were subjected to the following physical-mechanical tests to determine their mechanical resistance and adhesion to the substrate. Determination of adhesion levels by the grid method was carried out according to ČSN EN ISO 2409. [9] Determination of adhesion by the tear test was carried out using a tear tester (CONTEST® OP3), according to ČSN EN ISO 4624. A steel roller with a diameter of 20 mm was used for the test and attached to the organic coating using a two-component epoxy adhesive (LOCTITE EA 9466). Three test rollers were applied to each type of organic coating.

Physical-mechanical tests include the determination of the resistance of organic coatings to deformation of the substrate by impact according to the ČSN EN ISO 6272 standard at a temperature of  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ , three determinations were made on each sample. In addition, the resistance of the organic coating to continuous deformation of the test sample by a 20 mm diameter steel ball was determined. The measurements were carried out at a temperature of  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  and three determinations were made according to the relevant standard (ČSN EN ISO 1520). The resistance of the organic coating to bending deformation was also determined. This determination was carried out according to ČSN EN ISO 1519 at a temperature of  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ . The measurements were carried out on the smallest possible diameter mandrel, which was 4 mm in diameter [9].

### Corrosion test procedure

The organic coatings applied to the steel panels were subjected to accelerated corrosion tests in a simulated corrosion atmosphere of salt spray and  $\text{SO}_2$ , under elevated temperature and humidity.

The corrosion resistance of the organic coatings in an atmosphere containing a salt electrolyte (0.5 wt% NaCl with 0.35 wt%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  at elevated humidity (up to 100%) at  $35^\circ\text{C}$ )

was determined according to ČSN EN ISO 9227. The test is carried out in repeating twelve-hour cycles consisting of three parts. In the first part, lasting 10 hours, the sample is exposed to a mist of NaCl and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Subsequently, in the second cycle, lasting one hour, the samples are dried at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . The last part consists of condensation of water at  $40^\circ\text{C}$  for one hour.

Furthermore, the corrosion resistance of organic coatings in an atmosphere containing sulphur dioxide was determined (ČSN EN ISO 3231). In the corrosion box, water containing  $\text{SO}_2$  condenses on the samples as the relative humidity reaches 100 %. Exposure of the samples takes place in repeating 24-hour cycles. This 24-hour cycle consists of two parts. In the first part, lasting 8 hours, the samples are exposed to moisture containing  $\text{SO}_2$  at  $38^\circ\text{C}$ , and in the second part, lasting 16 hours, the samples are dried at a laboratory temperature of  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  and a humidity of less than 75%.

The evaluation of corrosion symptoms was carried out after 540 hours of exposure to both corrosion tests. Corrosion degradation of the exposed specimens was evaluated according to ASTM D 714-87 (evaluation of blistering), ASTM D 610-85 (evaluation of corrosion symptoms) and ASTM D 1654-92 (evaluation of corrosion in section).

### Electrochemical test procedure

For this electrochemical linear polarization measurement, electrochemical cells were used, which consist of a reference electrode (calomel electrode), a counter electrode (platinum electrode) and a working electrode (samples to be measured). The samples were exposed to 1 mol of sodium chloride electrolyte for one hour.

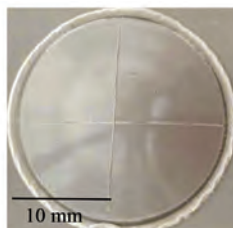
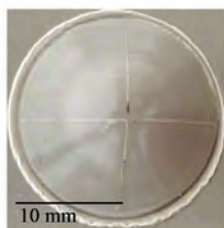
## RESULTS AND DISCUSSION

### Results of the mechanical properties

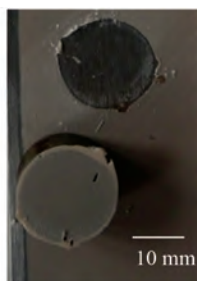
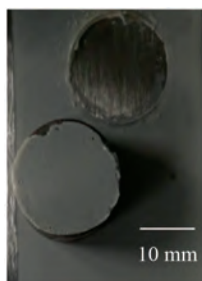
The highest relative surface hardness was achieved by the organic coating containing pig2 at  $\text{PVC}_{\text{pig}} = 0.5\%$ , namely 47.1 % of the standard hardness. A similar pattern of increase in relative surface hardness values was observed for all organic coatings tested, suggesting that the pigment cations present at this PVC concentration did not affect the rate of the oxopolymerisation drying mechanism.

The organic coatings tested showed high mechanical resistance when subjected to bending stress through a metal mandrel with the smallest available diameter of 4 mm. In the indentation test, all the organic coatings tested showed the same resistance, with no defects observed in all types of organic coatings tested, even when the steel ball was pushed to a distance of 10 mm. All organic coatings tested (when a weight was dropped from a height of 100 cm) did not show any defects.

In the determination of the adhesion of the organic coating by the grid method, on a steel substrate, only the organic coating containing magnesium iron oxide (pig8) at  $\text{PVC}_{\text{pig}} = 0.5\%$  resulted in damage exceeding 5% of the total area (grade 2). This was probably due to imperfectly dispersed particles of this pigment. Also, for the organic coating containing only titanium dioxide (pig9), damage exceeding 5% of the total area (grade 2) occurred. For the other organic coatings tested, less than 5% of the total area of the grid was damaged (grade 1). It is clear that the structure of the pigments has a positive effect on the film properties of the epoxy- ester resin.

**Pic. 3: Cupping test****3a: Organic coating with pig2 PVC = 0.25 %****3b: Organic coating with pig3 PVC = 0.5 %**

In the tear test, the organic coating containing magnesium iron oxide (pig8) at  $PVC_{pig} = 0.1\%$  showed the highest tear strength (5.3 MPa) when the adhesion fracture between the substrate and the organic coating (A/B 100 %) was determined. Of the organic pigments tested, the organic coating containing the pig5 at  $PVC_{pig} = 0.25\%$  showed the highest adhesion, for which a tearing force of 5.2 MPa was measured at the adhesive fracture between the substrate and the organic coating (A/B 100 %). Whereas, for the organic coating containing only titanium dioxide (pig9), a tear strength of 2.9 MPa was recorded at the adhesion fracture between the substrate and the organic coating (A/B 100 %). This means that the newly synthesized pigments, due to their particle shape and good dispersibility, additionally provide effective adhesion of the film to the substrate.

**Pic. 4: Pull-off test****4a: Organic coating with pig5;PVC = 0.25 %****4b: Organic coating with pig 8;PVC = 0.10 %**

### Results of the Corrosion tests

After exposure for 504 hours in a sulphur dioxide atmosphere, no corrosion was observed in the coating area of any of the organic coatings tested. After this exposure, blistering of the coating area was observed for the organic coating containing pig1 at  $PVC_{pig} = 0.1\%$ , where the blistering of the coating area corresponded to a value of 8F. The highest incidence of blistering was observed for the organic coating containing only titanium dioxide (pig9) with a value of 8M. For most of the organic coatings tested, corrosion was observed in the vicinity of the section corresponding to grade 1. No corrosion was observed around the cut for the organic coating containing pig4 at  $PVC_{pig} = 0.5\%$  and for the organic coating containing pig3 at  $PVC_{pig} = 0.5\%$ . Also, the organic coating containing pig4 and pig3 at  $PVC_{pig} = 0.5\%$  did not show any blistering around the cut.

**Tab. 2: Results of evaluation of corrosion resistance of organic coatings after exposure for 504 hours in atmosphere with SO<sub>2</sub>; DFT = 100 ± 10 µm**

| Pigment                                                                                   | PVC <sub>pig</sub> [%] | Corrosion on surface [%] | Blistering on surface [st] | Corrosion in a cut [st] | Blistering in a cut [st] |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>ZnN<sub>z</sub>O<sub>6</sub> (pig1; comparison)</b>          | 0.10                   | -                        | 8F                         | 1                       | 8M                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 6M                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | 1                       | 6M                       |
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>MgN<sub>z</sub>O<sub>3</sub> / Mg(OH)<sub>2</sub> (pig2)</b> | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 8MD                      |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 6MD                      |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>MgN<sub>z</sub>O<sub>3</sub> (pig3)</b>                      | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | -                       | -                        |
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>MgN<sub>z</sub>O<sub>6</sub> (pig4)</b>                      | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 6M                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | -                       | -                        |
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>MgN<sub>z</sub>O<sub>8</sub> (pig5)</b>                      | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 8F                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | 1                       | 8MD                      |
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>MgN<sub>z</sub>O<sub>14</sub> (pig6)</b>                     | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 6M                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | 1                       | 6D                       |
| <b>MgOTiO<sub>2</sub> (pig7)</b>                                                          | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 8F                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 6F                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | 2                       | 6M                       |
| <b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pig8)</b>                                               | 0.10                   | -                        | -                          | 1                       | 6F                       |
|                                                                                           | 0.25                   | -                        | -                          | 1                       | 6M                       |
|                                                                                           | 0.50                   | -                        | -                          | 1                       | 8MD                      |
| <b>TiO<sub>2</sub> (pig 9; comparison, inert)</b>                                         | 1.00                   | -                        | 8M                         | 1                       | 8MD                      |

After an exposure of 504 hours in an atmosphere containing a salt electrolyte, corrosion was observed in the coating area of one of the organic coatings tested. This was for the organic coating containing pig2 at PVC<sub>pig</sub> = 0.25 %, where corrosion occurred in an area of 0.1 %. For the other organic coatings tested, no corrosion was observed in the coating area. The highest incidence of blistering in the area was recorded for the organic coating containing the organic pigment pig5 at PVC<sub>pig</sub> = 0.5 %, with a value of 8MD. For organic coatings containing melamine orotate with magnesium cation (pig5) at all PVC<sub>pig</sub>, blistering was observed in the coating area.

After exposure lasting 504 hours, corrosion was observed around the cut for all organic pigments tested. The organic coating containing pig1 showed the highest resistance to corrosion in the cut area, where grade 1 corrosion in the cut area was recorded at all  $PVC_{pig}$ . The lowest amount of blistering in the cut area was recorded for the organic coating containing pig6 at  $PVC_{pig} = 0.5 \%$ , with a value of 8F.

**Tab. 3: Results of evaluation of corrosion resistance of organic coatings after exposure for 504 hours in atmosphere with salt electrolyte; DFT =  $100 \pm 10 \mu m$ .**

| Pigment                                                  | $PVC_{pig}$ [%] | Corrosion on surface [%] | Blistering on surface [st] | Corrosion in a cut [st] | Blistering in a cut [st] |
|----------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <b>CxHyZnNzO<sub>6</sub> (pig1; comparison)</b>          | 0.10            | -                        | 8F                         | 1                       | 4M                       |
|                                                          | 0.25            | -                        | -                          | 1                       | 6MD                      |
|                                                          | 0.50            | -                        | -                          | 1                       | 8M                       |
| <b>CxHyMgNzO<sub>3</sub> / Mg(OH)<sub>2</sub> (pig2)</b> | 0.10            | -                        | -                          | 2                       | 6M                       |
|                                                          | 0.25            | 0.03                     | -                          | 3                       | 8M                       |
|                                                          | 0.50            | -                        | -                          | 3                       | 8M                       |
| <b>CxHyMgNzO<sub>3</sub> (pig3)</b>                      | 0.10            | -                        | 8M                         | 2                       | 8M                       |
|                                                          | 0.25            | -                        | -                          | 3                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.50            | -                        | -                          | 3                       | 6M                       |
| <b>CxHyMgNzO<sub>6</sub> (pig4)</b>                      | 0.10            | -                        | -                          | 2                       | 2M                       |
|                                                          | 0.25            | -                        | -                          | 3                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.50            | -                        | 8F                         | 1                       | 6M                       |
| <b>CxHyMgNzO<sub>8</sub> (pig5)</b>                      | 0.10            | -                        | 8F                         | 2                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.25            | -                        | 8F                         | 1                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.50            | -                        | 8MD                        | 2                       | 8M                       |
| <b>CxHyMgNzO<sub>14</sub> (pig6)</b>                     | 0.10            | -                        | -                          | 2                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.25            | -                        | -                          | 2                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.50            | -                        | -                          | 2                       | 8F                       |
| <b>MgOTiO<sub>2</sub> (pig7)</b>                         | 0.10            | -                        | -                          | 3                       | 8MD                      |
|                                                          | 0.25            | -                        | 8F                         | 3                       | 4M                       |
|                                                          | 0.50            | -                        | -                          | 2                       | 6F                       |
| <b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pig8)</b>              | 0.10            | -                        | -                          | 1                       | 4M                       |
|                                                          | 0.25            | -                        | -                          | 2                       | 4F                       |
|                                                          | 0.50            | -                        | -                          | 2                       | 4F                       |
| <b>TiO<sub>2</sub> (pig9; comparison, inert)</b>         | 1.00            | -                        | -                          | 1                       | 4MD                      |

### Results of the electrochemical test linear polarization

The lowest value of corrosion rate ( $2.46 \cdot 10^{-6}$  mm/year) and the highest value of polarization resistance ( $3.54 \cdot 10^7 \Omega$ ) was recorded for the organic coating containing magnesium iron oxide (pig8) at  $PVC_{\text{pig}} = 0.5$  %. Slightly higher corrosion rate ( $3.98 \cdot 10^{-6}$  mm/year) and lower polarization resistance ( $2.33 \cdot 10^7 \Omega$ ) values were recorded for the organic coating containing pig4 at  $PVC_{\text{pig}} = 0.5$  %. A corrosion rate of  $3.66 \cdot 10^{-5}$  and a polarization resistance of  $2.48 \cdot 10^6 \Omega$  were recorded for the organic coating containing titanium dioxide (pig9).

**Tab. 4: Results of the electrochemical test linear polarization**

| Pigment                                                  | PVC [%] <sup>pig</sup> | $E_{\text{corr}}$ [mV] | $R_p$ [ $\Omega$ ] | Corrosion rate [mm/year] |
|----------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------------|
| <b>CxHyZnNzO<sub>6</sub> (pig1; comparison)</b>          | 0.10                   | -186                   | $3.24 \cdot 10^6$  | $2.76 \cdot 10^{-5}$     |
|                                                          | 0.25                   | -185                   | $3.22 \cdot 10^6$  | $2.70 \cdot 10^{-5}$     |
|                                                          | 0.50                   | -182                   | $3.29 \cdot 10^6$  | $2.63 \cdot 10^{-5}$     |
| <b>CxHyMgNzO<sub>3</sub> / Mg(OH)<sub>2</sub> (pig2)</b> | 0.10                   | -182                   | $3.71 \cdot 10^6$  | $2.44 \cdot 10^{-5}$     |
|                                                          | 0.25                   | -180                   | $3.69 \cdot 10^6$  | $2.45 \cdot 10^{-5}$     |
|                                                          | 0.50                   | -178                   | $3.73 \cdot 10^6$  | $2.38 \cdot 10^{-5}$     |
| <b>CxHyMgNzO<sub>3</sub> (pig3)</b>                      | 0.10                   | -166                   | $3.56 \cdot 10^6$  | $2.57 \cdot 10^{-5}$     |
|                                                          | 0.25                   | -166                   | $3.35 \cdot 10^6$  | $2.75 \cdot 10^{-5}$     |
|                                                          | 0.50                   | -165                   | $3.28 \cdot 10^6$  | $2.77 \cdot 10^{-5}$     |
| <b>CxHyMgNzO<sub>6</sub> (pig4)</b>                      | 0.10                   | -172                   | $2.21 \cdot 10^7$  | $4.26 \cdot 10^{-6}$     |
|                                                          | 0.25                   | -176                   | $2.34 \cdot 10^7$  | $4.00 \cdot 10^{-6}$     |
|                                                          | 0.50                   | -177                   | $2.33 \cdot 10^7$  | $3.98 \cdot 10^{-6}$     |
| <b>CxHyMgNzO<sub>8</sub> (pig5)</b>                      | 0.10                   | -162                   | $5.01 \cdot 10^5$  | $1.75 \cdot 10^{-4}$     |
|                                                          | 0.25                   | -160                   | $3.03 \cdot 10^5$  | $2.91 \cdot 10^{-4}$     |
|                                                          | 0.50                   | -158                   | $2.87 \cdot 10^5$  | $3.06 \cdot 10^{-4}$     |
| <b>CxHyMgNzO<sub>14</sub> (pig6)</b>                     | 0.10                   | -168                   | $8.77 \cdot 10^5$  | $1.05 \cdot 10^{-4}$     |
|                                                          | 0.25                   | -166                   | $8.45 \cdot 10^5$  | $1.09 \cdot 10^{-4}$     |
|                                                          | 0.50                   | -165                   | $8.42 \cdot 10^5$  | $1.09 \cdot 10^{-4}$     |
| <b>MgOTiO<sub>2</sub> (pig7)</b>                         | 0.10                   | -168                   | $7.78 \cdot 10^5$  | $1.14 \cdot 10^{-4}$     |
|                                                          | 0.25                   | -166                   | $7.99 \cdot 10^5$  | $1.10 \cdot 10^{-4}$     |
|                                                          | 0.50                   | -162                   | $8.29 \cdot 10^5$  | $1.06 \cdot 10^{-4}$     |
| <b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pig8)</b>              | 0.10                   | -164                   | $3.45 \cdot 10^7$  | $2.54 \cdot 10^{-6}$     |
|                                                          | 0.25                   | -162                   | $3.49 \cdot 10^7$  | $2.51 \cdot 10^{-6}$     |
|                                                          | 0.50                   | -161                   | $3.54 \cdot 10^7$  | $2.46 \cdot 10^{-6}$     |
| <b>TiO<sub>2</sub> (pig9; comparison, intert)</b>        | 1.00                   | -192                   | $2.48 \cdot 10^6$  | $3.66 \cdot 10^{-5}$     |

## CONCLUSION

From the above findings, it is evident that the organic coating containing pig4 showed significant effect on corrosion resistance in acidic atmosphere containing sulphur dioxide, where the corrosion resistance of the coating increased with increasing PVC value. In an atmosphere containing a salt electrolyte, but also in atmospheres where water condensation occurs, the organic coating containing pig6 and the organic coating containing magnesium iron oxide (pig8) showed significant corrosion resistance. The lowest values of corrosion rates, which were determined by electrochemical linear polarization technique, were recorded for the organic coating containing magnesium iron oxide (pig8) and the organic coating containing pig4. For both of these organic coatings, the corrosion rate decreased with increasing PVC values. Among the organic pigments containing zinc and magnesium, no significantly different results were observed at the same PVC value. The tested pigments, both inorganic oxide type and melamine based organic pigments, appear to be promising pigments for further research in the field of protective organic coatings.

## REFERENCES

- [1] ZAKARIA, F. ATHENA, T. S. HAMIDON A M. HAZWAN HUSSIN. Applicability of winged bean extracts as organic corrosion inhibitors for reinforced steel in 0.5 M HCl electrolyte. *Journal of the Indian Chemical Society* [online]. 2022, 2021 (Volume 99), 1–2 [cit. 2022-05-02]. ISSN ISSN 0019-4522. Dostupné z: doi:100329.
- [2] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4576-5.
- [3] CUI, L., M. HANG, G. XIAOJIAN A G. HUANGHUANG Experimental study on multi-component corrosion inhibitor for steel bar in chloride environment. *Construction and Building Material* [online]. 2021, 2021 (Volume 313), 1–8 [cit. 2022-05-02]. ISSN ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:125533.
- [4] AUEPATTANA-AUMRUNG, K., T. PHAKKEEREE A D. CRESPIY. Polymer-corrosion inhibitor conjugates as additives for anticorrosion application. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2022 (Volume 163), 1–7 [cit. 2022-05-02]. ISSN ISSN 0300-9440. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106639.
- [5] ČERVENÝ, L. a J. NĚMCOVÁ. *Inhibitory koroze kovů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964. Řada chemické literatury.
- [6] V. JAŠKOVÁ, A. KALEDOVÁ, Anticorrosive coatings containing modified phosphates, *Progress in Organic Coatings*, vol. 75, no. 4, (2012), 328–334.
- [7] IRÁSEK, J. A VAVRO M. *Minerální pigmenty a Barviva* [online]. Ostrava: Technická univerzita Ostrava, 2007. Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty\\_barviva.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html).
- [8] BARTOŠ, M., M. JANOUŠKOVÁ a M. KOVÁŘOVÁ. Isotachophoretic Determination of Melamine (Izotachoforetické stanovení melaminu). In: *XXXVII. Moderní elektrochemické metody. I*. Ústí nad Labem: Best servis Ústí nad Labem, 2017, s. 10–14. ISBN 978-80-905221-5-2.
- [9] GOLDSCHMIDT A., STREITBERGER HJ.: *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*, Vincentz Network: Germany (2007) s. 345-401, ISBN 973-3-86630-903-6.



# OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYFLUORENE DERIVATIVES TOWARDS COATING APPLICATION

## OPTICKÉ A ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYFLUORENOVÝCH DERIVÁTŮ PRO APLIKACE V POVLACÍCH

MECHERGUI I.<sup>1</sup>, PIANA F.<sup>2</sup>, KOHL M.<sup>1</sup>, KALEDOVÁ A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, CZ-532 10 Pardubice, Czech Republic.

<sup>2</sup> Institute of Macromolecular Chemistry IMC · Department of Optoelectronic Phenomena and Materials, Heyrovského nám. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic

### Summary

*A novel polyfluorene derivative, Poly(9,9-bis(2-(N-ethan(pyrrolin-1-yl))ethan)fluorene dibromide – alt – paraphenyl) shortly abbreviated P1 was synthesized using the famous Suzuki-Miyaura coupling reaction and it was quaternized through a bromoalkylation on pyrrolidin groups giving a conjugated ammonium polyelectrolyte (P2). The structure of the obtained polyfluorene derivatives (P1 and P2) was confirmed by <sup>1</sup>H NMR and FTIR and their photophysical and electrochemical properties were fully investigated. The results show that the new polyfluorene electrolyte could be a strong candidate in used as coating material that derives from its chemical stability and its high conductivity.*

### Key words

Polyfluorene derivative, optical properties, electrical properties, coating, corrosion protection.

## 1 INTRODUCTION

The application of a thin protective layer to the surface of material sensitive to chemical or physical degradation is an effective way to prevent or reduce damage caused especially by corrosion. Protective coatings can be used for many purposes besides corrosion prevention, like wear resistance or waterproof. Moreover, they could also provide completely new electrical properties to the materials useful in example in the field of antistatic protection [1]. The past several years witnessed great progress in the use of polymeric materials as protective coating [2]. Among these polymers, conjugated polymers (CPs) such as polyaniline (PANI), polypyrrole (PPY) and polythiophene (PT) showed significant results in terms of coating and found a large diffusion in a wide variety of surface engineering applications [3,4,5]. In fact, they are replacing heavy metals like chrome and cadmium coatings which have harmful effects on the environment and with polymers we start talking about ‘green coating application’ [6,7,8]. Besides these CPs, polyfluorenes (PFs) have been deeply studied and applied as conducting materials [9,10]. Owing to their peculiar electrical and dielectrical properties, they are powerful candidate for anti-corrosion materials possibly even more than PPy and PANI. Moreover, they demonstrated good chemical stability and mechanical resistance, which are the main weakness of organic materials in electrical devices. In conclusion, the feasibility of their use as pigments for organic coatings could be an interesting topic to investigate.

## 2 EXPERIMENTAL

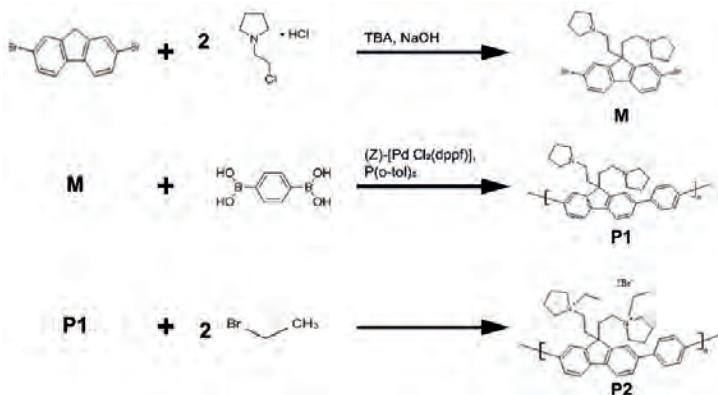
### 2.1 Materials

All manipulations involving air-sensitive were performed under an atmosphere of dry nitrogen. Dimethylformamide (DMF) and Tetrahydrofuran (THF) were dried by distillation over KOH. All other reagents and solvents were commercial of analytical-grade quality and were used without further purification.

## 2.2 Synthesis

The polymers were prepared according to the reaction sequence of Figure 1. In particular, the dibromide monomer (M) was synthesized from the reaction of 2,7-dibromofluorene (R1) with 2 equivalents of 1-(2-Chloroethyl) pyrrolidine hydrochloride (R2) in a two-phase mixture of DMSO/H<sub>2</sub>O in the presence of excess NaOH, and Tetrabutylammonium bromide (TBA) as phase-transfer catalyst. The crude of reaction was purified by column chromatography with hexane and M was obtained with an yield of 74 %. Suzuki-Miyaura coupling of M with the benzene-1,4-diboronic acid (R3) was performed to obtain the neutral conjugated polymer P1 in DMF/Et<sub>3</sub>N 4:1 catalyzed by dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphano)ferrocene]palladium(II) ((Z)-[PdCl<sub>2</sub>(dppf)]) in presence of tris(o-tolyl)phosphine (P(o-tol)<sub>3</sub>). The polymer was finally converted in polyelectrolyte (P2) by reaction with 5 ml of bromoethane per 100 µg of P1 in 25 ml THF solution at room temperature for 5-6 days under stirring (yield 83%).

Fig. 1: Scheme of the synthesis of the conjugated polyelectrolyte derivative of the dibromofluorene



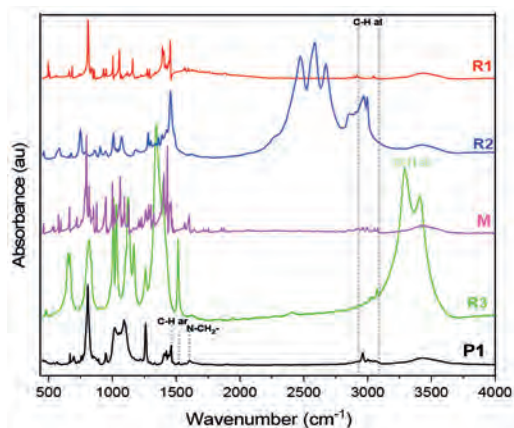
## 2.3 Characterization

<sup>1</sup>H-NMR spectroscopy on the synthesis products has been performed with a AVANCE-III 600 US+ (Bruker, Billerica, Massachusetts). Fourier transform infrared (FTIR) spectra were measured using a Spectrum 100T FT-IT spectrometer (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts). Ultraviolet - visible (UV-Vis) spectra were recorded with Lambda 950 Uv/Vis spectrometer (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts). Cyclic voltammetry (Amel 7050 potentiostat/ galvanostat).

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

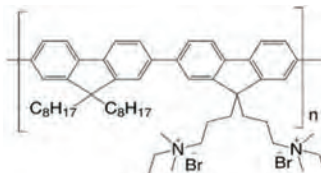
### 3.1 FTIR analysis

The structure of the neutral polymer P1 was confirmed by <sup>1</sup>H NMR and FTIR spectroscopy. Specifically (Fig. 1), the FTIR showed characteristic absorption bands between 2900–3000 cm<sup>-1</sup> (aliphatic CH stretching); 1600, 1464 cm<sup>-1</sup> (aromatics), 1200 cm<sup>-1</sup> (ester) and around 1600 cm<sup>-1</sup> (N-CH<sub>2</sub> stretching in pyrrolidine units) same results are obtained for John et al in [11].

**Fig. 2: FTIR spectra of polymer P1 with monomer M and different reagents**

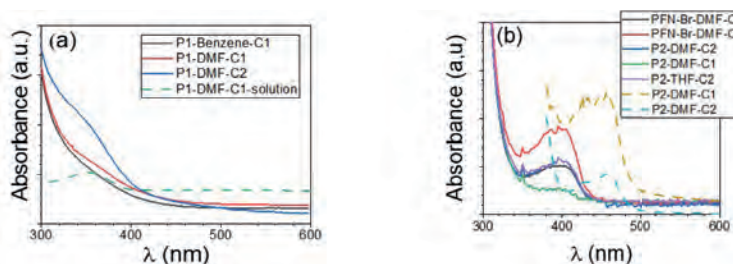
### 3.2 Photophysical Properties

The photophysical properties of the self-synthesized polymer P2 were compared to those of a commercial polyfluorene derivative poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-N-ethylammonium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide shortly abbreviated PFN-Br (Fig. 3).

**Fig. 3: PFN-Br**

The neutral polymer P1 was dissolved in benzene and DMF in two different concentrations C1 and C2 ( $C1 = 0.5 \cdot C2 = 2 \text{ mg/l mL}$ ) and coated on ITO films. The UV-vis absorption spectra of polymer P1 in thin films displayed in Fig. 4-a are similar to those in its DMF solution (dashed line). The lowest energy absorption maxima corresponding to the absorption of the  $\pi$ - $\pi^*$  conjugated backbone in P1 were located at 358 nm, and were clearly observed in solution compared with those in films, same results were observed in previous work about Polyfluorene Derivatives with Triphenylamine [12]. The thin film UV-vis absorption spectra of the synthesized salt P2 were displayed in Fig. 4b and compared to those in solution and those of the commercial salt PFN-Br.

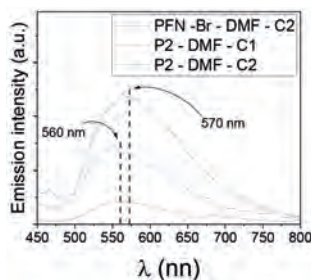
**Fig. 4: UV-vis absorption of (a) neutral polymer P1 and (b) quaternized salt P2 compared to the commercial salt PFN-Br**



The onset of the absorption in P2 and PFN-Br thin films were at around 400 nm while the absorption spectra of P2 in the solution were redshifted with a maximum at around 460 nm, indicating a strong aggregation state.

The optical energy band gap of the polymers was evaluated from the thin film absorption edge, and it was estimated around 3.4 eV using Tauc model.

**Fig. 5: Emission spectra of P2 and PFN-Br thin films under excitation of 400 nm**



The photoluminescence (PL) spectra of studied polymers are shown in Fig. 5. An orange PL emission was detected from both P2 and PFN-Br as already observed in literature [13].

### 3.3 Electrochemical Properties

Cyclic voltammetry was used to study the redox properties of the polymer P2. The highest occupied molecular orbital (HOMO) level and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level were estimated from the value of the oxidation potential  $E_{ox}$  on the basis of the reference energy level of ferrocene (4.8 eV below the vacuum level) with the following equation [14]:

$$E_{HOMO} = -E_{ox} - E_{1/2Fe} + 4.8 \text{ eV} \quad (1)$$

The HOMO level of the polymer P2 was calculated from the oxidation part of the CV curve of shown in fig. 5 and it was estimated to be 5.4 eV and it was similar to this found in Mikroyannidis work [10]. Clear reduction onset sometimes could not be observed in this kind of polymer, so the LUMO levels could be estimated from the optical energy gaps (3.4 eV for P2) thus ELUMO found to be around 2 eV.

## CONCLUSION

In summary, structural, photophysical and electrochemical characteristics of self-synthesi-

zed polyconjugate fluorene derivatives (P2) were measured and compared to a commercial polyfluorene derivative (PFN-Br). To test feasibility of applications like conductive organic layer this polymer for devices Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectroscopy, photoluminescence (PL) and cyclic voltammetry (CV). Large emission wavelengths originated from PFDs were located in the range of 560–570 nm, suggesting an orange PL emission for P2 with maxima at 560 nm. The HUMO level of P2 (5.4 eV) suggest the possibility of the use of this kind of polymer for protection coating. More applicative experiments could provide significant results in this field.

## 5 REFERENCES

- [1]I. C. O. L. S. M. M. C. R. & F. R. P. Leonardo de Souza Vieira, Green Composites for Application in Antistatic Packaging, *Green composites*, 2021, p429–453.
- [2]A. J. P. O. A. & C. A. David Ebuka Arthur, A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys, *International Journal of Industrial Chemistry*, 4, 2, 2013.
- [3]M. Kohl, Corrosion protection by organic coatings containing polyaniline salts, *Journal of Coatings Technology and Research*, 6, 2017.
- [4]G. Contri, Polypyrrole Modified E-Coat Paint for Corrosion Protection of Aluminum AA1200, *Frontiers in Materials*, 7, 2020.
- [5]C. Ocampo, Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints, *Progress in Organic Coatings*, 53, 3, p217–224, 2005.
- [6]M. Gagaoua, Green Coating Polymers in Meat Preservation, *Coatings* , p11, 1379, 2021.
- [7]P. Lan, Advanced Polymeric Coatings and Their Applications: Green Tribology, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2019.
- [8]M. Kohl, Corrosion protection by organic coatings containing polyaniline salts, *Journal of Coatings Technology and Research*, 6, 2017.
- [9]A. D. A. R. a. L. M. Dumitru Popovici, Microwave-Assisted Synthesis of an Alternant Poly(fluorene-oxadiazole). Synthesis, Properties, and White Light-Emitting Devices, *Polymers* , 11, 10, p1562, 2019.
- [10]B. A. C. MIKROYANNIDIS, Novel Electroluminescent Cationic Polyelectrolyte, *Journal of Polymer Science: part A Polymer Chemistry*, p1016–1027, 2006.
- [11]V. P. B. V. C. J. A. MIKROYANNIDIS, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45, p1016–1027, 2007.
- [12]P.-I. W. G. L. O. Qiang Zhang, Photophysical and Electroluminescence of polyfluorene derivatives with triphenylamine, *Polymers* , vol. 11, p840, 2019.
- [13]J. A. MIKROYANNIDIS, V. P. BARBERIS, V. CIMROVÁ, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 45, p1016–1027, 2007.
- [14]O. I. W. M. E. P. M. R. Shimelis Admassie, Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers, *Synthetic metal*, 156, 7–8, p614–623, 2006.

## Acknowledgment

The authors want to thank the UNESCO project 2021-2022 for the support in the laboratories of the Institute of Macromolecular Chemistry in Prague.

Notice: The measurements were performed at UMCH in Prague. Institute of Macromolecular Chemistry IMC, Department of Optoelectronic Phenomena and Materials, Heyrovského nám. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic.

# DISPERSION METHODS FOR THE PREPARATION OF MICRONIZED ZINC PHOSPHATE DIHYDRATE

## DISPERGAČNÍ METODY PRO PŘÍPRAVU MIKRONIZOVANÉHO DIHYDRÁTU FOSFOREČNANU ZINEČNATÉHO

ZABLOUDIL A.<sup>1,A</sup>, POKORNÝ P.<sup>1,B</sup>, KOLISKO J.<sup>1,C</sup>, CECĚ BARABASZOVÁ K.<sup>2,D</sup>

<sup>1</sup> Klokner Institute of the Czech Technical University, Solinova 7, Prague 6 – Dejvice, 160 00, Czech republic

<sup>2</sup> Nanotechnology center, VSB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, Ostrava-Poruba, 708 00, Czech republic

A) adam.zabloudil@cvut.cz, B) petr.pokorny@cvut.cz,  
C) jiri.kolisko@cvut.cz, D) karla.cech.barabaszova@vsb.cz

### Summary

The data of British Department of Trade and Industry and the Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry shows that the cost of corrosion repairs reaches 3–4 % of their Gross National Income. A recent study, NACE (IMPACT 2016), suggests that the worldwide costs of corrosion repairs reach 2.5 milliard USD, which is approximately 3.4 % of the worldwide Gross Domestic Product. However, beside these major expenses, corrosion also causes social and cultural losses for the society. The prevention of corrosion also leads to the consumption reduction of energy and materials.

At the beginning of 20th century, the tri-cationic phosphating method was developed. This newly established corrosion prevention method is a type of conversion coatings and today, it is commonly used in many industries. The process of tri-cationic phosphating can be divided into two main steps – the activation step and the phosphating step. The activation step plays an important role in this process as it can determine the qualitative and quantitative nature of the resulting phosphate layer. However, this process is burdened by the use of heavy metals, such as nickel and cobalt. This study concerns the first innovation phase of this process and compares different grinding methods. Their optimization of these methods leads to the development of an effective grinding process that would be used in the preparation of novel, heavy metals free activation concentrates.

Fig.: Graphic abstract



### Keywords

dispersion, zinc phosphate, micronization, environmentally friendly, corrosion, phosphating baths, planetary mill, vibrating disc mill, jet mill, heavy metals

### ACKNOLEGMENT

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS 21/143/OHK1/2T/31.

# WOOD MODIFICATION THROUGH IN-SITU NANOPARTICLE FORMATION TO IMPROVE THE HYDROPHOBICITY AND UV RESISTANCE CAPACITY

## MODIFIKACE DŘEVA PROSTŘEDNICTVÍM TVORBY NANOČÁSTIC IN-SITU PRO ZLEPŠENÍ HYDROFOBICITY A KAPACITY UV ODOLNOSTI

PAUL D.<sup>1</sup>, TESAŘOVÁ D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mendel University, Czech Republic, xpaul@mendelu.cz

<sup>2</sup> Mendel University, Czech Republic, daniela.tesarova@mendelu.cz

### Abstract

*The goal of the study is to prepare in situ metal oxide nanoparticles in wood to improve the hydrophobic properties as well as the UV resistance capacity. Wood materials had a significant problem with shrinking/swelling. It is related to the moisture content and the density of the wood. Modification of wood by nanoparticles will help to solve the problems. Few studies show that the hydroxyl groups on the surface of high molecular polymers such as cellulose in wood can provide nucleation and film-forming matrix for inorganic nanoparticles, which provide the theoretical basis for forming wood surface films [1]. In the study, ZnO is used to modify the wood as it has excellent hydrophobicity, bacteriostasis, photocatalysis, and temperature resistance, as per previous research [2, 3].*

*In this work, the protective effects induced by the consecutive applications of nanostructured ZnO on the surface of Spruce wood have been investigated. A relatively homogeneous layer of nanosized crystalline ZnO can be produced on the wood surface, shown in the SEM image. Further investigation of UV projection is going on.*

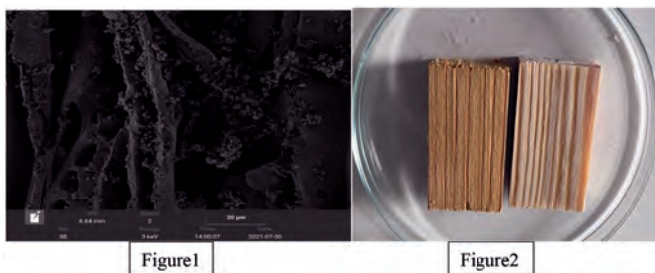
### Key words

Modification, nanoparticles, Zinc oxide, and wood.

## PRELIMINARY RESULTS

**Fig. 1: Shows the formation of nanoparticles into the wood.**

**Fig. 2. Shows the colour change of treated and untreated wood.**



## REFERENCE

- [1] W. Cui, N. Zhang, M. Xu, and L. Cai, 'Combined effects of ZnO particle deposition and heat treatment on dimensional stability and mechanical properties of poplar wood'.
- [2] L. Kong, K. Tu, H. Guan, and X. Wang, 'Growth of high-density ZnO nanorods on wood with enhanced photostability, flame retardancy and water repellency'.
- [3] Y. Zhu and P. D. Evans, 'Surface Protection of Wood with Metal Acetylacetonates'.





## Jeden m<sup>2</sup> plochy vyčistí za den tolik vzduchu, kolik potřebuje jeden člověk na celý rok

Vytvořené povrchy s technologií FN NANO® jsou chráněny před UV zářením a díky fotokatalýze se stávají samočisticími. **Neusazují se na nich žádné mikroorganismy** ani špína a permanentně čistí vzduch od škodlivin a jedů rozptýlených v ovzduší. S pomocí fotokatalýzy je až 40% účinnost eliminace škodlivin při jediném kontaktu vzduchu s fotokatalytickým povrchem.

15 m<sup>2</sup> PLOCHY VYČISTÍ VZDUCH OD ŠKODLIVIN, KTERÉ VYPRODUKUJE OSOBNÍ DIESELOVÝ AUTOMOBIL ZA JEHO CELÝ ŽIVOT.

**Nátěry odráží solární radiaci** s účinností až 80 % a snižují tak zahřívání povrchu o 20 až 30 %. V podmínkách globálního oteplování tak **pomáhají v létě ochlazovat města**. Fotokatalytický efekt je permanentní, nevycerpatelný a neslabne s časem. Všechny ochranné funkce jsou zachovány po celou existenci nátěrové vrstvy.

**Již na modelu budovy Vám dokážeme nasimulovat neoptimálnější umístění stavby a spočítat její environmentální přínos v dané lokalitě.**

FN NANO® fotokatalytický nátěr umožňuje ekologii a ekologickou zodpovědnost v praxi. Využijme potenciál této fotokatalytické technologie pro dekontaminaci ovzduší.







Vývoj - výroba - prodej - recyklace

# Zinkové prášky

pro povrchové úpravy a chemický průmysl

Zn prášky pro chemický průmysl

Zn pigmenty pro nátěrové hmoty

Zn speciální prášky pro metalizaci

## ZINC

Recycling

Production

Certification

R&D and Innovations

Sustainability products

**100% RECYCLED  
LOW CARBON**

**Pigments**

**Powders**

**Dusts**

**[www.corezinc.com](http://www.corezinc.com)**

# Řešení pro průmysl barev a nátěrů

Společnost Anton Paar nabízí ucelené portfolio přístrojů pro charakterizaci **barev a nátěrů** v průběhu **celého životního cyklu** od surovin až po **aplikovaný výrobek**.



**Anton Paar**

**Materiálová  
charakterizace**



**ViscoQC 100**

**ViscoQC 300**

Rotační viskozimetr



**RheolabQC**

Rotační reometr



**Ultrapyc**

Plynový pyknometr



**Litesizer**

Analyzátor velikosti částic



**PSA**

Modulární kompaktní reometr



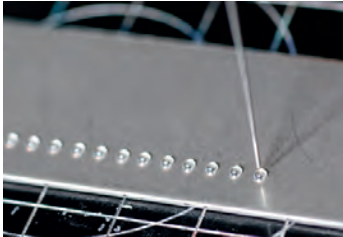
**MCR Powder Cells**

Chcete-li se dozvědět více o řešeních při výrobě barev a nátěrů a seznámit se s naším portfoliem přístrojů, navštivte:

<https://www.anton-paar.com/cz-cs/viskozimetrie-a-reometrie/barvy-a-natery-kontrola-kvality-a-vyzkum/>



# Measuring Devices for Surface and Interface Analysis



Characterising the **wettability of powders** by measuring their dynamic contact angles.



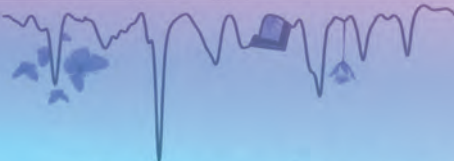
Compare solid substrates by evaluating their **surface energy** before and after surface treatment routines.



**Match substrates and coating** by predicting their work of adhesion or determining their adhesive force.

DataPhysics Instruments GmbH is a German laboratory device manufacturer with over 25 years of experience in developing, producing and distributing measurement systems for characterising surfaces and interfaces.





# FT-IR spektrometr Nicolet Summit



FT-IR spektroskopie je rychlá, nedestruktivní a spolehlivá metoda, která umožňuje kvantitativní i kvalitativní analýzu celé řady látek: od drog a léčiv přes biologické vzorky až po pigmenty, pojiva a jejich složky a mnoho dalších.

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.

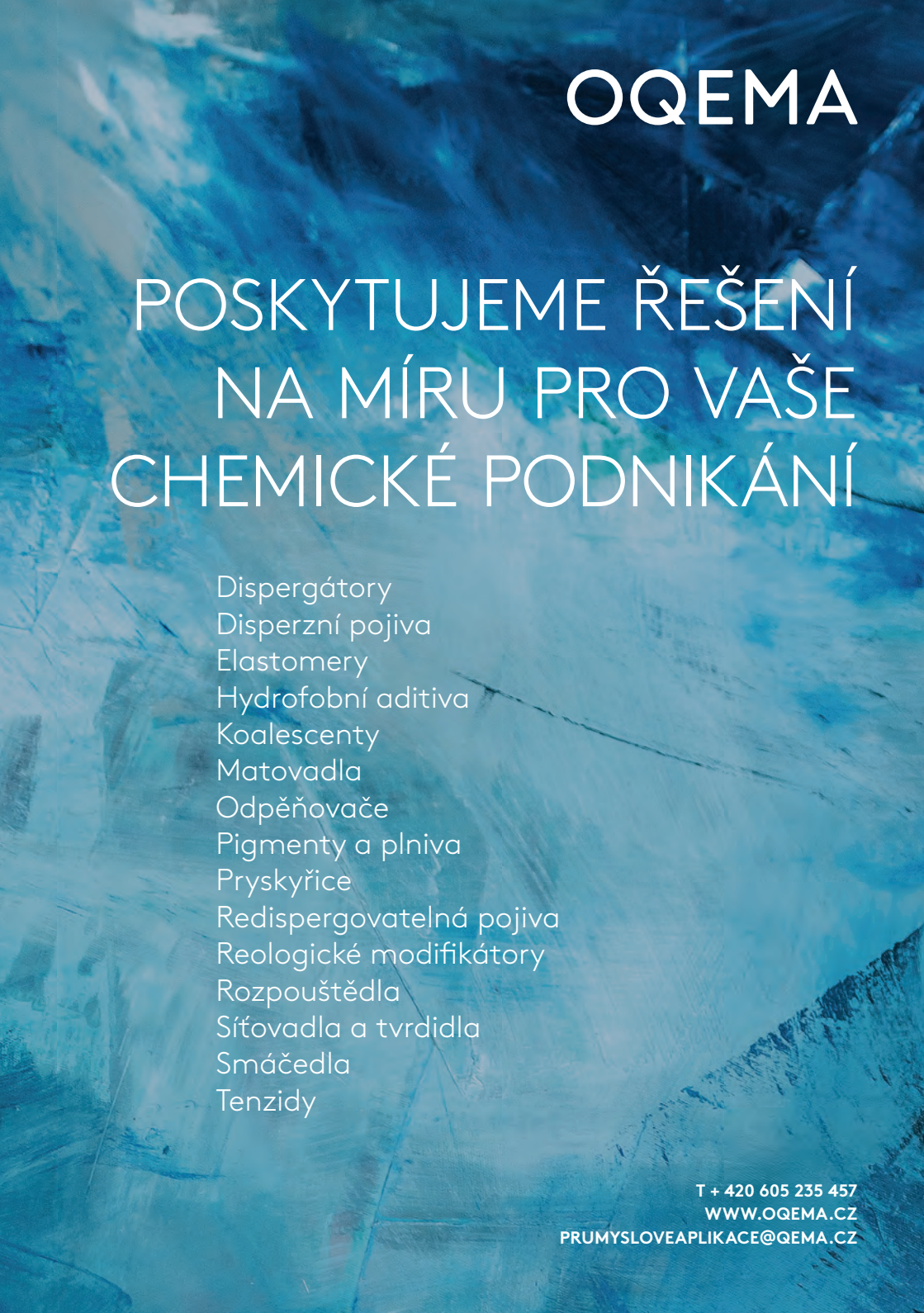


**NICOLET CZ**  
MOLECULAR SPECTROSCOPY

[www.nicoletcz.cz](http://www.nicoletcz.cz)







OQEMA

# POSKYTUJEME ŘEŠENÍ NA MÍRU PRO VAŠE CHEMICKÉ PODNIKÁNÍ

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

T + 420 605 235 457

[WWW.OQEMA.CZ](http://WWW.OQEMA.CZ)

[PRUMYSLOVEAPLIKACE@QEMA.CZ](mailto:PRUMYSLOVEAPLIKACE@QEMA.CZ)



# Q-Chain® LCM Gonio

## 3-angle Liquid Color Measurement System

From long time drying process to fast liquid color measurement:  
Reliable color data in 30 minutes!

For effect colors and components with effect pigments.



**Find out more at:**  
[orontec.com](http://orontec.com)



NEW

**poraSpheres®**  
HOLLOW GLASS MICROSPHERES

*The new generation of  
lightweight aggregates*

- + Made from post-consumer recycled glass
- + Single cavity
- + Low long-term water absorption
- + High chemical resistance
- + Low density
- + Good insulation properties
- + High isostatic compressive strength
- + Purely mineral and non-combustible
- + Production capacity of 40.000 m<sup>3</sup> per year



[www.poraspheres.com](http://www.poraspheres.com)





Společnost PRECHEZA a.s. je významný evropský výrobce vysoce kvalitní titanové běloby a dalších anorganických pigmentů. Naše produkce splňuje přísné kvalitativní požadavky pro každý aplikační segment.

# Naše pigmenty PRETIOX a FEPREN všude kolem nás pro každodenní setkávání...

**PRETIOX** titanová běloba

**FEPREN** železité pigmenty

Barvy



Papír



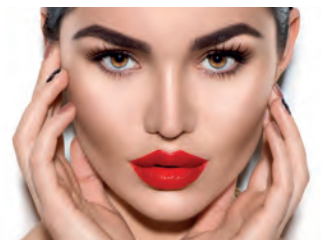
Plasty



Stavební průmysl



Kosmetika, farmacie



Fotokatalýza



Foto: IngImage, Shutterstock, PRECHEZA

**PRECHEZA a.s.**

nábř. Dr. Edvarda Beneše 1170/24 | 750 02 Přerov

Tel: +420 581 253 861 | Fax: + 420 581 253 830

E-mail: [paints@precheza.cz](mailto:paints@precheza.cz) | [www.precheza.cz](http://www.precheza.cz)

 **PRECHEZA**



VÍCE NEŽ 70 LET  
ZKUŠENOSTÍ S VÝROBOU  
**ALKYDOVÝCH  
PRYSKYŘIC**



[www.spolchemie.com](http://www.spolchemie.com)



**Atest Sp. z o.o.**  
ul. Malików 146B  
25-639 Kielce / POLAND

Kontakt v Polsku:  
[www.atest.pl](http://www.atest.pl)  
t: +48 41 345 73 24  
m: [atest@atest.pl](mailto:atest@atest.pl)

Kontakt v České Republice  
a na Slovensku:  
[www.atestlab.cz](http://www.atestlab.cz)  
t. +420 608 180 680  
m: [kontakt@atestlab.cz](mailto:kontakt@atestlab.cz)

# ATEST

Soukromá společnost Atest s.r.o. byla založena na začátku roku 1994, jako společnost specializující se na servis měřicího zařízení. Na konci 90. let společnost otevřela také obchodní oddělení a zahájila spolupráci s předními výrobci laboratorního vybavení. Na polský trh jsme uvedli přístroje na měření velikosti částic Sympatec, dále také výrobky Retsch a Precisa.

V současné době jsme výhradním distributorem společnosti Sympatec GmbH v Polsku, České republice a na Slovensku.

Našimi partnery jsou také: A & P Instruments, CAT, Fritsch, Grautools, Harry Gestigkeit, Haver & Boecker, Hosokawa Alpine, Kern & Shon, Kinematica, Laboplay, LAC, Maassen, Nabertherm, Oegussa, Sampling System, Wamed.

Již mnoho let vyrábíme laboratorní síta a mlýny pod vlastní značkou „ATEST“.  
Velikost částic a jejich distribuci měříme také komerčně.

V současné době se naše společnost specializuje také na prodej a servis nástrojů pro analýzu velikosti a tvaru částic, tedy síta a prosévací stroje.

### **Dodáváme zařízení pro přípravu vzorků, například:**

- Mlýny, drtiče
- Děliče vzorků
- Laboratorní lisy a lisovací sady
- Přístroj pro charakterizaci prášku

### **Nabízíme také:**

- Tepelná zařízení: topné desky, sušičky, laboratorní pece
- Termogravimetrická zařízení: TGA, sušící váhy, pece s vážícím systémem
- Váhy, váhové testy
- pH metry, konduktometry, teploměry, kyslíkoměry
- Laboratorní vybavení jako: vodní destilační přístroje, magnetická míchadla, ultrazvukové vodní lázně, třepačky
- Pt kelímky





## ***Applied Chemicals International Group***

*Technical Service is our Success*



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

### **Defoamers**

For aqueous and solvent-based systems

### **Powder Additives**

Defoamers, anti-shrinking agents, wetting and dispersing agents

### **Thickeners and Rheology Additives**

Acrylic and polyurethane based products

### **Wetting and Dispersing Agents**

Special types for every pigment and filler type

### **Pigments and Fillers**

Inorganic and organic fillers, pigments and pigment preparations

### **Mineral Flame Retardants**

Aluminiumtrihydrate based products

### **Agricultural Products**

Organic soil improvement additives

***acat.com***

**chem** [  ] **tech**



## **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

[www.bisi.cz](http://www.bisi.cz)

**30**  
**Bisi**

20 let hrdým členem skupiny  
Biesterfeld



**Biesterfeld**  
Biesterfeld Silcom s.r.o.



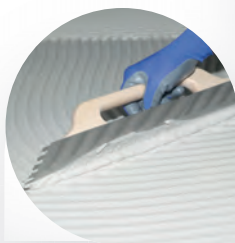
# The new powerful combination of emulsions and powders

As a global chemical leader in the production of differentiated chemistry solutions and specialty materials, we are now able to offer an extensive portfolio for liquid, pasty, mastic, 2k and dry mortar building products and paints and coatings.

With our well-recognized, ELOTEX® redispersible polymer powders as well as specialty additives and our Mowilith® emulsion polymers, you can achieve superior adhesion, cohesion, flexibility, durability, hydrophobicity and environmentally friendly building & construction products.

As a fully integrated business with more than 50 years of experience and our well-known service, we are committed to you as a customer. We are here for you.

**For more information please visit [celanese.com](http://celanese.com)**





# C.H.Erbslöh

## 1876

**Specialty Chemicals and Industrial Minerals**

**Product Overview**

**Coatings & Adhesives**

**Raw Materials and Additives, Fillers and  
Pigments for the production of Paints &  
Coating, Printing Inks, Adhesives and  
Construction Materials**

Tamara Pavlovova - Area Sales Manager

[TPavlovova@cherbsloeh.com](mailto:TPavlovova@cherbsloeh.com); Mobil 00421 907 763 695

C.H. Erbslöh GmbH

Am Ausfergenufer 4 • 5400 Hallein

E-Mail: [Info.at@cherbsloeh.at](mailto:Info.at@cherbsloeh.at) • Internet: [www.cherbsloeh.de](http://www.cherbsloeh.de)

**Chemical Distribution  
Since 1876**





INNOVATIVE  
PROCESS  
TECHNOLOGIES  
FOR PAINTS &  
COATINGS

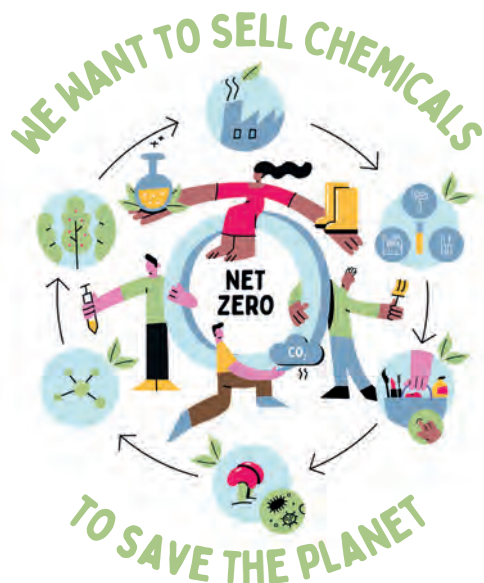
98% Trust in our  
*proven Solutions*

Wet & Dry Grinding  
Mixing & Dispersing  
Coating  
Deaerating  
Homogenizing

Classifying  
Dedusting & Separating  
Engineering  
Toll Grinding  
AFTERSALES Support

**NETZSCH**

Proven Excellence.



# GROLMAN GOES NET ZERO!

We, Grolman Group, are announcing ambitious actions to combat climate change by committing to achieving **net zero** emissions by 2050, joining other organisations in leading the way on urgently tackling climate change.

**WANT TO KNOW MORE?**

**TALK TO OUR COLLEAGUE:  
DAVID ZOUHAR**

[d.zouhar@grolman-group.com](mailto:d.zouhar@grolman-group.com)

[www.grolman.earth](http://www.grolman.earth)



## TESTOVACÍ KOMORY PRO SLUNEČNÍ SIMULACE A TESTY ODOLNOSTI UV ZÁŘENÍ

### Q-SUN pro sluneční simulace xenonovým světlem

- s pevnou zkušební plochou nebo otočným karuselem
- světelné spektrum pro INDOOR a OUTDOOR zkoušky
- regulace intenzity osvětlení, teploty a relativní vlhkosti
- možnost postřiku vzorků vodou nebo ponoru



Q-SUN XE3



Q-SUN XE 1



Q-SUN XE2

### QUV testery ultrafialovým zářením

- výběr spektra UV záření – lampy UVA, UVB, UVC, CW
- možnost postřiku vzorků vodou
- regulace intenzity osvětlení, teploty
- kondenzační testy se 100% relativní vlhkostí vzduchu

**Zajišťujeme prodej, servis, dodávky, instalace, zaškolení,  
poradenství, kalibrace dle ISO 17025.**



QUV

LABIMEX CZ s.r.o.

Počernická 96

108 00 Praha 10

Česká republika

[info@labimexczech.cz](mailto:info@labimexczech.cz)

[www.labimexczech.cz](http://www.labimexczech.cz)

tel : +420 241 740 120

Dr. Ing. Milan Pražák

[prazak@labimexczech.cz](mailto:prazak@labimexczech.cz)

+420 602 366 407

Ing. Jan Kolačný

[kolacny@labimexczech.cz](mailto:kolacny@labimexczech.cz)

+420 727 835 669

Ing. Jozef Maco

[ingjozefmaco@gmail.com](mailto:ingjozefmaco@gmail.com)

+421 327 798 346

+421 910 970 699

Rakol'uby 697

916 31 Kočovce

Slovensko



Váš dodavatel surovin pro nátěrové hmoty.

### **POJIVA**

- Epoxidové pryskyřice
- Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice
- Vodou ředitelné alkydové emulze
- Melamin-formaldehydové pryskyřice
- Fenolické pryskyřice
- Matovací pojiva pro PUR

### **PIGMENTY**

- Organické pigmenty
- Antikorozní pigmenty
- Granulované a mikronizované NC chipsy
- Hliníkové pigmenty a pasty
- Perleťové pigmenty

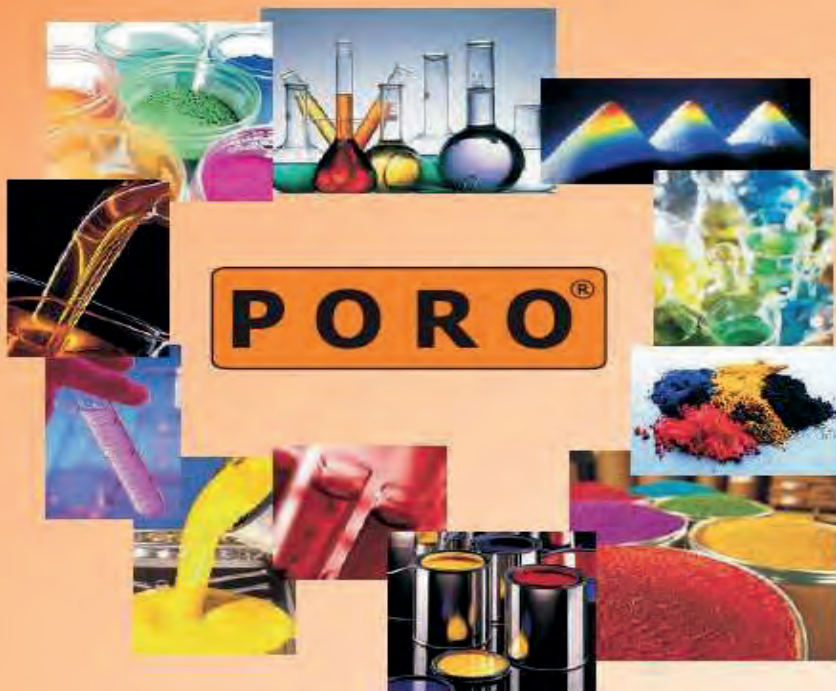
### **ADITIVA**

- Dispergační aditiva a smáčedla
- Tixotropní aditiva
- Odpěňovače
- Koalescenty
- Organické inhibitory koroze
- Promotéry adheze
- Vodivá uhlíková vlákna



# Pointner & Rothschädl

Chemikalien Produktions- und Handelsges.m.b.H.



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

## KONTAKT

• **PETER CAGAN**

☎ +43 (0)664-4340265

✉ Peter.Cagan@poro.eu

• **RENATA SZABOOVÁ**

☎ +421 919 372707

✉ renata.szaboova@poro.eu

Pointner & Rothschädl Ges.m.b.H., Wissenpark, Urstein  
Süd 17, 5412 Puch/Salzburg, Austria

**[www.poro.eu](http://www.poro.eu)**

# VÁŠ DODAVATEL LABORATORNÍCH PŘÍSTROJŮ

## FYZIKÁLNÍ MĚŘENÍ

- Viskozimetry a reometry
- Prášková reologie
- Ultrazvukové sonifikátory
- Měrný povrch a velikost částic
- Termická analýza
- Termostaty
- Stabilita disperzí
- UV-VIS spektrometry





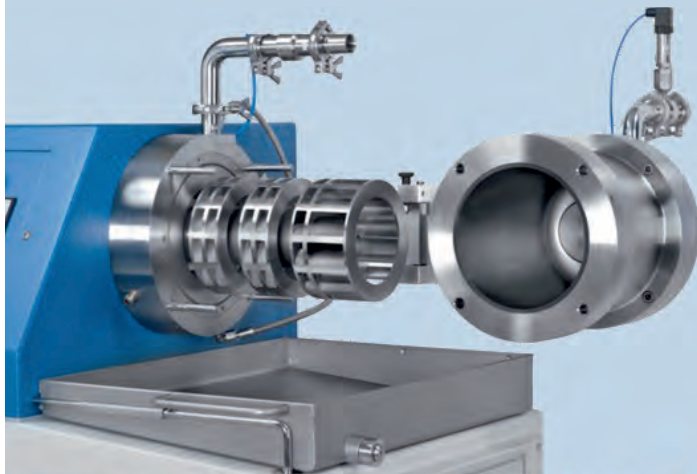
**Seznam zastoupení pro Českou republiku a Slovensko:**

|                          |                                                                                     |                                                                          |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Chemické<br>suroviny     |    | AFCONA ADDITIVES - aditiva pro nátěrové hmoty                            |
|                          |    | DENKIN – karboxymethylcelulóza                                           |
|                          |    | PO.INT.ER – aminová tvrdidla pro epoxidové systémy                       |
|                          |    | INTERCHIP – pigmentové preparace na bázi pevných polymerů – chipsy       |
|                          |    | RIANLON – UV stabilizátory                                               |
| Strojní<br>zařízení      |    | Fast & Fluid – stroje pro tónování nátěrových hmot                       |
|                          |    | Oliver & Batlle – zařízení pro výrobu nátěrových hmot                    |
|                          |    | CABO – průmyslové a laboratorní mixéry                                   |
| Tónování<br>a kolorování |    | Arichemie – pigmentové preparace                                         |
|                          |    | BICCS – tónovací systém průmyslový                                       |
|                          |    | PROTEC (Dörken Coatings GmbH & Co. KG)<br>Profesionální tónovací systémy |
|                          |   | NCS Colour – barevný management                                          |
|                          |  | Trust Chem – organické pigmenty                                          |
| Speciality               |  | Röhrig – přírodní štípaná žula                                           |
|                          |  | Pardam – nanovlákná                                                      |
|                          |  | MILTONIA – firemní vzorkovnice                                           |
|                          |  | ARON Universal – fluorescenční pigmenty                                  |
| Chemie                   |  | AVISON – čisté chemikálie a syntetické látky                             |



# DYNO<sup>®</sup> - MILL ECM-AP

## Technologie pro vysoce efektivní mletí



### ECM-AP série

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

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



## Laboratorní mlýny

Laboratorní perlové mlýny DYNO-MILL RESEARCH LAB a UNI LAB jsou navrženy pro laboratorní výzkum a vývoj receptur, mlecí testy a polo-provozní výrobu. Mlýny jsou vhodné pro dispergaci a mletí nízké i vysoce viskózních produktů v mikro i nano oblastech. Mlecí komory s objemy od 70 – 500 ml v různém materiálovém provedení, velikosti mlecích kuliček 0,02–2,5 mm.

### RESEARCH LAB



### UNI LAB



*Obchodní zastoupení a servis :*

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

Tel. +41 (0)61 6867 100  
wab@wab-group.com [www.wab-group.com](http://www.wab-group.com)

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

Tel. +420 466 650 876  
office@tomasovalea.cz [www.tomasovalea.cz](http://www.tomasovalea.cz)





**SAFIC ALCAN**  
innovative solutions

**Scan below and discover our portfolio of Coatings, Polyurethanes & Construction products :**

- Binders
- Pigments
- Fillers
- Additives
- Spray & Industrial systems
- Colour pastes & Release agents
- Polyurea & EPDM granulates



## **Společnost SCHÄFER-SUDEX s.r.o., specialista na výrobu kontejnerů a speciálních nádrží z nerezové oceli.**

Společnost SCHÄFER-SUDEX s.r.o. se specializuje na výrobu nerezových sudů a IBC kontejnerů.

Je výhradním zástupcem pro Českou a Slovenskou republiku firmy Promitec GmbH, výrobcem speciálních míchacích zařízení.

### **Výroba KEG sudů**

SCHÄFER-SUDEX s.r.o. vyrábí výhradně opakovaně použitelné sudy z nerezové oceli. KEG sudy jsou vyráběny v několika modifikacích, ať už kompletně celonerezové nebo s plastovými kroužky, nerezové s celoplastovým obalem nebo speciální sudy s integrovaným výčepním zařízením.



### **Výroba IBC kontejnerů**

SCHÄFER-SUDEX s.r.o. je také výrobcem nerezových kontejnerů a nádob s kapacitou od 10 do 3 000 litrů. Pokrýváme téměř všechna odvětví, splňující nejvyšší nároky na certifikaci, výrobu, přepravu a skladování: od kontejnerů na sypké materiály, kapaliny a pasty, přes aseptické kontejnery, až po speciální kontejnery na míru pro citlivé a nebezpečné látky.



Kontejnery je možné použít pro různá průmyslová

odvětví, jako jsou Chemie a farmacie, kosmetika, potravinářský průmysl, likvidace odpadů, recyklace, barvy, laky, lepidla a mnoho dalších.

### **Míchadla Promitec**

Míchadla Promitec jsou určena pro různé výrobní procesy, kde je kladen důraz na nutnost míchání, homogenizaci, dispergaci, přestup tepla a mnoho dalších míchacích problémů. S míchadly Promitec získáte výhody spojené s individuálním přístupem k dané problematice a návrhu míchadla dle přání zákazníka.



SCHÄFER Sudex s.r.o  
Podolí 5  
CZ-58401 Ledec nad Sázavou  
[www.schaefer-werke.cz](http://www.schaefer-werke.cz)

Ing. Jiří Souček  
Sales Manager IBC & Special  
Containers  
Mobil: +420 702 206 381  
E-mail: [jsoucek@schaefer-werke.cz](mailto:jsoucek@schaefer-werke.cz)

[illegible]

*Sborník/Conference proceedings*  
XV. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA  
XV. 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:*  
11/2022

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

ISBN 978-80-906269-7-3  
© CHEMAGAZÍN s.r.o., 2022

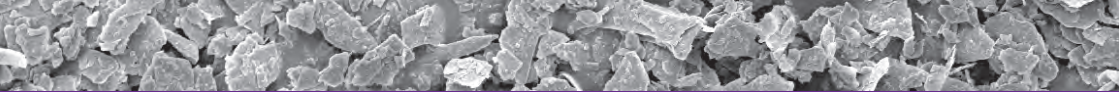
# CHEMAGAZÍN

ČASOPIS PRO CHEMICKO-TECHNOLOGICKOU  
A LABORATORNÍ PRAXI



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

[WWW.CHEMAGAZIN.CZ](http://WWW.CHEMAGAZIN.CZ)



9788090626973

ISBN 978-80-906269-7-3

