SBORNÍK
XVI. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA

PROCEEDINGS
OF THE XVI. CONFERENCE
ON PIGMENTS AND BINDERS

6.–7. listopad 2023
November 6–7, 2023

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

radka

Nátěrové hmoty a stavebnictví



POJIVA **Tmely** PLNIVA **Biocidy** BARVIVA
Pigmenty ADITIVA **Podlahové systémy** LEPIDLA
Lité PU elastomery TVRDIDLA

Sdílíme znalosti a zkušenosti

www.radka.cz

XVI. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA

6.–7. listopad 2023

www.pigmentyapojiva.cz

XVI. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS

November 6–7, 2023

www.pigments-binders.eu

Sborník / Conference proceedings

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

Odborný garant/Professional quarant:
Prof. Ing. Andréa KALENDOVÁ, 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

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 978-80-906269-8-0
© CHEMAGAZÍN s.r.o., 2023

OBSAH / CONTENT

ZPŮSOBY OVLIVNĚNÍ APLIKAČNÍCH VLASTNOSTÍ TIO_2
HOW THE APPLICATION PROPERTIES OF TIO_2 ARE AFFECTED
PINKOVÁ B.. 9

POROVNÁNÍ VÝKONU PRODUKTŮ EM A REFERENČNÍCH MINERÁLŮ NAHRAZUJÍCÍCH $TI0_2$
A PERFORMANCE COMPARISON OF EUROMINERALS PRODUCTS AND BENCHMARK MINERALS BY REPLACING TIO_2
SKOCZYLAS-JAŃCZYK M. 12

SCHVÁLENÉ SYSTÉMY PROTIKOROZNÍ OCHRANY PRO MOSTY A OCELOVÉ KONSTRUKCE STAVEB ŘEDITELSTVÍ SILNIC A DÁLNIC
APPROVED CORROSION PROTECTION SYSTEMS FOR BRIDGES AND STEEL STRUCTURES OF THE ROAD AND MOTORWAY DIRECTORATE
SIGMUND J. 14

NÁTĚROVÉ SYSTÉMY NA POZEMNÍ VOJENSKÉ TECHNICE AČR
COATING SYSTEMS ON GROUND MILITARY TECHNOLOGY OF THE CZECH ARMY
JANČOVÁ E. 16

LIMITY ORGANICKÝCH POJIV A PIGMENTŮ PRO ANTIKOROZNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY
LIMITS OF ORGANIC BINDERS AND PIGMENTS FOR ANTICORROSIVE COATINGS
MUŠÁLEK O., KOHL M., KALENDOVÁ A. 24

MOŽNOSTI URYCHLENÍ VYTVRZOVÁNÍ ANORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLOVÝCH ZINKETHYLSILIKÁTOVÝCH NÁTĚRŮ
POSSIBLE WAYS TO ACCELERATE CURING OF INORGANIC SOLVENT-BASED ZINCETHYLSILICATE PRIMERS
DENK K. 34

FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍ MATERIÁLY, JEJICH APLIKACE A HODNOCENÍ ÚČINNOSTI
PHOTOCATALYTIC ACTIVE MATERIALS, THEIR APPLICATION AND DETERMINATION OF EFFICIENCY
BAUDYS M., RUSEK J, KRÝSA J. 43

SAMOČIŠTĚNÍ POVRCHU POMOCÍ FOTOKATALÝZY – EKOLOGICKÁ OCHRANA BUDOV A JINÝCH POVRCHŮ
SURFACE SELF-CLEANING BY PHOTOCATALYSIS – ECOLOGICAL PROTECTION OF BUILDINGS AND OTHER SURFACES
DUCHÁČEK T., MAGAR P. 49

KURZY ASOCIACE KOROZNÍCH INŽENÝRŮ
ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS COURSES
KNAISLOVÁ A. 52

PŘÍRODNÍ PLNIVA PRO DLOUHODOBOU OCHRANU PROTI KOROZI
NATURAL FILLERS FOR LONG-LASTING CORROSION PROTECTION
REITER S. 54

RHODOLINE® WA-2830E-ECOLABEL, APE-FREE, LOW-VOC A LOW-SVOC DISPERZNÍ & KOMPATIBILIZAČNÍ ČINIDLO PRO VNITŘNÍ I VNĚJŠÍ VODOU ŘEDITELNÉ NÁTĚRY
RHODOLINE® WA 2830 E : HIGH PERFORMANCE ADDITIVE TO IMPROVE SCRUB, WATER AND BLOCK RESISTANCE IN WATERBORNE PAINTS
KACZMAREK A. 54

REDUCED COMPLEXITY, IMPROVED PERFORMANCE IN WATERBORNE FORMULATIONS: INHERENTLY MATTE ACRYLICS AND CATIONIC FUNCTIONALITY WITHOUT COMPATIBILITY ISSUES
GYGER F. 56

STUDIE VLIVU STŘÍDÁNÍ KLIMATICKÝCH PODMÍNEK A MECHANICKÉHO ZATÍŽENÍ NA PEVNOSTNÍ VLASTNOSTI SPOJŮ MEZI LICÍ EPOXIDOVOU PRYSKYŘICÍ A MASIVNÍM DŘEVEM
STUDY OF THE EFFECT OF ALTERNATING CLIMATIC CONDITIONS AND MECHANICAL LOADING ON THE STRENGTH PROPERTIES OF JOINTS BETWEEN CAST EPOXY RESIN AND SOLID WOOD
PACAS P., TESAŘOVÁ D., KOVAŘÍK R., PAUL D. 58

ANALÝZA ODOLNOSTNÍCH CHARAKTERISTIK KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU NA BÁZI EPOXIDOVÝCH LICÍCH PRYSKYŘIC A MASIVNÍHO DŘEVA SE ZAMĚŘENÍM NA POVRCHOVOU ÚPRAVU
ANALYSIS OF DURABILITY CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON EPOXY CASTING RESINS AND SOLID WOOD WITH FOCUS ON SURFACE FINISH
KOVAŘÍK R., TESAŘOVÁ D., KÚDELA J. 66

SELHÁNÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY PEČÍCÍCH PLECHŮ
FAILURE OF THE SURFACE TREATMENT OF BAKING SHEETS
MINDOŠ L. 75

RECYKLACE ZINKU A VYUŽITÍ CIRKULÁRNÍCH ZINKOVÝCH PRÁŠKŮ V NÍZKOUHLÍKATÝCH ZÁKLADNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH
ZINC RECYCLING AND THE USE OF CIRCULAR ZINC POWDER IN LOW-CARBON BASIC ANTI-CORROSION PAINTS
DÁŇA T. 84

STUDOVÁNÍ ANTIKOROZNÍ ÚČINNOSTI A FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ 1K POLYURETANOVÉHO NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU S RŮZNÝMI TYPY ZINKOVÝCH PIGMENTŮ, VODIVÝCH POLYMERŮ A SKLENĚNÝCH MIKROSFER PŘI ROZDÍLNÝCH KONCENTRACÍCH
STUDYING ANTI-CORROSION EFFICIENCY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE 1K POLYURETHANE COATING SYSTEM BY EXPERIMENTING WITH DIFFERENT TYPES OF ZINC PIGMENTS, CONDUCTIVE POLYMERS AND MICRO GLASS BUBBLES IN VARIABLE CONCENTRATION
RAYCHA Y., MAREK J., KOHL M., KALENDOVÁ A. *86*

JSTE PŘIPRAVENI UZAVŘÍT SMYČKU PRO PAPÍROVÉ OBALY POTRAVIN? ZPŮSOB, JAK SPOJIT VYŠŠÍ BARIÉROVÝ VÝKON S PLNOU RECYKLOVATELNOSTÍ PAPÍROVÝCH OBALŮ PŘI NIŽŠÍ UHLÍKOVÉ STOPĚ
ARE YOU READY TO CLOSE THE LOOP FOR PAPER FOOD PACKAGING? THE WAY TO COMBINE HIGHER BARRIER PERFORMANCE WITH FULL RECYCLABILITY OF PAPER PACKAGING AT LOWER CARBON FOOTPRINT
YEROMA B. *98*

BEZ SMÁČENÍ NENÍ DISPERGACE – URČOVÁNÍ SMÁČIVOSTI PRÁŠKŮ
NO DISPERSING WITHOUT WETTING – DETERMINING THE WETTABILITY OF PARTICLES
ČERNÍK M. *101*

NOVÝ REOLOGICKÝ MODIFIKÁTOR, KTERÝ POSKYTUJE VYSOKOU PSEUDOPLASTICITU PRO OPTIMÁLNÍ VZHLED FILMŮ
NOVEL RHEOLOGY MODIFIER PROVIDING HIGH PSEUDOPLASTICITY FOR OPTIMAL FILM APPEARANCE
NARITA K. *102*

AKTUÁLNÍ A BUDOUCÍ ZMĚNY V CHEMICKÉ LEGISLATIVĚ
CURRENT AND FUTURE CHANGES IN CHEMICAL LEGISLATION
HEŘMANOVÁ L. *110*

DERIVÁTY ROSTLINNÝCH OLEJŮ JAKO MONOMERY PRO EMULZNÍ POLYMERACI
DERIVATIVES OF VEGETABLE OILS AS MONOMERS FOR EMULSION POLYMERIZATION
KOLÁŘ M., MACHOTOVÁ J., PODZIMEK Š., HONZÍČEK J., KNOTEK P., HÁJEK M. *111*

STUDIUM VLASTNOSTÍ AKRYLÁTOVÝCH LATEXŮ V ZÁVISLOSTI NA OBSAHU POLYPYRROLOVÝCH ČÁSTIC
STUDY OF THE PROPERTIES OF ACRYLATE LATEXES DEPENDING ON THE CONTENT OF POLYPYRROLE PARTICLES
BOŠTÍKOVÁ K., KOHL M., KALENDOVÁ A., HOLEČEK T., DVOŘÁK O., HÁJKOVÁ K. *112*

BEZSTYRENOVÉ NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE Z ODPADNÍHO PET
STYRENE-FREE UNSATURATED POLYESTER RESINS FROM PET WASTE
RUBEŠ D., HONZÍČEK J., VINKLÁREK J. *120*

NOVÝ SIKATIV NA BÁZI VANADU V OXOPOLYMERAČNĚ ZASYCHAJÍCÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH
NEW VANADIUM BASED DRIER IN AIR-DRYING PAINTS
FOLTÝN T., HONZÍČEK J., RUBEŠ D. *121*

POSTER PREZENTACE / POSTERS

SYNTÉZA A APLIKACE ORGANICKÝCH PIGMENTŮ S OBSAHEM HOŘČÍKU NA BÁZI AZOBARVIV PRO ANTIKOROZNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY
SYNTHESIS AND APPLICATION OF ORGANIC PIGMENTS CONTAINING MAGNESIUM BASED ON AZODYES FOR ANTI-CORROSION COATINGS
BOŠTÍKOVÁ K., KOHL M., KALENDOVÁ A., ALAFID F., HRDINA R. *124*

FOTOEMISIVNÍ POLYMERNÍ POVLAKY PŘIPRAVENÉ EMULZNÍ POLYMERACÍ
PHOTOEMISSIVE POLYMER COATINGS PREPARED BY EMULSION POLYMERIZATION
MACHOTOVÁ J., TYDLITÁT J. *130*

SROVNÁVACÍ STUDIE MLECÍCH POSTUPŮ POUŽITELNÝCH K PŘÍPRAVĚ KONCENTRÁTU AKTIVAČNÍ LÁZNĚ ŠETRNÉ K ŽIVOTNÍMU PROSTŘEDÍ
COMPARATIVE STUDY OF GRINDING PROCESSES USED IN THE PREPARATION OF ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY ACTIVATION BATH CONCENTRATES
ZABLOUDIL A., POKORNÝ P., KOLÍSKO J., ČECH BARABASZOVÁ K. *131*

VLIV ULTRAZVUKOVĚ ASISTOVANÉ SYNTÉZY NANOČÁSTIC SIO_2 NA ÚPRAVU DŘEVA
THE IMPACT OF ULTRASONICALLY ASSISTED SIO_2 NANOPARTICLE SYNTHESIS ON WOOD MODIFICATION
PAUL D., TESAŘOVÁ D. *132*

ZPŮSOBY OVLIVNĚNÍ APLIKAČNÍCH VLASTNOSTÍ TIO_2

HOW THE APPLICATION PROPERTIES OF TIO_2 ARE AFFECTED

PINKOVÁ B.

Precheza a.s., blanka.pinkova@precheza.cz

Summary

Application area of TiO_2 is very wide. It is important to use specific grade of TiO_2 for different applications. A lot of ways how to influnce the application parameters exist at this moment. This report is focused on the suface treatment, specially of the surface treatment with alumina.

Key words

TiO_2, surface treatment, application parameters

Titanová běloba se vyznačuje širokými aplikačními možnosti. Velmi často se využívá v plastech a nátěrových systémech, mimo to lze TiO_2 využít ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, či při výrobě katalyzátorů nebo výrobků s UV ochrannou funkcí (opalovací krémy či speciální nátěry zejména dřeva). Tato široká uplatnitelnost TiO_2 sebou přináší velké nároky na kvalitu výrobků pro jednotlivé aplikace, kdy je nutné většinou kombinovat vhodné optické parametry s dobrou zpracovatelností. Ve výsledku je nutné navrhnout výrobek vždy pro dané aplikační prostředí. Je nutné vzít do úvahy vhodnou krystalovou strukturu (anatas/rutil), typ anorganické a organické povrchové úpravy, intenzitu a způsob mletí a spoustu dalších parametrů. Což vede k existenci mnoho typů výrobků na bázi TiO_2.

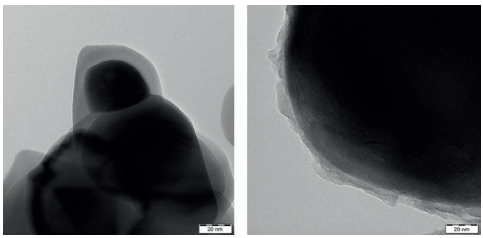
Průmysl nátěrových hmot představuje jedno ze základních a největších odvětví průmyslové výroby zpracovávající titanovou bělobu. TiO_2 se vyznačuje vysokým indexem lomu (Tab. 1), vysokou kryvostí a je chemicky neaktivní.

Tab. 1: Vybrané parametry TiO_2

Typ	Index lomu	Hustota	Kryvost
Anatas	2,5	3,83–3,9	vysoká
Rutil	2,7	4,0–4,3	velmi vysoká

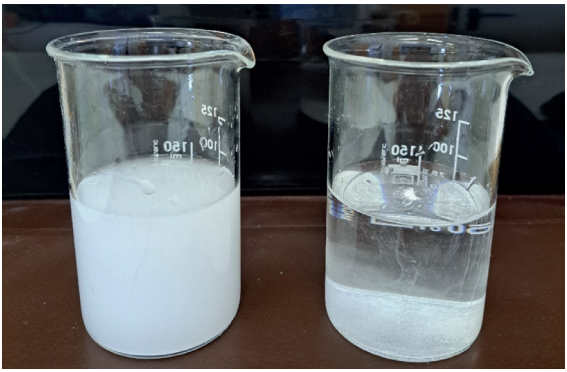
Velmi často, zejména u venkovních nátěrů, je požadována i jeho vysoká povětrnostní odolnost. Toho je velmi často dosahováno pomocí vhodně zvolené modifikace krystalové mřížky a pomocí vhodné anorganické povrchové úpravy. Pro povrchovou úpravu se velmi často používají látky na bázi oxidu křemíku, hliníku, fosforu či zirkonu. Na obrázku 1 jsou pro ilustraci uvedeny fotografie z transmisního elektronového mikroskopu částice bez a s anorganickou povrchovou úpravou.

Obr. 1: Snímky z TEM zachycující částice TiO_2 bez a s anorganickou povrchovou úpravou (20 nm). Vlevo bez anorganické povrchové úpravy a vpravo s anorganickou povrchovou úpravou.



Částice TiO_2 bez a s anorganickou povrchovou úpravou se pak vyznačují i odlišným chování ve vodné prostředí, viz obrázek 2. Částice TiO_2, které mají na svém povrchu vrstvu anorganické povrchové úpravy ve vodné prostředí propadají na dno kádinky s vodou za vzniku minimálního závoje. Kdežto pokud částice nejsou pokryty vhodnou anorganickou povrchovou úpravou vzniká vysoký závoj. Tento jednoduchý test slouží jednak k posouzení hydrofility a hydrofobity vzorku a jednak taktéž k získání rychlé informace o přítomnosti anorganické povrchové úpravy.

Obr. 2: Chování částic TiO_2 bez a s anorganickou povrchovou úpravou ve vodném prostředí. Vlevo bez anorganické povrchové úpravy a vpravo s anorganickou povrchovou úpravou.



Charakter vzniklé vrstvy na částici TiO_2 je velmi ovlivněn typem a množstvím použité anorganické soli, ale také teplotou, při které probíhá reakce, či rychlostí srážení. Například jako zdroj hliníkových sloučenin je možně použít buď síran hlinitý (SAL), který reaguje s roztokem hydroxidu sodného, či hlinitan sodný (ALS), který je neutralizován pomocí kyseliny sírové. Je ale možné využít přídavku kombinujícího jak hlinitan sodný, tak síran hlinitý, kdy dochází k jejich vzájemné neutralizaci [1].

V důsledku pokrytí povrchu TiO_2 pomocí sloučenin hliníku dochází ke zvětšení počtu -OH skupin na povrchu a to vede jednak ke zvýšení dispergovatelnosti TiO_2 a taktéž se zvyšuje množství aktivních center pro navázání vrstvy organické povrchové úpravy.

Morfologie hliníkové vrstvy je velmi silně ovlivněna podmínkami srážení, přičemž nejdůležitějším faktorem je hodnota pH při kterém probíhá reakce. V laboratoři byly provedeny testy, kdy byly použity rozdílné zdroje hliníku a pH bylo upraveno v různých krocích výroby:

I .pH upraveno po celém nadávkování určeného množství Al suroviny;

II. pH upravováno v průběhu dávkování Al suroviny.

Při těchto testech byl zaznamenán výrazný vliv vedení srážecí reakce na filtrační a promývací charakteristiky povrchově upraveného pigmentu, viz tabulka 2. Tyto informace jsou velmi důležité zejména pro posouzení technické proveditelnosti v provozním měřítku

Tab. 2: Vliv způsobu srážení Al sloučenin na filtrační a promývací charakteristiky

Vzorek	A	B	C	D
Zdroj hliníku	SAL	SAL	ALS	ALS
Způsob řízení pH	I.	II.	I.	II.
Doba filtrace (min)	38 → 28		68 → 32	
Doba promývání (min)	239	130	420	135
Spotřeba promývací vody (l)	22	26	28	34

U obou dvou použitých zdrojů hliníku došlo při reakci vedené za řízeného pH k získání výrazně lepších provozně zpracovatelských parametrů. Jen pro ilustraci, v laboratoři jsou testy prováděny na 4,5kg TiO_2, v provozních měřítku se jedná řádově o desítky tun.

V praxi se ale kombinují vrstvy různých anorganických aditiv a pomocí vhodně zvolených podmínek lze ovlivnit například lesk, světlostálost či povětrnostní odolnost, tabulka 3.

Tab. 3: Aplikační vlastnosti TiO_2 s rozdílnou anorganickou povrchovou úpravou [2], hodnoceno v alkydovém nátahu (PVC = 17°%)

Vzorek	1	2	3
1.vrtsva anorgan. PÚ	3% Al_2O_3	0,5% SiO_2	0,5% SiO_2
2.vrstva anorgan. PÚ	-	-	3% Al_2O_3
Relativní vybarvovací síla	98	98	107
Měrný povrch (m^2/g)	11,1	8,0	13,1
20° lesk	77	66	77
60° lesk po 36 měsích*	12 %	2 %	10 %
Promývací čas (2 kg TiO_2)	63 min	nad 250 min	57 min
*hodnoceno při venkovní aplikaci			

Po anorganické povrchové úpravě je v drtivé většině případů částice TiO_2 pokryta ještě vrstvou organické povrchové úpravy. Tato organická povrchová úprava má za cíl zejména zlepšit zpracovatelské vlastnosti pigmentu v dané aplikační oblasti. Pro oblast plastů se velmi často používají aditiva na bázi silikonů (různé siloxany). V případě nátěrových hmot jsou to pak aditiva na bázi polyolů. Celosvětově se setkáváme se stále se zpřísňujícími se legislativními požadavky použitých aditiv pro organickou povrchovou úpravu. Jedná se zejména o omezení použití trimethyolpropanu (TMP). V našich laboratoří proběhla celá řada testů k nalezení vhodné náhrady a momentálně jsme již ve fázi provozního zkoušení.

REFERENCE

[1] Tailoring TiO_2 Treatment Chemistry To Achieve Desired Performance Properties, dostupné na webu: Tailoring TiO_2 Treatment Chemistry To Achieve Desired Performance Properties (pcimag.com). přístup: 2023-10-02

[2] Winkler Jochen, Titanium dioxide Production, properties and Effective Usage, 2013, p.48

A PERFORMANCE COMPARISON OF EUROMINERALS PRODUCTS AND BENCHMARK MINERALS BY REPLACING TIO_2

POROVNÁNÍ VÝKONU PRODUKTŮ EM A REFERENČNÍCH MINERÁLŮ NAHRAZUJÍCÍCH TI0$_2$

SKOCZYLAS-JAŃCZYK M.

euroMinerals GmbH, M.Janczyk@eurominerals.com

Summary

The titanium dioxide is the most important commercially available white pigment on the market today. It is chemically inert, has a high degree of optical stability and, because of its opacifying power, is an essential part of most paint and coating formulations. However, it is also one of the most expensive and price unstable component of the formulation what leads to widespread search for equivalents. There are many different types (according to its origin, chemical composition, particle form, ect.) of products that can replace part of titanium dioxide in formulation and therefore help to optimize it. Presenting our comparative studies done with different euroMinerals products and other benchmark titanium dioxide extenders we would like to show different possibilities and benefits of using euroMinerals products. In making the comparison, we focused on the most important paramaters of the coatings, such as dry and wet contrast ratio, scrub resistance, whiteness and brightness.

PRECHEZA

Významný evropský výrobce a dodavatel anorganických pigmentů

Naše pigmenty PRETIOX a FEPREN pro širokou škálu aplikačních použití





Foto: Ingimage, Shutterstock, PRECHEZA

Téměř stotřicetiletá zkušenost, zejména ve výrobě anorganických chemických produktů.



PRETIOX
Titanová běloba

FEPREN
Železité pigmenty
červené, hnědé,
žluté, černé







PRECHEZA a.s. | nábř. Dr. Edvarda Beneše 1170/24 | 750 02 Přerov
Tel.: +420 581 253 861 | E-mail: paints@precheza.cz | **www.precheza.cz**

SCHVÁLENÉ SYSTÉMY PROTIKOROZNÍ OCHRANY PRO MOSTY A OCELOVÉ KONSTRUKCE STAVEB ŘEDITELSTVÍ SILNIC A DÁLNIC

APPROVED CORROSION PROTECTION SYSTEMS FOR BRIDGES AND STEEL STRUCTURES OF THE ROAD AND MOTORWAY DIRECTORATE

SIGMUND J.

Korozní inženýr, vejasi@seznam.cz

Souhrn / Summary

Protikorozní ochranu pro novou výstavbu mostů a ocelových konstrukcí staveb Ředitelství silnic a dálnic stanovují Technické kvalitativní podmínky (zkratkou TKP) staveb pozemních komunikací Kapitola 19 část B Protikorozní ochrana ocelových mostů a konstrukcí. Pro rekonstrukce a opravy mostů a ocelových konstrukcí pak platí Kapitola 19 část C shodných TKP. Příspěvek si klade za cíl upozornit zájemce, že příslušné TKP jsou volně k dispozici na stránkách www.pjpk.cz.

Anticorrosive protection for new construction of bridges and steel structures of buildings of the Road and Motorway Directorate is set by the Technical Quality Conditions (abbreviated TKP) of road constructions Chapter 19 B „Anticorrosive protection of steel bridges and structures". For reconstructions and repairs of bridges and steel structures, Chapter 19 C of identical TKP applies. The aim of the paper is to draw the attention of those interested that the relevant TKP are freely available on the www.pjpk.cz website.

Klíčová slova / Key words

Protikorozní ochrana mostů a ocelových konstrukcí, nová výstavba, rekonstrukce a opravy, Technické kvalitativní podmínky

Anticorrosive protection of bridges and steel structures, new construction, reconstruction and repairs, Technical quality conditions

Technické kvalitativní podmínky staveb pozemních komunikací TKP 19 B mají celkem 12 kapitol (19.B.1 až 19.B.12) a 11 příloh (19.B.P.1 až 19.B.P.11). Pro účely tohoto příspěvku jako významné uvádím následující části dokumentu TKP 19 B. Dokument TKP 19 C se v oboru příslušných požadavků odkazuje na TKP 19 B:

19.B.1.8 Ochranné povlakové systémy – OPS.

19.B.3.5 Systémy tvořené nátěrovými povlaky.

19.B.3.6 Systémy PKO tvořené duplexními povlaky (kombinované povlaky).

19.B.4.3 Průkazní zkoušky.

19.B.P.7 Systémy PKO.

19.B.P.9 Průkazní zkoušky.

V prezentaci tohoto příspěvku příslušné části dokumentu TKP 19 B rozvedu.

The technical quality conditions for road constructions TKP 19 B have a total of 12 chapters (19.B.1 to 19.B.12) and 11 annexes (19.B.P.1 to 19.B.P.11). For the purposes of this paper, I mention as significant the following parts of document TKP 19 B. Document TKP 19 C refers to TKP 19 B in the field of relevant requirements:

19.B.1.8 Protective coating systems – OPS.

19.B.3.5 Coating systems.

19.B.3.6 PKO systems consisting of duplex coatings (combined coatings).

19.B.4.3 Evidence tests.

19.B.P.7 PKO systems.

19.B.P.9 Evidence Tests.

In the presentation of this contribution, I will elaborate on the relevant part of the document TKP 19 B.

POUŽITÁ LITERATURA / BIBLIOGRAPHY

[1] Ministerstvo dopravy, Odbor pozemních komunikací - Technické kvalitativní podmínky staveb pozemních komunikací, Kapitola 19 Protikorozní ochrana ocelových mostů a konstrukcí, část B, Praha 2018.

[2] Ministerstvo dopravy, Odbor pozemních komunikací - Technické kvalitativní podmínky staveb pozemních komunikací, Kapitola 19 Protikorozní ochrana ocelových mostů a konstrukcí při opravách a rekonstrukcích, část C, Praha 2020.

NÁTĚROVÉ SYSTÉMY NA POZEMNÍ VOJENSKÉ TECHNICE AČR

COATING SYSTEMS ON GROUND MILITARY TECHNOLOGY OF THE CZECH ARMY

JANČOVÁ. E.

Vojenský výzkumný ústav s. p., jancova.e@vvubrno.cz

Summary

The requirements for coating systems for the protection of metal surfaces of ground military equipment are specified by ČOS 801001, 6th edition, which introduces into the environment of the Czech Republic STANAG 4360, Ed. 3. The application area of coating systems is characterized by lifetime, type of painting work, type of substrate and surface treatment, for internal and external surfaces of ground military equipment.

Depending on the function of protection against the influence of the surrounding environment and operational use, coating systems are distinguished with climatic and corrosion resistance, climate and corrosion resistance with masking effect,climatic, corrosion and chemical resistence and integral security protection.

1 POŽADAVKY NA KLIMATICKOU A KOROZNÍ ODOLNOST

Klimatická odolnost pro středoevropské teritorium je vymezena dle MIL-HDBK-310 pro klimatické kategorie C1 až A2 v rozmezí teplot okolního vzduchu od −32 °C do +44 °C.

Tab. 1: Stupeň korozní agresivity atmosféry

Stupeň korozníagresivity atmosféry	Korozní agresivita atmosféry
C1	velmi nízká
C2	nízká
C3	střední
C4	vysoká
C5	velmi vysoká
CX	extrémní

Požadované minimální tloušťky NS pro podklady z konstrukční oceli a z hliníkových slitin uvádí tabulka 2. Jestliže není v odůvodněných případech specifikováno jinak, tloušťky NS by neměly přesahovat 250 µm.

Tab. 2: Požadované minimální tloušťky nátěrových systémů

Stupeň korozní agresivity atmosféry*)	Lokalizace NS	Charakteristika namáhání	Min. tloušťky [µm]	
			ocel	Al slitiny
C3	interiér	omezen přímý účinek korozních činitelů vnější atmosféry	70	60
C4	exteriér	přímý vliv korozních činitelů vnější atmosféry	100	90
C5	podvozková část	přímý vliv korozních činitelů vnější atmosféry a přímý účinek abraze při ostřiku z vozovky	130	125
POZNÁMKA: *) viz tabulka 1.				

2 POŽADAVKY NA OPTICKÉ VLASTNOSTI VRCHNÍHO NÁTĚRU

2.1 Požadavky na barevný odstín vrchního nátěru

Tab. 3: Požadavky na barevný odstín vrchního nátěru

Vrchní nátěr			Barevné souřadnice a tolerance								
			Soustava X, Y, Z					Soustava CIELAB			
Lokalizace	Barevný odstín	Obch. označení	x_0	y_0	X	Y	Z	L*	a*	b*	ΔE_{max}
podvozek	černý	ČSN 1999[+)]	0,3102	0,3281	4,30	4,55	5,01	25,40	-0,17	-0,64	3
	khaki	ČSN 5450[+)]	0,3449	0,3585	8,42	8,75	7,24	35,50	1,07	7,38	1,5
exteriér – jednobarevný	khaki[*)]	ČSN 5450[+)]	0,3449	0,3585	8,42	8,75	7,24	35,50	1,07	7,38	1,5
	bílý[++)]	RAL 9016	0,3189	0,3377	80,97	85,76	87,20	94,21	-0,66	3,38	3
	červený[**)]	RAL 3020	0,5448	0,3345	21,85	13,42	4,84	43,39	50,58	31,18	3
exteriér – s maskovacím deformačním vzorem	zelený světlý	ČSN 5140[+)]	0,3462	0,3962	12,16	13,92	9,05	44,11	-6,94	15,94	[***)]
	zelený tmavý	ČSN 5330[+)]	0,3197	0,3554	7,21	8,01	7,33	34,01	-3,74	4,48	[***)]
	hnědý	ČSN 2800[+)]	0,3514	0,3518	8,66	8,67	7,31	35,34	3,89	6,82	[***)]
	černý	ČSN 1999[+)]	0,3102	0,3281	4,30	4,55	5,01	25,40	-0,17	-0,64	[***)]
	žlutopískový	FS 20260	0,4053	0,3977	39,62	38,88	19,26	68,66	8,88	33,16	[***)]
	bílý[++)]	RAL 9016	0,3189	0,3377	80,97	85,76	87,20	94,21	-0,66	3,38	[***)]

POZNÁMKY:

+) Staré obchodní značení podle vzorkovnice barevných odstínů ČSN 67 3067, která byla zrušena bez náhrady. Nyní obchodní označení v ČR přiděluje akreditovaná organizace po žádosti výrobce o přidělení čísla a jeho evidenci. Pro kontrolu kvality je rozhodující soulad s uvedenými barevnými souřadnicemi etalonů.

++) RAL 9016 vyhovuje i požadavkům STANAG 2835 (viz ČOS 108007) pro sezónní zimní bílý matný nátěr odstranitelný bez poškození spodního maskovacího nátěru vodou nebo lihem.

*) Maskování ochranným zbarvením povrchu s infračerveným a spektrozonálním účinkem.

**) Barevný odstín pro červený kříž sanitních vozidel (viz ČOS 990501).

*** Viz čl. 2.4

x_0, y_0 - Kolorita (chromatičnost) NS, $x=X/(X+Y+Z)$; $y=Y/(X+Y+Z)$.

Y Faktor jasu NS, $Y=k\int\varphi(\lambda)y(\lambda)d\lambda$.

Soustava X, Y, Z a CIELAB - Souřadnice jsou definovány pro iluminant D 65/CIE 1964 (10°), geometrii d/8°, při využití spektrofotometru typu GretagMacbeth ColorEye XTH.

ΔE_{max} - Maximální dovolená odchylka pro každý odstín proti etalonu, vyjádřená v jednotkách pro barevný prostor CIE 1976 (CIELAB), $\Delta E_{max} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ (více viz tabulka 4).

2.2 Požadavky na kryvost a lesk

Kryvost při tloušťce (100 ± 10) µm suchého nátěru musí být min. 98 %.

Pro NS produktů určených k zajištění obrany státu se požaduje matný vrchní nátěr. Přípustné číslo lesku barevných odstínů stanovené dle ČSN EN ISO 2813 při geometrii měření 60° je max. 3, při geometrii měření 85° max. 8 (průměrné hodnoty měření se nezaokrouhlují na jednotky).

2.3 Požadavky na maskovací vlastnosti

Pro maskovací účinek musí NS vyhovovat:

- barevným odstínem, viz čl. 2.1,
- kryvostí a hodnotou lesku, viz čl. 2.2,
- spektrální charakteristikou, viz čl. 2.4,
- maskovacím deformačním vzorem, viz čl. 2.5.

2.4 Požadavky na spektrální charakteristiky

Spektrální reflektance barevných odstínů maskovacích nátěrů musí odpovídat spektrálním charakteristikám pozadí, pro které jsou určeny, v rozsahu vlnových délek 400 až 1200 nm. Pro bílý odstín je vymezen rozsah vlnových délek na 300 až 1200 nm. Toleranční pole spektrálních charakteristik a maximální dovolené odchylky ΔE_{max} pro barevné odstíny maskovacího deformačního vzorku se taxativně vymezují v ČOS 108018. Spektrozonální kritérium u odstínů zelených barev nesmí převyšovat hodnotu 1. V souladu se STANAG 4360 (AEP-64) se požaduje na min. 2 roky stabilita kolorimetrických vlastností vrchního nátěru.

2.5 Požadavky na maskovací deformační vzory

Požadavky na maskovací deformační vzor jsou uvedeny např. v TTP nebo ve specifikaci daného typu produktu určeného k zajištění obrany státu. Výběr a procentuální obsah jednotlivých barevných odstínů pro maskovací deformační vzor se provádí dle zvláštností barevného a jasového kontrastu s okolím nebo pozadím v předpokládaném prostoru použití vojenské techniky.

Tab. 4: Fyzikální a mechanické znaky kvality suchých nátěrových systémů

P.č.	Hodnocený znak kvality	Metodika zkoušky	Požadované hodnocení
1	Vzhled[1)]	vizuálně	žádné puchýře, krátery, póry, trhliny a jiné viditelné vady nebo nerovnosti[*)]
2	Barevný odstín[1)]	ČSN EN ISO/CIE 11664-1, ČSN EN ISO 11664-2, ČSN EN ISO/CIE 11664-3, ČSN EN ISO/CIE 11664-4, ČSN EN ISO 11664-6	vyhovuje Tabulce 3
3	Lesk nátěrů1) - 60o, - 85o	ČSN EN ISO 2813	Přípustné číslo lesku barevných odstínů stanovené dle ČSN EN ISO 2813 při geometrii měření 60° je max. 3, při geometrii měření 85° max. 8.
4	Spektrální reflektance (koeficient odrazu)[1) **)]	ČOS 108018	vyhovuje čl. 2.4
5	Tloušťka, min.[1)]	ČSN EN ISO 2808	vyhovuje čl. 1
6	Přilnavost k podkladu a mezivrstvová[1)]	ČSN EN ISO 2409	0 až 1 0 až 1
7	Tvrdost kyvadlem[1)] nebo tvrdost vrypová[2)]	ČSN EN ISO 1522, ČSN EN ISO 1518-1	min. 80 s ≥1500 g
8	Ohyb přes válcový trn[3)]	ČSN EN ISO 1519	nepřípustné jsou praskliny nebo odlupování nátěru
9	Odolnost proti hloubení (Erichsen)[1)]	ČSN EN ISO 1520	min. 3 mm
10	Zkouška padajícím závažím[1)]	ČSN EN ISO 6272-1, AEP-64, metoda 5	nepřípustné jsou praskliny nátěru

POZNÁMKY:
*) Defekty a intenzity změn vzhledu nátěrů po zkouškách se hodnotí dle ČSN EN ISO 4628-2 až ČSN EN ISO 4628-6 a ČSN EN ISO 4628-8.
**) Kontrolovaný znak kvality jen u variant NS dle čl. 6.6.1.2 a čl. 6.6.1.4.
1) Rozměr vzorku (100 × 150 × 1) mm; postup dle ČSN EN ISO 13076.
2) Rozměr vzorku (76 × 132 × 1) mm.
3) Rozměr vzorku (30 × 80 × 1) mm; hodnocení při zvětšení 10×.
Kromě poř. č. 1 se pro každý hodnocený znak kvality požaduje min. 6 kusů vzorků.

Tab. 5: Klimatická odolnost suchých nátěrových systémů

P.č.	Hodnocený znak kvality[1)]	Metodika zkoušky	Nepřípustné hodnocení po zkoušce
1	Odolnost proti působení nízkých teplot	ČSN EN 60068-2-1	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1, - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s
2	Odolnost proti působení vysokých teplot	ČSN EN 60068-2-2	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1, - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s
3	Odolnost proti působení změn teplot	ČSN 67 3098	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1, - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s
4	Odolnost proti vlhkosti - kontinuální kondenzaci	ČSN EN ISO 6270-2, zkouška CH	- po 240 h expozice viditelné defekty[*)], - po 1000 h expozice stupeň puchýřkování dle ČSN EN ISO 4628-2: velikost puchýřků nad 2, hustota puchýřků nad 2, - přilnavost po 24 h nad 1, - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s
5	Odolnost proti umělému stárnutí	ČSN EN ISO 16474-2, Metoda A, cyklus 1	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1, - optické charakteristiky mimo toleranční mez (ΔE_{max} 2,0)
POZNÁMKY: *) Defekty a intenzity změn vzhledu nátěrů po zkouškách se hodnotí dle ČSN EN ISO 4628-2 až ČSN EN ISO 4628-6 a ČSN EN ISO 4628-8. 1) Rozměr vzorku (100 × 150 × 1) mm. Pro každý hodnocený znak kvality se požaduje min. 6 kusů vzorků.			

Tab. 6: Odolnost suchých NS v kapalných prostředích

P.č.	Hodnocený znak kvality	Metodika zkoušky	Nepřípustné hodnocení po zkoušce
1	Odolnost proti působení hydraulické kapaliny[1)]	ČSN EN ISO 2812-1, AEP-64, metoda 7	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1[+)], - ΔE_{max} 1,5[++)]
2	Odolnost proti působení motorového oleje[3)]	ČSN EN ISO 2812-1	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad [1+)], - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s
3	Odolnost proti působení benzinu BA – 95N a nafty NM – 54[3)]	ČSN EN ISO 2812-1	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad [1+)], - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s, - ΔE_{max} 1,5[++)]
4	Odolnost proti působení tri-n-butylfosfátu[***) 2)]	ČSN EN ISO 2812-1, AEP-64, metoda 1	- viditelné defekty[*)], - tvrdost vrypová pod 1000 g.

5	Odolnost proti působení uhlovodíků[1)]	ČSN EN ISO 2812-1, AEP-64, metoda 2	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1[+),] - ΔE_{max} 1,5[++)]
6	Odolnost proti působení vody[1)]	ČSN EN ISO 2812-2	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1[+),] - tvrdost pod 1200 g nebo 60 s, - ΔE_{max} 1,5[++)]
7	Odolnost nátěrů proti BCHL[**)]	AEP-65	absorpce nad: ≤60 µg/cm² pro HD, ≤12 µg /cm² pro VX, ≤12 µg /cm² pro GD, desorpce v 15min pod: ≤10 µg/cm² pro HD, ≤1 µg /cm² pro VX, ≤1 µg /cm² pro GD
8	Odolnost nátěrů proti dekontaminačním prostředkům[**) ***)]	AEP-64, metoda 4, polygonní testy4	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1+), - ΔE_{max} 2[++)], - číslo lesku pod úhlem 60° větší než 3
9	Odolnost proti působení tlumivého roztoku chloridu sodného[1)]	ČSN EN 3212, AEP-64, metoda 15a	- viditelné defekty[*)], - přilnavost nad 1[+),] - koroze a delaminace nad 1,2 mm od řezu
10	Odolnost proti působení kyselin[1)]	AEP-64, metoda 3	- viditelné defekty[*)]
11	Odolnost proti nitkové korozi[1)]	ČSN EN ISO 4623-2	- viditelné defekty hodnotit dle ČSN EN ISO 4628-10, - přilnavost nad 1[+)]

POZNÁMKY:

*) Defekty a intenzity změn vzhledu nátěrů po zkouškách se hodnotí dle ČSN EN ISO 4628-2 až ČSN EN ISO 4628-6 a ČSN EN ISO 4628-8.

**) Rozměr vzorků (50 × 50 × 1) mm, počet kusů 80.

***) Kontrolovaný znak kvality jen u variant NS s klimatickou, korozní a chemickou odolností a s integrálním zabezpečením ochrany

+) Měřena 24 h po zkoušce.

++) Optické charakteristiky mimo toleranční mez (ΔE_{max}).

1) Rozměr vzorku (100 × 150 × 1) mm.

2) Rozměr vzorku (76 × 132 × 1) mm.

3) Rozměr vzorku (30 × 80 × 1) mm.

4) Provádí se u NS s klimatickou, korozní a chemickou odolností a s integrálním zabezpečením ochrany pouze při zavádění nové techniky do AČR na vzorcích o rozměrech (500 × 500) mm, tloušťky 1 až 2 mm.

Kromě zkoušky č. 7 a 8 se na každý znak kvality požaduje min. 6 kusů zkušebních vzorků.

Tab. 7: Korozní zkoušky suchých nátěrových systémů

<table>
<tr><th>P. č.</th><th>Hodnocený znak kvality+)</th><th>Metodika zkoušky</th><th colspan="2">Podmínky zkoušky</th><th>Nepřípustné změny při hodnocení po zkoušce</th></tr>
<tr><td rowspan="5">1</td><td rowspan="5">Korozní zkouška v solné mlze*)</td><td rowspan="5">ČSN EN ISO 9227</td><td>Tloušťka nátěru [µm]</td><td>Doba expozice [h]</td><td rowspan="5">• viditelné defekty,
• koroze na ploše,
• stupeň puchýřkování dle ČSN EN ISO 4628-2: velikost puchýřků nad 2, hustota puchýřků nad 3,
• přilnavost po 24 h nad 1,
• koroze od řezu nad 1,5 mm</td></tr>
<tr><td>do 70</td><td>336</td></tr>
<tr><td>71–130</td><td>720</td></tr>
<tr><td>nad 130</td><td>1000</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td rowspan="5">2</td><td rowspan="5">Korozní zkouška v kondenzační komoře s přítomnosti SO_2**)</td><td rowspan="5">ČSN EN ISO 3231</td><td>Tloušťka nátěru [µm]</td><td>Počet cyklů zkoušk</td><td rowspan="5">• viditelné defekty,
• koroze na ploše,
• stupeň puchýřkování dle ČSN EN ISO 4628-2: velikost puchýřků nad 2, hustota puchýřků nad 2,
• přilnavost po 24 h nad 1</td></tr>
<tr><td>do 70</td><td>20</td></tr>
<tr><td>71– 30</td><td>30</td></tr>
<tr><td>nad 130</td><td>42</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="6">POZNÁMKY:
*) Vzorky na ocelovém podkladu jsou pro expozici opatřeny jednoduchým řezem o délce 100 mm, na hliníkových slitinách řezem v uspořádání do X nebo v uspořádání do L, šířka řezu 0,3 mm až 1 mm. Rozměr zkušebního vzorku (100 × 150 × 1) mm. Doba expozice v neutrální solné mlze se volí v závislosti na tloušťce NS.
Defekty a intenzity změn vzhledu nátěrů po zkouškách se hodnotí dle ČSN EN ISO 4628-2 až ČSN EN ISO 4628-6 a ČSN EN ISO 4628-8.
**) Vzorky s nátěrovým systémem na kovovém podkladu nejsou pro expozici opatřeny řezem, s výjimkou práškových nátěrových hmot. Rozměr zkušebního vzorku (100 × 150 × 1) mm. Doba expozice v kondenzační komoře za přítomnosti oxidu siřičitého se volí v závislosti na tloušťce NS.
Defekty a intenzity změn vzhledu nátěrů po zkouškách se hodnotí dle ČSN EN ISO 4628-2 až ČSN EN ISO 4628-6 a ČSN EN ISO 4628-8.
+) Pro každý hodnocený znak kvality se požaduje min. 6 kusů zkušebních vzorků.</td></tr>
</table>

REFERENCE

[1] Jančová, E., ČOS 801001, 6. vydání - Požadavky na nátěry a nátěrové systémy pro ochranu kovových povrchů pozemní vojenské techniky.

[2] Jančová, E., ČOS 801007, 1. vydání - Ověřování a zkoušení nátěrových systémů pro ochranu kovových povrchů pozemní vojenské techniky.

FTIR A RAMANOVA SPEKTROMETRIE PRO ANALÝZU PIGMENTŮ A POJIV

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

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

- Nedestruktivní techniky
- Rychlá analýza, minimální úprava vzorku
- Kvalitativní i kvantitativní analýza
- Dostupné knihovny pigmentů, laků, pojiv aj.
- Kontrola chemického složení jedním klikem
- Dostupné i vyšší řady přístrojů pro FIR a NIR oblast

Přenosný FTIR spektrometr ALPHA II





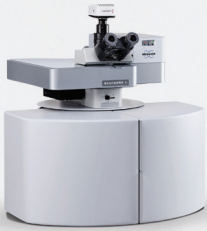
BRAVO ruční Raman

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

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

Automatizovaný FTIR mikroskop LUMOS II





Ramanův R&D mikroskop SENTERRA II

OPTIK INSTRUMENTS

DISTRIBUTOR BRUKER

Optik Instruments

www.optikinstruments.cz

LIMITS OF ORGANIC BINDERS AND PIGMENTS FOR ANTICORROSIVE COATINGS

LIMITY ORGANICKÝCH POJIV A PIGMENTŮ PRO ANTIKOROZNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY

MUŠÁLEK O., KOHL M., KALENDOVÁ A.

Faculty of chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

ondrej.musalek@student.upce.cz

Summary

The standard ČSN EN ISO 12944 contains, among other things, information on binders and pigments suitable for the formulation of anti-corrosion coating systems. [1] This paper focuses on organic binders and pigments in terms of their chemical structure and compares the information contained in the standard with the results of experimental study that focuses on mechanical and corrosion testing of selected binders and pigments.

Key words

Anti-corrosion coating, pigment, binder, corrosion test

INTRODUCTION

Corrosion of steel structures is a source of unwanted expenses, worsens the appearance, but it is also a safety risk, so we make considerable efforts to supress it. The most common solution are organic coatings, which we use to provide the highest possible protection at the lowest possible cost. Next we will look at specific binders and pigments. The standard names seven binders that can be used to formulate anti-corrosion coatings, they are following. Alkyds are linear polyesters that dry by simple evaporation of the solvent and harden by airborne oxygen. They can also form solid soaps by reaction with basic salts, e.g. Zn^{2+} or Pb^{2+}. These can then affect the properties of the coating.

Then there are acrylates, which are most often as waterborne dispersions and dry by purely physical mechanisms. Since no chemical bond is formed, these coatings have poor mechanical properties, but there are also various modified dispersions with improved mechanical strength and resiliency. Due to the variability of acrylic and methacrylic acids, it is possible to prepare binders with precisely defined properties.

Ethyl silicates are completely different from the previous two, because after curing we obtain a purely inorganic matrix, which contains very stable silicon-oxygen bonds and is thus resistant to UV radiation, high temperatures and oxidizing agents. However, drying is strongly dependent on the moisture content of the atmosphere and on conditions of its environment in general. During storage, hydrolysis occurs in the container and thus shortens the shelf life.

Epoxy resins are very common, these two-component binders use the high reactivity of the oxirane ring for crosslinking and react with amines or thiols to form a densely crosslinked structure. It is necessary to follow the dosage specified by the manufacturer, otherwise the coating may be overcured and the unreacted amine will remain in the coating. The other extreme is under cured resin which forms a plastic substance. Aromatic rings present in the structure cause reduced UV stability and these resins are therefore not suitable for use in topcoats.

Another group are polyurethanes, these are either modified alkyds that use reactive diisocyanate instead of phthalic anhydride to form the polymer chain and are thus more resistant to UV radiation. However, the greatest use is in the field of two-component coatings. The curing component is diisocyanate in combination with, for example, a polyester resin. The result is a strongly cross-linked, chemically resistant structure which, unlike epoxy resin, is UV resistant. However, the lightfastness of polyurethanes is determined by the type of diisocyanate used.

Polyaspartates are becoming increasingly popular. These are essentially polyurethanes, but instead of polyester resin we use polyaspartic acid ester, or salt. In addition, we can modify the polyaspartic acid with different esters and achieve better properties, like low viscosity, which allows us to decrease the solvent content. [2]

The last type mentioned in the standard are polysiloxanes, which are very similar to zinc-ethyl-silicate, but the curing of polysiloxanes is done either by high temperature polycondensation or by the use of the already mentioned epoxy or diisocyanate hardening agents. Due to the inorganic content, these coatings are stable at high temperature. [3]

The second important component of paints is pigment. The mechanism of action of the anti-corrosion pigment is different for each group and depends on the chemical structure of the pigment, the shape of the particles, but also the environment to which it is exposed. Tab. 1 shows the main groups of pigments in terms of their chemical structure. [4]

Tab. 1: Overview of basic types of anti-corrosion pigments according to their chemical structure

Pigment		Chemical composition
Phosphates	Chemical	$Zn_3(PO_4)_2.xH_2O$, (x=2-4)
	Structural	Linear polyphosphates, cyclic tetraphosphates
	Modified	$Zn_3(PO_4)_{2-y}(MoO_4)_{3y/y}$ zH_2O
Borates		$BaO.B_2O_3.xH_2O$
Molybdenates		$CaMoO_4$, $ZnMoO_4$
Silicates	fosfosilicates	$(Ca, Ba)_x(PO4)_y(SiO_3)_{1-y}.zH_2O$
	borosilicates	$(Ca,)_x(B_2O_{3y}(SiO_3)_{1-y}.zH_2O$
Metal oxides	Simple	ZnO, PbO, Pb_2PbO_4
	Mixed	$ZnFe_2O_4$, $CaFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$
Metal powder		Zn, Mg, Pb
Non-isometric		Aluminum scales, glass scales, talc, Muscovite, Wollastonite
Other pigments and corrosion inhibitors		$PbCN_2$, $ZnCN_2$, PANI,PPY

Formulation and preparation of model coatings

Alkyd, epoxy and epoxy-ester resins were selected as binders. The pigments chosen were TiO_2, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$, powdered zinc and Pb_3O_4 in volume concentrations (PVC) of 30 %. The coatings were prepared using Dissolver. The mixture of pigments and binder was dispersed for 30 min at 1500 rpm for a given arrangement and geometry of the stirred system and volume of the dispersed mixture. The coatings were applied using a box-type application ruler on glass and steel panels according to ISO 1514. After the coatings had dried and cured,

the dry film thicknesses (DFT) were measured using a magnetic thickness gauge according to EN ISO 2808 or a mechanical thickness gauge.

Mechanical properties of the tested organic coatings

The organic coatings were subjected to a series of mechanical tests which provided information on their flexibility, strength, and adhesion. For the coatings, their resistance to bending was determined (EN ISO 1519). The resistance of the tested coatings to cupping was evaluated by measurement on an Erichsen apparatus (EN ISO 1520). The adhesion test was measured with the COMTEST®OP3P (CZ). The adhesion of the tested coatings to the substrate was also evaluated by making a grid using a special cutting knife with 2 mm spaced blades (EN ISO 2409). Cold rolled low carbon steel grade 11 panels (Q - LAB corporation) with dimensions 102×152×0.81 mm (S46), 76×152×0.51 mm (S36) and 51×102×0.51 mm (QD) were used for the study.

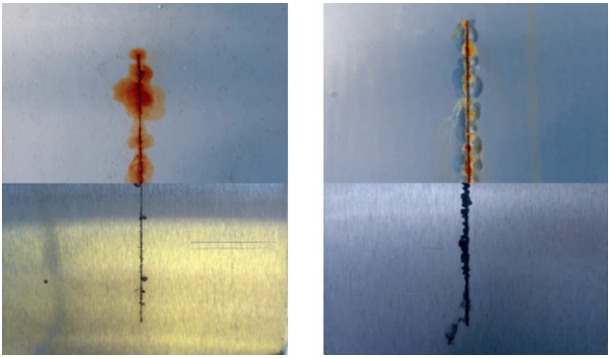
Corrosion tests

Coatings were applied to steel panels with dimensions of 102×152×0.81 mm and subjected to accelerated cyclic corrosion tests of a salt electrolyte spray test, resistance to condensation and resistance to atmosphere containing SO_2. Before the exposures, a vertical test cut was made into the paint films using a cutting tool. The salt electrolyte spray test derived from ASTM G85 A5 was performed in 12–hour cycles. The samples were exposed to a NaCl 0,5 % hm. + $(NH_4)_2SO_4$ 0,35 % hm. solution for 10 hours, dried for 1 hour, and allowed to condense moisture at 40 °C for 1 hour. 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 SO_2 at a temperature of 38 °C for 8 hours. In the second cycle (lasting 16 hours), the samples were dried at a temperature of 23 ± 2 °C and humidity lower than 75 %. During and after the 1440-hour long 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

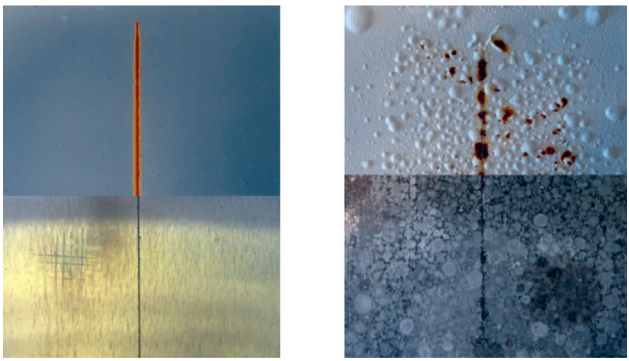
Zinc phosphate exhibited high corrosion protection in both test cut and coated surface, with surface corrosion not exeeding 0.3 % and blistering incidence at 8F in all corrosion tests. Mechanical resistance reached maximum values in all tests. Here we can observe an excellent synergy between pigment and binder and the concentration was also optimal, the highest protection ever was achieved in combination with epoxy resin where surface corrosion was zero and no blistering was observed in a salt spray test.

Fig. 1: Alkyd, zinc phosphate, moisture resistance, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h; epoxy-ester, zinc phosphate, SO_2 environment, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h.



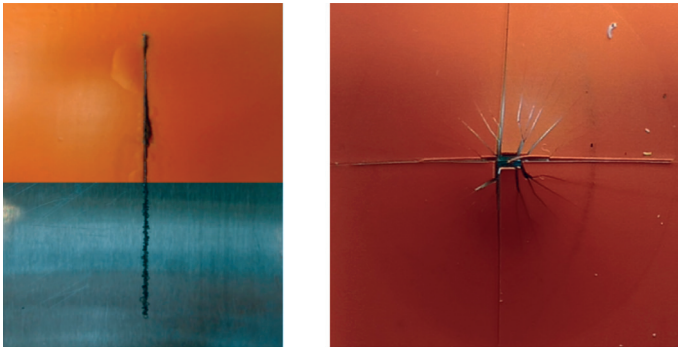
The zinc-pigmented paint films had one of the lowest corrosion resistance of the tested pigments in salt spray test and moisture resistance test. In a salt spray test, 50–100 % of the surface area in all binders was corroded after 1440 hours. This failure can be explained by the low PVC, which was 57 wt.%. At this low concentration, the particles could not make conductive contact and the cathodic and blocking mechanism could not take place. In contrast, we observe the best corrosion protection in SO_2 environment. No occurrence of blisters and corrosion in the surface area of maximum 0.3 %, see Fig. 2. An explanation may be that although electrochemical mechanism of protection was supressed, zinc can still dissolve and its alkaline corrosion products neutralized the acidic SO_2.

Fig. 2: Alkyd, zinc, SO_2 environment, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h; epoxy-ester, zinc, salt spray, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h.



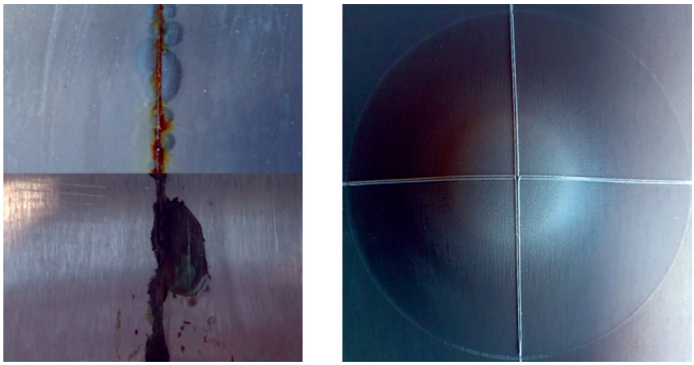
The highest corrosion resistance alongside zinc phosphate was found for minimum. Independent of the environment, the corrosion rate was no more than 0.01 % of the surface. However, the mechanical properties came out very poor and the lowest mechanical resistance was for the alkyd coatings, which could be due to the formation of solid lead soaps with fatty acid carboxyl groups, which have different mechanical properties. The minium filled alkyd coating passed the bend test on a 16 mm mandrel and achieved a grade 3 in the grid test, which is the worst of the tested coatings.

Fig. 3: Epoxy, minium, salt spray test, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h; alkyd, minium, impact test, height 25 cm, DFT = 65 ± 10 µm.



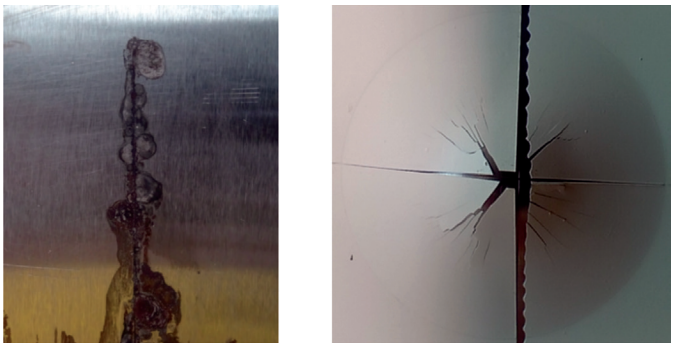
The talc-pigmented coatings achieved maximum mechanical resistance values and the surface corrosion was also low. However, corrosion in the test cut was high, up to 3.5 mm from the centre of the cut. Here the reinforcing nature of the lamellar particles manifested, which made the coating stronger and also extended the diffusion path of the corrosion media through the film, but as it has no anti-corrosion properties, when a defect occurs, corrosion spreads rapidly.

Fig. 4: Epoxy, talc, salt spray test, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h; alkyd, talc, impact test, height 100 cm, DFT = 65 ± 10 µm.



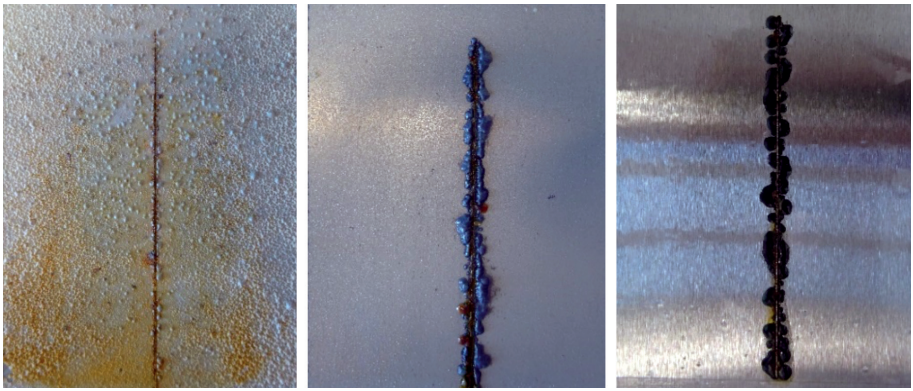
The last tested pigment was TiO_2, which is not an anti-corrosion pigment and the test results are consistent with this fact. The corrosion in the surface and in the test cut was high with significant blistering. The corrosion in the cut reached up to 5.3 mm from the cut in the salt spray test. The corrosion in the area ranged from 3–100 %. Mechanical tests also revealed considerable brittleness and low adhesion of these coatings, see Figure 5.

Fig. 5: Epoxy-ester, TiO_2, moisture resistance, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h; Alkyd, TiO_2, Impact test, height 25 cm, DFT = 65 ± 10 µm



When we compare the mechanical properties and corrosion resistance of the binders, the epoxy resin stood out for its high adhesion, hardness and chemical and corrosion resistance. In all environments, the corrosion rate of the unpigmented epoxy resin was no more than 0.03% of the surface and no blistering occurred. Comparing the alkyd and epoxy-ester resin, Fig. 6 shows the higher chemical stability of the epoxy-ester resin, which also exhibits a higher adhesion of 2.6 MPa compared to 0.8 MPa for the alkyd resin. [5]

Fig. 6: From left, unpigmented alkyd, epoxy-ester and epoxy resin, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h.



Tab. 2: Corrosion evaluation results of model coatings for salt electrolyte spray test, DFT = 85 ± 10 µm, 1440 h.

Binder	Pigment	Blistering		Corrosion of a steel panel [%]	Corrosion of a test cut [mm]
		In a paint film [dg.]	In a test cut [dg.]		
Alkyd resin	-	-	2MD	0.03	4.6
	TiO_2	8F	2F	3	5.3
	$Zn_3(PO4)_2$	8F	4MD	0.3	3.0
	$Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$	2M	4F	50	1.0
	Zn	8D	8D	100	>10
	Pb_3O_4	-	8M	0	1.0
Epoxy-ester resin	-	-	2F	0.1	0.6
	TiO_2	-	2F	0.03	2.3
	$Zn_3(PO_4)_2$	-	4M	0	2.4
	$Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$	8M	2M	0.1	1.7
	Zn	4MD	6M	100	>10
	Pb_3O_4	-	4M	0	1.3
Epoxy resin	-	-	2F	0.03	1.9
	TiO_2	-	4M	100	2.2
	$Zn_3(PO_4)_2$	-	2MD	0	1.8
	$Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$	-	2F	0.03	3.5
	Zn	8M	6F	50	2.6
	Pb_3O_4	-	2M	0	1.4

CONCLUSION

Epoxy-ester based coatings had better properties than alkyd coatings in many areas and the standard does not mention them at all albeit it is an easy to apply binder with high adhesion and chemical resistance. The binders and pigments mentioned in the standard are only the main representatives and there are many options in the field of coatings. When selecting an anti-corrosion system, we must consider not only the type and concentration of pigment, but also the structure of the binder and pigment and their interaction with each other and with the substrate, as well as the nature of the corrosive environment.

REFERENCE

[1] Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy: Část 5: Ochranné nátěrové systémy. Česká agentura pro standardizaci, 2018.

[2] Pflaumer introduces new amine-functional resin for polyaspartic, polyurea and polyurethane coatings. In: Coatings World [online]. [cit. 2023-10-05]. https://www.coatingsworld.com/contents/view_suppliers-news/2012-01-17/pflaumer-introduces-new-amine-functional-resin-for-polyaspartic-polyurea-and-polyurethane-coatings/

[3]MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

[4]KALENDOVÁ, Andrea. Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4576-5.

[5]MUŠÁLEK, Ondřej. Vývoj a formulace ekologických ochranných organických povlaků. Pardubice, 2022. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Doc. Ing. David Veselý Ph.D.

OQEMA

POSKYTUJEME ŘEŠENÍ NA MÍRU PRO VAŠE CHEMICKÉ PODNIKÁNÍ

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

MARKETING.CZ@OQEMA.COM
T + 420 605 235 457
WWW.OQEMA.CZ

Novinka 2023!

FT-IR mikroskop Nicolet RaptIR+

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.



FT-IR mikroskopy řady RaptIR jsou navrženy tak, aby splňovaly náročné požadavky kladené na přesnost a všestrannost analytických přístrojů. Jsou bezkonkurenčně rychlé, nabízí extrémní citlivost a jsou vybaveny nejmodernějšími technologiemi. Pomůžou vám získat rychle výsledky, na které můžete reagovat a ještě lépe zefektivnit váš výzkum nebo výrobu. Díky obrovskému vzorkovému prostoru a nosnosti stolku až 5 kg jsou vhodný pro celou řadu vzorků: od mikročástic a mikrokontaminací, přes mikrovlákna a úlomky barev až po rozměrné objekty. S reálným 5μm IR prostorovým rozlišením (nikoli pomocí softwarových triků!) se snadno stane nenahraditelnou součástí vaší laboratoře. Kromě toho získáte skvělé fotografie vzorku z optické kamery: tak, jak jej vidí oko dravce.

V nové verzi RaptIR+ přicházíme s unikátní možností uživatelské výměny detektorů (MCT-A, MCT-B, InGaAs atd.), nově lze také RaptIR+ připojovat k FTIR spektrometrům Nicolet z obou stran, a umožnit tak výkonnou kombinovanou sestavu: FT-IR mikroskopie/FT-IR spektroskopie + kombinace s dalšími technikami, jako je TGA, GC, rheometrie atd.

NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

www.nicoletcz.cz

POSSIBLE WAYS TO ACCELERATE CURING OF INORGANIC SOLVENT-BASED ZINCETHYLSILICATE PRIMERS

MOŽNOSTI URYCHLENÍ VYTVRZOVÁNÍ ANORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLOVÝCH ZINKETHYLSILIKÁTOVÝCH NÁTĚRŮ

DENK K.

Pragochema spol.s r.o., Přátelství 550, Praha 10 - Uhříněves, ekologie@pragochema.cz

Summary

Zincsilicate primers/inorganic zinc primers (IZP) with silicate binders and high metallic zinc content, either solvent or water-based, are commonly used for long-term anticorrosion protection of steel structures in severe atmospheres or other neutral environments. Among drawbacks of solvent-based types, rather slow curing under topcoating, heavily dependent on atmospheric humidity, is often mentioned. In the paper presented, the ways how to speed up their curing are summarized. A principally new way through catalysis by salt cations contained directly in IZP is suggested and its both benefits and limitations discussed. Compared with uncatalysed IZP, preliminary results with a zinc salt dosage indicate appreciable shortening of the curing process. Moreover, the zinc powder itself and its chemical composition, granulometry and the shape of individual zinc particles will play a relevant role. It is indicated from the preliminary tests that recycled zinc powder with higher zinc oxide content, wider particle-size distribution curve and irregular non-strictly spherical particles, combined with zinc salt catalysis, will impart faster curing as well as enhanced resistance against mud-cracking of IZP.

Key words

Inorganic zincethylsilicate primer, accelerated curing , MEK rub test, compatibility with organic topcoats, zinc salt curing catalysts, atmospheric humidity

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Zinksilikátové nátěry či primery (dále ZSN), ať už ředitelné organickými rozpouštědly či na vodní bázi, jinak též označované jako anorganické zinkové nátěry, patří do skupiny povlaků s anorganickým pojivem na bázi gelu kyseliny křemičité, a jsou určeny k dlouhodobé antikorozní 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 nátěry s nezmýdelnitelným pojivem, jako jsou epoxidy, epoxidehty, PUK, akryláty, silikony, hybridní polysiloxany a chlórkaučuky. Současně se však řadí i mezi nátěry s vysokým obsahem elektrochemicky aktivního kovového zinku jakožto antikorozního pigmentu (obsah v netěkavé složce nátěru 80–95% váh.) společně se zinkovými nátěry 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 tetraethoxysilan TEOS

$Si(OC_2H_5)_4$ či jeho oligomer ethylsilikát 40, které v acidobázicky katalyzovaném procesu účinkem atmosférické vlhkosti nejprve hydrolýzou přecházejí na kyselinu křemičitou $Si(OH)_4$ a následně polykondenzací silanolových skupin -OH kyseliny křemičité na vazby siloxanové -O-Si-O- za vzniku křemičitého gelu, viz násl. značně zjednodušená sumární chemická reakce

$$Si(OC_2H_5)_4\ (kapalný\ sol) + 2hH_2O \xrightarrow[OH^-_{katal}]{H^+_{katal}} SiO_{2h}(OC_2H_5)_{4(1-h)}\ (nerozp.\ gel) + 4hC_2H_5OH \qquad \text{(reakce 1)},$$

kde parametr h je stupeň hydrolýzy TEOS v rozsahu 0–1 (0–100%), H+ přestavhuje kysele a OH- zásaditě katalyzovaný proces. Vedlejším produktem je etanol, který z nátěru vytěká.

Vznik pojivového gelu zahrnuje 2 následné chemické děje, nejprve hydrolýzu ethoxy skupin prekurzoru TEOS (reakce 2) a následně buď polykondenzace silanolových skupin – OH mezi sebou (reakce 3) anebo reakce mezi hydrolyzovanými a dosud nezhydrolyzovanými skupinami TEOS (reakce 4), v obou případech za vzniku polysiloxanových vazeb v silikátovém gelu (Et představuje skupinu ethyl)

$$-Si-OEt + H_2O \longrightarrow -Si-OH + EtOH \qquad \text{(reakce 2)}$$

$$-Si-OH + OH-Si- \longrightarrow -Si-O-Si- + H_2O \qquad \text{(reakce 3)}$$

$$-Si-OH + EtO-Si \longrightarrow -Si-O-Si- + EtOH \qquad \text{(reakce 4)}$$

Dle reakce 1 je vytvrzení rozpouštědlových ZSN způsobeno aktivitou/parciálním tlakem vodní páry v atmosféře. 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 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 vždy kompenzovat zvýšenou teplotou, jak bylo prakticky ověřeno [1].Ukazuje se tedy, že řídícím dějem v procesu vytvrzování ZSN bude spíše fyzikální proces difúze, popř. i adsorpce a kapilární kondenzace vodní páry v porézní struktuře gelového pojiva než následné vlastní chemické reakce. 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 otěrového MEK testu [2]. Většina výrobců rozpouštědlových ZSN požaduje min. RV pro vytvrzování 50%/20°C a při hodnotách min. RV60%/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% .

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: Samovolný odlup nátěr. systému ve vrstvě nedostatečně vytvrzeného ZSN primeru + vrchní epoxid



2 ZPŮSOBY URYCHLENÍ VYTVRZOVÁNÍ ZSN

Možné způsoby, jak v praxi urychlit vytvrzení ZSN principiálně zahrnují celkové navýšení vlhkosti prostředí, zapracováním silně hygroskopických přísad či katalyzátorů pro zkrácení doby gelatinace do formulace ZSN a v neposlední řadě pak i ovlivnění vlastní kinetiky polykondenzace/gelatinace změnou , resp. navýšením hodnoty pH. prostředí Při nadměrném urychlení však uvedené způsoby, kromě působením zvýšené vlhkostí atmosféry/ovlhčením povrchu, zvyšují sklon k nežádoucímu praskání vrstvy při nadměrných tloušťkách („bahenní praskání“). Je proto třeba stanovit kompromis mezi požadavkem na dobu vytvrzení a horní toleranční mezí tloušťky, kdy ještě nedochází k popraskání vrstvy.

2.1 Zvýšení vlhkosti prostředí

Z vlastní zkušenosti lze učinit závěr, že výrazného urychlení vytvrzení v běžných lakovnách lze dosáhnout několikerým postřikem do nelepivého stavu zaschlého ZSN vodou (popř. i s malým přídavkem smáčedla) tak, aby celková doba ovlhčení zaschlého povrchu ZSN byla alespoň 5 hod/20°C a po této době lze již bez problémů nanášet na suchý povrch ZSN organické nátěry. Menší díly opatřené ZSN lze i do vody po uvedenou dobu ponořit. Protože v čerstvě zaschlé a dosud nevytvrzené vrstvě ZSN jsou převážně ještě nezhydrolyzované ethoxy skupiny -OC_2H_5, které způsobují zpočátku hydrofóbní hůře smáčivý povrch, je vhodné ke zlepšení smáčitelnosti přidat do postřikové vody trochu saponátu. Při zvýšení teploty postřikové vody na 35–40°C lze dobu ovlhčení povrchu ZSN zkrátit na cca 3–4 hod. K urychlení vytvrzení může údajně přispět i voda přítomná jako rozpouštědlo ve vodou ředitelných (VŘ) nátěrech a navíc i jejich obvykle mírně zásaditá reakce (pH až 9), pokud jsou aplikovány jako následná vrstva. V [3] je doporučován postup, kdy po zaschnutí ZSN (do 1 hod po nanesení) je nejprve aplikován VŘ 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 VŘ nátěrů je dosaženo určitého zkrácení doby vytvrzování. Podobné závěry kladného vlivu VŘ nátěrů na bázi styrénakrylátových disperzí pro urychlení vytvrzování byly zjištěny i ve SVÚOM při testování kombinací ZSN

+ VŘ nátěr, např. kombinace ZSN + V 2076 Diskor či V 2066 Bakrylex) v korozních zkouškách čistá kondenzace a neutrální solná mlha.

2.2 Hygroskopické přísady ve formulaci ZSN

Některé speciální přísady obsažené v ZSN, resp. v její kapalné složce u 2-složkové formulace, typicky soli či málo těkavá organická rozpouštědla, mohou být silně hygroskopické a mohou adsorpcí či kapilární kondenzací v porézní vrstvě xerogelu zadržovat dostatečnou vlhkost nutnou k urychlenému vytvrzení ZSN i v atmosférách o RV << 50%. Z organických rozpouštědel vykazují takové účinky některé glykolétery, propylen karbonát, především pak dimethylsulfoxid (DMSO) [4]. Je demonstrován účinek DMSO pro urychlení vytvrzení 2-složkového zinkethylsilikátového nátěru Interzinc 22 (fa. Paint International) ve velmi suché atmosféře (RV 20%/25°C), přídavek DMSO buď samotný nebo v kombinaci s přídavkem vody, viz tab. 1[4]. Stupeň vytvrzení hodnocen otěrovým MEK testem dle ASTM D4752, stupeň 0 – zcela nevytvrzeno, stupeň 4 – téměř dokonale vytvrzeno, přičemž st. 4 je požadován pod vrchní organické nátěry.

Tab. 1: Vliv dodatečného přídavku DMSO/vody na urychlení vytvrzení ZSN

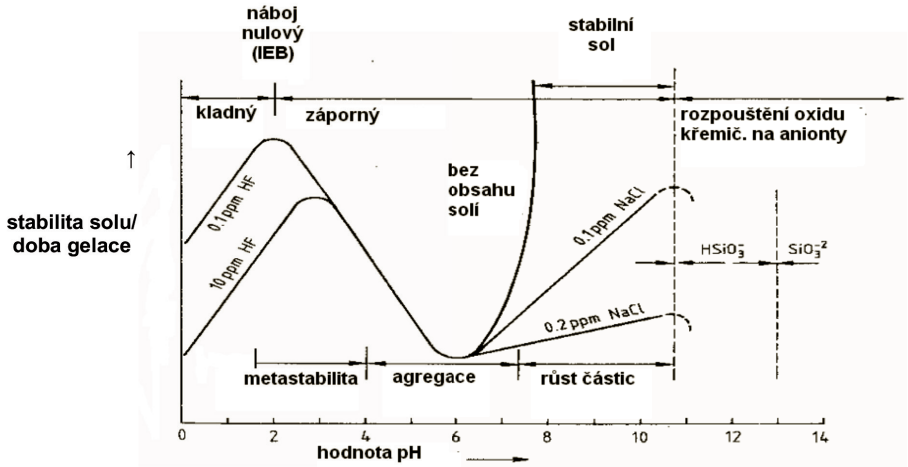
Doba expozice ZSN při 20% RV/ 25°C	3 hod	5 hod	7 hod	22 hod
Interzinc 22 bez hygrosk. přísady a vody	st. 0	st. 0	st. 1	st. 3
+ 4% DMSO	st. 3	st. 3–4	st. 3–4	st. 4
+ 4% vody	st. 0	st. 2–3	st. 3	st. 3–4
+ 4% DMSO + 4% vody	st. 3	st. 3–4	st. 4	st. 4

Z tab. 1 je patrný výrazný vliv hygroskopického rozpouštědle DMSO – zatímco ZSN Interzinc 22 bez přísady nedosáhne požadovaného stupně vytvrzení 4 ani po 22 hod, tak přídavek 4% DMSO, popř. 4% DMSO + 4% vody způsobí dostatečné vytvrzení již po cca 5–7 hod. Je rovněž zřejmý určitý synergický účinek DMSO a vody/atmosférické vlhkosti, ale v menší míře i samotný účinek dodatečně přidané vody . Obsah DMSO nelze zvyšovat neomezeně - při koncentraci nad 8% a současně RV > 30% již údajně dochází k bahennímu praskání vrstvy.

2.3 Urychlení vytvrzení ZSN posunem pH prostředí

Navržený způsob řešení výrazného urychlení vytvrzení ZSN vychází z kinetiky procesu gelatinace / polykondenzace solu kyseliny křemičité v závislosti na hodnotě pH. Polykondenzační reakce silanolových skupin -OH kyseliny křemičité $Si(OH)_4$ obsažené v předhydrolyzovaném solu TEOS/ethylsilikát 40 probíhají rozdílnou rychlostí v závislosti na použitém katalyzátoru – v kyselém prostředí při pH 2–3 relativně pomalu, ale v rozmezí pH 5 – 8 pak výrazně rychleji. Aby byla zajištěna dostatečná stabilita kapalné pojivové složky ZSN obsahující předhydrolyovaný 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 solu kyseliny křemičité v závislosti na hodnotě pH je znázorněna na grafu, viz obr. 2 [5]. Graf znázorňuje i urychlující vliv neutrálních solí (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. 2: Obecný kvalitativní průběh závislosti stability/gelační doby solu kyseliny křemičité (svislá osa) na hodnotě pH (vodorovná osa) [5].



Závislost vykazuje jedno maximum při pH cca 2, což je izoelektrický bod (IEB), ve kterém částice solu vykazuje nulový náboj a relativní stabilitu (metastabilitu). Tato poměrně úzká oblast pH 1,5–3 odpovídá relativně stabilnímu solu TEOS v pojivové složce ZSN a je takto nastavena přídavkem kyselého katalyzátoru již při výrobě. Pod IEB nese částice kladný a nad IEB naopak záporný náboj. Posunem hodnoty pH solu 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 dodatečnou 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 30%. Měřením bylo skutečně prokázáno [6], že rychlostní konstanta polykondendenzační 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 (katalyzátor HCl), což tedy dokazuje výrazně vyšší rychlost vytvrzování pojiva ZSN v mírně zásaditém prostředí.

Pokud má mít přípravek kromě urychlení vytvrzování ZSN i utěsňující funkci, musí kromě vhodné alkálie obsahovat i disperzi organického polymeru. Přípravkem tohoto typu, který v jedné operaci výrazně urychlí vytvrzení ZSN na pouhé 3–4 hod při RV 30–40%/20°C a současně utěsní jeho porézní strukturu (rovněž nezbytné pod vrchní nátěry), je přípravek Penetral (výrobce Pragochema). Dílčí výsledky testování jeho účinnosti viz [7].

2.4 Katalytické působení kovových kationtů

Bylo experimentálně ověřeno, že některé kovové kationty mohou výrazně ovlivnit reakční kinetiku dílčího procesu polykondenzace/gelatinace TEOS (viz reakce 3 a 4), a to jak jeho urychlení (kationty Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ce^{4+}), tak naopak i jeho zpomalení (Cu^{2+}, Al^{3+}) [8,9]. Dále byl Zn^{2+} ve formě $ZnCl_2$ testován jako potenciální korozní inhibitor v sol-gel antikorozních povlacích na bázi TEOS i dalších organofunkčních silanů na oceli [10]. Bylo zjištěno, že při koncentraci max. 1% $ZnCl_2$ (vztaženo na celkový obsah SiO_2 ve formulaci) se zlepší nejenom ochranná funkce sol-gel povlaku v porovnání se stejným povlakem, ale bez $ZnCl_2$, ale současně

se vytváří i více kompaktní gelová vrstva zjištěná pozorováním AFM i elektronovou mikroskopií FESEM. Při vyšších koncentracích než 2% však naopak se ve vrstvě objevují trhlinky, stává se propustnější a její ochranná funkce se při porovnání s nemodifikovanou sol-gel vrstvou snižuje [10]. Přesné vymezení koncentrace $ZnCl_2$ ve formulaci ZSN je tedy dosti kritické.

Účinek $ZnCl_2$ jakožto katalyzátoru pro urychlení vytvrzení ZSN je stále ještě testován na organicky modifikované 2-složkové zinkethylsilikátové nátěrové hmotě Pragokor Metal E (výrobce Pragochema), přičmž $ZnCl_2$ je dávkován do její kapalné složky. Zatím provedené zkoušky potvrzují závěr v práci [10], tj. že koncentraci katalyzátoru je nutno poměrně přesně stanovit, protože při jejím nárůstu dochází sice k urychlení vytvrzení, ale snižuje se odolnost proti praskání vrstvy při zvýšených tloušťkách a bude tedy třeba ještě nalézt vhodný kompromis. Při koncentraci $ZnCl_2$ 4% (vztaženo na obsah SiO_2 z TEOS) bylo zjištěno výrazné zkrácení doby vytvrzení za podmínek RV 30–40%/25°C ze 140 hod (bez katalyzátoru) na pouhých 24 hod. Ale snížila se poněkud odolnost vrstvy nátěru proti praskání, tzn. že koncentraci katalyzátoru bude nutno ještě snížit. Tendenci k praskání vrstvy lze však ovlivnit nejenom typem účinného katalyzátoru vytvrzení a vymezení jeho koncentrace, ale současně i volbou vhodného typu práškového zinku v ZSN (viz kap. 3)

3 VLIV ANTIKOROZNÍHO ZINKOVÉHO PIGMENTU NA VYTVRZENÍ ZSN

Vliv zinkového pigmentu na vytvrzení byl sledován v ZSN Pragokor Metal E s 2 výrazně odlišnými typy zinkového prachu, a to co do velikosti částic, jejich distribuci a tvaru částic i chemického složení:

1)Lakařský práškový zinek kvality Superfine VM-4P16 (výrobce U.M.Industrial Products Belgie) průměrná velikost částic 3,3 μm, parametr D_{50} 3,5–4,8 μm, D_{99} max. 16 μm, spotřeba oleje 6,5 g/100 g, obsah ZnO max. 3,5%, pH vodního výluhu 4% suspenze 7,5–8.

2)Práškový zinek vyrobený z recyklovaného produktu, označení FZNP10 (výrobce fa. Corezinc), průměrná velikost částic 10 μm, parametr D_{50} 10 μm, spotřeba oleje 10,6 g/100 g, pH vodního výluhu 4% suspenze 8,5–9,2 (ze sedliny suspenze se uvolňují bublinky plynu, pravděpodobně vodíku), přepočtený obsah ZnO 4,5–5%, vzorek dodán od fy. Radka.

Poněkud vyšší hodnota pH výluhu u recyklovaného zinku Corezinc FZNP10 je pravděpodobně dána vyšším obsahem alkalicky reagujícího ZnO. Vzhledem k vyššímu obsahu ZnO má zinek Corezinc tmavší zbarvení. Zinek Corezinc také více zahušťuje NH, což je samozřejmě dáno vyšší spotřebou oleje, takže NH je pro aplikaci nutno více naředit. Vyšší spotřeba oleje je u zinku Corezinc dána výrazně nepravidelnými nekulovými částicemi (viz dále). Vliv obou zinkových prachů na rychlost vytvrzení na stupeň 4 MEK testu pro NH Pragokor Metal E obsahující katalyzátor $ZnCl_2$ (konc.4%/obsah SiO_2) a bez katalyzátoru, za podmínek RV 30–40%/25°C, uvádí tab. 2.

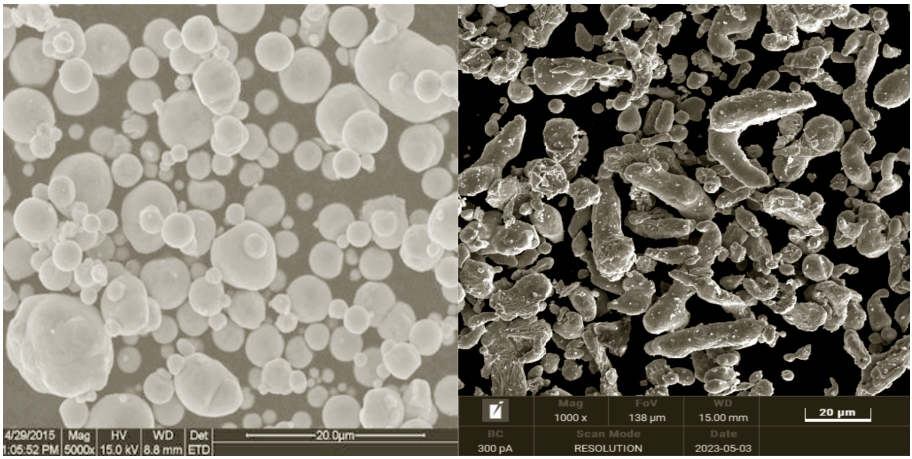
Tab. 2: Doby vytvrzení ZSN Pragokor Metal E na st. 4 (MEK test) s katal. ZnCl2/bez katal. a s prášk. zinkem VM-4P16 vs. Corezinc FZNP10, za podmínek RV 30–40%/25°C.

Typ Zn prachu v ZSN	VM-4P16	Corezinc FZNP10
ZSN bez katalyzátoru	120–140 hod	> 144 hod
ZSN s katal. $ZnCl_2$ (konc.4%/SiO_2)	24 hod	16–20 hod
Sklon k praskání vrstvy ZSN	vysoký	nižší

Z tab. 2 je patrný vliv typu zinku na doby vytvrzení – zinek Corezinc FZNP10 samotný poněkud prodlužuje dobu vytvrzení, ale naopak za přítomnosti katal. $ZnCl_2$ ji zkracuje. Zřejmě jde o synergický efekt katalyzátoru $ZnCl_2$ + ZnO, přítomném v zinku Corezinc ve vyšší koncentraci než v zinku VM-4P16. Důvod není zcela jasný, ale jedna z možností vysvětlení se nabízí jako reakce $ZnCl_2$ + ZnO v silně koncentrovaných vodných roztocích za vzniku kyselého silně hygroskopického cementu na bázi oxychloridů a hydroxichloridů zinečnatých [11.12], které pak působí jako urychlovače vytvrzení.

Ukazuje se, že tvar, velikost a distribuce částic zinkového prachu ovlivňuje i odolnost proti bahennímu praskání vrstvy ZSN při nárůstu její tloušťky – zinek Correzinc o širší distribuční křivce velikosti částic (větší rozptyl velikostí částic) a především s částicemi nepravidelného nekulového tvaru způsobují vyšší odolnost proti praskání než je tomu u zinku VM-4P16 s celkově menšími částicemi, užší distribuční křivkou a téměř pravidelným kulovým tvarem částic, rozdíl viz snímky SEM (obr. 3).

Obr. 3: Mikrosnímky SEM porovnání tvaru a velikosti částic zinkového prachu VM-4P16 (vlevo) a vpravo zinkového prachu z recyklovaného produktu Corezinc FZNP 15 (pro porovnání velikosti částic vzít v úvahu různá měřítka na obou snímcích).



4 ZÁVĚR

Na základě vlastních praktických zkušeností i zatím provedených testů lze formulovat tyto závěry:

- Relativně dlouhé doby vytvrzování (dny až týdny) rozpouštědlových zinkethylsilikátových nátěrů v atmosférách lakoven o nízké relativní vlhkosti RV < 50% je třeba chápat jako určitý problém, a to zejména v obvyklých případech požadavku následného překrytí organickými nátěry, a proto je žádoucí tyto doby pokud možno zkrátit.

- Nejběžnějším způsobem je několikerý postřik vodou ZSN zaschlého do nelepivého stavu, či ponor ve vodě v případě menších dílů, s přísadou cca 0,1% saponátu pro zlepšení smáčivosti, tak, aby doba souvislého ovhlčení povrchu/ponoru byla 5–6 hod/20°C. Při zvýšených teplotách postřikové vody (35–40°C) je možno uvedené doby ještě dále zkrátit na cca 3–4 hod.

- Snížení doby vytvrzení ZSN na dobu několika hodin je rovněž možné posunem hodnoty pH z kyselé do slabě alkalické oblasti pH 6–8 alkalizací povrchu, tj. postřikem/nátěrem zředěnými roztoky (řádově max. desetiny % !) slabých těkavých alkálií, např. některé těkavé aminy či amoniak. Na tomto principu funguje i přípravek Pragokor Penetral (výrobce Pragochema), který současně umožní i utěsnění povrchu ZSN v jedné operaci.

- V případě využití katalyzátorů některých kovových kationtů (např. Zn^{2+}) je možno tyto zabudovat již do formulaci ZSN, a není tedy nutná operace navíc jako je tomu při dodatečném postřiku, ale bude nezbytné poměrně přesně vymezit koncentraci katalyzátoru jako kompromis mezi protichůdnými požadavky na urychlené vytvrzení a zvýšeným sklonem k bahennímu praskání vrstvy. V této oblasti vývoj není zatím ukončen.

- Jak se ukazuje, lze rychlost vytvrzení ZSN ovlivnit určitým způsobem i volbou zinkového prachu jakožto aktivního antikorozního pigmentu. Zinek vyrobený z recyklovaných surovin Corezinc FZNP 10 se zvýšeným obsahem ZnO sice v porovnání s lakařským zinkem VM-4P16 sice poněkud snižuje rychlost vytvrzení pokud použit bez katalyzátoru Zn^{2+}, ale za přítomnosti tohoto katalyzátoru naopak vytvrzení výrazně urychluje. Zřejmě zde jde o synergický účinek ZnO obsažený v zinkovém prachu a katalyzátoru $ZnCl_2$. Široká distribuční křivka velikosti částic a zejména jejich nepravidelný tvar pak, při porovnání s lakařským zinkem, zvyšují odolnost proti bahennímu praskání vrstvy ZSN.

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, str. 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. Crowley S.J., Low Humidity Cure for Moisture Curable Coatings, Pat. WO 2012/089659 Al.
5. Iler R.K., The Chemistry of Silica, Willey Int. Publ.,N.Y., 1979 / ruský překlad Chimija kremězema,Moskva, 1982.
6. Cihlář J., Hydrolysis and polycondensaton of ethylsilicates. Hydrolysis and polycondensaton of tetraethoxysilane (TEOS), Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 70(1993), str.239-251.

7. Denk K., Nový způsob urychleného vytvrzování a utěsňování rozpouštědlových 2-složkových zinksilikátových nátěrů, sborník XV. konference Pigmenty a pojiva, Seč, listopad 2022.

8. Bansal N.P., Influence of Several Metal Ions on the Gelation Activation Energy of Silicon Tetraethoxide, J. Am. Ceram. Soc. Vol.73, No.9, 1990, str. 2647-52.

9. Patra A., Ganguli D., Role of dopant cations in the gelation behaviour of silica sols, Bull. Mater. Sci., Vol.17, No.6, Nov 1994, str. 999-1004.

10. Alinejad S. et al, The effect of zinc cation on the anticorrosion behavior of an eco-friendly silane sol-gel coating applied on mild steel, Progress in Organic Coatings 101(2016), str. 142-148.

11. Nicholson j.W., Tibaldi J.P., Formation and properties of cements prepared from zinc oxide and aqueous solutions of zinc nidtrate, Journal of Materials Science 27(1992), str. 2420-2422.

12. Nicholson J.W., Parker L, The chemismy of cements formed between zinc oxide and aqueous zinc chloride, Journal of Materials Science 33(1998), str. 2251-2254.

FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍ MATERIÁLY, JEJICH APLIKACE A HODNOCENÍ ÚČINNOSTI

PHOTOCATALYTIC ACTIVE MATERIALS, THEIR APPLICATION AND DETERMINATION OF EFFICIENCY

BAUDYS M., RUSEK J, KRÝSA J.

Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Technicka 5, 166 28, Prague, Czech Republic
Techopark Kralupy, University of Chemistry and Technology Prague, Náměstí G. Karse 7, 278 01 Kralupy nad Vltavou

Michal.Baudys@vscht.cz

Summary

Photocatalytic active materials containing TiO_2 can be applied as so-called self-clearing or easy-cleaning surfaces, which are after UV irradiation not to susceptible to soling, and due to the combination of photocatalytic effect and photoinduced hydrophobicity help to keep exteriors of buildings clean (facade paints, photoactive glass). Important is also the effect of inactivation of the growth of microorganisms, which prevents biodeterioration of building materials. Another possible application of TiO_2 photocatalysis is the improvement of air quality either in interiors (degradation of VOC such as formaldehyde and acetaldehyde) or also in the exterior especially in the close of road construction with heavy traffic (removal of NO_x). The objective of this contribution is to summarize potential applications of photocatalytic materials and methods of determination of their efficiency. Besides commercial materials, also highly promising lab-scale materials such as TiO_2 nanotubes were discussed.

Key words

TiO_2, photocatalytic activity, TiO_2 nanotubes

INTRODUCTION

The application of photocatalysis in the protection of the environment can be divided into two main areas. First is easy cleaning surfaces containing photoactive TiO_2 which are not susceptible to soil and thus help to keep the exteriors of buildings (facade, windows) clean [1]. The second area is based on the cleaning of water [2] or air [3] using some active irradiated element containing TiO_2 photocatalyst.

Other than those mentioned applications is the research in the field of water splitting [4] with the aim to produce green hydrogen as an energetic vector.

Commercial widespread of photocatalytic materials involves the necessity to determine photocatalytic activity according to standard methods. In the case of air treatment, we have various ISO standards (dealing with removal of NO_x (ISO 22197-1), removal of acetaldehyde (ISO 22197-2), removal of toluene (ISO 22197-3) and removal of formaldehyde (ISO 22197-4) [5]. These standards are suitable to determine the photocatalytic efficiency of gaseous pollutants removal on test pieces with dimensions 5x10 cm. To determine photocatalytic efficiency of air purifiers, it is suitable to use EN 16846-1. This standard is based on the degradation of the mixture of 4 VOCs in 1 m^3 test chamber.

In order to evaluate and standardize photocatalytic materials Czech Association of Applied Photocatalysis (ČSAF) was founded in the Czech republic [6]. ČSAF is professional association of legal entities, which have to certify photocatalytic products according to standard methods. ČSAF protects and organises the certification process but due to the independency and objectivity the testing is conducted in independent laboratories (which are established by universities).

Measured data are then assessed by an independent evaluator (an expert in the field of photocatalysis) and evaluated whether the used methodology corresponds to the standard. Bellow (Table 1) there is illustrated standard measurements, which is provided by UCT Prague.

Table 1: Standard of determination of photocatalytic efficiency of VOC's removal which is provided by UCT Prague

property	standard	Criteria of evaluation excellent	satisfactory
Removal of NO_x	ISO 22197-1:2007	0,5 µmol/5 h	>5 µmol /5 h
Air treatment - acetaldehyde	ISO 22197-2:2011	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h
Air treatment - toluene	ISO 22197-3:2012	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h
Air treatment formaldehyde	ISO 22197-4:2013	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h
Air purifiers	CEN 16846-1:2017	Minimum 90% removal of VOC's for 24 hours – 1m^3 cubic box	90% removal of VOC's for 4 hours – 1m^3 cubic box

The objective of the current contribution was to illustrate the techniques of determination of photocatalytic activity, which are available at the Laboratory of photocatalysis at UCT Prague. The use of individual methods is illustrated on TiO_2 nanotubes which seem to be promising photocatalytic material [7].

EXPERIMENTAL

The experimental setup of ISO 22197 methodology is illustrated in Fig. 1. The concentration of test gas is provided by two mass flow controllers, calibration gas is diluted using synthetic air to get total flowrate 1l/min (removal of acetaldehyde), 3 dm^3/min (removal of NO_x and formaldehyde) and 0.5 m^3 (removal of toluene). Output analysis is given by chemiluminescence NO_x analyzer, or gas chromatograph equipped with FID detector (VOC's). FID detector could be equipped with a Jetanizer Pt nozzle, which enables hydrogenation of CO_2 to methane which is than detectable. TiO_2 nanotubes were prepared by anodization of Ti foil. More experimental details are given in paper [7].

Fig. 1: Experimental setup according ISO 22197

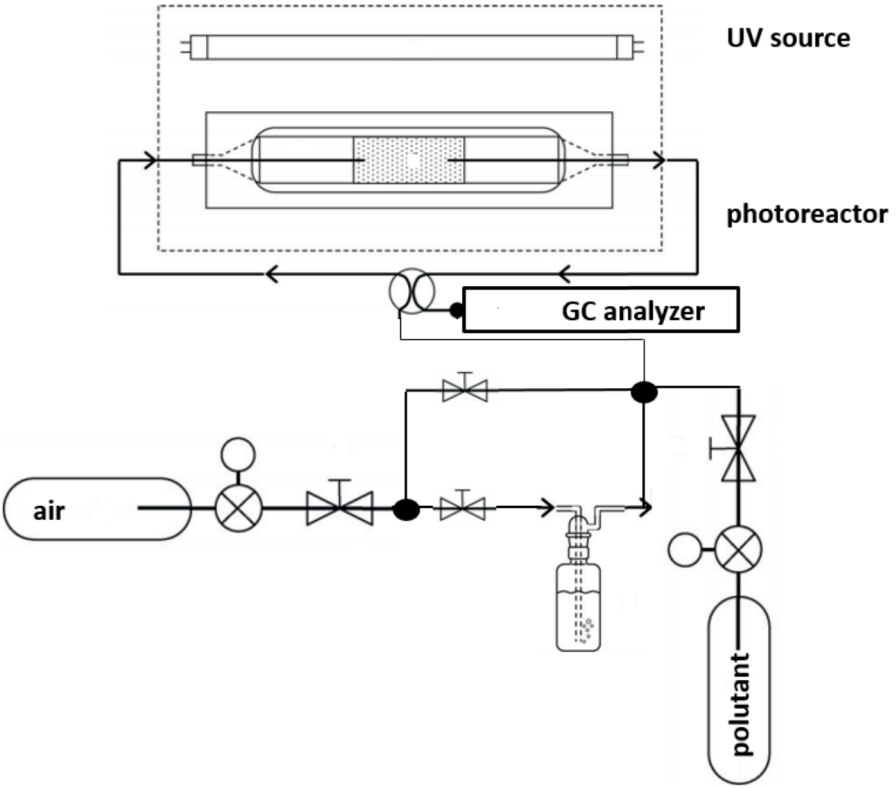
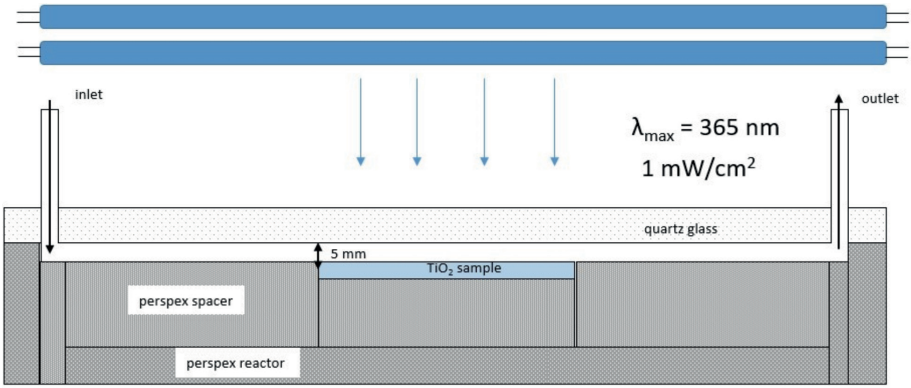


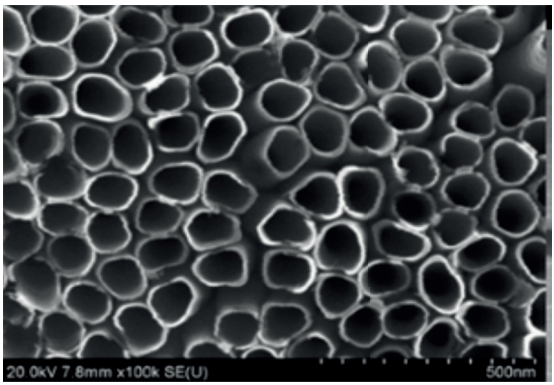
Fig. 2: Scheme of the photoreactor



RESULTS AND DISCUSSIONS

Fig. 2 shows SEM image of the TiO_2 nanotubes surface. The inner diameter of the nanotubes is about 100 nm with the wall thickness about 7nm. Fig. 2 shows the concentration dependence of acetaldehyde and hexane on the TiO_2 nanotubes sample (SEM image illustrated in Fig 3). We can see that by using acetaldehyde according to ISO 22197-2 we get a relatively high conversion about 70%. At such high conversion, the rate of photocatalytic reaction could be affected by mass transfer, thus, we replaced acetaldehyde with hexane, which is more difficult to photocatalytically oxidise, the second reason is that it contains 6 carbon atoms which after oxidation get a higher amount of CO_2 (which is better detectable). We can see that in the case of hexane, the conversion drops to 19%

Fig 2: TiO_2 nanotubes – thickness of the layer 4μm



Besides the determination of the concentration of degraded compounds, investigation of the level of mineralization and thus the amount of produced intermediates is also crucial.

To determine the level of mineralization the concentration of CO_2 can be followed as you can see in Fig 4. After start of UV irradiation, the concentration of CO_2 increases. From the stoichiometric equation (eq 1) the level of mineralization (eq. 2) can be calculated. In case of acetaldehyde the level of conversion (70%.) corresponds to level of mineralization (70%) which indicates that all acetaldehyde is transformed to CO_2, without forming a byproducts. On the other hand the level of hexane conversion is about 19% but the level of mineralization is slightly lower about 16% indicating that 84 % of degraded hexane is mineralized to CO_2 and the remaining 16 % is degraded to intermediates (various hydrocarbons)

Fig. 3: Concentration decay of acetaldehyde and hexane on TiO_2 nanotubular layer (thickness 4 μm),

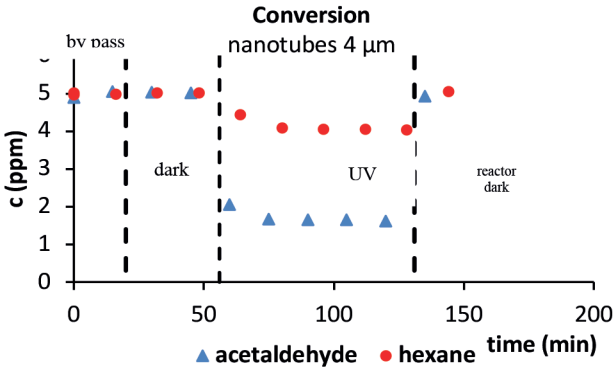
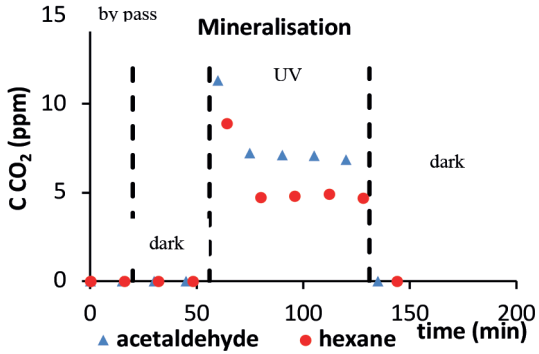


Fig. 4: CO_2 evolution during photocatalytic experiments on TiO_2 nanotubular layer (thickness 4 μm)



$$C_6H_{12} + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \quad \text{(eq. 1)}$$

$$\text{mineralisation} = 100 \cdot cCO_{2\ measured}/cCO_{2\ theoretical} \quad \text{(eq. 2)}$$

$$cCO_2\ \text{theoretical} = C0 \cdot N_{carbon\ atoms} \quad \text{(eq. 3)}$$

CONCLUSIONS

It was demonstrated that in some cases the modification of the standard ISO method is necessary. If the activity of the sample is too high (conversion higher than 70%), acetaldehyde can be replaced by a less degradable compound (hexane). Using GC-FID equipped with Pt Jetanizer , it is possible to calculate the level of mineralization which is the crucial parameter in the assessment of photocatalytic performance.

Acknowledgements: The authors would like to thank the Grant Agency of the Czech Republic (project number 21-27243S) for financial support. This work was also supported by the grant of Specific university research – grant No A2_FCHT_2020_123.

REFERENCES

1. Gholami, Z., S. Jalilisadrabad, and R. Amrollahi, Investigating the impact of using modified cool materials by titanium dioxide (TiO_2)-based photocatalytic self-cleaning nanoparticles in urban facades on urban microclimate parameters. Case Studies in Construction Materials, 2023. 19: p. e02268.
2. Rusek, J., et al., Composite TiO_2-SiO_2-REOs photocatalysts for water treatment: Degradation kinetics of monuron and its intermediates. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023. 445: p. 115025.
3. Bui, V.K.H., et al., Photocatalytic materials for indoor air purification systems: An updated mini-review. Environmental Technology & Innovation, 2021. 22: p. 101471.
4. Wu, C., et al., Photocatalytic hydrogen production from water and wastepaper on Pt/TiO_2 composites. Chemical Physics Letters, 2023. 826: p. 140650.
5. Mills, A., C. Hill, and P.K.J. Robertson, Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012. 237: p. 7-23.
6. Procházka, J. and M. Zukalová. Available from: https://www.fotokatalyza.org/.
7. Sopha, H., et al., Scaling up anodic TiO_2 nanotube layers for gas phase photocatalysis. Electrochemistry Communications, 2018. 97: p. 91-95.

SAMOČIŠTĚNÍ POVRCHU POMOCÍ FOTOKATALÝZY – EKOLOGICKÁ OCHRANA BUDOV A JINÝCH POVRCHŮ

SURFACE SELF-CLEANING BY PHOTOCATALYSIS – ECOLOGICAL PROTECTION OF BUILDINGS AND OTHER SURFACES

DUCHÁČEK T., MAGYAR P.

Advanced Materials – JTJ s.r.o., Kamenne Zehrovice, Czech Republic,
tomas.duchacek@advancedmaterials1.com

Summary

With the development of nanotechnology comes modern solutions for architecture and civil engineering in the form of new utility properties for the protection of outdoor surfaces. Photocatalytic products bring a higher standard in long-term protection against biological degradation, while the self-cleaning function prolongs the beautiful appearance or ensures its restoration in case of renovations.

Surfaces are also protected from UV degradation and require almost no maintenance. In contrast, sunlight becomes an ally in protecting buildings and other surfaces.

Effective photocatalytic products also come with another significant benefit of in the form of purification of the air both indoors and outdoors.

In addition, all these properties are easily measurable and comparable thanks to the ISO standards system. Everyone can thus verify the functionality of a given product and choose the most suitable one.

Key words

Smart coatings, photocatalytic coatings, sustainability, self-cleaning, air-cleaning

Od prvopočátků architektury bylo cílem architektů vytvářet stavby nejen užitné, ale i krásné. K udržení dlouhodobě krásného vzhledu se snažili používat různé typy materiálů s různými povrchovými úpravami, s cílem dosáhnout velké odolnosti vůči povětrnostním vlivům. Stejné cíle vždy měli i například sochaři s požadavkem na dlouhotrvající krásný vzhled jejich výtvorů. V neposlední řadě každý majitel jakékoliv stavby či pozemku má snahu udržovat svůj majetek co nejkrásnější a ideálně bez nekonečné údržby. K tomu všemu velmi napomáhá rozvoj nanotechnologií.

Pokud se k dobrým vlastnostem použitého materiálu přidá i schopnost samočištění povrchu, vznikne ideální bezúdržbová stavba. Fotokatalýza umožňuje tento sen realizovat. Kromě zachování vzhledu nových staveb lze ochránit i povrchy starší či již napadené. Pomocí fotokatalýzy lze chránit i památky a dlouhodobě zachovat jejich vzhled i po renovaci.

Obr. 1: Socha sv. Františka je každým rokem intenzivně milována ptáky a díky blízké moruši jejich „dárky“ mají silnou barvicí schopnost. Bez ohledu na to se povrch vždy vyčistí.



Jak to v praxi funguje? Stačí dostatek denního světla, které fotokatalytickému povrchu dodává energii k tomu, aby se jeho samočisticí funkce aktivovala. Při dobrých fotokatalytických produktech není ani potřeba přímé slunce a samočištění funguje i na stinných místech. Ve slunečním světle je obsažena vlnová délka UVA (365 nm), což je ta vlnová délka ze spektra UV, která je pro přírodu i člověka největším přínosem. Dá se říct, že fyzikální jev fotokatalýza je malinko darem z nebes. Kromě energie slunce nepotřebujeme pro aktivaci této funkce nic dalšího, každý povrch natřený fotokatalytickým produktem tak může neomezeně využívat benefity fotokatalýzy.

Jedním z omezení při zavádění novinek je typická lidská vlastnost – nevěřícnost. Každý si chce vše nějak otestovat, vyzkoušet, případně doložit testy. Často je realita taková, že i když budete mít spoustu certifikátů a nezávislých vědeckých studií, každý si chce vyzkoušet jakékoliv vlastnosti nového/neznámého produktu sám. Čím lepší vlastnosti se produktu připisují, tím větší je nedůvěra v jeho „zázračné“ vlastnosti. Proto je cílem ukázat netradiční (Obr. 1) až extrémní typy aplikací (Obr. 2) fotokatalytického produktu FN NANO® na různých površích ve venkovním prostředí. Praktické ukázky většinou přiblíží, respektive zvýší důvěryhodnost marketingových tvrzení.

Obr. 2: Aplikace FN NANO® přímo na napadenou fasádu, jen po vršek zábradlí (jak ukazují šipky). Postupem času se fasáda kompletně vyčistila.



Fotokatalytické produkty mají i další užitné vlastnosti, mezi které patří:

- Čištění vzduchu v exteriéru i v interiéru
- Prevence přenosu nákaz
- Ochrana povrchů před degradací UV zářením
- Dlouhodobá účinnost fotokatalytického povrchu
- Nátěry odráží solární radiaci a snižují tak zahřívání povrchu

Vlastnosti fotokatalytických produktů závisí na jejich účinnosti. Pro ověřování účinnosti slouží ISO normy. V České republice navíc vznikla jedna z prvních fotokatalytických asociací (Česká společnost pro aplikovanou fotokatalýzu – ČSAF) k tomu, aby certifikovala produkty v tomto rychle se rozvíjejícím odvětví a pomohla zavádět na trh jen produkty, které splňují požadovaná kritéria kvality.

Funkční nanonátěr FN NANO®

Vynikající pro dlouhodobou ochranu venkovních povrchů

- ✓ Aktivní a dlouhodobá ochrana proti napadení mikroorganismy, usazování špíny a degradujícím účinkům UV záření
- ✓ Vysoce oxidační povrch se super silným samočistícím efektem aktivovaným slunečním svitem
- ✓ Vysoká prodyšnost a paropropustnost
- ✓ Dobrá odstranitelnost a obnovitelnost bez porušení povrchu
- ✓ Důležitý vedlejší účinek: anti-graffiti a anti-sticker efekt
- ✓ Certifikováno pro beton, zdivo a minerální podklady (např. žula, pískovec, kámen)
- ✓ 10 let garance funkčnosti u svislých povrchů



SUPER SILNÝ SAMOČISTÍCÍ EFEKT

VYSOKÁ PARO-PROPUSTNOST

UV-FILTR BAREVNÁ STÁLOST

10 LET ZÁRUKA FUNKČNOSTI

OVĚŘENO PRAXÍ OD ROKU 2006 CERTIFIKOVÁNO

ASOCIACE KOROZNÍCH INŽENÝRŮ

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE



KURZ KOROZNÍ INŽENÝR

září 2024 až květen 2025

Přednášky a praktická cvičení:
Technopark Kralupy a SVÚOM s. r. o.

- Dvousemestrální kurz v oboru koroze a protikorozní ochrany organizovaný Asociací korozních inženýrů
- 104 hodin přednášek a 16 hodin praktických cvičení
- Přednášející odborníci z univerzit i z praxe
- Frekvence jeden den v týdnu jednou až dvakrát měsíčně umožňuje studium při zaměstnání
- Absolventi kurzu budou připraveni na certifikaci **Korozní inženýr podle Std 401 APC**
- Kurz Korozní inženýr je certifikovaný **European Federation of Corrosion (EFC)**

Kontakt:
Ing. Bc. Anna Knaislová, Ph.D.
knaisloa@vscht.cz
+420 605 765 560

www.aki-koroze.cz





ASOCIACE KOROZNÍCH INŽENÝRŮ

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

KURZ KOROZNÍ TECHNIK

září 2024 až prosinec 2024

Přednášky a praktická cvičení

- Jednosemestrální kurz v oboru koroze a protikorozní ochrany organizovaný Asociací korozních inženýrů
- 36 hodin přednášek a 4 hodiny praktických cvičení
- Přednášející odborníci z univerzit i z praxe
- Kurz probíhá hybridní formou s přednášením v Technoparku Kralupy
- Frekvence jeden den v týdnu jednou až dvakrát měsíčně umožňuje studium při zaměstnání
- Absolventi kurzu budou připraveni na certifikaci **Korozní technik podle Std 401 APC**
- Kurz Korozní technik je certifikovaný **European Federation of Corrosion (EFC)**

Kontakt:
Ing. Bc. Anna Knaislová, Ph.D.
knaisloa@vscht.cz
+420 605 765 560

www.aki-koroze.cz

NATURAL FILLERS FOR LONG-LASTING CORROSION PROTECTION

PŘÍRODNÍ PLNIVA PRO DLOUHODOBOU OCHRANU PROTI KOROZI

REITER S.

HOFFMANN MINERAL GmbH, Susanne.REITER@hoffmann-mineral.com

Summary

Outlook on the various possibilities of using a natural and functional filler in water-based anti-corrosion coatings. DTM formulations, primer as well as primer-surfacer based on different binders will be presented. A summary of the newest results in storage stability, adhesion and corrosion resistance tests is also included. Producing environmentally friendly and long-lasting anti-corrosion coatings for a world that lasts longer.

RHODOLINE® WA 2830 E : HIGH PERFORMANCE ADDITIVE TO IMPROVE SCRUB, WATER AND BLOCK RESISTANCE IN WATERBORNE PAINTS

RHODOLINE® WA-2830E-ECOLABEL, APE-FREE, LOW-VOC A LOW-SVOC DISPERZNÍ & KOMPATIBILIZAČNÍ ČINIDLO PRO VNITŘNÍ I VNĚJŠÍ VODOU ŘEDITELNÉ NÁTĚRY

KACZMAREK A.

Solvay SA, josef.martinek@azelis.com

Summary

This dispersing/ wetting and compatibilizer agent provides a superior water, scrub and block resistance in final paint. This makes it ideal for all PVC systems. In addition, Rhodoline® WA-2830E offers improved color acceptance, prevents rub out issues, color floating and can reduce the amount of TiO_2 without affecting the opacity. With this unique combination of properties, Rhodoline® WA-2830E can also minimize formulation costs. The product can be easily handled and there is no need to dilute it. Solvay is concerned about the environment, therefore this product is label free and Ecolabel.

120 Years
HOFFMANN MINERAL

Functional fillers for producing **environmet-friendly** and **long-lasting anti-corrosion coatings** for a world that lasts longer.

AKTIFIT Q	SILLITIN V 85	AKTIFIT AM
SILLITIN Z 89	AKTIFIT PF 115	AKTISIL AM

REDUCED COMPLEXITY, IMPROVED PERFORMANCE IN WATERBORNE FORMULATIONS: INHERENTLY MATTE ACRYLICS AND CATIONIC FUNCTIONALITY WITHOUT COMPATIBILITY ISSUES

GYGER F.

Zschimmer & Schwarz, f.gyger@zschimmer-schwarz.com

Using a proprietary process, Zschimmer & Schwarz offers an inherently matte acrylate polymer. After drying, a film with low gloss, high flexibility, excellent stability and, above all, excellent transparency is formed. The time- and labour-consuming incorporation of solid matting agents is eliminated, making the formulation much simpler, more stable and more economical.

The IPN technology (interpenetrating polymer network) of Zschimmer & Schwarz involves two different ionic structures in the same polymer network at a neutral pH value. These polymers form cationic functionalities during drying, providing excellent tannin, stain and dye blocking without the compatibility problems common to cationic polymers.

This talk outlines how these innovative polymer technologies benefit applications in graphic arts or wood coating, meeting the increasingly demanding requirements of modern coating formulations.

Key words

Waterborne acrylic polymer, Inherently matt, Stain blocking primer, Tannin blocking primer, Wood coatings


BRINGING YOUR IDEAS TO THE SURFACE
WATERBORNE POLYMERS AND BINDER SOLUTIONS
For more information:
coatings@zschimmer-schwarz.com
Follow us on LinkedIn:
/showcase/paints-coatings
ZSCHIMMER & SCHWARZ

STUDY OF THE EFFECT OF ALTERNATING CLIMATIC CONDITIONS AND MECHANICAL LOADING ON THE STRENGTH PROPERTIES OF JOINTS BETWEEN CAST EPOXY RESIN AND SOLID WOOD

STUDIE VLIVU STŘÍDÁNÍ KLIMATICKÝCH PODMÍNEK A MECHANICKÉHO ZATÍŽENÍ NA PEVNOSTNÍ VLASTNOSTI SPOJŮ MEZI LICÍ EPOXIDOVOU PRYSKYŘICÍ A MASIVNÍM DŘEVEM

PACAS P., TESAŘOVÁ D., KOVAŘÍK R., PAUL D.

Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav designu a nábytku, Brno

petr.pacas@mendelu.cz

Summary

This paper deals with the effect of climatic environmental conditions on the strength properties of the bond between casting epoxy resin and solid wood. Tests were carried out on specimens exposed to different climatic conditions. Normal conditions (temperature 25 °C; humidity 30 %), extreme conditions (temperature 50 °C; humidity

90 %) and aging simulations (alternating temperatures from -30 °C to +50 °C). Subsequently, the effect of these conditions on the tensile strength of the cast joint and on the impact toughness values was investigated. Furthermore, the adhesion and cohesion properties of the joint were investigated. The aim of the paper was also to evaluate how the addition of additives in the form of pigment and wood dust affects the quality of

the conversion of the cured cast epoxy resin structure. The results of the paper provide useful information on the suitability of using parts created by casting epoxy resins over solid wood.

Key words

strength properties of the joint, climatic conditions, aging, temperature alternation, casting epoxy resin, impact toughness, tensile strength, meranti, oak,

INTRODUCTION

Wood has been the main material for furniture for centuries, but recently there has been there has been a significant shift in the industry towards new materials and technologies that make it possible to create unique and unusual pieces of furniture. One of these innovative materials is composite, which combines cast epoxy resins with solid wood. While this trend originally originated overseas and has gained popularity among woodworking enthusiasts, it has now spread to Europe and has taken hold in medium and large enterprises in the furniture industry.

The use of cast epoxy resin in conjunction with solid wood in the manufacture of furniture elements requires careful adherence to correct procedures and, in particular, surface preparation of the material to ensure quality cohesion. However, despite the growing popularity of these materials, there is still a lack of sufficient research investigating the behaviour of these joints in different environments and during ageing.

This paper presents the results of experimental measurements that aim to fill this knowledge gap and provide insight into the behaviour of the bond between epoxy resin and solid wood under different climatic conditions and over an extended period of time.

Epoxy resins in the furniture industry

Research on joints between cast epoxy resin and solid wood is finding its way into the domestic market. Studies show that increasing the width of these joints negatively affects

their flexural strength, while the optical and mechanical properties of the joint are subject to changes in response to temperature fluctuations. Softer and more porous woods perform better. Epoxy resins are becoming increasingly popular in the furniture industry, particularly in the creation of coffee tables, desks and storage furniture. It should be noted, however, that the entire production process is more costly and time-consuming than traditional methods, which is reflected in the price of the final product. [1] [2] [3]

Epoxy resins

Epoxy resins are man-made polymeric materials that fall into the category of reactoplasts. This term refers to substances that contain more than one epoxy (oxirane) group in their molecules, which are groups with high reactivity. This reactivity allows interaction with various substances and the formation of solid macromolecular products. Due to these properties, epoxy resins find wide use as adhesives, potting compounds, laminates and varnish resins. No by-products are formed during the curing process and only minimal shrinkage of the material occurs. The cured products have excellent adhesion to metals, glass, ceramics and especially wood. Epoxy resins are known for their excellent chemical and electrical insulating properties, which remain constant over a wide temperature range. They also demonstrate high resistance to alkalis, acids and solvents. [4] [5] [6]

Effect of climatic conditions on polymer substances

Fluctuations in humidity and temperature have the potential to significantly affect the curing process of materials used in casting and can adversely affect the internal structure of the polymer. Improper storage of material components can cause degradation of these components, causing deterioration and changes in properties during the curing process and in the final cured product.

In addition, the materials are sensitive to environmental changes, which can result in modifications of dielectric properties, acceleration of corrosion and the development of dimensional changes in the polymers, leading to internal stresses and the occurrence of cracks. Changes in polymer crystallinity can also affect the aging process of the material and associated ozone diffusion and oxygen into the material. [7] [8]

Modifications

Polymer modification is carried out by various techniques, including the addition of fillers, pigments and plasticizers to the epoxy resin matrix, to improve toughness, flame retardancy and thermal stability. The current trend is to incorporate modifying agents not only to improve epoxy resins for casting, but also to promote sustainability and waste treatment. [9] [10] One recent study investigated the modification of epoxy resin-based polymer systems using carbon fibers derived from recycled hemp fibers, presenting previously unexplored possibilities. While maintaining the desired properties, cost-effectiveness and the development of affordable and cost-effective fillers are also important factors. [11] [12] Part of this paper focuses directly on the modification of casting epoxy resins, where the addition of additives (0.05% addition of synthetic mica-based pigment and oak wood dust) on the conversion quality of cured casting epoxy resin is investigated.

METHODOLOGY

Used materials

The experiment was carried out with VEROPAL UV Plus 100 epoxy casting resin. This system is mixed in a weight ratio of 100:40 (100 epoxy resin; 40 hardener). The woods used were oak (average moisture content of the samples 13.48%) and meranti (average moisture content of the samples 11.29%). In addition, the additives used in the quality of the conversion were oak wood dust and SYMIC C604 mica-based pigment powder. The additives were dosed at a ratio of 0.05 %.

Samples

The specimens were prepared by first casting larger formats (20x90x420 mm for the tensile test; 10x90x420 mm for the impact toughness test), which were cut into smaller formats

(10x20x90 mm for the tensile test; 10x10x90 mm for the impact toughness test) suitable for measurement on other instruments after curing. An exception was made for the specimens for the conversion quality test, which were cast directly into moulds with a corresponding shape of Ø 80x12 mm. The samples were always transported with one mixed batch of casting material.

Measurement methodology

To study the effect of the environment, the samples were divided into three different groups and subjected to different climatic conditions. The first group was stored for 21 days under normal climatic conditions with an average temperature of 24 °C and relative humidity of 30%. The second group was exposed to extreme climatic conditions for 21 days at a high humidity of 90 % and a temperature of 50 °C. The third group was subjected to a test according to standard ČSN 91 0279, which involved 30 cycles of exposure of the samples to a temperature of -30 °C for 1 hour, followed by transfer to normal climatic conditions for 15 minutes and finally placement in an oven at 50 °C. [13]

The mechanical tests themselves were carried out according to the principles of the relevant standards. Thus, the tensile test was carried out directly according to ČSN EN 205 (668508) and ČSN EN 1465 (668510). The impact strength test was based on the principles of ISO 179. And the conversion quality of the cured epoxy resin was tested according to ČSN EN ISO 2815 (673072). [14] [15] [16] [17]

RESULTS AND DISCUSSION

Influence of climatic conditions in the ultimate tensile strength test

In this paper, an analysis of the tensile strength of the joint between casting epoxy resin and wood was performed to evaluate the effect of different climatic conditions on its durability. The results are presented in figures with graphs including statistical evaluation.

Fig. 1: Graph of the 95% probability interval of the measured values of ultimate tensile strength for meranti

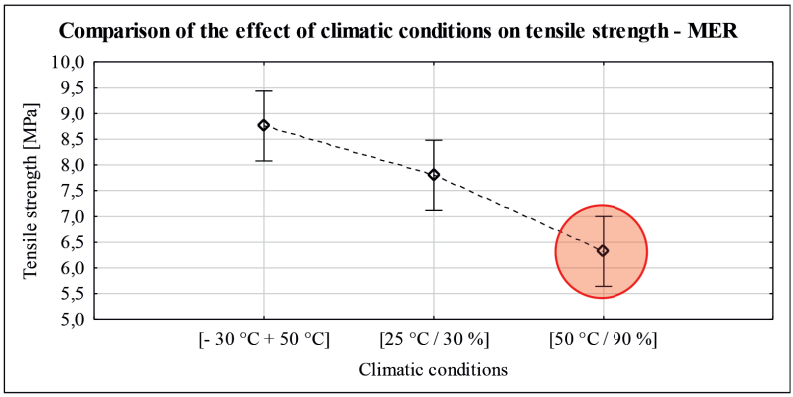
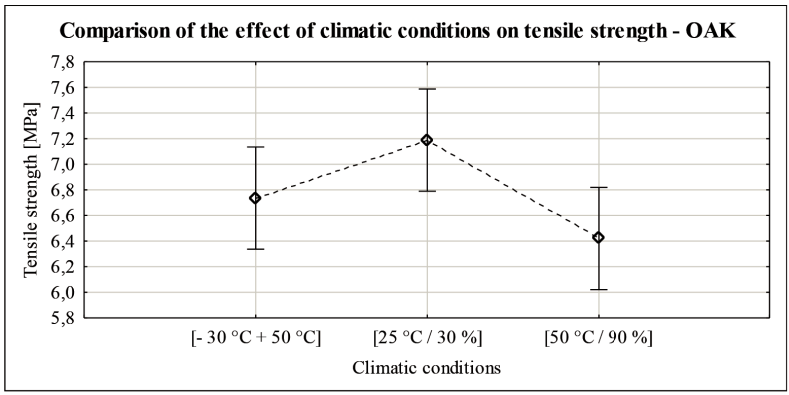


Fig. 2: Graph of the 95% probability interval of the measured values of ultimate tensile strength for meranti



Figures 1 and 2 present us that for the meranti tree species, statistically significant differences were found between normal and extreme conditions. This is a decrease in ultimate tensile strength for the specimens exposed to extreme climatic conditions. On the other hand, the effect of alternating temperatures after thirty cycles did not have a significant effect on the tensile strength properties of both wood species.

Influence of climatic conditions in impact toughness testing

The objective of the impact toughness test was to determine how the joints between the epoxy resin and solid wood resist mechanical energy. The test was performed on thirty specimens, and the results will be presented in a statistical format, similar to the previous test.

Fig. 3: Graph of the 95% probability interval of the measured impact toughness values for meranti

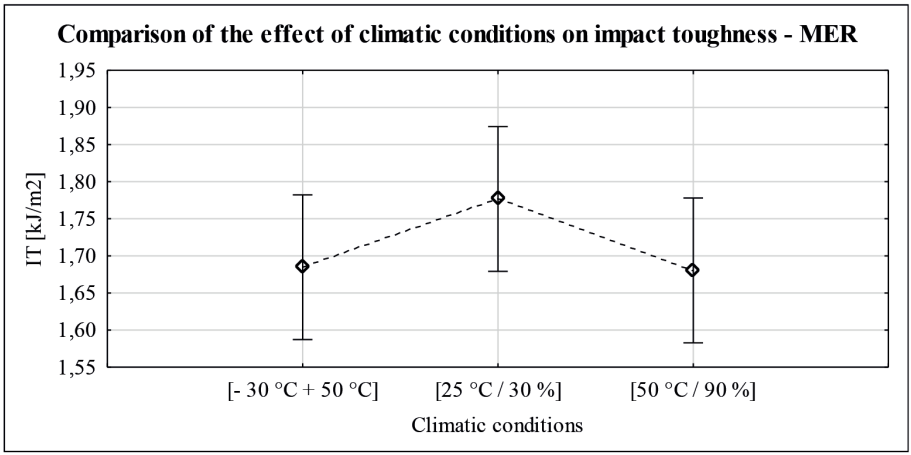
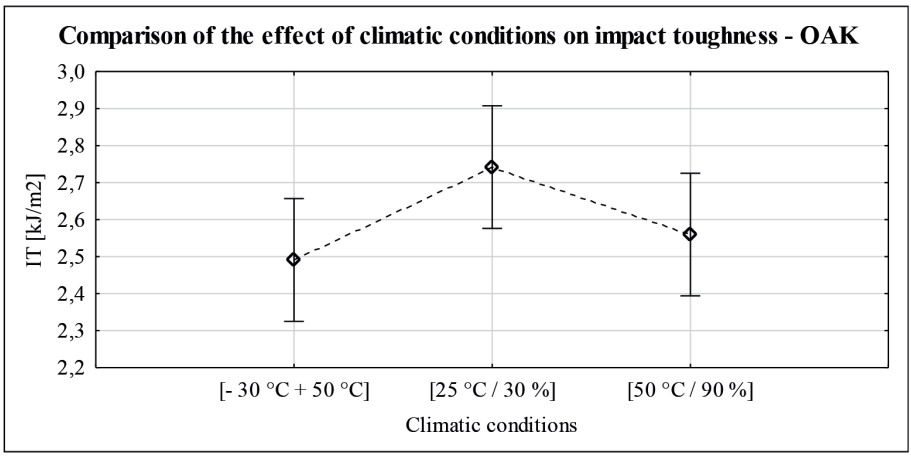


Fig. 4: Graph of the 95% probability interval of the measured impact toughness values for oak



From the data shown in Figures 3 and 4, it can be concluded that neither the change in climatic conditions nor the change in temperature had a significant effect on the impact toughness values for individual trees.

Connection qualities for the ultimate tensile strength test

The results shown in the following figure illustrate the quality of the connection, focusing on the discovery of defects in the form of adhesive or cohesive failure.

Fig. 5: Evaluation of connections in terms of detection of defective connections in tensile testing

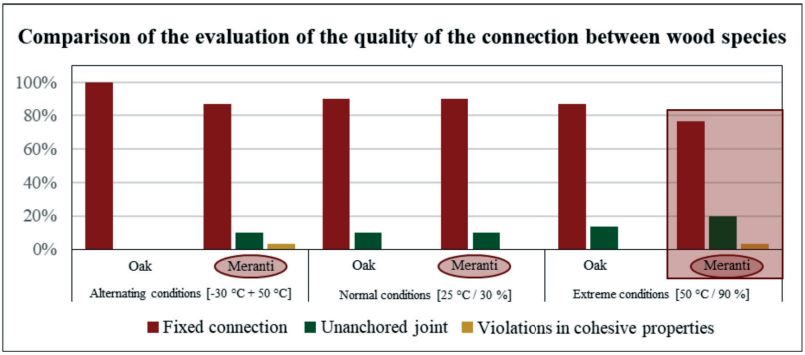
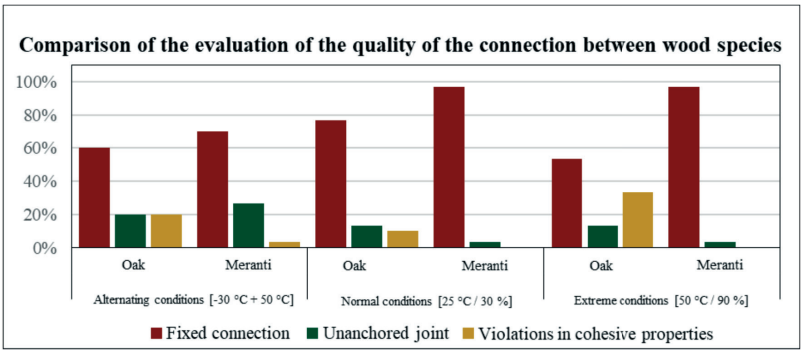


Figure 5 shows that a higher incidence of defective connections is observed in joints with meranti. Mostly under extreme conditions.

Connection qualities for the impact toughness test

The next figure shows the results that focus on link quality assessment. The main objective was to identify potential deficiencies associated with failures in adhesion or cohesion properties.

Fig. 6: Evaluation of connections in terms of detection of defective connections in tensile testing

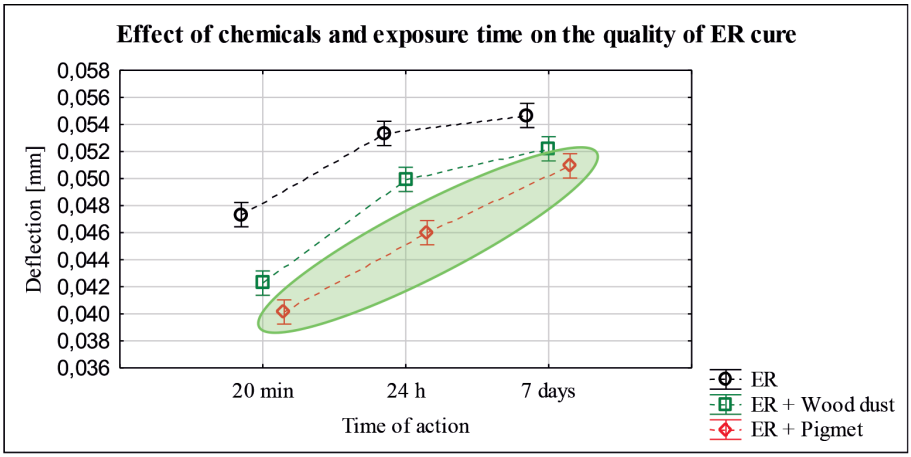


From the results presented in Figure 6, it can be determined that specimens exposed to normal climatic conditions are less susceptible to the formation of defects in the joint. In contrast to the ultimate tensile strength test, a higher percentage of failure in the cohesive properties can be detected.

Evaluation of the conversion quality test

The aim of the laboratory experiment was to evaluate the effect of the addition of pigment or other additives on the conversion process of the epoxy resin structure during curing. At the same time, the effect of the chosen additives on the final structure of the material was analysed.

Fig. 7: Statistical analysis of variance data for the effect of chemicals and time on the quality of cured casting epoxy resin



The results presented in Figure 7 show the statistically evaluated results of the conversion quality test. It can be determined that the addition of the selected additives improves the conversion of the cured casting epoxy resin, thus making it more resistant to chemical attack.

CONCLUSION

The aim of this study was to investigate how climatic conditions affect the properties of the solid wood - cured epoxy resin joint. Based on the results obtained, it can be concluded that extreme climatic conditions (temperature 50 °C; humidity 90 %), negatively affect the strength of the joint in both tested woods. However, no significant differences were observed in the aging simulation with temperature fluctuations between +50 °C and –30 °C compared to normal climatic conditions.

The impact toughness test showed no significant differences between the wood species in response to different environments. However, a higher percentage of defective joints was observed in oak, which was due to extreme climatic conditions that caused polymer degradation and wood swelling. Despite these defects, the joint strength remained acceptable.

The addition of a synthetic mica-based pigment to the epoxy resin positively affected the quality of the cured structure and surpassed the quality of wood dust.

Overall, it can be concluded that the type of compound under investigation is suitable for use in the furniture industry, provided the correct working procedures are followed. It is also important that appropriate surface treatments are used to minimise the negative effects of the external environment and to prolong the life of the products.

REFERENCES

[1] PACAS, P. 2020. Spojování masivního dřeva epoxidovými pryskyřicemi. Bakalářská práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Lesnická a dřevařská fakulta.

[2] PACAS, P. 2022. Vliv střídání klimatických podmínek a mechanického namáhání na pevnostní vlastnosti spojů licích pryskyřic a masivního dřeva. Diplomová práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Lesnická a dřevařská fakulta.

[3] KOVAŘÍK, R. 2020. Povrchová úprava jídelních stolů a stolků licími pryskyřicemi. Diplomová práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Lesnická a dřevařská fakulta.

[4] LIDAŘÍK, M. 1983. Epoxidové pryskyřice. 3., přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL, Makromolekulární látky.

[5] MLEZIVA, J. 1993. Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles, ISBN 80-901570-4-1.

[6] PHAM, H.Q. a MARKS, M.J. 2002. Epoxy Resins. Encylopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons. ISBN 9781118633892.

[7] GONZÁLEZ, M., CABANELAS, J., BASELGA, J. 2012. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. University Carlos III of Madrid Spain.

[8] NIZIN, D., NIZINA, T.A., KANAEVA, N.S., GORENKOVA, A. 2021. The Effect of Natural Climatic Aging on Damage Accumulation Kinetics in the Structure of Epoxy Polymers Under Tensile Loads.

[9] KUBEŠ, T. 2020. Možnosti modifikace epoxidové směsi nanometrickým plnivem. Diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.

[10] MOHAN, P. 2013. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. Polymer-Plastics Technology and Engineering.

[11] BARTOLI, M., DURACCIO, D., FAGA, M., PIATTI, E., TORSELLO, D., GHIGO, G., MALUCELLI, G. 2022. Mechanical, electrical, thermal and tribological behavior of epoxy resin composites reinforced with waste hemp-derived carbon fibers. Journal of Materials Science.

[12] SZEWCZAK, A., SZELĄG, M. 2019. Modifications of Epoxy Resins and their Influence on their Viscosity. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.

[13] ČSN 91 0279 (910279), 1989. Nábytek. Metody zjišťování odolnosti povrchu proti změnám teploty.

[14] ČSN EN 205 (668508), 1995. Zkušební postupy pro lepidla na dřevo pro nekonstrukční stavební díly. Stanovení pevnosti lepeného spojení při tahovém namáhání.

[15] ČSN EN 1465 (668510), 1997. Lepidla - Stanovení smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na přeplátovaných tělesech.

[16] ČSN EN ISO 179-1 (640612), 2011. Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška.

[17] ČSN EN ISO 2815 (673072), 2004. Nátěrové hmoty - Buchholzova vrypová zkouška.

ANALYSIS OF DURABILITY CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON EPOXY CASTING RESINS AND SOLID WOOD WITH FOCUS ON SURFACE FINISH

ANALÝZA ODOLNOSTNÍCH CHARAKTERISTIK KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU NA BÁZI EPOXIDOVÝCH LICÍCH PRYSKYŘIC A MASIVNÍHO DŘEVA SE ZAMĚŘENÍM NA POVRCHOVOU ÚPRAVU

KOVAŘÍK R.[1,2], TESAŘOVÁ D.[2], KÚDELA J.[1]

1 Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakult, Katedra náuky o dreve, T. G. Masaryka 2117/24, 960 01 Zvolen

2 Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav designu a nábytku, Brno, Zemědělská 1, PSČ 613 00,

kovaik.radek@seznam.cz

Abstract

This paper focuses on investigating the durability characteristics of a composite material formed by combining epoxy casting resins and solid wood, while analyzing the effect of surface treatments and their durability. In this paper, the response of this material to various external factors including mechanical wear, water vapour exposure and the effect of temperature alternation are investigated.

Key words

Epoxy resin, surface treatment, durability, contact angle, SEM analysis, micro scratching, water vapour, temperature alternation.

INTRODUCTION

In the field of materials research and engineering, composite materials based on epoxy casting resins and solid wood have become an object of increased interest. This group of materials offers promising applications due to their unique combinations of properties that combine aesthetic properties with exceptional mechanical characteristics.

Research into the durability properties of these composite materials is becoming increasingly urgent, as their durability and reliability are key factors in deciding their use in a wide range of applications. This work focuses on the durability of epoxy casting resin and solid wood composite material to various external influences such as mechanical damage, water vapour and temperature alternation effects.

The aim of this work is to provide a deeper understanding of the resistance mechanisms of this material and to identify strategies for its improvement through surface treatments. The results of this analysis should contribute to the improvement of composite materials, which could enhance their potential for use in demanding engineering and design applications.

APPLICATION OF EPOXY RESINS IN FURNITURE INDUSTRY

Epoxy resins, due to their important mechanical properties such as high strength and resistance to chemical aggressors, find extensive use in the furniture and design industry. These characteristics enable epoxy resins to produce surfaces that are smooth and non-porous, which is particularly crucial for furniture components such as tables, desks and cabinets where long-term durability and resistance to damage are essential. In addition, epoxy resins have the ability to be colour matched and moulded into different shapes and designs, enabling them to meet the demanding aesthetic and functional requirements of the furniture industry.

The synergy with solid wood and other materials results in unique and durable composite materials that are widely used in the furniture and design industries. Thus, it can be concluded that epoxy resins are an outstanding material for furniture manufacturing due to their significant mechanical properties and ability to create smooth surfaces.

The main properties of epoxy resins include:

- Low emission of volatile products during the polymerisation reaction.
- Flexibility in the choice of monomers and comonomers, allowing a wide range of products with different properties, from low Tg rubbers to high Tg materials.
- The possibility of using and combining different polymer chemistries suitable for specific processing needs.
- Very low shrinkage during polymerisation, reducing the risk of cracking or deformation of products.
- Very high adhesion to different surfaces due to the polar groups present in the structure.

ANALYSIS OF THE RESISTANCE CHARACTERISTICS OF EPOXY RESINS TO EXTERNAL INFLUENCES.

Epoxy resins are an important element in the field of polymeric materials with a wide range of applications. Their ability to withstand external influences plays a key role in determining their durability and performance.

- Effect of water vapour on permeability: Water vapour can affect the strength and structure of epoxy resins. Investigating water vapor absorption and its effect on the material is essential to detect potential problems.
- Mechanical wear: Micro scratches and mechanical wear are common in many applications. The analysis focuses on the behaviour of epoxy resins during these processes and how to improve their durability.
- Resistance to thermal stress: Epoxy resins are subjected to alternating temperatures, which can cause thermal stresses. This paper discusses their thermal stability and the factors that affect their resistance to temperature changes.
- Contact angle: contact angle plays a role in the adhesion of epoxy resins to different surfaces. Its analysis is key to understanding the interactions between resins and different materials.

The following types of resistances selected, have the potential to degrade or degrade the epoxy. These investigations are key to identifying potential risks and issues that could lead to complaints in furniture manufacturing.

SURFACE FINISH OF EPOXY RESIN AND SOLID WOOD COMPOSITE

Composite materials composed of wood and polymer epoxy resins require a specific surface treatment. This treatment serves as a polymer matrix between the composite and its surrounding environment, allowing the two to interact effectively. When applying such a treatment to furniture elements, it is important to consider both protective and visual aspects. The key objective is to ensure that the composite material can withstand external influences, namely mechanical abrasion and indentation, chemical and physical factors and the effects of changing environ-

mental humidity.

The purpose of the protective function of the coating is to enhance its:

- Resistance to mechanical abrasion and indentation.
- Resistance to chemical and physical factors (water, chemicals).
- Changing environmental humidity.
- Exposure to sunlight, UV radiation and heat.
- Resistance to dry and moist heat and cold liquids.
- Resistance to alternating heat

MATERIALS USED

During the experiment, composite materials with dimensions of 30 mm x 150 mm x 300 mm, consisting of epoxy casting resin and solid wood, were prepared and verified. These materials were shaped into a sinusoidal pattern to analyse the stress concentration at the joints. Significantly, four different types of surface treatments were applied to these materials. Table 1 shows the characteristics of the wood species used for the composite.

Tab. 1: Characteristics of the wood species used for the preparation of the composite.

Name	Latin name	Mark	Density (kg.m^{-3})	Humidity (%)
Ash	Fraxinus L.	JS	670	8 ± 10
Mahogany	Mahagoni S.	MAH	700	8 ± 10
Walnut	Juglans L.	OR	660	8 ± 10

Tab. 2: Characteristics of the epoxy resin used to prepare the composite.

Component substance	Chemical formula / type	Density g cm^{-3})
Epoxy resin	4,4‘-Isopropylidendiphenol	1,205 - (20 °C)
Hardener	POLYOXYPROPYLENEDI-AMIN	0,948 - (20 °C)

Tab. 3: Characteristics of the coatings used.

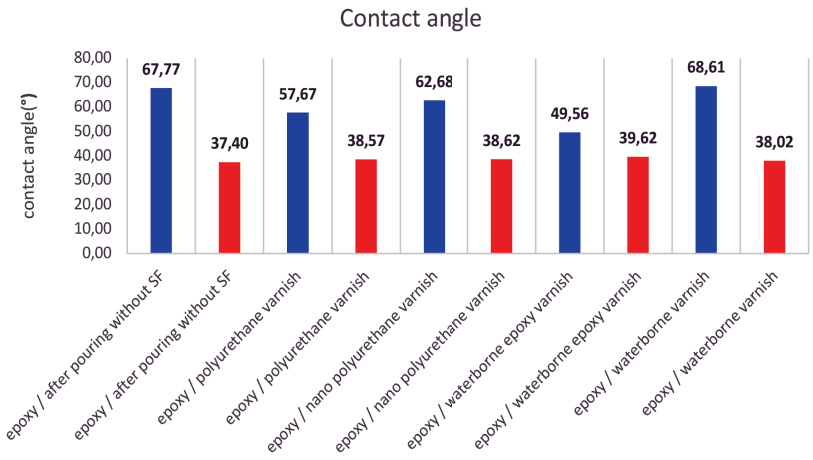
Component substance	Mark	Type
Waterborne epoxy varnish	AQUA EPOXY	Two component
Water-based varnish	AQUA	Single component
Polyurethane varnish	PUR	Single component
Nano polyurethane lacquer	NANO PUR	Two component

EXPERIMENTAL PART

Contact angle:

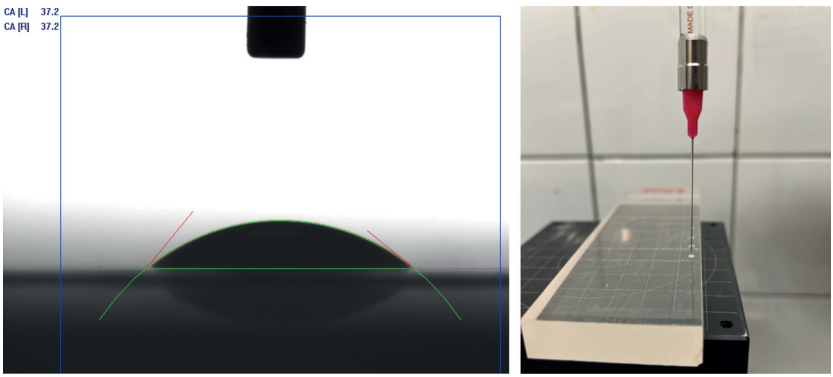
In this study, contact angle measurements were made on the surface of the composite material. This measurement was performed using two different liquids: water and diiodomethane. The contact angle measurement allowed to evaluate how the surface treatment affects the interaction between the liquid and the surface of the material. Contact angle measurements with a polar liquid can provide information on the hydrophobic or hydrophilic properties of the epoxy surface treatment and its ability to resist moisture. On the other hand, measurements with diiodomethane can show how the coating reacts to a liquid with different properties.

Fig. 1: Contact angle measurement of epoxy resin and surface finish



Comment: the blue colour represents the liquid water when measuring the contact angle and the orange colour represents diiodomethane.

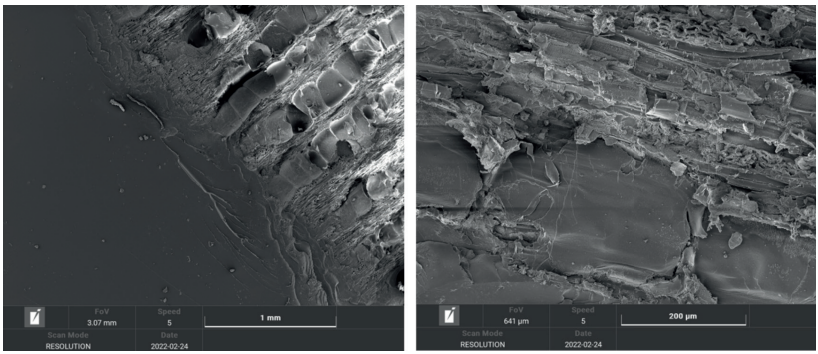
Fig. 2: Determination of the contact angle of epoxy resin and surface finish (Kúdela, 2023)



SURFACE STRUCTURE OF THE MATERIAL - SEM ANALYSIS

In this study, the composite material, consisting of solid wood and epoxy resin, was subjected to a thorough SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis. This analysis was carried out in order to image and examine the surface of the composite material in detail. The SEM enabled high resolution images of the surface to be obtained, which allowed variations in the surface structure, defects, roughness and morphology of the material to be identified and analysed.

Fig. 3: SEM analysis of composite material. (Kovařík, 2022)



TEMPERATURE CHANGING

This test was conducted based on a thorough analysis of how extreme temperature fluctuations affect a composite material composed of epoxy resin and solid wood. The main objective was to evaluate in detail the effect of these extreme temperature conditions on the physical and mechanical characteristics of the material.

During the experiment, the samples were subjected to cyclic temperature changes from extremely low values (-30 °C) to high temperatures (+50 °C), simulating a wide range of climatic conditions. The responses of the composite to these conditions, namely potential deformation, adhesion problems or changes in surface finish, were closely monitored over 40 cycles.

Fig. 4: Micro deflection at alternating temperatures of epoxy resin with different types of surface treatment.

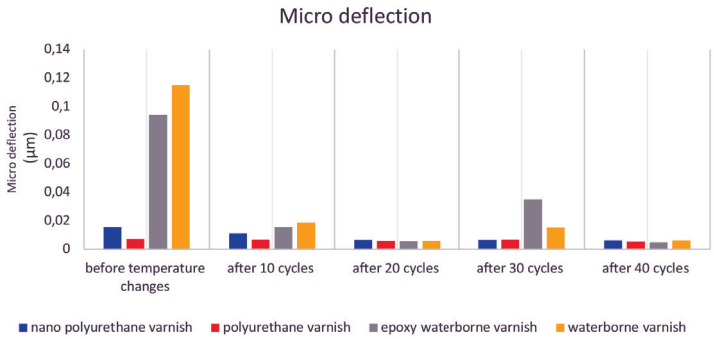
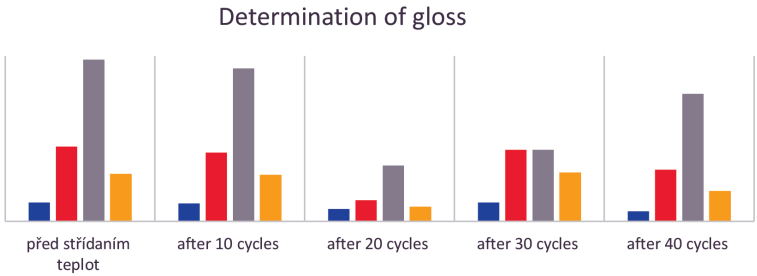


Fig. 5: Determination of gloss at changing temperatures of epoxy resin with different types of surface finish.



EPOXY RESIN RESISTANCE TO WATER VAPOUR

The water vapour resistance of the composite surface treatment was tested in accordance with EN 438-2. After exposure to water vapour for 60 minutes, a 7 cm long crack was found at the bond between the cured resin and the solid wood. This crack is deep and indicates significant damage to the surface and material. The uncoated composite was also tested, and micro cracks were observed after exposure to water vapour.

Fig. 6: Visual representation of sample damage after steam exposure. (Tesařová, 2020)

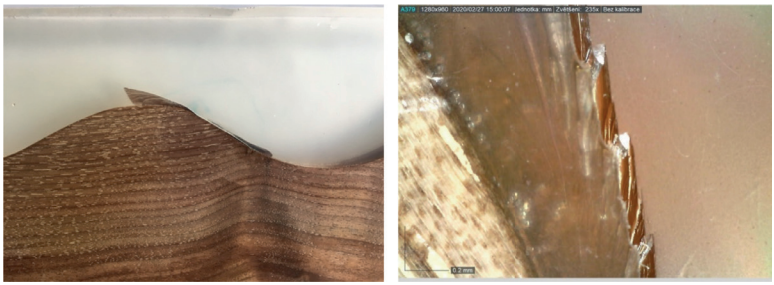
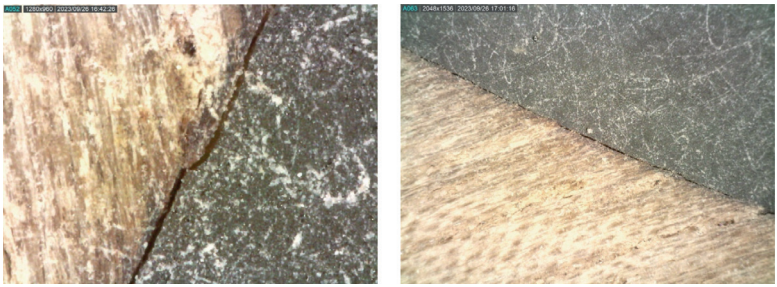


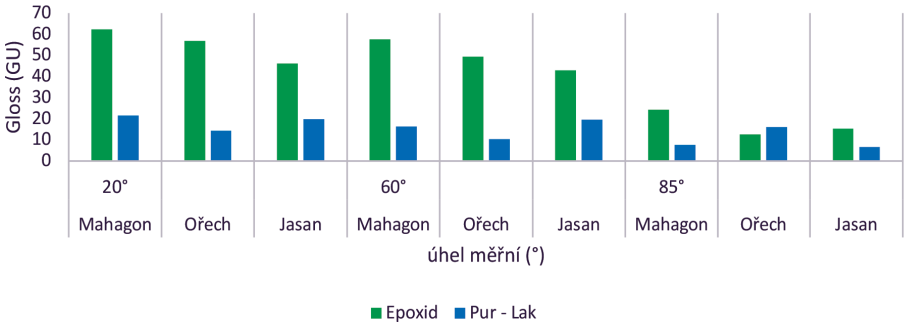
Fig. 7: Visual representation of sample damage after steam exposure in an uncoated sample (magnification 236x). (Kovařík, 2023)



MICRO SCRATCHING

The measurement of the surface resistance to micro scratches was carried out using a Martindale instrument. The gloss was determined before and after scratching on a composite consisting of epoxy resin and a growing material, with a polyurethane varnish finish. The results show that the unfinished surface of the composite is very susceptible to micro-scratching compared to the polyurethane varnish coated composite. Thus, the use of a suitable surface treatment significantly improves the micro scratch resistance of epoxy resin. These results confirm the main idea of surface treatment. The best resistance was observed for the polyurethane coating.

Fig. 8: Difference in gloss determination delta Δ - micro scratch tests for composite without surface treatment and with polyurethane surface finish.



EVALUATION AND DISCUSSION

The aim of our study was to comprehensively investigate the resistance of a composite material based on epoxy resin and solid wood to extreme temperature changes. The main purpose was to analyze how this extreme temperature variation affects the physical and mechanical characteristics of the material, and thus to investigate its overall stability and durability. The tests carried out involved cycling temperatures from extremely low to extremely high values, aiming to simulate the different climatic challenges that a composite material may face in real conditions. The aim was to monitor the material‘s response to this temperature change and analyse the effect of this change on its properties.

Extreme temperature variations have the potential to cause deformation of the composite. Increasing temperature results in softening of the epoxy resin, which can cause dimensional changes in the material. This effect is particularly significant when the material is exposed to high temperatures for extended periods of time, such as during transport in hot climates. Furthermore, we observed a negative effect of extreme temperatures on the surface finish of the composite. This condition can lead to loss of surface gloss and aesthetic properties. This is of particular importance in cases where the appearance of furniture or composite parts is a key consideration.

The selection of suitable surface finishes is essential to protect the material from the adverse effects of changing temperatures. The use of surface treatments such as polyurethane lacquer contributes to the composite‘s greater resistance to micro-scratches and keeps its surface in optimum condition.

CONCLUSION

The selection of appropriate surface treatments becomes a key factor in maintaining the composite's resistance to adverse thermal effects. The use of quality finishes such as polyurethane varnish can minimize the detrimental effects of temperature changes and maintain the aesthetics of the material.

The results are key to a deeper understanding of the behaviour of this composite material and can be used to develop more effective surface finishes to improve it. This work offers a promising contribution to the development of engineering and design applications of this material.

Overall, the paper provides important insights for industrial and furniture applications of the composite material. The development of optimal surface treatments and preventive measures can ensure the long durability and stability of the material, which is of particular importance for the furniture industry.

REFERENCES

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.

HAPRER, CH. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites, 4.vydání, McGraw

Hill Professional, 2002, 884 s. ISBN: 978-00-71384-76-6.

BHATNAGAR, M. Epoxy resins. CRC Press, Inc, 1996. The Polymeric Materials En-cyclopedia. Dostupné z: http://www.ieee.org/index.html.

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

SIDNEY H. GOODMAN,6 - Epoxy Resins,Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition),William Andrew Publishing, 1998,Pages 193-268, ISBN 9780815514213, Do--stupné z: http://www.sciencedi-rect.com/science/article/pii/B9780815514213500096

Bikerman, J. J., 2012, The Science of Adhesive Joints. Elsevier.

TESAŘOVA, D., CHLADIL, J., ČECH, P., 2010, Ekologicke povrchové úpravy. 1. vyd. Brno: Edični středisko Mendelovy univerzity v Brně. 126 s. ISBN 978-80-7375-388-7.

KÚDELA, J., 2010, Faktory podmieňujúce kvalitu povrchovej úpravy, prezentace Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene.

KALENDA, P. KALENDOVÁ, A.: Technologie nátěrových hmot I. Pojiva,

rozpouštědla pro výrobu nátěrových hmot. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004.

323 s. ISBN 80-71-94-660-5.

KOVAŘÍK, R., TESAŘOVÁ, D., PACAS, P., SVOBODA, J.

Properties and Application of Surface Coatings on Composite Material Based on Epoxy Casting Resins and Solid Wood. Technická univerzita vo Zvolene, 2023, s. 60–73. ISBN 978-80-228-3365-3.

STANDARDS

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 ISO 2813 (673066). Nátěrové hmoty – Stanovení zrcadlového lesku nátěrů bez obsahu kovových pigmentů při úhlu 20°, 60° a 85°., 2016.

ČSN 67 3098 (673098). Nátěrové hmoty. Stanovení odolnosti proti střídání teplot

ČSN EN ISO 7783 (673093). Nátěrové hmoty – Stanovení propustnosti pro vodní páru

FAILURE OF THE SURFACE TREATMENT OF BAKING SHEETS

SELHÁNÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY PEČÍCÍCH PLECHŮ

MINDOŠ L.

SVÚOM s.r.o., mindos@svuom.cz

Summary

The study clarifies the sequence of causes that quickly resulted in the formation of undesirable defects in the surface treatment of baking sheets. Defects in the surface finish gradually increased and their number constantly increased until it became impossible to use baking sheets in the process of baking dough, because the surface of the sheets was exposed due to the defects and thus the anti-adhesive properties were lost, and the baked products could not be easily removed from the sheets.

Keywords

Baking sheets, non-stick surface treatment, Teflon filler, blistering defects, abrasive corundum blasting, abrasive stuck in the base metal, AlMg3 alloy.

1 ÚVOD

Pečící plech je pojem známý široké veřejnosti. Lze říci, že téměř každý se s nějakým typem pečícího přípravku setkal, resp. měl možnost ho použít. Namátkou můžeme zmínit z historie např. keramické glazurované pečící formy, později litinové, ty lepší opět glazurované, později železné, resp. ocelové bez nebo s glazurou, z novější historie skleněné, a nakonec z tenkého ocelového plechu potaženého anti-adhezními, tedy nepřilnavými povrchovými úpravami, nejčastěji na bázi silikonových a později polyfluorovaných organických povlaků.

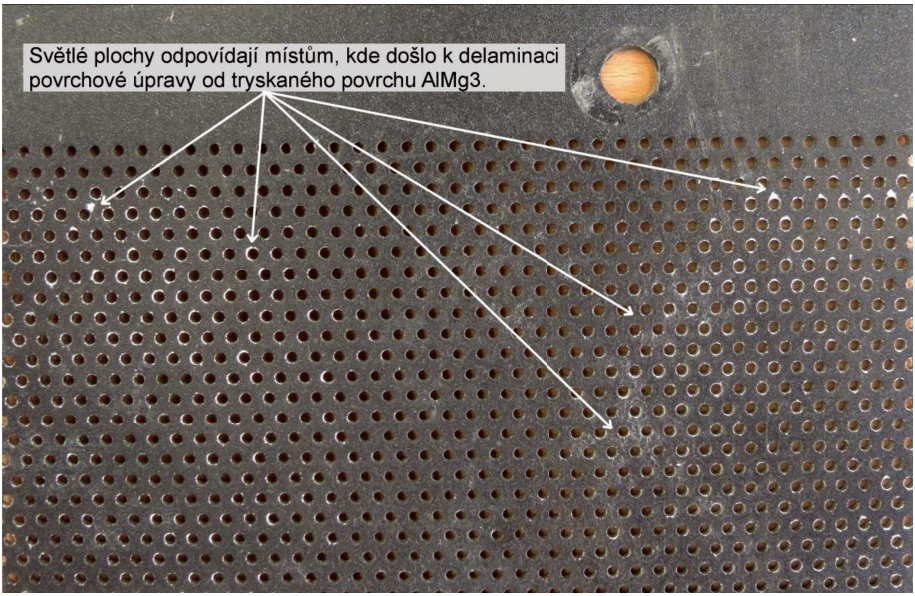
Je zřejmé, že rozdíl mezi použitím pečících přípravků v domácnosti a použitím v průmyslové praxi (baker industry) je obrovský, a to zejména z hlediska odolnosti nepřilnavých povlaků vůči opakovanému otěru, oděru, ometání, zakládání těsta, tedy vůči celkovému počtu výrobních pekárenských cyklů. Proto jsou nepřilnavé povlaky často formulovány na bázi polyfluorovaných organických polymerů, specificky modifikovaných ať už pevnými nebo kapalnými aditivy.

V uvedené studii bylo prováděno laboratorní zkoumání předčasně poškozených pečících plechů, s povrchou úpravou zhotovenou třemi vrstvami z kapalných nátěrových hmot aditivovaných jemně dispergovanými částicemi Teflonu (PTFE) a velmi tenkými lamelárními slídovými částicemi. Kapalná pojivová báze nátěrových hmot byla deklarována pro použití až do trvalých provozních teplot 250 °C.

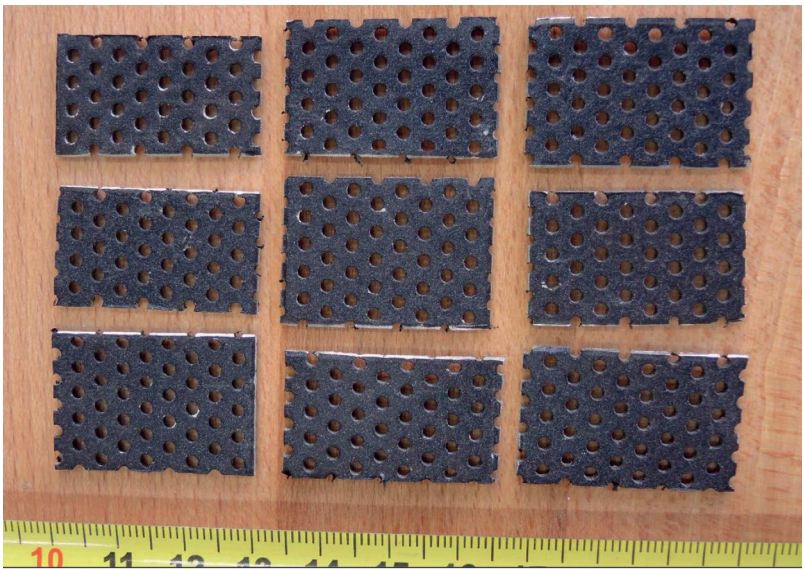
Nosný materiál pečících plechů byla slitina AlMg3 z důvodu vysoké tepelné vodivosti, nízké hmotnosti a dostatečné tuhosti, přičemž tloušťka plechu byla 2 mm a plech byl proveden jako hustě děrovaný, s průměrem otvorů 2 mm. Příprava plechů před 3-vrstvým lakováním byla provedena důkladným tryskáním korundovým abrazivem, bílým korundem. Z hlediska přeúpravy plechů tryskáním a aplikací speciálních typů tepelně odolných nátěrových hmot a provedení 3 vrstev nátěrů bylo očekáváno, že povrchová úprava (PÚ) bude sloužit po požadovanou dobu cca 12 měsíců.

2 POPIS EXPERIMENTÁLNÍCH METOD

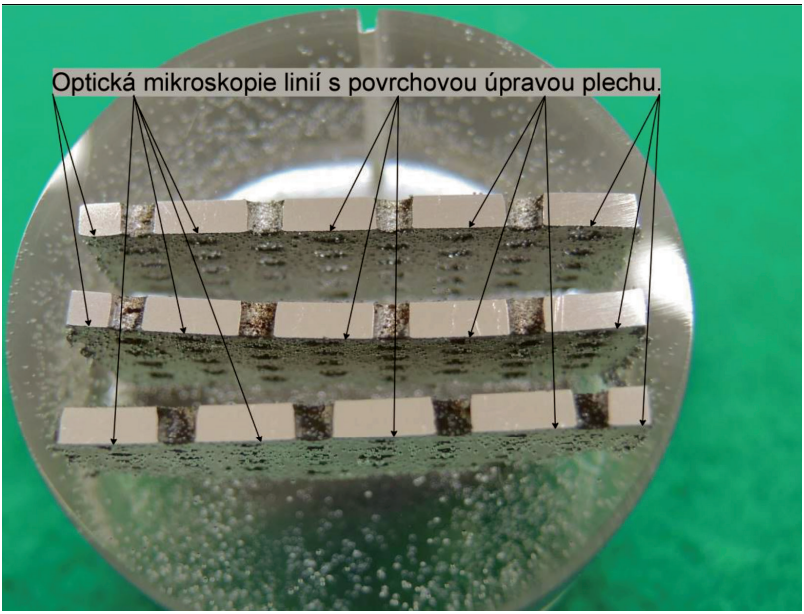
Obr.1: Postupná delaminace antiadhezní povrchové úpravy = ztráta funkčnosti pečícího plechu.



Obr. 2: Výběr vzorků z míst s relativně málo delaminovanou povrchovou úpravou pečícího plechu pro optickou mikroskopii kolmého řezu všemi vrstvami povrchové úpravy plechu.



Obr. 3: Multičetný vzorek kolmého výbrusu pro optickou mikroskopii defektů v PÚ plechu.

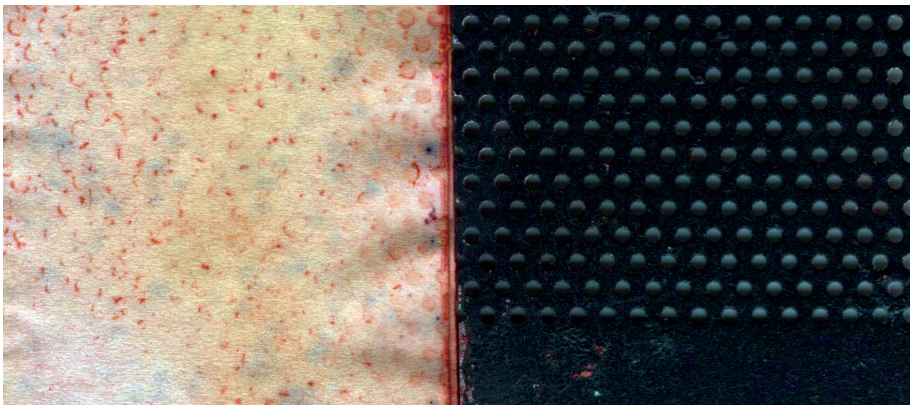


Obr. 4: Experimentální provedení důkazu Al^{3+} iontů prostupujících přes 3 vrstvy PÚ pečícího plechu.

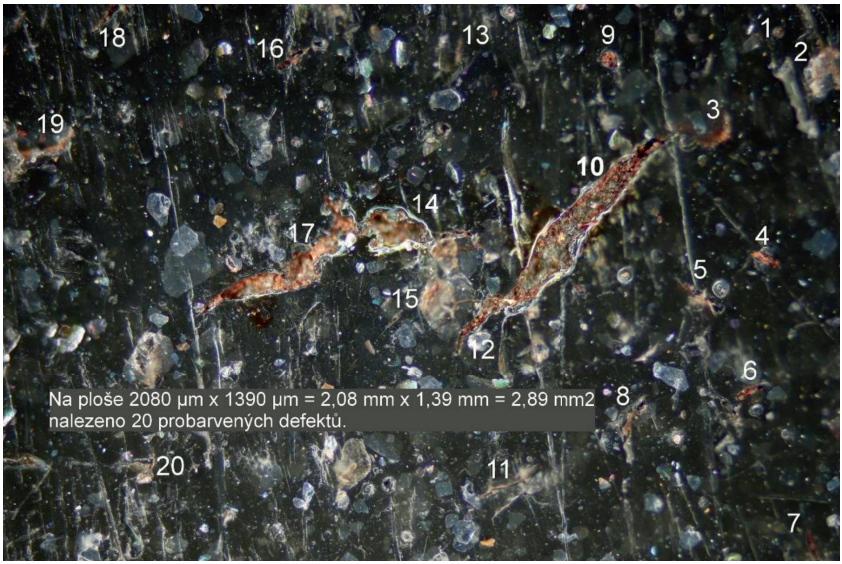


3 VÝSLEDKY A DISKUZE

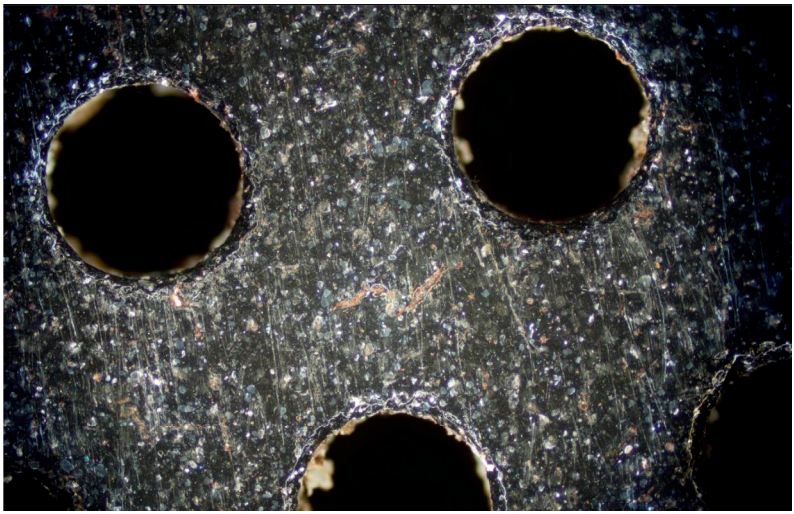
Obr. 5: Experimentální potvrzení průniku iontů Al^{3+} přes 3 vrstvy povrchové úpravy plechu. Vlevo červené kruhové otisky ve filtračním papíru, jež odpovídají obnaženým hranám na otvorech v plechu; vpravo povrchová úprava plechu s vyvolanou barevnou reakcí na korozních produktech hliníku. Intenzivně červená barva = kovokomplexní sloučenina alizarinu s Al^{+3} ionty.



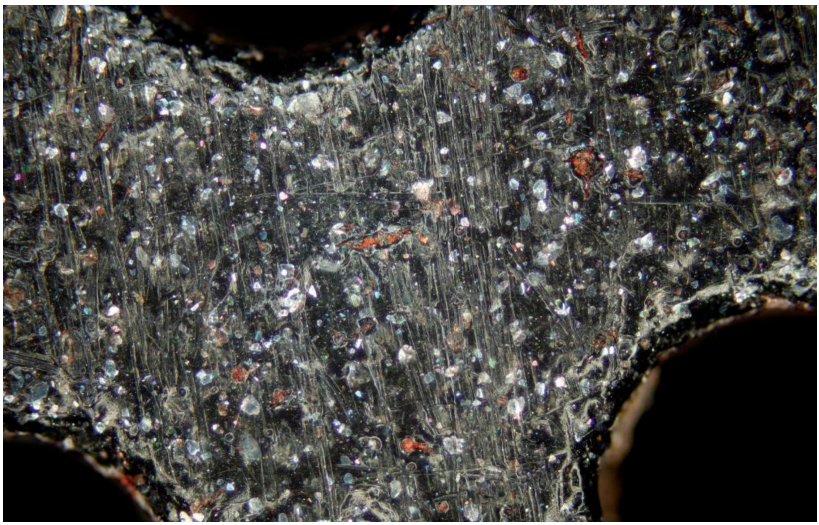
Obr. 6: Pozice a počet barevně probarvených defektů, tj. míst, kde došlo k průniku korozních produktů hliníku od podkladového materiálu napříč všemi vrstvami nátěrů. 100x, temné pole (TP).



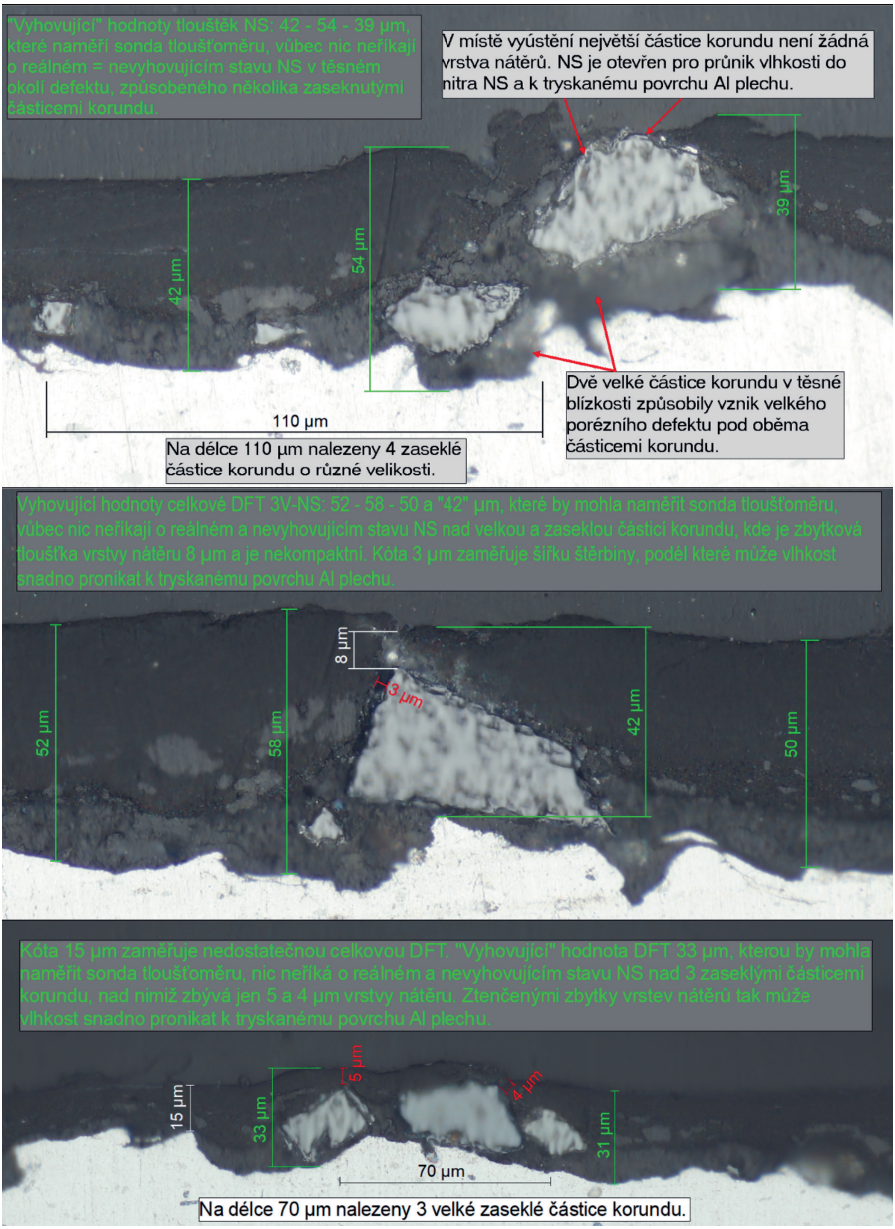
Obr. 7: Při malém zvětšení 25x je dobře viditelné, že trhliny v povrchové úpravě, červeně probarvené, vznikly nezávisle na směru kartáčování plechu. Drobné škrábance je možné zřetelně rozlišit ve směru shora dolů. Zároveň je dobře viditelné, že povrchová úprava okolo otvorů nebyla více poškozena než plochy mezi otvory. To vše svědčí o nevýznamném vlivu kartáčování plechu na povrchovou úpravu.



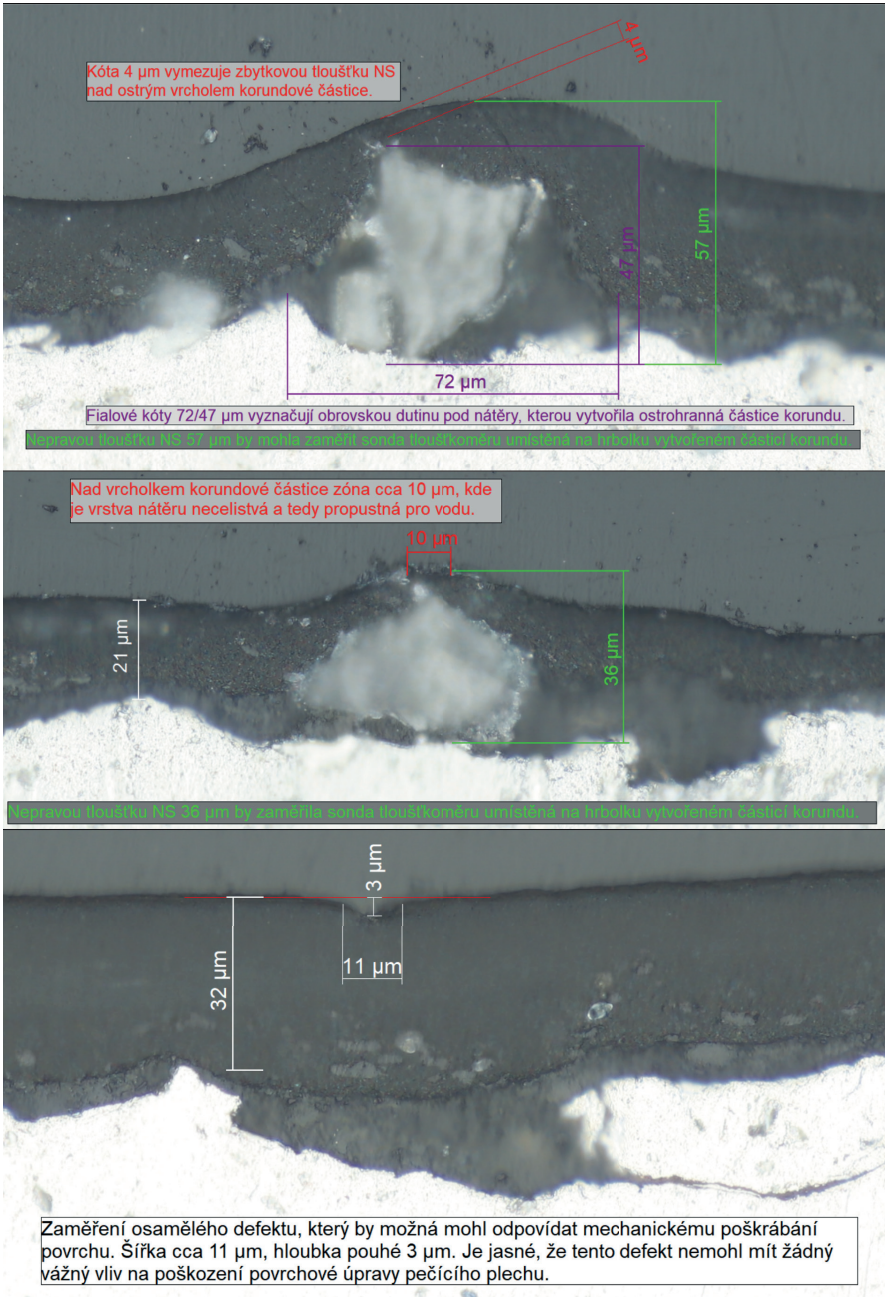
Obr. 8: Zvětšení 50x, jiná pozice. Velmi zřetelně viditelný mnohačetný výskyt červených ploch, odpovídajících korozním produktům hliníku. A opět nenalézáme žádnou vzájemnou korelaci mezi výskytem červených ploch a svisle směřujících drobných šrábanců po kartáčování plechu, jež se používá na produkční lince k odstranění zbytků soli, máku, semínek, drobků apod. po upečení těsta.



Obr. 9: Objasnění rozporu mezi naměřenou tloušťkou 3-vrstvého NS a předčasným selháním PÚ vlivem koroze povrchu AlMg3 plechu a následné tvorby trhlin v PÚ a její delaminace, a to v důsledku zaseknutých ostrohranných částic korundu v povrchu AlMg3 plechu, které byly neúčinně překryty 3 vrstvami nátěrových hmot s přísadami teflonové disperze pro zajištění antiadhezních vlastností.



Obr. 10: Rozbor kolmého řezu 3-vrstvým nátěrovým systémem se zaseklým ostrohranným korundovým abrazivem a ojedinělý nález drobného vrypu na povrchu po mnohaměsíčním kartáčování.



4 ZÁVĚR

Hlavními příčinami předčasného selhání povrchové úpravy pečících plechů, která byla provedena jako 3-vrstvý nátěrový systém zhotovený na ostrohranně tryskaném povrchu AlMg3 plechu, bylo vysoké množství částic ostrohranného korundu zaseknutých do povrchu plechu, a tyto ostrohranné částice nebyly ani po přelakování 3 vrstvami překryty dostatečně silnou ochrannou vrstvou, která by mohla účinně bránit průniku vlhkosti a solí z vlhkých těst pokládaných na povrchovou úpravu plechu v kontinuálním cyklickém výrobním procesu pečení potravinových produktů.

ODBORNÝ ČASOPIS

Barvy PROFI 5 2023

TRENDY | NOVINKY | FASÁDNÍ MATERIÁLY | NÁTĚROVÉ HMOTY
WWW.STAVBA-PROFI.CZ 80 KČ / 3,80 €

PRÉMIOVÁ STŘÍKACÍ TECHNIKA

GRACO

Kde ostatní končí, my začínáme...



www.mediacz.cz

MEDIA® CZ
FLUID APPLICATION TECHNOLOGY

PŮJČOVNA | PRODEJ | SERVIS | E-SHOP

STAVBA-PROFI.cz

SLEDUJTE NÁS @iproffi.cz iproffi iPROFFI s.r.o.





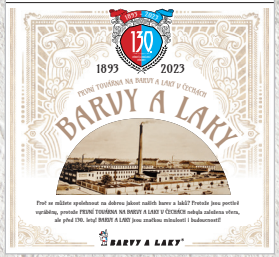












ZINC RECYCLING AND THE USE OF CIRCULAR ZINC POWDER IN LOW-CARBON BASIC ANTI-CORROSION PAINTS

RECYKLACE ZINKU A VYUŽITÍ CIRKULÁRNÍCH ZINKOVÝCH PRÁŠKŮ V NÍZKOUHLÍKATÝCH ZÁKLADNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

DÁŇA T.

COREZINC s.r.o., tomas.dana@corezinc.com

Summary

The aim of this presentation is to demonstrate the recycling of zinc and to compare that recycled zinc powder can replace products made from primary raw materials. COREZINC circular zinc powders produced by the process of material utilization of zinc waste demonstrated very good properties in basic anti-corrosion coatings, which achieved comparable and, in some parameters, better properties compared to the use of primary zinc as an input raw material. Circular zinc powders should achieve a neutral carbon footprint, and the base anti-corrosion paints produced subsequently can be labeled as a low-carbon products. This should not only bring economic benefits in terms of customer interest in sustainable base anti-corrosion coat products, but especially contribute significantly to the protection of the environment in the area of climate.

Abstrakt

Cílem této prezentace je demonstrovat recyklaci zinku a porovnat, že recyklovaný zinkový prášek může nahradit produkty vyrobené z primárních surovin. Cirkulární zinkové prášky COREZINC vyrobené procesem materiálového využití zinkového odpadu prokázaly velmi dobré vlastnosti v základních antikorozních nátěrech, které v rámci testů dosáhly srovnatelných a v některých parametrech i lepších vlastností ve srovnání s použitím primárního zinkového prášku jako vstupní suroviny. Cirkulární zinkové prášky by měly dosahovat neutrální uhlíkové stopy a následně vyrobená základní antikorozní barva může být označena jako nízkouhlíkatý produkt. To by mělo přinést nejen ekonomické výhody z hlediska zájmu zákazníků o udržitelné produkty základních antikorozních nátěrových hmot, ale zejména významně přispět k k ochraně životního prostředí v oblasti klimatu.

COREZINC

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

STUDYING ANTI-CORROSION EFFICIENCY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE 1K POLYURETHANE COATING SYSTEM BY EXPERIMENTING WITH DIFFERENT TYPES OF ZINC PIGMENTS, CONDUCTIVE POLYMERS AND MICRO GLASS BUBBLES IN VARIABLE CONCENTRATION

STUDOVÁNÍ ANTIKOROZNÍ ÚČINNOSTI A FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ 1K POLYURETANOVÉHO NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU S RŮZNÝMI TYPY ZINKOVÝCH PIGMENTŮ, VODIVÝCH POLYMERŮ A SKLENĚNÝCH MIKROSFER PŘI ROZDÍLNÝCH KONCENTRACÍCH

RAYCHA Y.[1], MAREK J.[2], KOHL M.[1], KALENDOVÁ A.[1]

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.

yashraycha5@gmail.com

Summary

The article discusses about analysing performance of 1K moisture cured polyurethane coatings formulated with different kinds of Inorganic fillers, anticorrosive pigments, conductive polymers and glass bubble. Resins were used to develop polyurethane coatings. The mechanical resistance of the prepared films was evaluated from the results of mechanical tests. The anticorrosive efficiency of the prepared films was evaluated from the results of corrosion tests SST and humidity.

Key words

1K Polyurethane, metallic zinc pigment, conductive polymers, polyaniline, micro glass bubble.

Introduction

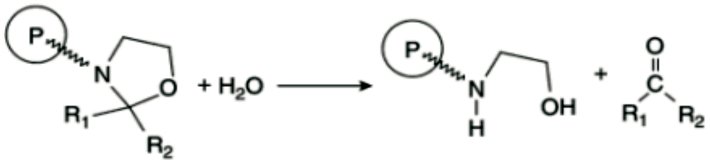
Studying ways to preserve metal structures from corrosion is necessary because there is a 2.5 trillion USD economic loss due to corrosion worldwide [1]. It is thought that 15 to 35% of corrosion loss could be restored by using corrosion protection techniques. Coating the metallic structure to extend its working life is one of the most popular methods of corrosion protection. When it comes to important metallic constructions like pipelines, ship hulls, bridges, statues, and wagons, anticorrosive coatings are a must-have. The best features of a two-coat or three-coat steelwork protection system are combined in a polyurethane system, which also increases manufacturing output. One recent innovation is moisture-cured 1K polyurethane coatings, which are well-liked right now for their strong anticorrosion defense and simplicity of application because they don‘t need complicated application procedures. [2, 3]

1K moisture cure due to its superior mechanical qualities, such as abrasion resistance, chemical resistance, light resistance, and others, is one of the innovative and advance coatings. Additional anticorrosive properties of coatings can be enhanced by incorporating various pigments and additives in these binders. Most widely used pigment for anticorrosive coatings is zinc pigment. Zinc pigment provides excellent resistance to corrosion, mechanism of action of zinc pigments is sacrificial, electrochemical and barrier. [4, 5] To obtain optimum protection usually it is noted that zinc concentration in the coatings is kept around 50–70% by weight. However, there are various economic and environmental cons associated with use of high volume of zinc in coatings. Therefore, current study focuses on partial replacement of zinc with innovative and advance smart materials like conductive polymers and micro glass bubbles. Various study shows that by adding small dosage of conductive polymers in zinc rich coatings, concentration of zinc can be reduced by keeping overall performance of coatings intact. [6, 7] Additionally micro glass

bubble are also materials that can be used in zinc rich coatings to reduce the concentration of zinc and get more effective anticorrosive coatings.

The moisture cured 1K Polyurethane direct-to-metal coating features durable UV stability and low VOC content and long-lasting anti-corrosive protection and excellent mechanical properties for up to many years [8]. Moisture cured urethane coatings are solvent-borne 1K formulations that cross-link by reaction of isocyanate resins with atmospheric moisture. They can cure at temperatures as low as 0 degrees. Such coatings are based primarrily on isocyanate terminated resins made from polyethers by reacting terminal hydroxy group with excess polyisocyanate. To minimize the amount of unreacted diisocyanate, the resin is prepared utilizing an equivalent ratio of NCO to OH that is less than 2:1. [9]

Fig. 1: Reaction of MCU. [9]



THE GOALS OF STUDY

Currently, protective coating which is a three-coat system of zinc-rich primer/epoxy/polyurethane paint is widely used. However, these conventional 2K systems with one base and one hardener have complicated application techniques which makes these coatings inconvenient for all the applications. Thus, new advance coatings systems with moisture cured 1K polyurethane gives advantage over this problem and its widely used. This 1K systems eliminate the need of hardener to cure the film, so painting a steel overpass can be completed easily without need of specific application instruments. When application specifications are followed, moisture cured PUR systems can reduce labour as well, increasing worker productivity and decreasing the overall cost of coating applications [10]. This article discusses about analysing performance of 1K moisture cured polyurethane coatings formulated with different kinds of Inorganic fillers, anticorrosive pigments, conductive polymers and glass bubble. Resins were used to develop polyurethane coatings. The mechanical resistance of the prepared films was evaluated from the results of mechanical tests. The anticorrosive efficiency of the prepared films was evaluated from the results of corrosion tests SST and humidity.

Overall whole study can be classified in three parts.

Part 1 – Evaluation of anticorrosive property of moisture cured 1K polyurethane coatings by incorporation of two different types of metallic zinc pigments.

Part 2 – Evaluation of anticorrosive property of moisture cured 1K polyurethane coatings with zinc pigment by incorporation of two different types of conductive polymers.

Part 3 – Evaluation of anticorrosive property of moisture cured 1K polyurethane coatings with zinc pigments by incorporation of two different types of conductive polymers and micro glass bubbles.

Raw materials used were as follows.

Tab. 1: Details of different raw materials used to formulate 1K polyurethane coatings.

Type	Material
Resin	Aromatic polyisocyanate prepolymer
Inorganic Filler	Baryte ($BaSO_4$)
Pigments	1. Zinc pigment type 1
	2. Zinc pigment type 2
Conductive Polymers	1. Polyaniline – H_3PO_4
	2. Polyaniline – PTSA
Speciality fillers	Micro glass bubbles

BINDER FOR PAINTS

Aromatic polyisocyanate prepolymer based on diphenylmethane diisocyanate (MDI). It is suitable for the formulation of high solids, one component polyurethane topcoats and primers and solvent less coating materials. This resin is a suitable binder for formulation of moisture cured systems.

MICRO GLASS BUBBLE

Micro glass bubble are engineered hollow glass spheres made from water-resistant and chemically-stable soda-lime borosilicate glass. Glass bubbles are water and oil resistant, providing better utility in underwater applications. Additionally, they are non-combustible and non-porous, so they do not absorb resin; and their low alkalinity makes this product compatible with most resins while providing a stable viscosity and a long shelf life. glass bubbles are a superior alternative to many conventional fillers and additives such as silicas, calcium carbonate, talc, clay and other materials used in demanding applications. These low-density spheres are used in a wide range of industries to reduce part weight, lower costs and enhance product properties - making them more reliable and affordable. The glass bubbles have isostatic crush strengths of 3,000 psi with a minimum of 90% survival. This general purpose microspheres offer very good strength--to-density ratio.

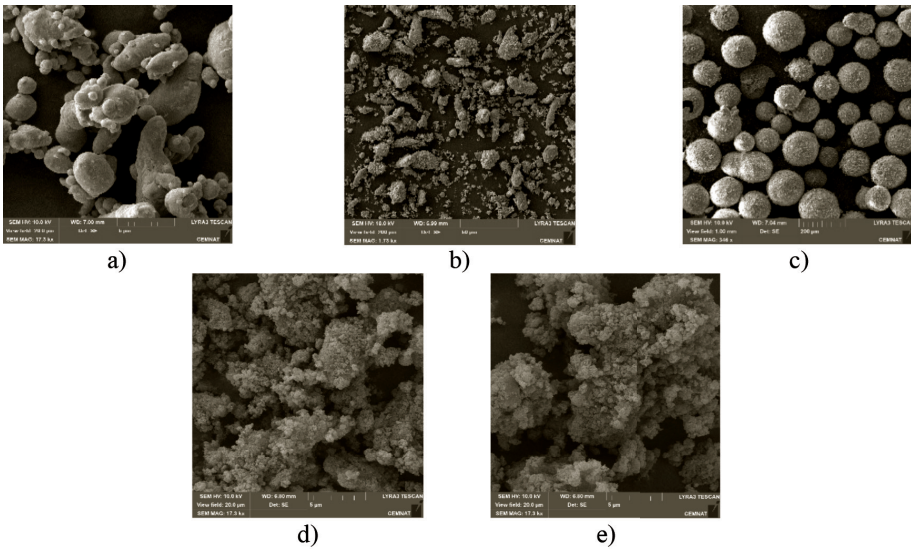
CHARACTERISTICS OF PIGMENT AND FILLERS

Physical characteristics of pigments are shown in Table 2. Density was determined using Autopycnometer Micromeritics 1340 and oil absorption was determined according to the Czech State Standard (CSN) 67 0531 using the „pestle – mortar“ method. Thereafter critical pigment volume concentration (CPVC) was calculated by using density and oil absorption of pigments.

Tab. 2: Details of properties of different pigments and fillers.

Pigments	Density [g.cm^{-3}]	Oil absorption [g/100g]	CPVC
Baryte	4.48	9.8	68
Zinc pigment - 1	6.82	7.0	65
Zinc Pigment - 2	7.09	7.0	65
Polyaniline-phosphate	1.53	61.7	49
Polyaniline-P-toluene sulfornic acid	1.41	74.3	47
Micro glass bubble	0.30	-	-

Fig. 2: SEM images of a) zinc type 1 b) zinc type 2 c) micro glass bubble d) PANI-Phos e)PANI-PTSA



EXPERIMENTAL PART

Preparation of polyaniline polymers by oxidative polymerisation

Aniline is oxidized by ammonium peroxodisulphate in an acidic media (Phosphoric acid H_3PO_4) to produce PANI-H_3PO_4. The reaction (exothermic) occurs in air at room temperature. 250 ml of 0.25 M ammonium peroxodisulphate (Merck) was dissolved in distilled water, and 250 ml of 0.2 M aniline (Merck) was diluted in 0.8 M phosphoric acid. After combining the two solutions, the resulting liquid underwent a mechanical stir for 60 minutes. The initially colorless reaction liquid turned blue during the polymerization process before finally taking on the PANI-H_3PO_4 green hue. The mixture for the reaction was then left overnight.

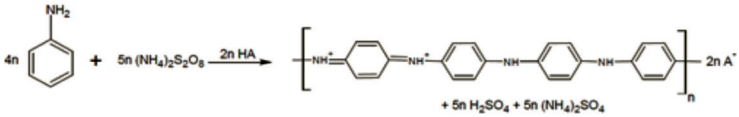
Using a buchner funnel to filter off the PANI-H_3PO_4 precipitate that resulted, the product

was then washed with diluted phosphoric acid and acetone. PANI-H_3PO_4 powder was created and dried for 24 hours in air and subsequently in an oven at 60°C.

Aniline is oxidized by ammonium peroxodisulphate in an acidic media (para-toluene sulfonic acid) to produce PANI-PTSA. The reaction (exothermic) occurs in air at room temperature. 250 ml of 0.25 M ammonium peroxodisulphate (Merck) was dissolved in distilled water, and 250 ml of 0.2 M aniline (Merck) was dissolved in 0.3 M para-toluene sulphonic acid. After combining the two solutions, the resulting liquid underwent a mechanical stir for 60 minutes. The initially colorless reaction liquid turned blue during the polymerization process before finally taking on the PANI-PTSA green hue. The mixture for the reaction was then left overnight.

Using a Buchner funnel to filter off the PANI-PTSA precipitate that resulted, the product was then washed with diluted phosphoric acid and acetone. After 24 hours, the resultant PANI-PTSA powder was dried for 24 hours in air and subsequently in an oven at 60°C.

Fig. 3: Reaction of aniline to polyaniline



Preparation of paints and organic coatings

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

Preparation of polyurethane coatings by only zinc pigments

In Part 1 of the study, coatings were formulated by using two different types of zinc pigment. Usual formulation includes – 21% Resin, 7% Filler, 70% pigment, 2% additives. There was total two batches were prepared which are as follows:

P1B1 – Zinc Pigment 1 70% **P1B2** – Zinc Pigment 2 70%

Preparation of polyurethane coatings by zinc pigment and conductive polymers (CP)

In Part 2 of the study, coatings were formulated by using zinc pigment and two different types of conductive polymers. Usual formulation includes – 22% Resin, 13% Filler, 60–62% pigment, 1–3% CP and 2% additives. (CP 1 is polyaniline PANI-H_3PO_4 and CP 2 is polyaniline PANI-PTSA).

There was total ten batches prepared which are as follows:

P2B1 – Zinc 62% CP1 1% **P2B6** – Zinc 62% CP2 1%

P2B2 – Zinc 61% CP1 2% **P2B7** – Zinc 61% CP2 2%

P2B3 – Zinc 60% CP1 3% **P2B8** – Zinc 60% CP2 3%

P2B4 – Zinc 50% CP1 1% **P2B9** – Zinc 50% CP2 1%

P2B5 – Zinc 50% CP1 2% **P2B10** – Zinc 50% CP2 2%

Preparation of polyurethane coatings by zinc pigment, conductive polymers and micro glass bubble

In Part 3 of the study, coatings were formulated by using zinc pigment, two different types of conductive polymers and micro glass bubble. Usual formulation includes – 22% Resin, 13% Filler, 34% pigment, 1–2% CP, 2% Glass bubble and 2% additives.

Batch prepared which are as follows:

P3B1 – Zinc 34% Glass bubble 2% CP1 1%
P3B2 – Zinc 34% Glass bubble 2% CP1 2%
P3B3 – Zinc 34% Glass bubble 2% CP2 1%
P3B4 – Zinc 34% Glass bubble 2% CP2 2%

Application of coatings

Steel and glass panels were applied by use of applicators having varying WFT. usually coating on steel panels were applied with DFT 100μm and on glass with DFT 70μm. 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 coatings

Several performance tests were carried out to check the mechanical properties of different coating films. The physical–mechanical quantities indicate the flexibility, 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×50 mm×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.

For the mechanical properties of paint films, elasticity and strength were analyzed. ISO 2409 describes cutting a lattice into the film using a special cutting blade with cutting edges 2 mm apart for the adhesion test. The impact strength of the paint films applied to steel panels was determined by letting a 1000 g weight fall onto the panels from different heights and recording the largest height (in mm) at which the film could bare the impact without damage (ISO 6272). An Erichsen cupping test was used to test the paint film's resistance to cupping. The result was the steel ball indentation depth (in mm) at which the film integrity remained undisturbed, as specified in ISO 1520. The elasticity of paint film was examined by the mandrel test, in which the panels were bent over mandrels of different diameters. The largest diameter up to which the film remained intact was measured, as specified in ISO 1519.

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 (ISO 9227). The first test paints were applied on the steel panels – size 152 mm×102 mm×0.8 mm (Standard low-carbon steel panels S-46, Q-Lab Corporation) by an applicator with a 300-μm 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 3 and Table 4. Results of hardness and degree of adhesion is mentioned as per standard ISO 1522 and ISO 2409 respectively. Adhesion is excellent of almost all the coatings whereas the hardness is different. It is observed that as zinc concentration is kept high, hardness is also sufficiently higher.

Tab. 3: Mechanical properties of the polyurethane coatings DFT= 70 ± 5 µm.

Batch	Cross cut test [dg. / % of area removed]	Hardness König 28 Days [sec]*
Zinc Pigment 1 70%	2 / 15	190
Zinc Pigment 2 70%	3 / 35	94
Zn 62% + CP1 1%	5 / 65	103
Zn 61% + CP1 2%	1 / 5	110
Zn 60% + CP1 3%	1 / 5	107
Zn 62% + CP2 1%	1 / 5	85
Zn 61% + CP2 2%	1 / 5	69
Zn 60% + CP2 3%	1 / 5	97
Zn 50% + CP1 1%	1 / 5	110
Zn 50% + CP1 2%	1 / 5	106
Zn 50% + CP2 1%	1 / 5	109
Zn 50% + CP2 2%	1 / 5	112
Zn 34% + CP1 1% + glass bubble 2%	1 / 5	115
Zn 34% + CP1 2% + glass bubble 2%	1 / 5	98
Zn 34% + CP2 1% + glass bubble 2%	1 / 5	120
Zn 34% + CP2 2% + glass bubble 2%	1 / 5	119
***Standard:** Measurement of hardness for standard glass panels in König hardness was 250 sec.		

Tab. 4: Mechanical properties of the Polyurethane Coatings DFT = 70 ± 5 µm.

Batch	Cupping [mm]	Impact [cm]	Mandrel test [mm]
Zinc Pigment 1 70%	> 10	Fail	5
Zinc Pigment 2 70%	3.9	Fail	5
Zn 62% + CP1 1%	4.3	Fail	5
Zn 61% + CP1 2%	3.8	Fail	5
Zn 60% + CP1 3%	3.6	Fail	5
Zn 62% + CP2 1%	7.8	Fail	5
Zn 61% + CP2 2%	7.1	Fail	5
Zn 60% + CP2 3%	4.3	Fail	5
Zn 50% + CP1 1%	7.0	20	5
Zn 50% + CP1 2%	7.7	30	5
Zn 50% + CP2 1%	7.3	75	5
Zn 50% + CP2 2%	8.0	40	5
Zn 34% + CP1 1% + glass bubble 2%	8.3	100	5
Zn 34% + CP1 2% + glass bubble 2%	9.0	100	5
Zn 34% + CP2 1% + glass bubble 2%	7.9	75	5
Zn 34% + CP2 2% + glass bubble 2%	9.4	100	5

ISO 6272 describes impact testing, ISO 1520 describes cupping test and ISO 1519 shows flexibility tests of coatings. Results described in table 4 shows that, coatings with high concentration of zinc fails in impact test, while Zn% 50 and 34 gives sufficient impact resistance. In terms of flexibility, all the coatings give excellent results. Cupping test gives variable results for all the coatings where coatings with glass bubbles, has higher cupping resistance as compared to other coatings.

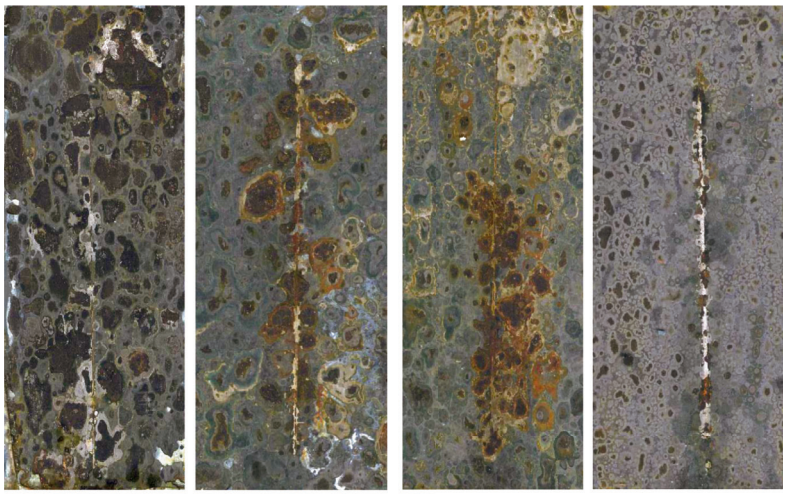
Assessment of the accelerated corrosion tests

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 5. From the results 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. In terms of overall performance, it was observed that coatings with glass bubbles gives proper protection from corrosion with zinc 34%. Corrosion on the surface was observed only 10% and no blisters were observed in the cut of the coatings. This provides effective basis of using glass bubbles in the protective coatings. Whereas all other coatings performed poorly.

Tab. 5: Results of the corrosion tests performed in a salt mist chamber for coatings after 480 h of exposure DFT = 100 ± 5 µm.

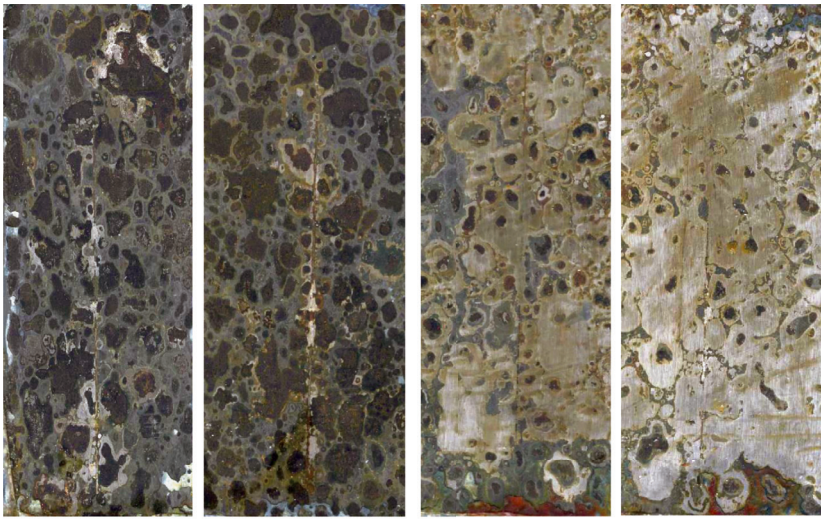
Batch	Blisters in cut [dg.]	Blisters in surface [dg.]	Corrosion in surface [%]
Zinc Pigment 1 70%	6F	4MD	16
Zinc Pigment 2 70%	6F	2D	50
Zn 62% + CP1 1%	4D	2D	33
Zn 61% + CP1 2%	-	2D	16
Zn 60% + CP1 3%	-	2D	16
Zn 62% + CP2 1%	-	2D	50
Zn 61% + CP2 2%	4M	2D	33
Zn 60% + CP2 3%	-	2D	33
Zn 50% + CP1 1%	4M	4D	16
Zn 50% + CP1 2%	4D	2D	10
Zn 50% + CP2 1%	-	8M	33
Zn 50% + CP2 2%	8M	8MD	33
Zn 34% + CP1 1% + glass bubble 2%	2F	8M	3
Zn 34% + CP1 2% + glass bubble 2%	4F	8M	10
Zn 34% + CP2 1% + glass bubble 2%	-	2D	10
Zn 34% + CP2 2% + glass bubble 2%	-	2D	10

Fig. 4: Results of salt spray after 480 h. a) Zinc 70%, b) Zinc 60% CP1, c) Zinc 50% CP1 1%, d) Zinc 50% CP1 2%



(a) (b) (c) (d)

Fig. 5: Results of salt spray after 480 h. a) Zinc 70%, b) Zinc 60% CP2 1%, c) Zinc 50% CP2 1%, d) Zinc 50% CP2 2%



(a) (b) (c) (d)

Fig. 6: Results of salt spray after 480 h. Coatings with 2% micro glass bubble. a) Zinc 34% CP1 1%, b) Zinc 34% CP1 2%, c) Zinc 34% CP2 1%, d) Zinc 34% CP2 2%



(a) (b) (c) (d)

The results of this corrosion test performed for the individual paints in a chamber with condensation after 480h of exposure are given in Table 6. Humidity test data shows different results as compared to salt spray. Coatings with higher dosage of zinc has superior resistance to moisture penetration as compared to coatings with lower dosage of zinc (micro bubbles). However, the difference is not largely evident.

Tab. 6: Results of the corrosion tests performed in a Humidity chamber for coatings after 480 h of exposure, DFT = 100 ± 5 µm.

Batch	Blisters in surface [dg.]	Corrosion in surface [%]
Zinc Pigment 1 70%	-	10
Zinc Pigment 2 70%	-	1
Zn 62% + CP1 1%	-	0.1
Zn 61% + CP1 2%	-	0.1
Zn 60% + CP1 3%	-	3
Zn 62% + CP2 1%	-	0.1
Zn 61% + CP2 2%	-	0.3
Zn 60% + CP2 3%	-	0.3
Zn 50% + CP1 1%	-	1
Zn 50% + CP1 2%	-	1
Zn 50% + CP2 1%	8F	3
Zn 50% + CP2 2%	8F	3
Zn 34% + CP1 1% + glass bubble 2%	6F	10
Zn 34% + CP1 2% + glass bubble 2%	8MD	10
Zn 34% + CP2 1% + glass bubble 2%	-	3
Zn 34% + CP2 2% + glass bubble 2%	-	0.3

CONCLUSION

This study focuses on developing and analyzing moisture cured 1K polyurethane coatings with use of different commercially available zinc metallic pigments, conductive polymers and micro glass bubble. The results of accelerated corrosion tests- Salt Spray and Humidity demonstrate the following.

From Part 1 of experiments, observing the results of different metallic zinc pigment types it can be concluded that zinc pigment type 1 showed excellent corrosion efficiency both in Salt spray test and Humidity chambers after 480 hrs as compared to zinc pigment type 2.

From Part 2 of experiments, observing the results of different batches it can be concluded that by comparing standard coating with 70% zinc and coatings with 50% zinc with 2% CP1, it was observed that coatings with 50% zinc and 1–2% Conductive polymers PANI-PHOS, gives higher resistance to corrosion conditions and protecting metal in Salt spray test and Humidity chambers after 480 hrs. So, it can be stated that zinc concentrarion in coatings can be effectively reduced by adding conductive polymers.

Part 3 of experiments, focuses on further reduction of zinc by incorporating advance and specialized fillers known as glass bubbles. Observing the results of different batches, it can be concluded that by comparing standard coating with 70% zinc and coatings with 34% zinc and 2% Glass bubble and 1% CP1, it was observed that coatings with 34% zinc with 1% Conductive polymers PANI-PHOS and 2% glass bubble, gives higher resistance to corrosion conditions and protecting metal in salt spray test and Humidity chambers after 480 hrs. So, it can be stated that zinc concentration in coatings can be reduced to half by adding conductive glass bubble and conductive polymers.

REFERENCES

[1]E. Bowman, N. Thompson, D. Gl, O. Moghissi, M. Gould, and J. Payer, Project Manager, 2016.

[2]D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, and K. V. S. N. Raju, The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure, Polymer (Guildf), vol. 47, no. 11, pp. 3814–3825, May 2006, doi: 10.1016/J.POLYMER.2006.03.092.

[3]P. D. Meshram, R. G. Puri, A. L. Patil, and V. V. Gite, High performance moisture cured poly(ether-urethane) amide coatings based on renewable resource (cottonseed oil), J Coat Technol Res, vol. 10, no. 3, pp. 331–338, Oct. 2013, doi: 10.1007/S11998-012-9449-Z/FIGURES/5.

[4]W. Wang et al., Acid resistance and failure mechanism of zinc-rich primer/micaceous iron oxide/polyurethane composite coating immersed in 5 wt% sulfuric acid, Int J Electrochem Sci, vol. 18, no. 9, p. 100205, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.IJOES.2023.100205.

[5]C. Qi, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, H. Bi, and H. Wu, Enhanced anticorrosion performance of zinc rich epoxy coatings modified with stainless steel flakes, Prog Org Coat, vol. 163, p. 106616, 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106616.

[6]M. Kohl, A. Kalendová, and J. Stejskal, The effect of polyaniline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles, Prog Org Coat, vol. 77, no. 2, pp. 512–517, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2013.11.018.

[7]A. Kalendová, D. Veselý, and J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, Prog Org Coat, vol. 62, no. 1, pp. 105–116, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2007.10.001.

[8]Z. Y. Wu, Synthesis and Properties of Moisture-Cured Reactive Polyurethane Containing Castor Oil and Oxime Compounds, Polymers 2020, Vol. 12, Page 1838, vol. 12, no. 8, p. 1838, Aug. 2020, doi: 10.3390/POLYM12081838.

[9]Jones, Frank N., Mark E. Nichols, and Socrates Peter Pappas. Organic coatings: science and technology. John Wiley & Sons, 2017.

[10] H. Farràs Gutiérrez and R. P. Ribell, Study of moisture cure Polyurethane resins and water scavengers Study of coatings based on polyisocyanates of moisture cure depending on its resins and water scavengers Master: Polymers and Biopolymers Master Modality: Professional Study of moisture cure Polyurethane resins and water scavengers 2 Acknowledgements.

ARE YOU READY TO CLOSE THE LOOP FOR PAPER FOOD PACKAGING? THE WAY TO COMBINE HIGHER BARRIER PERFORMANCE WITH FULL RECYCLABILITY OF PAPER PACKAGING AT LOWER CARBON FOOTPRINT

JSTE PŘIPRAVENI UZAVŘÍT SMYČKU PRO PAPÍROVÉ OBALY POTRAVIN? ZPŮSOB, JAK SPOJIT VYŠŠÍ BARIÉROVÝ VÝKON S PLNOU RECYKLOVATELNOSTÍ PAPÍROVÝCH OBALŮ PŘI NIŽŠÍ UHLÍKOVÉ STOPĚ

YEROMA B.

Ogranak Covestro (Slovakia) Services s.r.o., boris.yeroma@covestro.com

Summary

The fast pace of modern life has made food and beverage packaging essential for all of us. Sadly, most food packaging still uses unsustainable materials such as composites of extrusion polymers like PE, or laminated structure such as aluminium, which are difficult or even impossible to recycle economically.

To mitigate this challenge, COVESTRO has designed a water-borne dispersion resin called Decovery® CQ 6010 for printed coatings that delivers high MVTR barrier properties and excellent fat and grease resistance. With application rates of 5-10 gram per sq.m only, such coatings can effectively replace PE laminated films and ALU laminates in some cases. At the same time, paper packaging coated with Decovery CQ 6010, remains 100% re-pulpable and recyclable.

In addition, Decovery® CQ 6010 contains ca. 37% of carbon from renewable sources which enables it to deliver significantly lower carbon footprint comparing with 'virgin' PE and other dispersion coatings totally derived from fossil carbon.

LABIMEX CZ
www.labimexcz.cz

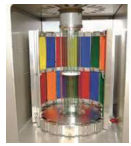
www.q-lab.com

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 osvitu, 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 osvitu, teploty**
- **kondenzační testy se 100% relativní vlhkostí vzduchu**



QUV

Zajišťujeme prodej, servis, dodávky, instalace, zaškolení, poradenství, kalibrace dle ISO 17025.

LABIMEX CZ s.r.o.
Počernická 96
108 00 Praha 10
Česká republika
info@labimex.cz
www.labimexcz.cz
tel : +420 241 740 120

Dr. Ing. Milan Pražák
prazak@labimex.cz
+420 602 366 407

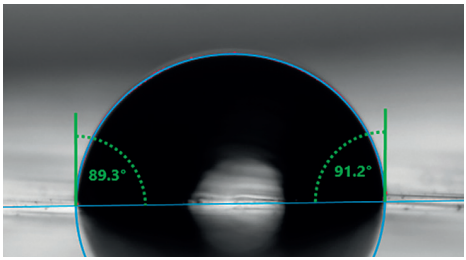
Ing. Jan Kolačný
kolacny@labimex.cz
+420 727 835 669

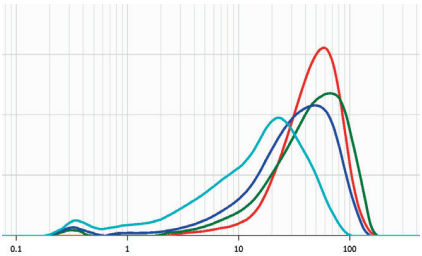
Ing. Jozef Maco
ingjozefmaco@gmail.com
+421 327 798 346
+421 910 970 699
Rakoľuby 697
916 31 Kočovce
Slovensko

Uni-Export Instruments, s.r.o.

DODÁVKY PŘÍSTROJŮ PRO CHARAKTERIZACI ČÁSTIC A POVRCHŮ

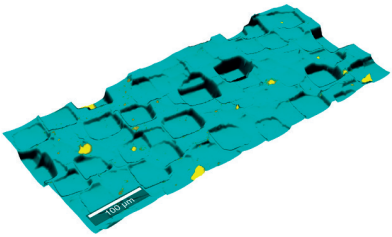
měření smáčivosti,
povrchové energie,
povrchového napětí





měření distribuce velikostí
částic, Zeta potenciálu,
specifického povrchu,
analýza tvaru částic

analýzy chemického složení
a morfologie povrchu
materiálů v nanoměřítku



www.uniexport.co.cz

Šultysova 15, Praha 6, 169 00, tel.: 233 353 850, uniexport@uniexport.cz, www.uniexport.co.cz

BEZ SMÁČENÍ NENÍ DISPERGACE – URČOVÁNÍ SMÁČIVOSTI PRÁŠKŮ

NO DISPERSING WITHOUT WETTING – DETERMINING THE WETTABILITY OF PARTICLES

ČERNÍK M.

Uni-Export Instruments, s.r.o., mc@uniexport.co.cz

Summary

Povrchová energie a kontaktní úhly jsou zásadní parametry pro předpovídání dispergovatelnosti částic. Youngova rovnice určuje vztah mezi kontaktním úhlem a povrchovou energií. Povrchová energie se dělí na polární a disperzní složku, z nichž každá popisuje vliv jiného druhu sil. V prezentaci jsou uvedeny příklady povrchového napětí tavenin různých polymerů a povrchových energií sazí včetně polárních a disperzních složek a předpověď dispergovatelnosti grafitu v těchto taveninách. Dalším příkladem je porovnání dvou vzorků oxidu křemičitého s různými povrchovými vlastnostmi. V závěru prezentace je představena metodika Washburn direct, což je modifikovaná Washburnova metoda pro snadnější a přesnější určování kontaktních úhlů včetně konfidenčních intervalů.

Key words

Disperze, smáčivost, povrchová energie, povrchové napětí, Washburn

NOVEL RHEOLOGY MODIFIER PROVIDING HIGH PSEUDOPLASTICITY FOR OPTIMAL FILM APPEARANCE

NOVÝ REOLOGICKÝ MODIFIKÁTOR, KTERÝ POSKYTUJE VYSOKOU PSEUDOPLASTICITU PRO OPTIMÁLNÍ VZHLED FILMŮ

NARITA K.

Kusumoto Chemicals, Ltd., 1-11-13 Uchikanda Chiyoda-ku Tokyo, 101-0047 Japan, narita-kzk@kusumoto.co.jp

Abstract

Rheology control is one of the key technologies in coatings, there are various types of rheology modifiers commercially available, but polyamide-based rheology control additives is distinguished by unique viscosity flow behavior and sustainable approaches. This article gives new viewpoints of rheology by focusing on high-low shear viscosity and rheology behavior during initial stage of drying process in Water-Borne systems. Optimal rheology control improves not only basic properties such as anti-sagging and anti-settling, but also coating film appearance by improving orientation of effect pigments. This article explains how polyamide-based rheology control additives improve appearance of final coating from points of rheological view through case studies in acrylic-urethane metallic coating and matting silica formulated matte coating.

Key words

Rheology control, polyamide-based wax, pseudoplasticity, anti-sagging, anti-settling, orientation of effect pigments, metallic coating, matte coating, sustainability

1 INTRODUCTION

Rheology control technology is one of the most vital technologies in coatings. Their fundamental functions are to prevent sagging and pigment settling. On top of that, optimal use of rheology control additives(RCA) improves coating appearance without negative impact on properties. In the global market, a wide variety of materials, regardless of inorganic or organic, are being used as a rheology control additive, and most of them utilize intermolecular interactions such as hydrogen bonds to function as RCA. Compounds containing amide groups, urethane groups, urea groups, etc. are often used in RCA due to their strong hydrogen bonding power. The polyamide-based rheology control additive which is composed of bio-based fatty acids and diamines has been one of the most universal solutions regardless of the market. More, it is receiving attention again as a sustainable material in recent years.

Amide-wax is the market leader of solvent-borne and solvent-free systems because of excellent anti-sagging, and anti-settling, minimal impact on coating properties. But amide wax used in solvent-borne and solvent-free systems has a hydrophobic structure, and it is difficult to adapt it to water-borne systems. Therefore, low molecular weight amide polymer having an anionic hydrophilic group is used as a Poly Amide Rheology Control Additive (PARCA) for water borne systems.1)

PARCA is composed of two parts, hydrophobic amide-bonding and hydrophilic carboxylic acid. Polyamide exists in clusters in water due to hydrophobic interaction and hydrogen bonding. The small clusters interact each other or with particles(pigment/emulsion) and build thixotropic network structure.

PARCA can make network structure mainly by themselves and hardly affected from volume fraction dependency of other dispersing particles. Therefore, there is no significant decrease

in pseudoplasticity due to dilution unlike Alkali Swellable Emulsion (ASE). Because PARCA imparts strong pseudoplasticity by the network structures, it gives excellent anti-sagging and anti-settling effect, and allows for easy application by spray, roller, brush etc. compared to Hydrophobic Ethoxylated Urethane (HEUR). PARCA can impart stronger pseudoplasticity than a modified EVA copolymer wax emulsion (EVA wax) in water-borne systems as same as in solvent-borne systems. In the comparison with other types of RCAs, PARCA is positioned as "low thickening, high pseudo-plasticity". PARCA may not be optimal solution just for thickening, but high pseudoplasticity of PARCA can expand the possibility of coatings systems by giving mentioned properties.

In order to select suitable one, critical factor to determine the performance of PARCA is the amount of co-solvent formulated in the systems. Depend on it, compatibility of PARCA with systems may vary. Several types of PARCA are already prepared for rapidly advancing water-borne markets, which can cover co-solvent rich systems to sustainable co-solvent less systems. Types of co-solvent should also be taken into account for selection.

All of properties of PARCA is exclusively originated from unique rheological behavior. The viscosity curves of a urethane dispersion with some RCAs are demonstrated as Figure 1-1. The additives were added so that the viscosity at a shear rate of 0.1 s^{-1} was approximately 1000 mPa·s. PARCA provided high "low-shear" viscosity without increasing "high-shear" viscosity, while HEUR, ASE and EVA wax increased both "low-shear" and "high shear" viscosity, which means PARCA can prevent anti-sagging and anti-settling at low-shear, at the same time, ensure easy-application at high shear. And the difference between the pseudo-plastic type and Newtonian type of HEUR was small with this system, and even with ASE and EVA wax, which had a relatively strong pseudoplasticity imparting effect, their shear thinning property were smaller than that of PARCA.

Rheology modifier which can bring strong pseudoplasticity is a game-changer particularly for spray coating systems. Low high-shear viscosity of PARCA improve atomization, when paint is applied with air spray. At this time the paint is atomized into finer droplets during spray application, finer droplets make coating surface smooth. Afterwards when the droplets are applied on the surface, the condition turns into "Low-shear" condition.. To improve appearance, it is needed to suppress sagging of the wet film and the movement of the pigments by increasing the viscosity of wet film. In solvent-borne systems, this viscosity rise on air-spray coating is realized mainly by the change of solid content due to solvent volatilization, but in the case of water-borne systems, the change of solid content is small because of low volatility of water. Therefore, RCA which bring stronger pseudoplasticity is vital in water-borne systems to improve appearance of the film.

In addition, even in non-metallic systems, these properties of PARCA significantly contributes to anti-sagging and anti-settling properties while keeping workability of application as well. On the other hand, a sharp increase in viscosity within small difference of solid content impairs the flowability and deteriorates the leveling property. Water volatilization depends on temperature and humidity in the spray booth. Especially in the Asian region, the temperature and humidity vary widely by area and season, and it is necessary to control the condition of spray booth and it becomes big issue for reduction of carbon dioxide emissions because of its tremendous electricity requirement.

Figure 1-2 shows the relation between viscosity at shear rate 0.1s^{-1} and non-volatile concentration (NV). All of ASE, HEUR, and EVA wax showed a large viscosity increase of paint through the initial stage of NV change, such as from 35% to 40%, which represents the early process of drying. On the other hand, PARCA showed the moderate increase in viscosity through

the same range. These results indicate that PARCA can be expected to make the surface of coating film smooth by keeping the flowability of wet film during the drying process.

Here, two contradictory demands, flowability and pseudoplasticity, should be satisfied at the same time to get smooth surface. This can be achieved by controlling flowability and pseudoplasticity through the whole drying process with PARCA. Therefore, PARCA is attracting a lot of attention in the field of metallic coatings, thanks to its well-balanced flowability and pseudoplasticity.

Fig. 1-1: Viscosity curve in Urethane system

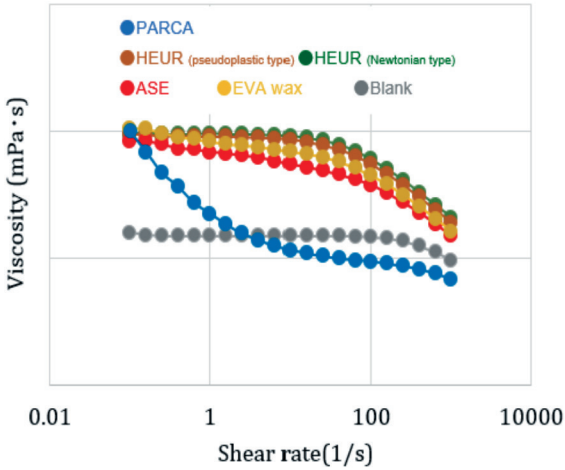
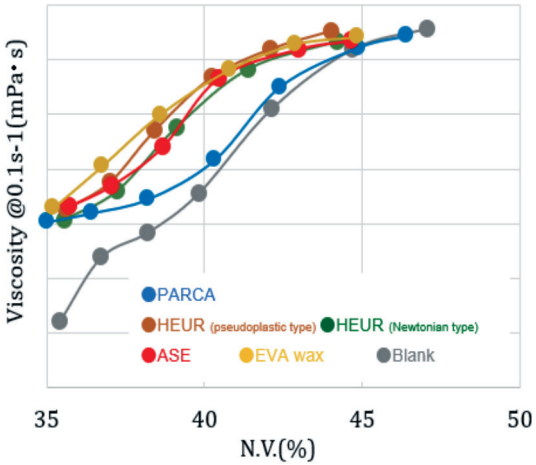


Fig. 1-2: N.V dependence of viscosity



2 RESULT AND DISCUSSION

Case study in water-borne acrylic coating

Before showing novel properties of PARCA in metallic coating, general characteristics are shown in self cross linking acrylic wood coating, which is also one of the core markets PARCA can help. Main binder is acrylic emulsion 93.64 parts + Matting silica 0.65 parts, butyl glycol is used as solvent. PARCA is incorporated by high speed dissolver for 15min at 1500 rpm. As figure 2-1 to 2-3 shows, anti-sagging and anti-settling were prevented perfectly since PARCA imparted out-standing shear-thinning, pseudoplasticity. In addition to them, PARCA did not impair transparency of film as lower controlled molecular weight.

Fig. 2-1: Anti-settling test after 7dasys at 50°C, FC#4 27sec.



Fig. 2-2: Anti-Sagging test

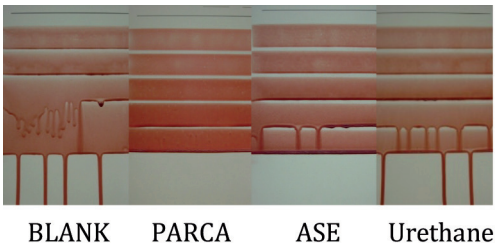
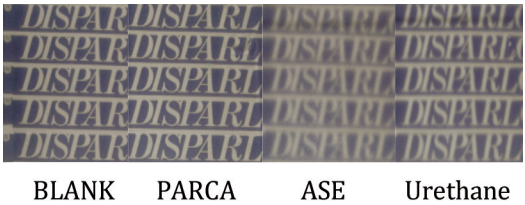


Fig. 2-3: Transparency of films



Case study in acrylic urethane metallic coating

A series of RCAs were tested in the acrylic urethane metallic coating system. Test results are shown below as Figure 3-1. The viscosity curves of paints are shown in Figure 3-2. Applying

viscosity was adjusted at 25 seconds viscosity in Ford cup No.4 (25°C). While PARCA shows excellent pseudoplasticity, ASE and EVA wax show smaller pseudoplasticity. HEUR showed Newtonian flow in the region of “Low-shear” .

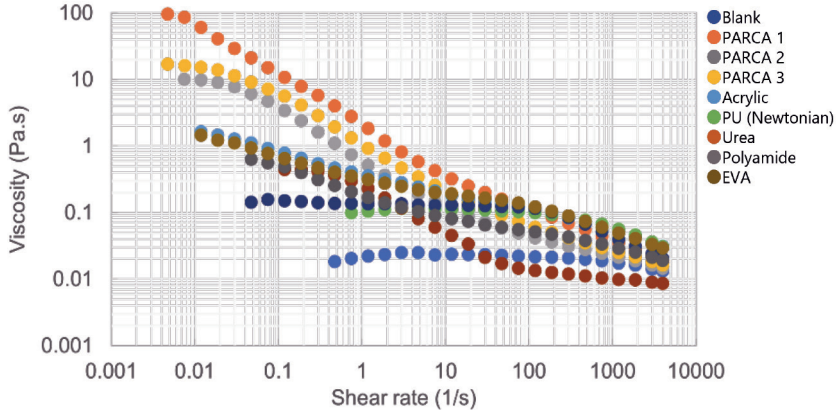
The anti-settling properties of these paints are also evaluated. The paint with PARCA showed excellent anti-settling property because of its high viscosity in “Low-shear” region. The paints with ASE and EVA wax showed small sedimentation in bottle during storage but did not cause hard caking of pigments, while the paints with HEUR made hard caking as same as Blank.

Fig. 3-1 :Anti-settling test, upper is initial, lower is after 2 weeks at 40°C



Fig. 3-2 :viscosity curve in metallic coating

Figure 3-2 : viscosity curve in metallic coating

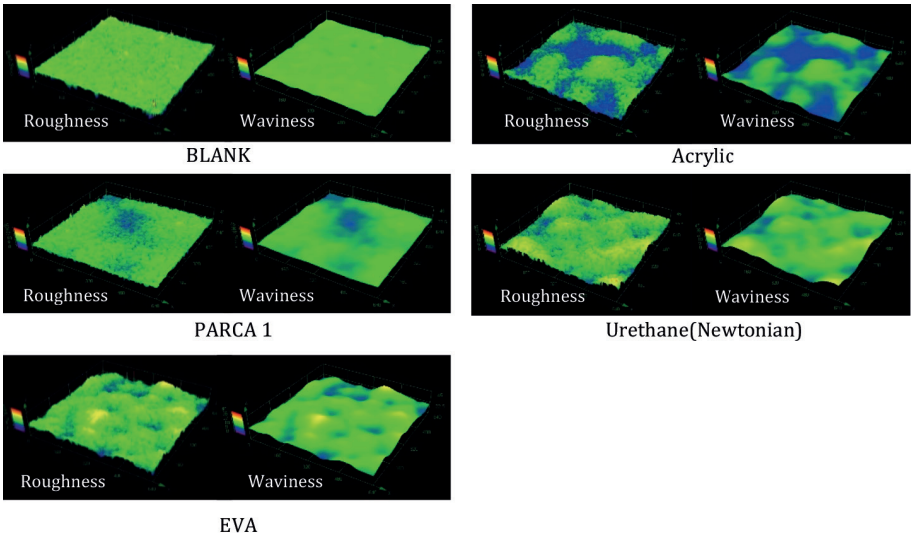


The films with a series of RCAs were subjected to 3D laser microscope to measure their surface smoothness as Figure 4. PARCA could impart the highest pseudoplasticity to the system among these RCAs. Thanks to this pseudoplasticity, it imparted excellent atomization proper-

ties, suppressed excessive movement of aluminum pigments in the wet film and as the results it achieved highest flip-flop property to the film.

On the other hand, if the viscosity in "Low-shear" region is too high, the flowability may be impaired and the smoothness may be deteriorated due to the excessive increase in viscosity during drying process. Although PARCA imparted high viscosity in "Low-shear" region, it did not give negative impact to the smoothness of the coating film. It means that PARCA could achieve both improving orientation of the metallic pigments(table 1) and smooth surface. However, it was difficult to achieve both with other additives at the same time. There was no other RCAs that can achieve high Flop Index comparable to PARCA without deterioration of leveling.

Fig. 4 :3D scanned image



Tab. 1: Flop Index

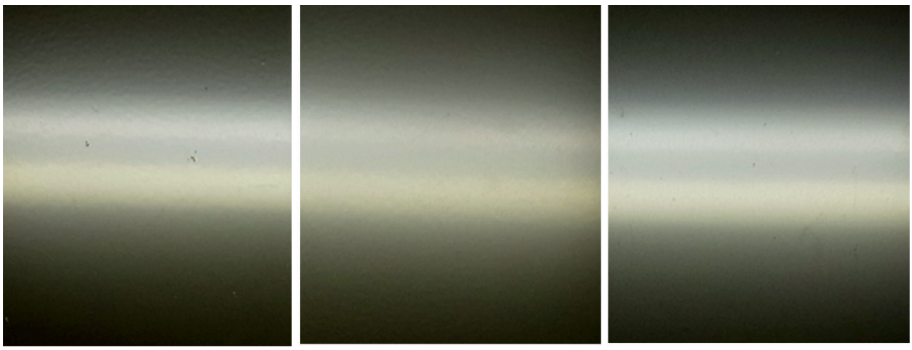
Products	F.I.
Blank	13.9
PARCA 1	22.7
Acrylic(ASE)	18.3
Urethane	19.5
Urea	15.8
EVA	20.6

Case study in matte coating

PARCA improves not only the orientation of aluminum, but also the matting effect of the film. The test data in acrylic matte coating is evaluated. Figure 5 is based on a self-cross linkable acrylic dispersion resin and they were applied on polycarbonate test panels by air spray. Combi-

nation of matting silica and PARCA improve matting effect. It is supposed that the reason of this improvement is that PARCH suppressed sedimentation of matting silica it the wet film. Therefore, the same matting effect can be obtained with reduced silica content if PARCA is added to the paint. The reduction of matting silica further suppressed its aggregation and improved surface leveling of the film.

Fig. 5 :Film appearance of matte coatings



Silica 1.5% Silica 1.5%+PARCA Silica 1.0%+PARCA

3 CONCLUSION

Polyamide-based rheology control additives are characterized in excellent pseudoplasticity and moderate viscosity increase during initial stage of drying in water-borne systems. These properties meet requirements for water-borne coatings, from anti-sagging and anti-settling due to high low-shear viscosity, and to maximize orientation of effect pigments due to controlled balance of flowability and suspension of pigments in proper way. As shown, minimal negative influence on coating film such as transparency should also be remarked.

4 REFERENCE

[1] Naganuma, Welt der Farben 6, 10 (2007)

Coatings Adhesives

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

Raw Materials

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

Additives

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

Pigments and Fillers

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



Tamara Pavlovova
Area Sales Manager
Czech Republic | Slovakia

m +421 907 | 763 695
tpavlovova@cherbsloeh.com
www.cherbsloeh.com
www.lel-group.com

The Art of Distribution.
Since 1876

AKTUÁLNÍ A BUDOUCÍ ZMĚNY V CHEMICKÉ LEGISLATIVĚ

CURRENT AND FUTURE CHANGES IN CHEMICAL LEGISLATION

HEŘMANOVÁ L.

SBLCore

Summary

Cílem přednášky je uvést posluchače do problematiky změn v chemické legislativě. Primárním tématem jsou změny z hlediska formátu bezpečnostního listu na základě nařízení 2020/878 a oznamovací povinnosti z hlediska přílohy VIII nařízení CLP. Oznamovací povinnost je v rámci přechodného období postupně přenášena do portálu spravovaného evropskou agenturou ECHA (PCN portál). Společně s PCN portálem je stanovena povinnost přiřadit nebezpečným produktům UFI kód, který je povinnou součástí etikety.

Problematika je propojena s využitím a představením systémových nástrojů, kterými je IUCLID, spravovaný evropskou agenturou, a software SBLCore na tvorbu a správu bezpečnostních listů.

V závěrečné části příspěvku jsou posluchači seznámeni s budoucími změnami v legislativě, které se týkají nových kategorií nebezpečností z hlediska endokrinních disruptorů, PBT a vPvB látek, rozšíření seznamu alergenních vonných látek a změn v příloze XVII nařízení REACH.

DERIVÁTY ROSTLINNÝCH OLEJŮ JAKO MONOMERY PRO EMULZNÍ POLYMERACI

DERIVATIVES OF VEGETABLE OILS AS MONOMERS FOR EMULSION POLYMERIZATION

KOLÁŘ M.[1], MACHOTOVÁ J.[1], PODZIMEK Š.[1], HONZÍČEK J.[1], KNOTEK P.[2], HÁJEK M.[3]

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice
2 Katedra obecné a anorganické chemie FCHT, Univerzita Pardubice
3 Katedra fyzikální chemie FCHT, Univerzita Pardubice

st51413@student.upce.cz

Summary

Acrylated methyl esters of higher fatty acids derived from rapeseed, camelina, and linseed oil were synthesized through transesterification, epoxidation, and subsequent acrylation. Methyl methacrylate and butyl acrylate were copolymerized with various amounts of bio-based derivatives (5–30 wt. % in monomer mixture) to obtain polymeric latexes for coating applications. Successful emulsion polymerizations with up to 25 wt. % of the bio-based derivatives were performed with low coagulum (below 2 %) and high monomer conversion (around 95 %). The incorporation of bio-based derivatives into polymeric latexes was confirmed with infrared spectroscopy. Asymmetric flow field flow fractionation coupled with a multi-angle light scattering was used to analyze the synthesized copolymers in terms of their molar mass distribution. The results revealed that copolymerizing the bio-based derivatives resulted in ultra-high molar mass nanogel fractions formed because of multi-acrylated ingredients derived from polyunsaturated fatty acids. The phenomenon of nanogel formation became more pronounced for the linseed oil-based derivative. Evaluated coating properties showed that latexes comprising the bio-based derivatives provided increased water repellence (about 10° higher water contact angles were achieved for all bio-based coating compositions in contrast to a reference latex). Moreover, latexes comprising chemically modified oils in the content of 25 and 30 wt. % provided water whitening-resistant coatings, making the bio-based derivatives promising candidates for replacing petroleum-based monomers in the production of sustainable latex coatings..

Keywords

Rapeseed oil, linseed oil, camelina oil, emulsion polymerization, molar mass, water whitening

STUDY OF THE PROPERTIES OF ACRYLATE LATEXES DEPENDING ON THE CONTENT OF POLYPYRROLE PARTICLES

STUDIUM VLASTNOSTÍ AKRYLÁTOVÝCH LATEXŮ V ZÁVISLOSTI NA OBSAHU POLYPYRROLOVÝCH ČÁSTIC

BOŠTÍKOVÁ K.[1], KOHL M.[1], KALENDOVÁ A.[1], HOLEČEK T.[2], DVOŘÁK O.[2], HÁJKOVÁ K.[2]

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

2 Faculty of Forestry and Wood Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchdol, Czech Republic

bostikova.karolina92@gmail.com

Summary

The thesis deals with the study of polyacrylate latexes in which polypyrrole particles (PPy) were incorporated in the phase of latex polymer synthesis and the possibilities of their crosslinking, with a focus on latexes crosslinked at room temperature since it is necessary to improve or modify the mechanical, thermal and chemical properties of acrylate latex-based coatings. The mechanism of keto-hydrazide crosslinking was based on the reaction of a carbonyl group, which was part of the polymer latex particles, and diamine dissolved in the aqueous phase of the latex. Diacetonacrylamide was used as the monomer bearing the carbonyl functional group, and adipic acid dihydrazide was used as the diamine. Latexes were prepared by semi-continuous emulsion polymerization using a „one-pot" synthesis strategy in which emulsion polymerization of acrylate monomers and oxidative polymerization of pyrrole were carried out in one reactor to prepare polyacrylate latexes containing 0, 0.2, 0.4 and 0.6 wt.% of incorporated PPy particles (based on the theoretical PPy content relative to the acrylate polymer). The latexes were characterized, and the efficiency of incorporation of polypyrrole particles into the colloidal system was determined. Furthermore, the effect of PPy particles on the physico-mechanical and chemical resistance of coating films was studied using a series of standardized tests. Last but not least, the influence of protective latex paint films on antimicrobial performance was studied.

Keywords

Self-crosslinking polyacrylate latex, polypyrrole, emulsion polymerization

INTRODUCTION

Current developments in the field of coatings technology and production are focused on the development of safe products using safe technological processes leading to the maximum reduction of solvent emissions into the atmosphere. [1] For this reason, latex-based coatings and binders, which are aqueous colloidal polymer dispersions prepared by emulsion polymerization techniques, are gaining in interest. [2] Acrylic latexes are used to produce paints that have a very good tolerance to wood, metal, and plastic substrates. The indisputable advantage of waterborne acrylic latex-based coatings is their fast drying, resistance to UV radiation weathering, and good chemical and mechanical resistance. [3,4] However, the disadvantages of this type of coatings are their higher sensitivity to moisture, when water diffusion into the coating occurs, reduced adhesion of the coating to the underlying surface, the formation of flash corrosion, high brittleness at low temperatures, low resistance to scratching and stickiness at higher ambient temperatures. [5,6] One possibility to solve these shortcomings is the introduction of crosslinking, thanks to which latexes become reactoplastic materials characterized by higher mechanical and chemical resistance [6]. During the chemical crosslinking process, two polymer chains are linked by primary or secondary bonds to form a three-dimensional network that is formed at a certain concentration of crosslinks. Another important parameter for crosslinking is the functio-

nality of the crosslinking agent, which must be greater than a value of 2. [7] Keto-hydrazide type crosslinking involves the reaction of the carbonyl group of diacetone acrylamide (DAAM) and a diamine, which is usually adipic acid dihydrazide (ADH), dissolved in the aqueous phase of the latex. The final product of this crosslinking reaction is an imine, an enamine, or a mixture of the two. [8] The advantages of keto-hydrazide crosslinking are the rapid reaction progress at laboratory temperature and the single component composition. The resulting coating is characterized by high gloss, good adhesion, excellent chemical resistance, reduced film brittleness at low temperatures, and tack at elevated temperatures. However, the disadvantage of this cross-linking type is the increased water absorption into the coating films due to the presence of hydrophilic keto-hydrazide bonds [9].

In efforts to replace toxic inhibitory pigments containing lead and chromium compounds, the use of conductive polymers, including polypyrrole (PPy), appears to be an option. Polypyrrole is used, for example, with polyurethane dispersion in the treatment of surfaces against corrosion. Incorporating this conductive polymer into latex offers a way to prepare new environmentally friendly coatings for the protection of metallic materials. [10,11] Polypyrrole is a conducting polymer composed of nitrogen-containing five-ring heterocyclic monomers linked together via αand αcarbon. Important properties of polypyrrole include simple preparation, strong electrical conductivity, and environmental stability, which predispose it to many applications. [12,13] Polypyrrole can be prepared by chemical or electrochemical synthesis from the corresponding monomer or its salt. By both methods, the polymer is prepared in the form of a polycation with delocalized charges. In order to maintain electroneutrality, the delocalized nobody on the polymer chain is compensated by the anions present. [14] The synthesized polypyrrole can be converted to a colloidal form in the presence of another polymer in the reaction mixture. Thus, it is possible to synthesize colloidal dispersions of conducting polymers as analogs to polymer latexes. [15,16]

EXPERIMENTAL PART

Materials

Methacrylic acid (KMA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl acrylate (BA), and diacetone acrylamide (N-(1,1-dimethyl-3oxobutyl)acrylamide, DAAM) from Sigma Aldrich, Czech Republic, as well as the crosslinking agent adipic acid dihydrazide (ADH) were used as starting compounds for the synthesis of waterborne acrylate binders. The emulsifier used was an anionic tenside based on alkyl polyethylene glycol sulfate, trade name Disponil FES 993 from BASF, Czech Republic. Ammonium peroxodisulfate from Lach-Ner s.r.o., Czech Republic, was used as an initiator.

Polymer binder synthesis

Polyacrylate latexes were prepared by a semi-continuous emulsion polymerization technique using a „one-pot“ synthesis strategy in which emulsion polymerization of acrylate monomers and oxidative polymerization of pyrrole were carried out in one reactor to prepare polyacrylate latexes containing 0, 0.2, 0.4 and 0.6 wt.% of incorporated PPy particles. To enable the self--crosslinking reaction with adipic acid dihydrazide (ADH), carbonyl groups were introduced into the polymeric structure of the latex particles by copolymerization with diacetone acrylamide (DAAM).

The latexes were prepared at a reaction temperature of 85 °C in a four-necked reaction flask equipped with an agitator, a cooler, and an inert gas supply (N_2). 120 g of distilled water and 1 g of the emulsifier Disponil FES 993 were introduced into the reaction vessel, and stirring was started. Then distilled water (120 g), Disponil FES 993 emulsifier (14.6g), ammonium peroxodisulfate initiator solution (0.8 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 30ml of water) and a monomer stock consisting of n-butyl acrylate (120 g), methyl methacrylate (74g) and acrylic acid (6g) were submitted to the emulsification flask. A white emulsion of monomers was formed by stirring. After homogenization of the emulsion in the emulsification flask, the initiator was added to the reaction vessel, and the addition of the monomer emulsion was started while stirring the reaction mixture. The time of the emulsification was 90 minutes. After completion of the monomer emulsion addition, the temperature of the reaction mixture was maintained at 85 °C for 15 min.

An emulsion of monomers forming Polymer II (120 g of distilled water, initiator solution, 14.6g of emulsifier, and a handle of monomers - 74g of MMA, 120g of BA, and 6g of KMA) was prepared in an emulsification flask using a similar procedure. In parallel, a solution of pyrrole was submitted to a flask with a controlled effluent. The emulsion of monomers II was formed in the emulsification flask by stirring, and then the parallel addition of monomer emulsion and pyrrole solution was started. The time for the addition of both components was 90 minutes. After completion of the addition, the temperature of the reaction mixture was maintained at 85 °C for 5 minutes. Meanwhile, a solution of initiator (1.4 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 30 mL water) was submitted to the emulsification flask, which was dosed into the reactor. The temperature of the reaction mixture was then maintained at 85 °C for 100 min. The resulting latex was cooled to 25 °C in the reaction vessel under an inert atmosphere with constant stirring. Finally, the latex was filtered and stored in a PE bottle.

Characterization of acrylic latexes with different concentrations of polypyrrole particles

After the synthesis, 1.5 g of ADH in a 10 wt. % aqueous solution was added to the selected DAAM-containing latexes. Immediately after synthesis, the coagulum content of all acrylate binders was determined according to ČSN 64 9008, the dry matter content according to ČSN EN ISO 3251, and the pH according to ISO 787-9 at 23 ± 1 °C using a FiveEasy FE20 pH meter (Mettler-Toledo, Switzerland). All acrylic binders were further characterized in terms of apparent viscosity according to ISO 2555 (64 0346). A Brookfield LVDV- E rotational viscometer (Brookfield Engineering Laboratories, USA) was used for the measurements, and the minimum film-forming temperature MFFT was determined according to ISO 2115 using the MFFT-60 instrument (Rhopoint Instruments, UK).

Preparation of non-pigmented paint films and free films.

The prepared polyacrylate latexes were applied to 200×100×5 mm glass panels at a temperature of 23 ± 2 °C and relative humidity of 50 ± 5 % using a 120 µm slit ruler. Under the same conditions, the prepared non-pigmented paint films were left to condition under selected standard conditions according to EN 23270. To determine the antimicrobial properties, free films were created by pouring the coating into a 100×50×2 mm silicone mold in which the coatings were left to condition for seven days under the same standard conditions. After this time, the free films were removed from the substrate and transferred to a vacuum dryer, where they were left to dry to a constant weight. Prior to actual antimicrobial testing, the free films were exposed to UV light for 20 min.

Physico-mechanical properties and chemical resistance of coating films

The thickness of the paint films was evaluated according to the ČSN EN ISO 2808 standard on glass panels using a three-point mechanical thickness gauge (BYK-Gardner, Germany). The relative surface hardness of the coating films was also evaluated using a Persoz pendulum (Elcometer Instruments GmbH, Germany). Determination of the wetting angle or contact angle and surface free energy were carried out on a KRÜSS-DSA30 droplet shape analyzer. The Owes Wend Rabel Kaaeble (OWRK) method was used for the measurement. This measurement used two liquids, one polar (distilled water) and one non-polar (diiodomethane) of 5 µl volume. The instrument dispensed the liquid onto the test surface, followed by a direct analysis of the contact angles and derivation of the free surface energy results. The gloss of latex films was also evaluated according to ČSN EN ISO 2813. Gloss of coating films was measured using micro-TRI-gloss (BYK-Gardner, Germany) with geometry of 20°, 60° and 85°. The chemical resistance of the unpigmented paint films was evaluated by methyl (ethyl) ketone resistance test according to ASTM D 4752-10.

DISCUSSION AND RESULTS

Properties of acrylic binders

The characteristic properties of the prepared waterborne acrylic binders containing PPy particles are given in Table 1. The results showed that with increasing PPy particle content in the polymerization system, the coagulum content increased, indicating a decrease in the colloidal stability of the latexes during synthesis. At the same time, a slight decrease in pH and a slight increase in viscosity and MFFT were observed in the prepared latexes with increasing PPy particle content. The pH values of individual latexes gradually decreased in the range from 2.22 to 1.56. The decrease in pH was probably due to the reaction of $(NH_4)_2S_2O_8$ with water to form sulfuric acid. This side reaction led to an increase in the ionic strength of the dispersion medium with increasing $(NH_4)_2S_2O_8$ loading, resulting in the aforementioned increase in coagulum content. The viscosity of the prepared latexes increased with increasing PPy content, which was due to the ionization of carboxyl groups, which led to the enrichment of latex particles with water, thus increasing the viscosity. Some of the prepared latexes were alkalized with 10% ammonia solution, and the viscosity and MFFT were measured for these alkaline samples. The measured MFFT values ranged from -0.5 to 2.5 °C.

Tab. 1: Characteristic properties of waterborne acrylic binders prepared with different PPy particle contents.

Latex	PPy particle content [hm. %]	Coagulum content [%]	pH[1] [-]	pH[2] [-]	Dry matter content [%]	Viscosity [mPa·s^{-1}]	MFFT [°C]
MMA/BA /KMA	0	0.12	2.17	8.55	39.07	12.24	0
	0.2	0.16	2.14	8.54	41.13	16.74	0
	0.4	0.28	1.78	8.50	40.07	12.78	-0.4
	0.6	1.34	1.55	8.50	36.32	25.61	-0.4
MMA/ BA/ KMA/ DAAM	0	0.28	2.15	8.51	39.03	12.00	-0.5
	0.2	0.17	1.81	8.51	40.52	15.36	-0.4
	0.4	1.51	1.65	8.53	40.37	19.38	-0.4
	0.6	1.74	1.57	8.50	37.32	21.62	0
MMA/ BA/ KMA/ TFEMA	0	0.11	2.22	8.50	38.87	16.68	2.5
	0.2	0.34	1.82	8.52	39.92	18.18	2.5
	0.4	1.08	1.70	8.52	39.38	23.92	2.2
	0.6	1.11	1.56	8.52	35.42	25.09	1.5

Note: [1]pH of latexes measured immediately after synthesis
[2]pH of latexes after alkalization with 10 % ammonia solution

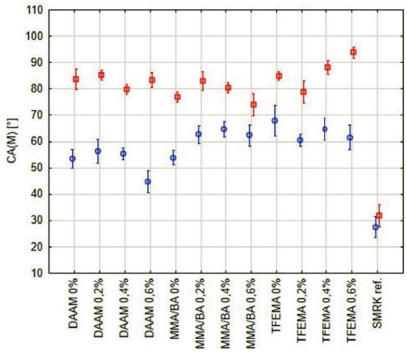
Properties of non-pigmented paint films

In all cases, the paint films tested achieved very good appearance properties. They were haze-free, particle-free and had a smooth, smooth surface without bubbles or cracks. In terms of optical properties, the coating films showed high gloss in all cases, regardless of the PPy particle content, however, there was a slight decrease in gloss with increasing PPy particle content and the values did not change significantly with time. The relative surface hardness was measured on glass panels and ranged from 15–21%. The surface hardness did not change significantly with distance, only increasing slightly with increasing PPy particle content. At the same time, the coating films achieved high resistance to MEK, which was probably related to the existence of complex bonds between PPy particles and carboxyl groups bound to the polymer chain. All acrylate latexes were also applied to wooden test bodies and the contact angle and surface energy were measured on them, given that the adhesion of microorganisms and subsequent biofilm formation is closely related to the surface energy of a particular substrate. The surface energy was calculated from the combination of contact angles of two liquids: water–diiodomethane. The results of the evaluation of wettability, and the resulting surface energy, are shown in Table 2. Microorganism adhesion is known to be minimal in the surface energy range of 20–30 mN/m. For this reason, the aim of this measurement was to find out whether the latexes prepared by us provide coatings with a surface energy found in this range of surface energy even under different ambient conditions (in terms of relative air humidity). The surface energy of the tested acrylate latexes ranged from 29.55 to 40.06 mN/m. From the values obtained, it can be concluded that inserted PPy particles do not significantly affect the surface energy of acrylic latex coatings.

Tab. 2: Surface free energy values of acrylic paint applied to a wooden substrate.

Latex	PPy particle content [hm. %]	Disperse [mN/m]	Polar [mN/m]	Surface free energy [mN/m]
MMA/BA /KMA	0	32.09	6.50	38.59
	0.2	27.07	5.32	32.39
	0.4	25.93	6.77	32.71
	0.6	27.30	9.47	36.77
MMA/ BA/ KMA/ DAAM	0	32.35	3.78	36.13
	0.2	30.76	3.60	34.36
	0.4	31.17	5.53	36.70
	0.6	37.16	2.90	40.06
MMA/ BA/ KMA/ TFEMA	0	24.06	5.49	29.55
	0.2	28.23	6.77	34.99
	0.4	25.85	3.74	29.58
	0.6	27.67	1.74	29.42
Spruce	-	45.10	25.32	70.43

Fig. 1: Wettability values of acrylic paint on a wooden base. Two liquids diiodomethane (blue) and water (red) were used.



CONCLUSION

The subject of the thesis was the development of ecological water-soluble acrylic binders in which polypyrrole particles (PPy) were included in the synthesis phase of the latex polymer and the possibilities of their cross-linking. Acrylate binders were prepared using the semi-continuous emulsion polymerization technique, while the incorporation of PPy particles into the binder took place during the latex synthesis phase. All coating films were found to achieve good visual properties, high gloss and high chemical resistance, with relative surface hardness values ranging from 15 to 21%. The surface of the tested paint films was hydrophobic with surface free energies ranging from 29.55 to 40.06 mN/m. In connection with the increased tendency to coagulate formation during synthesis with an increasing content of PPy particles, latexes with a PPy particle content of 0.2% appear to be optimal.

REFERENCE

[1] Kalendová, A., Methods for testing and evaluating the flash corrosion. Progress in Organic Coatings, 2002, 44 (3), 201-209.

[2] Li, M., Lin, X. S., Li, X. Y., Preparation and Property Study of Core-Shell Ambient- Temperature Crosslinkable Polyacrylate Binder. Applied Mechanics and Materials, 2013, 469, 3-6.

[3] Topcuoglu, O., Altinkaya, A.S., Balkose, D., Characterization of waterborne acrylic based paint films and measurement of their water vapor permeabilities. Progress in Organic Coatings, 2006, 56, 269-278.

[4] Mestach, D., Twene. D., Acrylic dispersion for industrial with polymer-bound stabilizers. Paint and Coatings Industry. 2005, 3(21), 74-82.

[5] Weldon, D. G. Acrylic Latex Coatings. Failure Analysis of Paints and Coatings. Rev. ed. Chichester, U.K.: Wiley, 2009, s. 92-95. ISBN: 0-470-69753-9.

[6] Sheraz, T., Lourdes, J., Mercedes, F., Paulis, M., Kinetic study of crosslinking between acetoacetoxy and hexamethylene diamine functionalized waterborne latexes in two-pack systems. Progress in Organic Coatings, 2022, 165, 106732.

[7] Keddie, A., Routh, J., Fundamentals of Latex Film Formation, in Fundamentals of Latex Film Formation, 2010: p. XVIII, 308.

[8] Kessel, N., Illsley D. R., Keddie J. L., The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex. Journal of Coatings Technology and Research. 2008, 5(3), 285-297.

[9] Steinerová, D., Kalendová, A., Machotová, J., Pejchalová, M., Environmentally Friendly Water-Based Self-Crosslinking Acrylate Dispersion Containing Magnesium Nanoparticles and Their Films Exhibiting Antimicrobial Properties. Coatings, 2020, 10(4), 340.

[10] MacDiarmid, A. G., Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? Synthetic Metals. 1997, 84, 27-34.

[11] Wang, H. L., Toppare, L, Fernandez, J., Conducting Polymer Blends: Polythiophene and Polypyrrole Blends with Polystyrene and Poly(Bisphenol A carbonate). Macromolecules, 1990, 23 (4), 1053-1059.

[12] Pang, A. L., Arsad, A., Ahmadipour, M., Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32 (4), 1428-1454.

[13] Zare, E. N., Agarwal, T., Zarepour, A., Pinelli, F., Zarrabi, A., Rossi, F., Ashrafizadeh, M., Maleki, A., Shahbazi, M.-A., Maiti, T. K., Varma, R. S., Tay, F. R., Hamblin, M. R., Mattoli, V., Makvandi, P., Electroconductive multi-functional polypyrrole composites for biomedical applications. Applied Materials Today, 2021, 24, 101117.

[14] Vernitskaya, T. V., Efimov, O. N., Polypyrrole and conducting polymer, its synthesis, properties, and applications. Russian Chemical Reviews, 1997, 66 (5), 443-457.

[15] Prokeš, J., Stejskal, J., Omastová, M., Polyaniline and polypyrrole – two representatives of conductive polymers. Chemické listy, 2001, 95, 484-492.

[16] Liu, Ch-F., Maruyama, T., Yamamoto, T., Conductive Blends of π- Conjugated Polymers and Thermoplastic Polymers in Latex Form. Polymer Journal, 1993, 25 (4) 363-372.

NORDMANN

Váš dodavatel surovin pro nátěrové hmoty.

POJIVA

- Epoxidové pryskyřice
- Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice
- Vodou ředitelné alkydové emulze
- Melamin-formaldehydové pryskyřice
- Fenolické pryskyřice

PIGMENTY

- Hliníkové pigmenty a pasty
- Zinkfosfáty
- Lamelární zinek
- Granulované a mikronizované NC chipsy
- Perleťové pigmenty

ADITIVA

- Dispergační aditiva a smáčedla
- Tixotropní aditiva
- Odpěňovače
- Koalescenty a neutralizační činidla
- Vosky a voskové emulze
- Organické inhibitory koroze
- Promotéry adheze (na kovy a plasty)
- Vodivá uhlíková vlákna

Nordmann, Rassmann Czech Republic s.r.o.
Tel: 724 076 165, e-mail: info-cz@nordmann.global

STYRENE-FREE UNSATURATED POLYESTER RESINS FROM PET WASTE

BEZSTYRENOVÉ NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE Z ODPADNÍHO PET

RUBEŠ D.[1], HONZÍČEK J.[1], VINKLÁREK J.[2]

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

david.rubes@student.upce.cz

Summary

In this study a waste polyethylene terephthalate (PET) was used as a feedstock in a synthesis of unsaturated polyester resins. The PET was glycolyzed by diethylene glycol (DEG) in various ratios. These glycolysates were then used with itaconic acid to synthesize an unsaturated polyester with acid value under 50 mg KOH/g, which correlates to number molar weights above 2000 g/mol. Various reactive diluents (RD) like methyl methacrylate, dimethyl itaconate (DMI), dibutyl itaconate and butyl methacrylate were used to obtain a wide range of properties. Styrene analogues were prepared too, in order to compare them with commercial styrenic resins. Viscosity of uncured resins was in an approximate range of 190–3000 mPa.s. Cross-linking of resins was done by redox initiation system. Mechanical properties were tested. The largest ultimate tensile (85,4 MPa) and flexural (161,4 MPa) strength was achieved in system with 40 wt% DMI as RD. The yield strength (131,3 MPa) in compression was also the highest for DMI. This process of preparing resins is a promising way to recycle PET waste, as the obtained materials have very good mechanical properties while they use environment-friendly reactive diluents.

Keywords

Unsaturated polyester resin, itaconic acid, styrene-free, PET, recycling, green reactive diluents

Acknowledgements

We are grateful to Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic for support through project No. UPA/SGS_2023_004.

NEW VANADIUM BASED DRIER IN AIR-DRYING PAINTS

NOVÝ SIKATIV NA BÁZI VANADU V OXOPOLYMERAČNĚ ZASYCHAJÍCÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

FOLTÝN T., HONZÍČEK J., RUBEŠ D.

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

tomas.foltyn1@student.upce.cz

Summary

The study is focused in finding good alternative for cobalt based driers in alkyd resins because of environmental and health concerns. Currently, manganese carboxylates are used instead of cobalt driers, but they do not have great drying performance when used alone. Another option is iron based drier, which has great performance, but it is expensive. In this study, drying properties of a new vanadium compound developed in our laboratory were studied on series of solvent-borne alkyd resins and high-solid binders. Commercial cobalt 2-ethylhexanoate (Co-Nuodex) and iron-based catalyst (OXY-Coat) were used as a reference. Catalytic activity of the vanadium compound was followed by B.-K. drying recorder, which recorded drying time, and by Persoz pendulum test, which recorded relative hardness. Colorimetry test using CIELAB system was also performed. On selected alkyd paints, tensile strength test was performed. These tests have shown that vanadium based drier is more effective than commercial cobalt based drier. Vanadium catalyst achieved shorter drying times in low concentrations and higher relative hardness. Colorimetry tests have shown that the vanadium based drier is coloring paints only when higher concentration is used.

Keywords

Alkyd resins, vanadium, iron, cobalt, siccative, relative hardness, drying time, CIELAB

Acknowledgements

We are grateful to Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic for support through project No. SGS_2023_004.

pragolab

VÁŠ DODAVATEL LABORATORNÍCH PŘÍSTROJŮ

FYZIKÁLNÍ MĚŘENÍ

- Viskozimetry a reometry
- Prášková reologie
- Laboratorní hnětiče a extrudery
- Měrný povrch a velikost částic
- Termická analýza
- Ultrazvukové sonifikátory
- Stabilita disperzí
- UV-VIS spektrometry







www.pragolab.cz

PRACTICAL AND WELL DISPERSED!

NETZSCH MasterMix®
Dissolver

NETZSCH PMD/PMD-VC
Intensive Mixer





NETZSCH
Proven Excellence.
grinding.netzsch.com

SYNTHESIS AND APPLICATION OF ORGANIC PIGMENTS CONTAINING MAGNESIUM BASED ON AZODYES FOR ANTI-CORROSION COATINGS

SYNTÉZA A APLIKACE ORGANICKÝCH PIGMENTŮ S OBSAHEM HOŘČÍKU NA BÁZI AZOBARVIV PRO ANTIKOROZNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY

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

Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

Summary

As part of the work, the effect of organic and inorganic pigments containing magnesium cation on the properties of zinc and titanium white pigmented organic coatings based on epoxy ester resin was studied. For this study, five types of organic pigments were synthesized, where azo dyes were used as starting raw materials for their preparation, and three types of inorganic pigments with magnesium content. In the work, the influence of the individual types of studied pigments on the mechanical properties and on the anti-corrosion efficiency of individual organic coatings was studied, with the use of individual pigments at values of PVC = 1, 3, 5 and 10%. Standard mechanical tests, cyclic corrosion tests and electrochemical linear polarization techniques were used to study these properties.

Keywords

Organic pigment; inorganic pigment; magnesium; spherical zinc; epoxy ester coatings

INTRODUCTION

Corrosion inhibitors are substances that, when added in small quantities to a corrosive environment, can reduce the corrosion attack on metals by their physical-mechanical action, without significantly affecting the composition of the given environment. [1,2] Corrosion inhibitors are used in paint materials mainly to protect the metal substrate from electrochemical atmospheric corrosion under the paint film. Electrochemical corrosion with the help of corrosion inhibitors and anti-corrosion pigments can be prevented in several ways, which include influencing the anodic or cathodic reaction, adsorption of the inhibitor on the metal surface and the subsequent formation of a protective layer, by reducing the permeability and porosity of the given coating and by improving the wetting of the paint film surface and adhesion. [3] The current development of new protective systems is influenced by a number of requirements, the most important of which are their safety, soundness with respect to the environment, sustainability and low costs. [4] The current development of new non-toxic and at the same time effective anti-corrosion pigments cannot be considered finished for many reasons. One of these reasons is the progress in the technology of polymer binders for paint materials, which, in order to ensure maximum protective effectiveness, require a pigment that ensures problem-free application, especially with regard to the drying mechanism and properties of the binder. [5,6,7]

EXPERIMENTAL PART

The synthesis and characterisation of studied pigments

As new types of pigments, with expected corrosion-inhibiting properties for applications in anti-corrosion coatings, magnesium complexes and salts were synthesized. The synthesis of complex-forming pigments consisted in a diazo-coupling reaction to form azo compounds (azo dyes), to which $MgCl_2$ was then added in a molar ratio of 1:1 to form the resulting pigments.

The mixed oxide-based inorganic pigment was prepared by high-temperature synthesis in the solid phase and adjusted by grinding, washing, and drying to the form necessary for application in the binder of paint materials. The chemical composition of the newly synthesized organic pigments was determined, and the morphology of the pigment particles was identified using SEM. The studied pigments were subjected to measurements of typical parameters, such as oil number and density, which are necessary to calculate the critical volume concentration of the pigment (CPVC).

Specification of the binder for coatings

A solvent-type epoxy ester resin binder was used for the preparation of paint materials. Binder specification was as follows: Oil – 40 %, EP-Resin – 60 %, Colour DIN ISO 4630, Gardner – max. 10, Acid value DIN EN ISO 2114: max. 4 [mgKOH/g], Viscosity, Rheometer, 23 °C, C 60/2, 50 s: 3.6–4.8 $Pa{\cdot}s^{-1}$. To ensure drying of the coating film, Nuodex combi APB siccative was used, which was dosed in the amount recommended by the manufacturer of the given binder. The binder in the form of a coating film was characterized using infrared spectroscopy.

Formulation and preparation of model paints

Model paints containing organic and inorganic pigments and spherical zinc were formulated and prepared at pigment volume concentration, $PVC_{Pig.}$ = 1, 3, 5 and 10% and PVC/CPVC = 0.60 (Zn). Paints were prepared using a dispersing device of the dissolver type. 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 and the content of the dispersed mixture. The resulting paints were applied using an applicator with slit to steel and glass panels. After drying, dry coating thicknesses (DFT) were measured using a magnetic thickness gauge. For the work, cold-rolled panels of low-carbon steel class 11 from the manufacturer Q LAB were used.

Mechanical properties of the paints

The mechanical properties of the studied organic coatings were studied based on the procedure specified in the following standards. ISO 2409 Cross-cut test, ISO 6272 Rapid-deformation (impact resistance) tests, ISO 1520 Cupping test, ISO 1519 Bend test (cylindrical mandrel) and ISO 4624 Pull-off test for adhesion.

Laboratory cyclic corrosion test

The aim of the accelerated corrosion tests is to expose the organic coating in laboratory conditions to the increased effects of a corrosive environment such as high humidity, temperature, UV radiation or an increased concentration of corrosive substances (e.g. Cl- ions or SO_2). Epoxy ester coatings were applied to steel panels with dimensions of 102×152×0.81 mm, which, after 30 days of conditioning, were subjected to a cyclic corrosion test in an atmosphere of neutral salt fog according to a modified procedure taken from the ČSN EN ISO 9227 standard. The test was carried out in 12-hour cycles. The organic coatings were exposed to 5% NaCl solution for 10 hours, then dried for 1 hour and then allowed to condense moisture for 1 hour at 40°C.

Evaluation of samples after corrosion test

Following standards describes evaluation of corrosion in the sample after corrosion tests. ASTM D714-87 standard test method for evaluating degree of blistering of paints and ASTM D 610-85 method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces.

Electrochemical technique of linear polarization

The electrochemical technique of linear polarization was chosen to determine the polarization resistance and current density. The determination was carried out in electrochemical cells, which are composed of a working electrode, which consists of the tested sample, a reference electrode (saturated calomel electrode) and a counter electrode (platinum electrode). Tested samples of a precisely defined area were exposed to 1M sodium chloride electrolyte for 12 h, during which the spontaneous corrosion potential was measured. After 12 h of exposure, polarization curves were measured using the electrochemical technique of linear polarization with subsequent evaluation of the linear section of these polarization curves in the vicinity of the corrosion potential. Determination of the polarization resistance is based on the assumption that the middle part of the resulting polarization curve of the corrosion system is linear in the immediate vicinity of the corrosion potential and intersects the axis of zero current density at a certain angle. The polarization resistance corresponds to the reciprocal of the slope of the linear extrapolation line.

RESULTS AND DISCUSSION

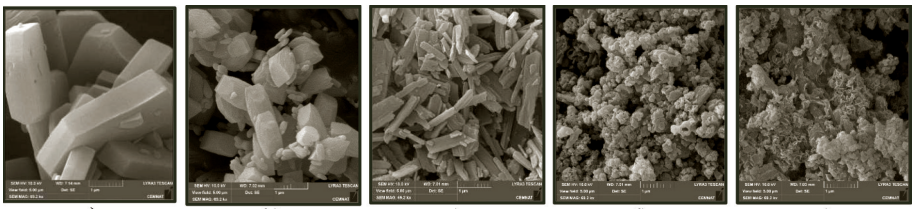
Specifications of pigments and binders

Five organic pigments based on magnesium complexes and salts, which differed in structure and chemical composition, and three inorganic pigments containing magnesium were prepared for testing. For each pigment, the density and oil number necessary to calculate the critical volume concentration of the pigment were determined. The morphology of the tested pigments was investigated using scanning electron microscopy. The individual shapes of the pigments are shown in the photomicrographs (Figure 1 and Figure 2).

Tab. 1: Specification of organic pigments based on magnesium salts and complexes

Chemical formula	Content of Mg [%]	Oil absorption [g/100g]	Density [g·cm^{-3}]	CPVC
$C_{12}H_6MgO_4$	10.46	46.3	1.15	61
$C_{14}H_4Mg_2O_8$	12.17	25.5	1.81	67
$C_{34}H_{26}MgN_8O_6$	4.14	45.9	1.38	59
$C_{26}H_{19}MgN_3O_5$	5.09	56.8	1.37	54
$C_{25}H1_8MgN_4O_6$	4.32	75.8	1.41	46

Fig. 1: SEM micrograph of organic pigments containing magnesium: a) $C_{12}H_6MgO_4$, b) $C_{14}H_4Mg_2O_8$, c) $C_{34}H_{26}MgN_8O_6$, d) $C_{26}H_{19}MgN_3O_5$, e) $C_{25}H_{18}MgN_4O_6$

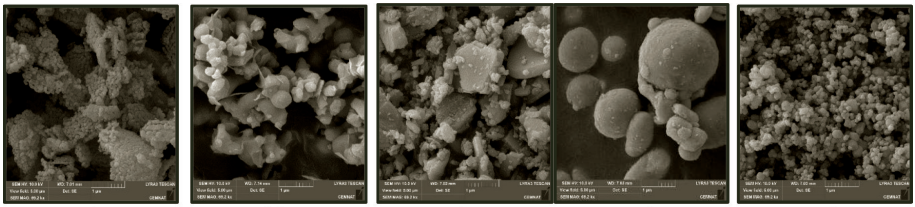


a) b) c) d) e)

Tab. 2: Specification of inorganic pigments

Chemical formula	Oil absorption [g/100g]	Density [g·cm^{-3}]	CPVC
MgO	48.1	3.01	36
$MgFe_2O_4$	13.3	4.42	61
Ca-Mg-HPO_4	37.5	2.72	48
Zn	66.0	6.97	66

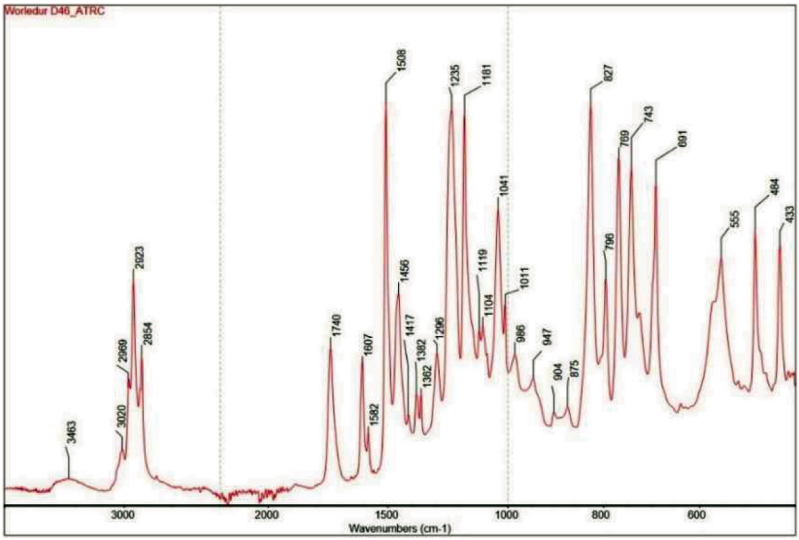
Fig. 2: SEM micrograph of inorganic pigments: a) MgO, b) $MgFe_2O_4$, c) Ca-Mg-HPO_4, d) Zn, e) TiO_2



a) b) c) d) e)

For the epoxy ester resin, the spectrum was measured using the infrared spectroscopy technique. In the given spectrum, a wide band of valence vibration of OH groups (hydroperoxides, alcohols, carboxyl groups) was found at 3590–3280 cm^{-1}. In the region 3000–2809 cm^{-1}, bands of CH vibrations of aliphatic fatty acid chains were found. Moderately intense bands at 1740 and 1235 cm^{-1} are typical for the presence of ester groups (valence vibrations C=O and C-O). The intense band at 1181 cm^{-1} is due to the presence of ether bonds.

Fig. 3: FTIR spectrum of epoxy ester resin



Results of cyclic corrosion test in neutral salt spray and linear polarization electrochemical technique

Organic coatings with DFT = 100 ± 10 μm were exposed to neutral salt fog for 1440 hours and their corrosion changes were subsequently evaluated. Of the organic coatings containing spherical zinc, the highest anti-corrosion efficiency was achieved by the paint films with the pigment $C_{34}H_{26}MgN_8O_6$, at PVC = 5 and 10%, in which no blisters appeared in the surface of the paint film, the blisters in the test section were rated as 6M, and the corrosion in the section ranged in the range of 1.5–2 mm. At the same time, these organic coatings also showed the highest values of polarization resistance ($2.49 \cdot 10^{10}$ and $2.5 \cdot 10^{10}$ Ω). Furthermore, from the epoxy ester coatings containing inorganic pigments, the highest anti-corrosion efficiency was achieved by coating films with MgO pigment at PVC = 5 and 10%, which did not contain any blisters in the surface of the coating film, the blisters in the section were rated 4M, and the corrosion in the section was in the range of 2–2.5 mm. These coating films also achieved high values of polarization resistance ($2.14 \cdot 10^{10}$ and $2.21 \cdot 10^{10}$ Ω). At the same time, most organic pigments containing magnesium pigments achieved a higher anti-corrosion efficiency than the coating with zinc alone.

Tab. 3: Epoxyester coatings with the content of selected tested pigments after exposure in a neutral salt fog atmosphere. DFT = 100 ± 10 μm and polarization resistance values from linear polarization measurements. DFT = 50 ± 5 μm.

Pigment	PVC	Blistering On the film area [dg]	Blistering In the cut [dg]	Corrosion Metal base [%]	Corrosion In the cut [mm]	Polarization resistance [Ω]
$C_{34}H_{26}MgN_8O_6$	1	6F	4M	-	3–3.5	$2.21 \cdot 10^{10}$
	3	-	4M	-	3–3.5	$2.32 \cdot 10^{10}$
	5	-	6M	-	1.5–2	$2.49 \cdot 10^{10}$
	10	-	6M	-	1.5–2	$2.50 \cdot 10^{10}$
MgO	1	-	4M	-	2–2.5	$2.08 \cdot 10^{10}$
	3	8F	6M	0.03	2–2.5	$1.80 \cdot 10^{10}$
	5	-	4M	-	2–2.5	$2.14 \cdot 10^{10}$
	10	-	4M	-	2–2.5	$2.21 \cdot 10^{10}$
Zn	-	-	2MD	0.3	5–5.5	$8.60 \cdot 10^{10}$

Results of mechanical properties of coating films

Epoxyester coatings containing spherical metal zinc or titanium dioxide containing tested magnesium pigments applied to steel panels achieved high mechanical resistance in all cases, as all organic coatings withstood bending over a 4mm mandrel and a 1000g impact from a height of 1 meter, without any damage has occurred to them. There was also no cracking of the paint film when determining the resistance to pitting. All organic coatings showed a high adhesion grade of 0, which was maintained after exposure in the corrosion chamber and did not decrease as much as the non-pigmented coating films. Thus, the synthesized pigments do not „deteriorate“ the excellent properties of the epoxy ester resin.

CONCLUSION

The aim of this work was to study the mechanical and anti-corrosion properties of newly synthesized organic magnesium pigments based on complexing compounds and salts, as well as inorganic pigments containing magnesium cations. It is evident from the first results that the tested magnesium-containing pigments have a favorable effect on the properties of the epoxy ester binder and the mechanism of their action can be fully developed in it, consisting in the formation of a complex-forming compound at the interphase interface between the steel panel and the paint film. Corrosion test results showed that the newly synthesized pigments showed synergistic effects in zinc-pigmented epoxy ester coatings and are therefore able to effectively inhibit corrosion in paint films. This statement was also supported by the results of the cyclic corrosion test in a neutral salt fog environment and the linear polarization electrochemical technique, which correspond to each other.

FUNDING

This research was funded from LM2023037 from the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic.

REFERENCES

[1] Havlík J., Kalendová A., Veselý D., Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68, 1101-1105.

[2]Bartoníček R. a kol.: Koroze a protikorozní ochrana kovů, Academica, Praha 1966

[3] Braig A.: Additives for coatings, WILEY-VCH Verlag, str. 296, 2000.

[4]Cseri, L., Razali, M., Pogany. P., Szekely, G., Organic Solvents in Sustainable Synthesis and Engineering, Green Chemistry, 2018, 513 - 553.

[5] Sørensen, P.A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C. E. Anticorrosive coatings: a review, Journal of Coatings Technology and Research, 2009, 6, 135-176.

[6]Benda, P.; Kalendová, A. Anticorrosion properties of pigments based on ferrite coated zinc particles, Physics Procedia, 2013, 44, 185–194.

[7] Kohl, M., Alafid, F., Bouška, M., Krejčová, A., Raycha, Y., Kalendová, A., Hrdina, R., Burgert, L., New Corrosion Inhibitors Based on Perylene Units in Epoxy Ester Resin Coatings. Coatings, 2022, 12(7) 923.

PHOTOEMISSIVE POLYMER COATINGS PREPARED BY EMULSION POLYMERIZATION

FOTOEMISIVNÍ POLYMERNÍ POVLAKY PŘIPRAVENÉ EMULZNÍ POLYMERACÍ

MACHOTOVÁ J.[1], TYDLITÁT J.[2]

1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek FCHT, Univerzita Pardubice

2 Ústav organické chemie a technologie FCHT, Univerzita Pardubice

Summary

Photoemissive polymers are very attractive materials today. They combine favorable properties of polymers, such as relatively affordable production, processing and mechanical properties, and a luminescent effect. There are plenty of these materials, which are currently most commonly used in the areas of photovoltaics, LEDs, or various sensors. Given that considerable demands are placed on the ecological nature of the final products and the technological processes by which these products are obtained, the emulsion polymerization technique was chosen for the preparation of photoemissive polymers, the product of which is an aqueous polymer dispersion, the so-called latex. As part of this work, film-forming latexes based on styrene/butyl acrylate and methyl methacrylate/butyl acrylate copolymers were synthesized and studied, in the structure of which an emissive compound based on a triphenylamine-pyridine derivative was incorporated. The influences of the concentration of the chromophoric compound (0.005–0.1 wt.% in the monomer batch) on the polyreaction conversion, the colloidal stability of the latexes, and the molecular weight of the copolymers were evaluated. The effectiveness of incorporating an emission derivative was also assessed. It was found that for latexes based on styrene/butyl acrylate copolymer, the conversion and colloidal stability decreased significantly with increasing concentration of the emissive compound, while latexes based on methyl methacrylate/butyl acrylate copolymer were stable at all tested concentrations of the chromophore derivative and also achieved high conversion. At the same time, it was confirmed that the emissive derivative was covalently bound to the copolymer chain, without its presence significantly affecting the molecular weight of the copolymers. At all tested concentrations of the emissive derivative in the copolymer, the latexes provided transparent coatings emitting visible radiation under UVA and UVB irradiation, which offers the possibility of their use in the field of safety coatings with sensory properties.

Keywords

Photoemissive polymer, emulsion polymerization, safety coating

COMPARATIVE STUDY OF GRINDING PROCESSES USED IN THE PREPARATION OF ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY ACTIVATION BATH CONCENTRATES

SROVNÁVACÍ STUDIE MLECÍCH POSTUPŮ POUŽITELNÝCH K PŘÍPRAVĚ KONCENTRÁTU AKTIVAČNÍ LÁZNĚ ŠETRNÉ K ŽIVOTNÍMU PROSTŘEDÍ

ZABLOUDIL A.[1], POKORNÝ P.[1], KOLÍSKO J.[1], ČECH BARABASZOVÁ K.[2]

1 Klokner Institute of the Czech Technical University, Šolínova 7, Prague 6 – Dejvice, 160 00, Czech republic

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

aadam.zabloudil@cvut.cz, bpetr.pokorny@cvut.cz, cjiri.kolisko@cvut.cz, dkarla.cech.barabaszova@vsb.cz

Keywords

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

Abstract

Corrosion is a spontaneous reaction between a material, often a metal, and its surroundings. This process leads to deterioration of the material. The protection of metal objects against unwanted corrosion is a key issue in the chemical industry. There are several corrosion prevention methods which aim to create a protective barrier between the metal surface and corrosive stimulators. Such methods most often include surface modifications, barrier coatings and paint systems. 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 optimalization 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.

Graphic abstract



Acknowledgments

This work was supported by the programme of the Ministry of Culture of the Czech Republic for the support of applied research in the field of national and cultural identity for the years 2023 to 2030 (NAKI III), project No. DH23P03OVV024.

THE IMPACT OF ULTRASONICALLY ASSISTED SIO_2 NANOPARTICLE SYNTHESIS ON WOOD MODIFICATION

VLIV ULTRAZVUKOVĚ ASISTOVANÉ SYNTÉZY NANOČÁSTIC SIO_2 NA ÚPRAVU DŘEVA

PAUL D.[1A], TESAŘOVÁ D.[1B]

[a]*Mendel University, Czech Republic, xpaul@mendelu.cz*
[b]*Mendel University, Czech Republic, daniela.tesarova@mendelu.cz*

Abstract

Wood exhibits several drawbacks, such as its vulnerability to decay, tendency to absorb moisture, and proneness to dimensional instability. Several techniques for wood modification have been devised to mitigate these issues and enhance the durability of wood products while promoting eco-friendly resource utilization.

Our research seeks to develop in-situ Silicon dioxide (SiO_2) nanoparticles to enhance the hydrophobic properties of wood. Initially, we conduct wood sample modifications without employing ultrasonication, and subsequently, we repeat the modification process with ultrasonication. Our study highlights the critical role of ultrasonic waves in enhancing the hydrophobic characteristics of wood during SiO_2 nanoparticle impregnation. Ultrasonication substantially impacts increasing hydrophobicity, leading to lthe formation of a superhydrophobic wood surface with an approximate 150˚ contact angle, all while preserving the primary particle attributes. The findings reveal a significantly elevated contact angle and a more uniform distribution of nanoparticles in wood samples that undergo modification with ultrasonication compared to those that do not.

To summarize, the promising potential of using ultrasonic waves in revolutionizing wood modification depicts exciting opportunities for advancing wood modification techniques and their wide-ranging applications.

In summary, the compelling prospects of harnessing ultrasonic waves to transform wood modification offer a wealth of exciting possibilities for advancing the field of wood modification techniques and broadening their applications.

Key Words

Ultrasonic wave, Nanoparticle, Wood modification.

Applied Chemicals International Group

Technical Service is our Success



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

Defoamers
For aqueous and solvent-based systems

Powder Additives
Defoamers, anti-shrinking agents, wetting and dispersing agents

Thickeners and Rheology Additives
Acrylic and polyurethane based products

Wetting and Dispersing Agents
Special types for every pigment and filler type

Pigments and Fillers
Inorganic and organic fillers, pigments and pigment preparations

Mineral Flame Retardants
Aluminiumtrihydrate based products

Agricultural Products
Organic soil improvement additives

acat.com

chem tech

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



Omyamatt®

Engineered, eco-friendly matting solutions for water-based paints

THINKING OF TOMORROW

SAFIC ALCAN
innovative solutions

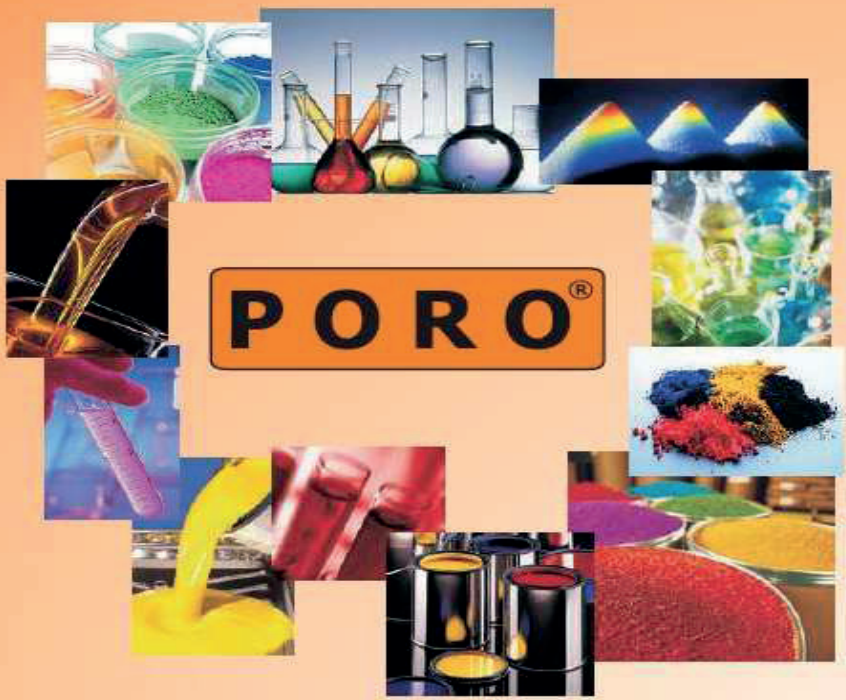
Scan below and discover our portfolio of Coatings, Polyurethanes & Construction products :

- Binders
- Pigments
- Fillers
- Additives
- Spray & Industrial systems
- Colour pastes & Release agents
- Polyurea & EPDM granulates



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

Thorson Chemical

Již 25 let úspěšným dodavatelem chemických produktů, barevných systémů a strojů pro nátěrový průmysl.

Seznam společností zastoupených v České a Slovenské republice:

Chemické produkty	AFCONA additives	**AFCONA ADDITIVES – přísady do barev**
	CAS COATING ADDITIVE SPECIALTIES MANUFACTURING & EXPORT	**CAS – speciality nátěrových přísad**
		PO.INT.ER – aminová tvrdidla do pro epoxidové systémy
	Rianlon RIANLON CORPORATION	**RIANLON – UV stabilizátory a absorpční činidla**
	MILLSTONE DURBAX	**DURBAX – PAXL polyfunkční aziridinová zesíťovadla**
Pigmenty	TRUST CHEM EUROPE B.V.	**Trust Chem – organické pigmenty**
	arichemie PIGMENT PREPARATIONS	**Arichemie – pigmentové přípravky**
	Interchip	**INTERCHIP – pigmentové přípravky – chipsy**
	ARON UNIVERSAL	**ARON Universal – fluorescenční pigmenty**
Stroje	FAST & FLUID THE TINTING COMPANY	**Fast & Fluid – dávkovače barev, mixéry, třepačky**
	GEMINI Filling | Dispensing | Cleaning	**Společnost procesního inženýrství a výrobce strojů**
	O+B	**Oliver & Batlle – výroba strojů pro barvy**
	CABO Group	**CABO – průmyslové a laboratorní mixéry**
Tónování a vzorníky	DÖRKEN COATINGS	**PROTEC (Dörken Coatings GmbH & Co. KG) profesionální tónovací systémy**
	NCS Natural Color System®	**NCS Colour – management barev**
	Miltonia	**MILTONIA – na míru vyrobené vzorníky a prospekty**
Spec. produkty	RÖHRIG granit	**Röhrig granit® GmbH vysoce kvalitní tvrdé minerální odštěpky a písek**

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

Tel.: +420-257 923 529
Email: info@thorson.cz

SPOLCHEMIE

UDRŽITELNÁ BUDOUCNOST...



...DÍKY INOVACÍM

od roku 1856

JE TO CHEMIE / JSME TO MY

www.spolchemie.com

COLOURS FOR FUTURE



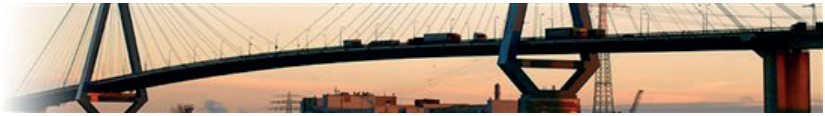
HP REDS & HP YELLOWS

Colours Versal®

› high performance pigments

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

Synthesia
Chemistry for the future



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



Distributorský segment

Nátěrové hmoty

Allnex	Akrylátové pryskyřice	SETALUX, MACRYNAL
	Alkydy	SETAL, RESYDROL
	Aminové pryskyřice	SETAMINE
	Hydrofobní polyoly	SETATHANE
	Pryskyřice modifikující rheologii	SETAL, SETALUX, SETAQUA
	Nenasycené polyesterové pryskyřice	ROSKYDAL
	Vodou ředitelné polyoly a akrylátové disperze	SETAQUA, UCECRYL
	Aditiva pro dispergaci, rozliv, odpěnění, sušidla	ADDITOL, MODAFLOW
	Epoxidové pryskyřice a tvrdidla	BECKOPOX, BECKOCURE
	Epoxy estery	DUROXYN
	Vodou ředitelné polyurethanové disperze	DAOTAN
	a další	
Vencorex	Samoemulsifikované polyisokyanáty	EASAQUA
	Alifatické isokyanáty (biuretové, trimery, nízkoviskozní)	TOLONATE
	reaktivní rozpouštědlo	TOLONATE X FLO 100
Huntsman	Epoxidové pryskyřice (na bázi bis A, F, A/F) kapalné, pevné, v roztoku	ARALDITE
	Epoxy fenol novolaky	ARALDITE EPN
	Epoxidová reaktivní rozpouštědla	ARALDITE DY
	Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice	ARADUR
	Tvrdidla pro epoxidové pryskyřice pro nízké teploty	ARACOOL
West&Senior LTD	Tónovací pigmentové pasty (epoxy, polyurethan, polyester, PVC)	FASTINT
	Monopigmentové preparace; RAL odstíny	
Vliegenthart	Oleje	
	Rostlinné (ricinové, lněné, řepkové, sojové, tungové apod.)	
	Hotové výrobky k přebalení (odstraňovače barev, PUR čističe apod.)	
Organometal	Sikativa/Sušidla	ORGANO
	Zn, Ca, Co, Zn, Sr, Mn, Sušidlové směsi	ORGANO MIX
	Dispergátory	DISPORGAN
	Odpěňovače (na bázi minerálních olejů)	ANTIFOAM
Lehmann&Voss	Organická rheologická činidla pro rozpouštědlové a bezrozpouštědlo systémy (deriváty ricinového oleje, polyamidy a jejich směsi, polyolefiny)	LUVOTIX
	Anorganická rheologická činidla pro rozpouštědlové a vodné systémy	LUVOGEL
	Pasty (aditiva pro práškové barvy)	LUVOTIX
	Lehčená plniva (silikáty, aluminium silikáty apod.)	OMEGA-SPHERES, TRI-SPHERES, OMEGA-SIL
Roquette	Deriváty škrobu pro průmyslová lepidla	TACKIDEX
	Deriváty škrobu pro stavební chemii	POLYSORB
	Kyselina glukonová a její deriváty	
FP Pigments	pigment částečně nahrazující titanovou bělobu	
Shandong Jinhai Titanium Resources Technology Co., Ltd.	titanová běloba (sulfátový proces)	
	titanová běloba (chloridový proces)	
Shamrock	Mikronizované prášky, vosky (PE, PTFE)	SST, FluoroSLIP
	Čisté, směsi, v oleji, ve vodě	FluoroSPERSE, AquaFLON, HydroCER
	Textury, matovadla	Cera SPERSE, EverGLIDE, Texture, TexMATTE
S+A Blackwell	Antikorozní pigment (zinkfosfát)	DELAPHOS

a mnoho dalších ...

Ravago Chemicals Czech Republic s.r.o.
Údolní 212/1 Praha 4 147 00
Tel:724 265 874, e-mail:milan.dvorak@ravagochemicals.com

Celanese
The chemistry inside innovation™



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







Povrchové úpravy Koroze Kvalita Legislativa Ekologie Kultura Inzerce



Online časopis

Povrcháři

4. číslo Červen 2023

OHLÉDNUTÍ ZA ODBORNÝM SEMINÁŘEM „TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ A PŘEDÚPRAVY POVRCHŮ“

MODERNÍ LINKY PRO ZINKOVÁNÍ A ZINEK-NIKL OD TRADIČNÍHO VÝROBCE

VLIV VNITŘNÍCH NAPĚTÍ NA SNÍŽENÍ ODOLNOSTI PROTI KOROZI OCELOVÝCH PÁSŮ A PLECHŮ

ROSNÝ BOD U KOVOVÝCH POVRCHŮ A VHODNÁ VOLBA PROSTŘEDKŮ DOČASNÉ OCHRANY

ČIŠTĚNÍ VELKÝCH PLOCH

ČIŠTĚNÍ ULTRAZVUKEM A JEHO ÚSKALÍ

GENESIS

www.povrchari.cz

Sborník/Conference proceedings

XVI. KONFERENCE PIGMENTY A POJIVA
XVI. 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:

11/2023

Tisk/Print:

Tiskárna BOFTISK s.r.o., Nymburk

ISBN 978-80-906269-8-0
© 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



ISBN 978-80-906269-8-0