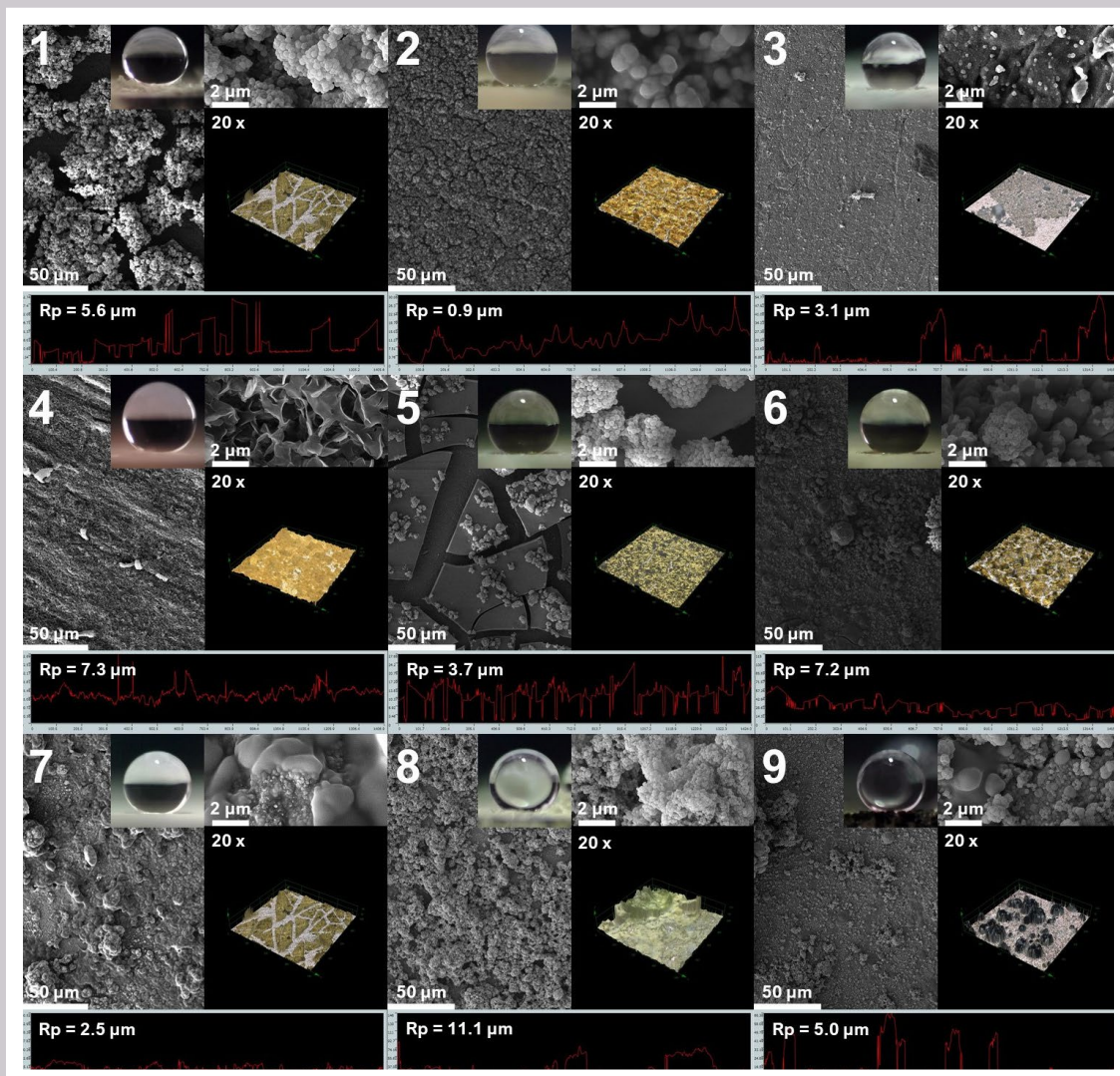


TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl

č 33 / 2019



Toto číslo elektronického sborníku obsahuje příspěvky přednesené na konferenci Centra výzkumu povrchových úprav, uskutečněného 27.5 - 28.5.2019 ve Skanzenu Modrá, Velehrad.



Sborník přednášek z konference CENTRA VÝZKUMU POVRCHOVÝCH ÚPRAV

27.5. - 28.5.2019

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl

Elektronický sborník VZLÚ

číslo 33, květen 2019, 14. ročník

Adresa redakce:

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.
Beranových 130, 199 05 Praha 9, Letňany
Tel.: 225 115 223, fax: 286 920 518

Šéfredaktor:

Martina Monteforte Hrabětová (e-mail: monteforte@vzlu.cz)

Vydavatel:

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.
© 2019 VZLÚ

Vychází nepravidelně na webových stránkách **www.vzlu.cz**.
Veškerá práva vyhrazena.

T A
Č R



Příspěvky uvedené v tomto sborníku vznikly za finanční spoluúčasti TA ČR

Obsah sborníku

- 6 **Hodnocení odolnosti nátěrových systémů pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie**
Ing. Martina Pazderová, Ph.D. - Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha
- 8 **Vývoj nátěrového systému pro extrémní klimatické podmínky**
Ing. Martina Pazderová, Ph.D. - Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha
- 11 **Akrylátové fasádní a interiérové nátěrové hmoty s nízkou povrchovou energií**
Hochmannová Libuše, Herrmann František - SYNPO akciová společnost, S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice- Zelené Předměstí
- 14 **Metody zkoumání a hodnocení struktury hydrofobních povrchů**
Barbora Pijáková, Zbyněk Voráč - Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Česká republika
- 21 **Bezchromátové pasivace povrchu žárově pozinkovaných součástí**
Svoboda J., Kudláček J., Kreibich V. - České vysoké učení technické v Praze, Ústav strojírenské technologie, Technická 4, 166 07, Praha 6, Česká republika
- 25 **One-component coating binders based on self-crosslinking latex: effect of covalently linked flame retardants and alternative crosslinking agents on coating properties**
Růckarová A., Machotová J., Večeřa M. - UNIVERSITY OF PARDUBICE, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, The University of Pardubice, CZ-532 10 Pardubice, Czech Republic

Hodnocení odolnosti nátěrových systémů pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie

Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha

Od roku 2018 probíhal vývoj nátěrového systému pro extrémní klimatické podmínky. Byla navržena série klimatických a korozních zkoušek simulujících prostředí s velmi vysokou vlhkostí v kombinaci s přítomností soli, SO₂ a zvýšeným působením slunečního záření. Vyhodnocení vzorků a stanovení odolnosti systémů probíhalo jednak obvyklými způsoby, ale bylo doplněno zároveň o elektrochemické metody, které umožňují sledovat změny chování systému substrát/povrchová úprava v čase a rozpoznat příčiny poškození. Elektrochemická impedanční spektroskopie byla použita při hodnocení nátěrových systémů aplikovaných na hliníkových substrátech.

ÚVOD

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) byla použita jako doplňující metoda hodnocení odolnosti nátěrového systému v korozním prostředí simulujícím extrémní podmínky. V porovnání s dlouhodobými klimaticko-korozními zkouškami, které probíhaly v řádu měsíců, se v případě měření EIS jednalo o zkoušky krátkodobé. Oproti klasickým korozním zkouškám tak tato metoda přináší určitou výhodu v kratší době měření, navíc poskytuje informace o mechanismech selhání povlaku, umožňuje kvantifikovat výsledky a není zatížena subjektivním hodnocením jako v případě vizuálního hodnocení u urychlených korozních zkoušek. Z naměřených hodnot kapacit je dokonce možné zjistit změny v nátěrovém systému dříve, než jsou viditelné na povrchu.

Určitou překážku v oblasti organických povlaků představuje skutečnost, že v počáteční fázi jsou povlaky nevodivé a nedochází k průniku korozního prostředí k substrátu. Z tohoto důvodu je doporučeno využití metod, které jsou založené na střídavém proudu (AC metody).

NASTAVENÍ MĚŘENÍ

Vzorky byly připraveny ze třech typů hliníkových materiálů s předúpravou eloxováním nebo chromátováním, na které byl aplikován základní + vrchní nátěr. Celková tloušťka vrstvy se pohybovala v rozmezí 70 – 130 µm. Byly testovány tři typy nátěrových systémů – S 2318 + U 2081, S 2318NG + U 2081 NG a LV EPS 620 + LV EM 050.

Označení vzorku	Základní materiál	Povrchová úprava	Nátěr
01A	D16ATV	Elox 3 LeN 54 322 I-2 -EN 2101	S2318 + U 2081
02A	D16ATV	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 -EN 12487	S2318 + U 2081
03A	2124 T851	Elox 3 LeN 54 322 I-2 -EN 2101	S2318 + U 2081
04A	2124 T851	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	S2318 + U 2081
05A	7475 T7351	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	S2318 + U 2081
01B	D16ATV	Elox 3 LeN 54 322 I-2 - EN 2101	S2318NG + U 2081NG
02B	D16ATV	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	S2318NG + U 2081NG
03B	2124 T851	Elox 3 LeN 54 322 I-2 - EN 2101	S2318NG + U 2081NG
04B	2124 T851	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	S2318NG + U 2081NG
05B	7475 T7351	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	S2318NG + U 2081NG
01C	D16ATV	Elox 3 LeN 54 322 I-2 -EN 2101	LV EPS 620 + LV EM 050
02C	D16ATV	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	LV EPS 620 + LV EM 050
03C	2124 T851	Elox 3 LeN 54 322 I-2 - EN 2101	LV EPS 620 + LV EM 050
04C	2124 T851	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	LV EPS 620 + LV EM 050
05C	7475 T7351	Chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487	LV EPS 620 + LV EM 050

Tabulka 1 - použité vzorky a jejich označení

V Tab. 1 jsou přehledně shrnuty všechny typy vzorků použité při srovnávání. Měření EIS probíhalo na vzorcích neexponovaných, které byly použity jako referenční a dále na vzorcích, které byly podrobeny klimatickým zkouškám. Vlhké teplo cyklické (56 dní; ČSN EN ISO 60068-2-30), suché teplo (16 h; ČSN EN ISO 60068-2-2), zkouška chladem (16 h; ČSN EN ISO 60068-2-1), střídání teplot (3 cykly; ČSN EN ISO 60068-2-14) a simulované sluneční záření (56 dní; ČSN EN ISO 16474-1). Vyhodnocením naměřených dat bylo možné sledovat změny, ke kterým došlo v důsledku působení korozního prostředí. Aplikace EIS při hodnocení vysoce-impedančních povlaků je definována v normě ČSN EN ISO 16773.

K měření byla použita přitlačná cela PTC1 (Paint test cell) od firmy Gamry, určená pro měření nátěrových systémů. V klasickém tříelektrodovém zapojení představoval pracovní elektrodu vzorek s nátěrovým systémem, jako referenční elektroda byla použita nasycená Ag/AgCl elektroda a pomocnou elektrodu tvořil platinový drát. Měřicí cela byla připojena k potenciostatu VoltaLab PGZ 100, řízenému programem VoltaMaster 4 (Radiometer Analytical SAS, France). Měření probíhalo v 20% roztoku H₂SO₄, bez míchání, při laboratorní teplotě a za přítomnosti vzduchu. Nastavení parametrů měření záviselo na skutečnosti, zda se jednalo o vzorky před expozicí nebo po expozici.

Neexponované vzorky

- » 24 h
 - Ustabilování Open Circuit Potential (OCP, potenciál otevřeného obvodu) se záznamem 10 min před EIS
 - Měření EIS při korozním potenciálu, amplituda perturbačního systému 20 mV, frekvence v rozmezí 100 kHz - 1 Hz
- » 96, 120, 144, 168 a 360 h
 - Ustabilování OCP se záznamem 10 min před EIS
 - Měření EIS při korozním potenciálu, amplituda perturbačního systému 20 mV, frekvence v rozmezí 100 kHz - 40 Hz

Exponované vzorky

- » Měření OCP po dobu 60 min
- » Měření EIS při korozním potenciálu, amplituda perturbačního systému 20 mV, frekvence v rozmezí 100 kHz - 40 Hz

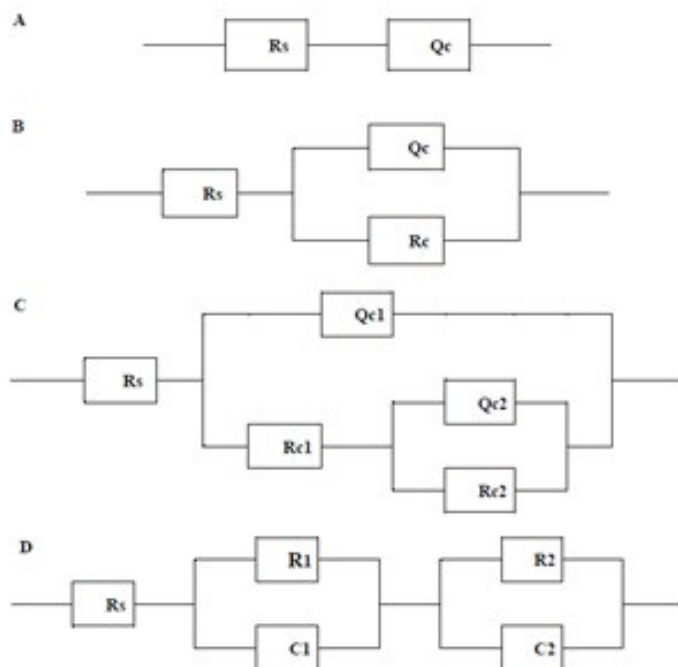
VÝSLEDKY A DISKUSE

Měření probíhalo podle výše uvedeného schéma. Porovnáním hodnot získaných po 24 h měření v případě neexponovaných vzorků s hodnotami získanými při měření exponovaných vzorků bylo možné sledovat změny, ke kterým docházelo vlivem působení klimatického prostředí a následně i korozního klima. Působení solné mlhy a SO₂ a vyhodnocení dat v době zpracování příspěvku nebylo dostupné. Další část měření byla tvořena dlouhodobým měřením neexponovaných vzorků. Porovnáním těchto hodnot bylo možné průběžně sledovat změny v chování nátěrových systémů a porovnávat výsledky s údaji naměřenými u exponovaných vzorků. Pro dosažení přesnějších údajů by bylo nezbytné použití stejných korozních prostředí jako v případě klimatických a korozních zkoušek.

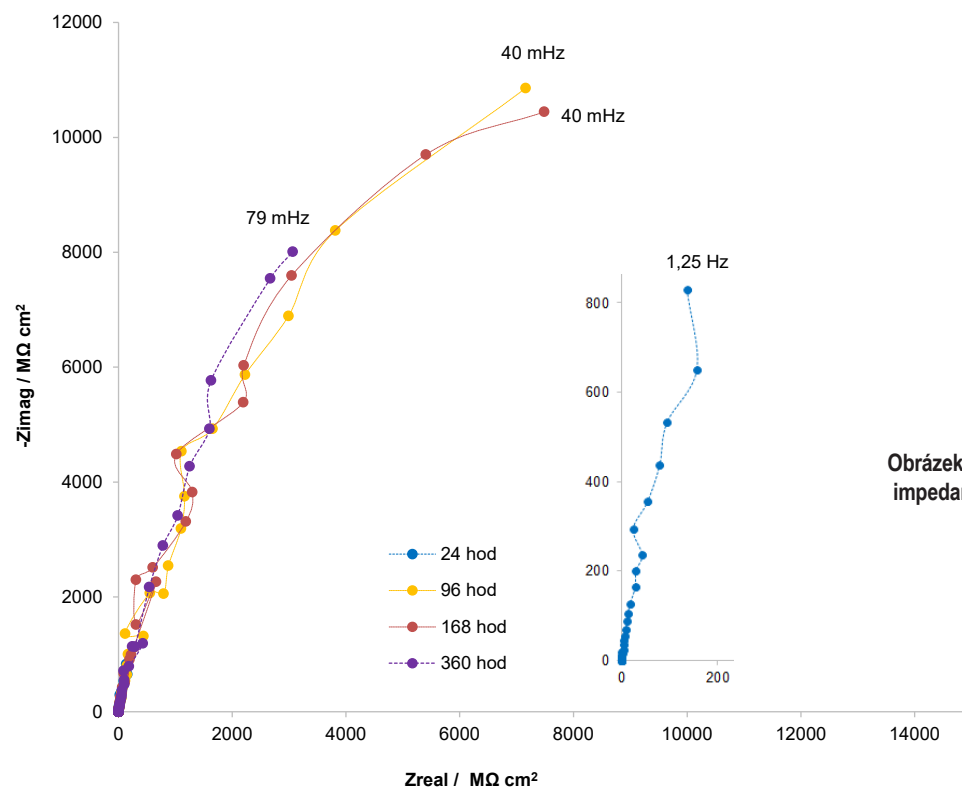
Při fitování naměřených impedančních spekter neexponovaných vzorků byly použity ekvivalentní obvody, které jsou uvedeny na Obr. 1. Nátěrové systémy byly po celou dobu expozice velmi odolné, což odpovídá i uvedeným typům ekvivalentních obvodů. V případě hodnocení vzorků exponovaných byl použit ekvivalentní obvod typ C. Všechny nátěrové systémy si i po jednotlivých expozicích ponechaly vysokou korozní odolnost a vykazovaly velmi vysokou impedanci, která se pohybovala v řádech až 10¹¹. Tato skutečnost se projevila zejména na rozkolísanosti měřených dat impedančních spekter. Z tohoto pohledu

se ukázalo jako vhodnější porovnávat kapacitu vysokoimpedančních povlaků, neboť je méně závislá na rozmezí fitovaných frekvencí než odpor nátěru. V grafech na Obr. 2 – Obr. 4 je možné vidět výsledky impedančních měření v jednotlivých časech.

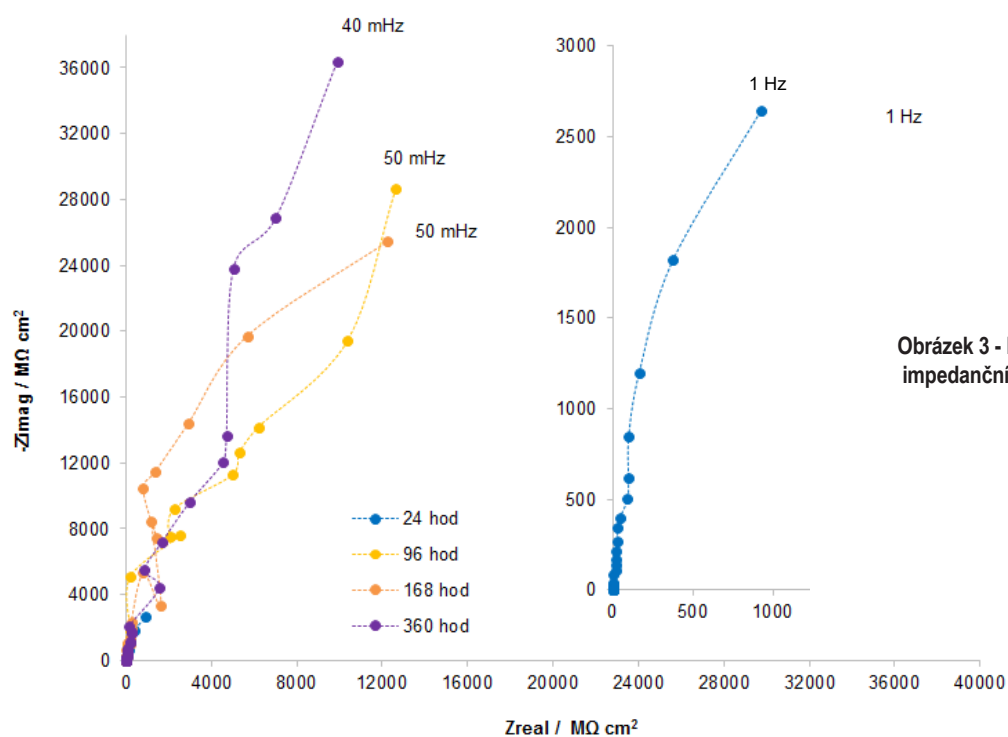
Z grafů je zřejmé, že hodnoty vyfitovaných odporů nátěrů jsou méně přesné než hodnoty kapacit a jim příslušných rozptylových koeficientů. Je také zřejmé, že největší rozdíly mezi nátěry byly naměřeny před expozicí, což bylo pravděpodobně způsobeno dovytvrzením vzorků během vlastních zkoušek nebo blokáci pórů sloučeninami ze zkušebních roztoků. Výsledky ukázaly, že sice docházelo k průniku korozního prostředí do nátěru, ale u žádného ze systémů nedošlo k průniku prostředí až na substrát. Odolnost celého systému tak zůstala v průběhu měření vysoká a nebyla měřena odezva podkladu. Tuto skutečnost potvrdily i hodnoty rozptylových koeficientů, pro které platí, že s nárůstem objemu absorbovaného roztoku dochází k většímu odklonu od ideálního chování ($n = 1$), tzn. hodnota koeficientu je nižší. Nejlepších výsledků prokazujících výbornou odolnost bylo dosaženo u systémů s označením A a C a nejhorší odolnost vykazovaly vzorky ze série B. Jak ukázaly výsledky hodnocení přilnavosti nátěrového systému pomocí odtrhové zkoušky (ČSN EN ISO 4624) a mřížkové zkoušky (ČSN ISO 2409), série B měla velmi špatnou přilnavost základního nátěru k substrátu a nebyla tak zajištěna soudržnost jednotlivých systémů. Proto došlo i ke špatné odezvě při měření elektrochemie. Vyhodnocení vzorků po korozních zkouškách stále probíhá.



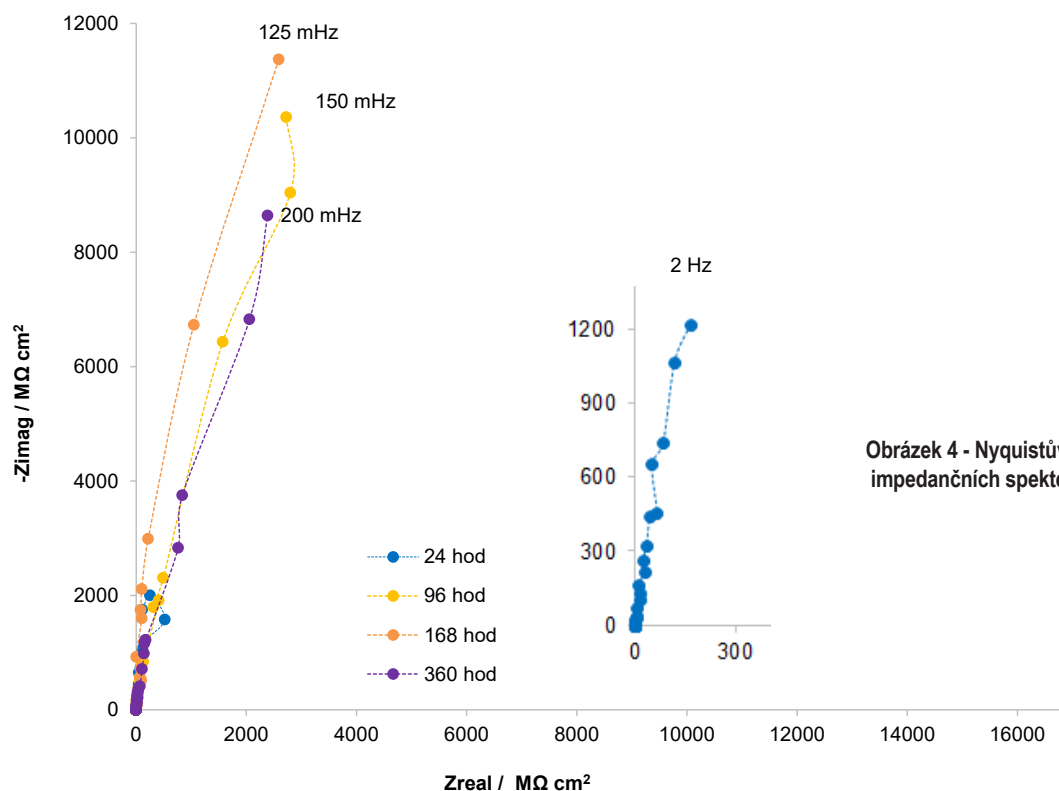
Obrázek 1 - Ekvivalentní obvody aplikované pro vyhodnocení impedančních spekter vzorků (znázorněné schematicky); A - $R_s Q_c$, B - $R_s (R_c Q_c)$, C - $R_s (Q_c1 (R_c1 (Q_c2 R_c2)))$; D - $R_s (Q_c1 R_c1) (Q_c2 R_c2)$; význam prvků: R_s – odpor elektrolytu, R_c1 – odpor základního nátěru, Q_c1 – kapacita základního nátěru, R_c2 – odpor vrchního nátěru, Q_c2 – kapacita vrchního nátěru



Obrázek 2 - Nyquistův diagram
impedančních spekter série A



Obrázek 3 - Nyquistův diagram
impedančních spekter série B



Obrázek 4 - Nyquistův diagram
impedančních spekter série C

ZÁVĚR

Cílem práce bylo využití elektrochemických testů pro urychlené ověřování korozní odolnosti a vlastností nátěrových systémů při působení klimatických a korozních vlivů. Dlouhodobé korozní zkoušky jsou ověřeným postupem pro testování odolnosti povrchových úprav a materiálů, přičemž využití sofistikovaných metod se ukazuje jako výhodný nástroj podporující jejich aplikaci v praxi. Výsledky získané z měření EIS potvrdily závěry, kterých bylo dosaženo i v případě dlouhodobých expozičních zkoušek.

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu TE02000011 s finanční podporou TA ČR.

Vývoj nátěrového systému pro extrémní klimatické podmínky

Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Ing. Kateřina Titěrová, Ing. Alena Koukalová -

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha

V rámci řešení projektu byla řešena problematika nátěrových systémů pro extrémní klimatické podmínky. V průběhu zkoušek prokázaly dříve vyvíjené nátěrové systémy velmi dobrou odolnost, přilnavost k substrátu a minimální změny vlivem prostředí. Ukázalo se ovšem, že při působení klima s velmi vysokou vlhkostí a v kombinaci s přítomností soli a zvýšenému působení slunečního záření, dochází k poklesu přilnavosti nátěrových systémů k substrátu. Vývoj systému, který bude odolávat v podobných podmínkách se tedy ukázal jako nezbytný pro zajištění odolnosti systému. Vzorky s aplikovanými systémy byly podrobeny sérii klimatických a následně i korozních zkoušek, které simulují extrémní prostředí. Po expozici byly vzorky hodnoceny vizuálně, zkouškami přilnavosti a měřením lesku a barevnosti.

ÚVOD

Jak už bylo uvedeno, cílem výzkumu a vývoje je nalezení vhodného nátěrového systému, který si zachová svoje vlastnosti, a to zejména přilnavost k substrátu i při působení extrémním klimatických podmínek. Důraz byl dále kladen na to, aby se jednalo o nátěrové systémy s nízkým obsahem VOC, čímž by byl splněn požadavek z hlediska ekologie. Byla navržena metodika zkoušení, která zajišťí důkladné prověření vlastností při extrémní zátěži. Vzorky byly podrobeny sérii klimatických a korozních zkoušek s následným hodnocením vizuálních změn, měření přilnavosti, lesku, změny barvy a delaminaci.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako substrát byly použity tři typy hliníkových materiálů, které se běžně používají v letectví – Al plát D16ATV, Al 2124 a Al 7475. Na vzorcích byla nejprve provedena předúprava povrchu, a to buď elox nebo chromátování. Na takto připravené vzorky byl následně aplikován základní nátěr a následně vrchní nátěr. Celková tloušťka vrstvy se pohybovala v rozmezí 70 – 130 µm. Byly testovány tři typy nátěrových systémů – S 2318 + U 2081, S 2318NG + U 2081 NG a LV EPS 620 + LV EM 050. V Tab. 1 jsou přehledně shrnuty všechny typy vzorků použité při srovnávání. Vzorky byly podrobeny sérii klimatických a korozních zkoušek

Označení vzorku	Základní materiál	Povrchová úprava	Nátěr
01A	D16ATV	Elox 3 LeN 54 322 I-2-EN 2101	S2318 + U 2081
02A	D16ATV	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	S2318 + U 2081
03A	2124 T851	Elox 3 LeN 54 322 I-2-EN 2101	S2318 + U 2081
04A	2124 T851	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	S2318 + U 2081
05A	7475 T7351	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	S2318 + U 2081
01B	D16ATV	Elox 3 LeN 54 322 I-2-EN 2101	S2318NG + U 2081NG
02B	D16ATV	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	S2318NG + U 2081NG
03B	2124 T851	Elox 3 LeN 54 322 I-2-EN 2101	S2318NG + U 2081NG
04B	2124 T851	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	S2318NG + U 2081NG
05B	7475 T7351	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	S2318NG + U 2081NG
01C	D16ATV	Elox 3 LeN 54 322 I-2-EN 2101	LV EPS 620 + LV EM 050
02C	D16ATV	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	LV EPS 620 + LV EM 050
03C	2124 T851	Elox 3 LeN 54 322 I-2-EN 2101	LV EPS 620 + LV EM 050
04C	2124 T851	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	LV EPS 620 + LV EM 050
05C	7475 T7351	Chromátování dle LeN 54 251 I-1-EN 12487	LV EPS 620 + LV EM 050

Tabulka 1 - Identifikace nátěrových systémů

(viz Obr. 1), simulujících hlavní typy prostředí a případů, jimž by mohl být daný nátěrový systém v praxi reálně vystaven. Před zahájením zkoušek bylo u všech vzorků provedeno vizuální hodnocení vlastností povrchu, měření lesku a barevnosti a na vybraných vzorcích byly provedeny zkoušky mechanické odolnosti nátěrového systému, tzn. zkoušky odtrhem a mřížkovým testem, podle příslušných norem. Další hodnocení probíhalo po ukončení série klimatických zkoušek a následně po každém týdnu působení korozního prostředí.

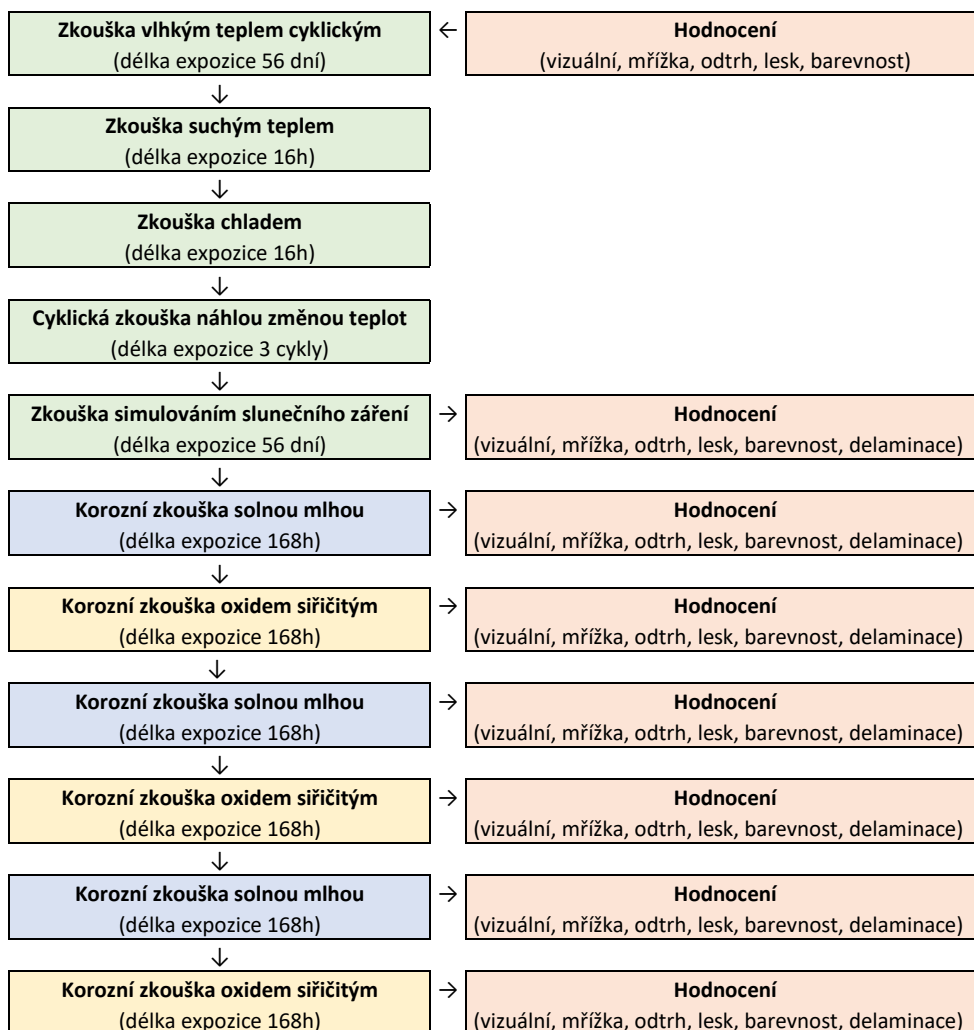
Prvním krokem zkoušení byla cyklická zkouška vlhkým teplem (ČSN EN 60068-2-30) se změnou teplot 25 a 55°C a s krokem 1°C.min⁻¹ o délce 56 dní. Následně byly vzorky exponovány 16 hodin v prostředí suchého tepla (ČSN EN 60068-2-2) při teplotě 85°C, 16 hodin v chladu (ČSN EN 60068-2-1) při teplotě -65°C a 3 cykly byly vzorky podrobeny zkoušce náhlé změně teplot (ČSN EN 60068-2-14), při níž byly vzorky v rámci jednoho cyklu exponovány po 2 hodinách při teplotě 85 °C a 2 hodiny při teplotě -65°C. Poslední částí klimatických zkoušek bylo simulované působení slunečního záření (ČSN EN ISO 16474-1). Cílem této zkoušky bylo ověření vlivu slunečního záření na strukturu nátěrového systému a jeho přilnavost k substrátu, přičemž zkouška probíhala dle uvedené normy dle metody C. Vzorky byly ozařovány nepřetržitou dobu při teplotě 55°C, nepřítomnosti vlhkosti a při ozáření 1090 W/m² ± 10 %, po dobu 56 dnů.

Po tomto posledním kroku byla část vzorků odebrána na hodnocení, aby bylo možné ověřit vliv působení klimatu na celkovou odolnost systému substrát/nátěrový systém. Ostatní vzorky byly podrobeny intenzivním korozním zkouškám, simulujícím extrémní prostředí.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Před expozicí

Před zahájením zkoušek byla u všech vzorků proměřena tloušťka povlaku. K měření byla použita metoda vířivých proudů. Vzorky byly vizuálně přezkoumány v dodaném stavu po 24 h kondicionování při laboratorní teplotě (25 ± 3)°C, při (50 ± 5) % RH vzduchu. Na dodaných vzorcích se vyskytovaly vady pouze v podobě ojedinělých vměstků a ve vzácných případech u pár kusů vzorků lehké nedotěrky na hranách. Dále byla proměřena barevnost a lesk (ČSN ISO 2813). Aby bylo možné ověřit změny způsobené vlivem prostředí, byla změřena přilnavost mřížkou (ČSN ISO 2409) a odtrhovou zkouškou (ČSN EN ISO 4624). Nátěrové systémy A a C byly v rámci všech pěti typů podkladových systémů hodnoceny na stupni 0 až 1. Nátěrový systém B měl zcela nevyhovující mřížkovou přilnavost na stupni 5 a to pro všechny pět testovaných podkladových systémů.



Obrázek 1 - schéma metodiky zkoušení a postupy vyhodnocení

Po expozici

Po ukončení cyklické zkoušky vlhkým teplem nebylo na žádném ze systému zjištěno puchýřování ani přítomnost jiného typu defektu povlaku. Na řezech zhotovených do povlaků před expozicí nedošlo u žádného ze systémů k delaminaci. Dále bylo zjištěno, že v případě systémů A a C došlo pouze k minimálnímu snížení přilnavosti a většina systémů měla v mřížkové zkoušce vyhovující stupeň 1. Nátěrový systém B si v případě podkladového systému 03, 04 a 05 zachoval svou velmi špatnou přilnavost. V případě pokladového systému 01 a 02 došlo sice ke zlepšení přilnavosti, a to na stupeň 4 a 3, ale i přes to jsou tyto hodnoty stále nedostačující. Vzhledem k tomu, že po klimatických zkouškách byly na řadě korozní zkoušky, které testované vzorky měly výrazněji více zatížit než zkoušky klimatické, a též k tomu, že tato prováděná série na sebe navazujících zkoušek má otestovat vlastnosti systémů určených pro extrémní klimatické podmínky, byly vzorky s nátěrovým systémem B vyřazeny z dalšího testování z důvodu své velmi špatné přilnavosti. Stejně tak i měření odtrhového napětí ukázalo, že došlo jen k mírnému snížení hodnot napětí.

ZÁVĚR

V této etapě projektu probíhal vývoj nátěrového systému pro extrémní klimatické podmínky. Cílem bylo získat systém, který zajistí nejen výbornou protikorozní ochranu, ale zároveň bude mít i vysokou přilnavost k substrátu. Velmi dobrá přilnavost k substrátu je nezbytnou podmínkou pro udržení vysoké odolnosti celého systému (tzn. substrát/nátěrový systém) a prodloužení životnosti konečného výrobku. Výsledky ověřovacích zkoušek ukázaly, že každý z jednotlivých kroků je velmi důležitý. Předúprava povrchu, která zajišťuje čistotu a následně dobrou přilnavost základní vrstvy, optimální čas mezi předúpravou a aplikací nátěrového systému, vhodně zvolená doba na „vzrání“ nátěrového systému apod. V případě nátěrového systému B došlo k aplikaci základní barvy, která měla datum použitelnosti blížící se expiraci a bohužel tak nedošlo ke správnému navázání na povrch. Po aplikaci nového nátěrového systému B a opakování testů bylo dosaženo stejně kvalitních výsledků jako v případě systémů A a C. Korozní zkoušky zatím probíhají a výsledky nejsou známy.

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu TE02000011 s finanční podporou TA ČR.

Akrylátové fasádní a interiérové nátěrové hmoty s nízkou povrchovou energií

Hochmannová Libuše, Herrmann František

SYNPO akciová společnost, S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice - Zelené Předměstí

Cílem práce bylo formulovat a připravit vodou ředitelné akrylátové fasádní a interiérové nátěrové hmoty s nízkou povrchovou energií, které by vykazovaly hydrofobní charakter a nízkou špinivost a snadnou čistitelnost povrchu nátěrů. Pro hodnocení hydrofobicity povrchu nátěrů byly použity testovací inkousty a měření kontaktního úhlu smáčení. Dále byly hodnoceny důležité lakařsko-technologické vlastnosti nátěrů, jako jsou průběh zasychání, tvrdost nátěrů, vodotěsnost a čistitelnost po působení vybraných čidel. Nejlepší hydrofobicita povrchu nátěrů byla zjištěna u vodou ředitelných akrylátových nátěrových hmot s hydrofobním aditivem Tego 1505 a také s kombinací aditiv Tego 1505 a Silres BS 333. Z výsledků práce je zřejmé, že povrchová energie nátěrů je ovlivněna typem vodou ředitelné disperze, celkovou objemovou koncentrací pigmentů a plniv, typem a koncentrací hydrofobního aditiva, ale také plniv, dispergačními a smáčecími prostředky a dalšími pomocnými aditivy.

ÚVOD

Hydrofobicita povrchů je jev, který je nedílně spojen s povrchovým napětím ochranných, dekorativních či jinak funkčních povlaků. Snahou je snížit povrchovou energii nátěru a upravit jej tak, aby byl co nejméně smáčivý pro kapalná média, zejména byl maximálně odpuzivý pro vodu a v ní rozpustné látky. K dosažení nízké povrchové energie nátěrů a dalších požadovaných vlastností nátěrů mohou vést nové typy pojiv, plniv včetně nanomateriálů a vhodných typů aditiv zajišťujících hydrofobní povrch.

Vyšší hydrofobicita nátěrů se projeví nejen v nižší špinivosti a snadné čistitelnosti povrchu nátěrů, ale také v nižší korozi nebo nasákavosti substrátu. Formulaci takových fasádních a interiérových nátěrových hmot se sníženou povrchovou energií je věnován tento příspěvek.

Povlaky s tzv. kontrolovanými povrchovými vlastnostmi, jako např. nízkou povrchovou energií, mohou být použity v různých typech aplikací: ve stavebnictví, v občanské vybavenosti, v energetice, v dopravě, v nábytkářském průmyslu atd. V oblasti povlaků je možné narazit na následující termíny, které jsou v literatuře definovány následovně:

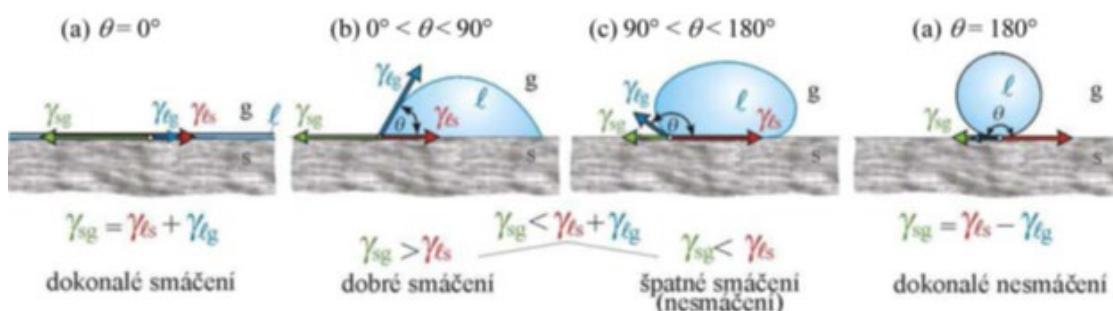
„Easy to clean“ - snadno čistitelný nátěr s hladkým hydrofobním povrchem, „Dirt repelent“ - povrch odpuzující nečistoty, „Dirt resistant“ - povrch odolný zašpinění, „Self-cleaning“ - samočistící povrch s lotosovým efektem a nátěry s fotoaktivním TiO_2 a „Difficult-to-wet“ - hydrofobní povrch s lotosovým efektem obtížně smáčivý.

Jako vhodné využití nátěrů s nízkou povrchovou energií se jeví především aplikace ve stavebnictví. U nátěrů z fasádních a interiérových nátěrových hmot by vzhledem k hydrofobnímu charakteru povrchu mohlo docházet k menšímu zašpinění těchto povrchů. K dosažení této vlastnosti jsou vhodná aditiva na bázi fluorovaných polymerů, vosků, silikonů a siloxanů.

Metoda pro stanovení hydrofobních účinků nátěrů je založena na měření kontaktního úhlu smáčení nátěrů. Kapalina nanášená na natřený povrch formuje kapky. Úhel vytvořený mezi rozhraními kapalina-vzduch a kapalina-pevný povrch u třífázového systému kapalina-vzduch-pevný povrch se obecně definuje jako kontaktní úhel.

Umístíme-li kapku kapaliny na povrch pevné látky, mohou nastat dva případy:

1. Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina, $\gamma_{sg} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy. Fázové rozhraní pevná látka-plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními, pevná látka-kapalina a kapalina-plyn (každé z nich o stejné ploše jako původní rozhraní) a výsledná energie systému je nižší.



Obrázek 2 - Vztah mezi kontaktním úhlem a smáčením povrchu - kapka kapaliny na povrchu pevné látky

2. Jestliže naopak platí $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný tzv. úhlem smáčení (kontaktním úhlem) θ – úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina v bodě linie smáčení. Podmínka rovnováhy, vyjádřená jako vektorový součet mezifázových napětí vede k tzv. Youngově rovnici $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \cos \theta$

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem práce bylo formulovat vodou ředitelné fasádní a interiérové nátěrové hmoty s nízkou povrchovou energií, u kterých by docházelo k menšímu zašpinění nátěrů a k snazšímu čištění povrchů. Dalším cílem bylo zajistit nízkou nasákavost neboli vodotěsnost nátěrů, která by byla menší než 0,1 kg.m⁻².h^{0,5}.

Byla vybrána řada vhodných typů vodou ředitelných akrylátových a styren-akrylátových disperzí, pigmentů, plniv a aditiv s hydrofobním účinkem a další pomocná aditiva pro dosažení požadovaných vlastností nátěrů.

Z řady testovaných vodou ředitelných akrylátových a styren-akrylátových disperzí se na základě dílčích výsledků nejlépe osvědčily Axilat 3710 a Acronal 6282.

V práci byla vyzkoušena řada typů plniv: vápence s průměrnou velikostí částic 2 – 15 μm, Plastority s velikostí částic 6 – 18 μm, mastky s velikostí částic 4 – 10 μm, Wolastonity s velikostí částic 12 – 19 μm, různé typy hydrofobně upravené siliky, lehčená plniva - silně hydrofobní povrchově upravené hliníkokřemičitany, několik typů kombinací přírodní siliky a kaolinitu povrchově upravených alkyl silanem. Z testovaných plniv se nejlépe osvědčily dva druhy vápenců - Omyacarb 2VA a Omyacarb 5VA a také mastek Westmin Talc D30.

Z hydrofobních aditiv byla zkoušena následující:

- vodná emulze modifikovaných parafinových vosků
- vodou ředitelná emulze z parafinů, mikronizovaných vosků, esterů vosku a polymerních voskových sloučenin
- mikronizovaný polytetrafluoretylen PTFE
- silikonová pryskyřice s hydrofobním účinkem
- směs silanu a siloxanu
- roztoky amino funkčního polysiloxanu
- vodná emulze alkylpolysiloxanu
- vodná emulze polyorganosiloxanu
- emulze modifikované polysiloxanové pryskyřice

- vodou ředitelná emulze reaktivních polysiloxanů
- kombinace silikonové pryskyřice a polysiloxanové emulze
- fluorované povrchově aktivní látky, obsahující jen C2 fluorované řetězce
- vodná disperze fluorovaných sloučenin
- vodná emulze karnaubského vosku
- vodná disperze stearátu vápníku

Ze všech uvedených skupin hydrofobních aditiv se jako nejvhodnější a nejúčinnější jeví aditivum Tego Phobe 1505, což je roztok aminofunkčního polysiloxanu a také Silres BS 333, což je vodou ředitelná emulze reaktivních polysiloxanů.

Metody testování:

- Zkouška povrchového zasychání - metoda s balotinou - ČSN EN ISO 9117-3
- Zkoušky zasychání - Část 5: Modifikovaná Bandowova - Wolfova metoda ČSN EN ISO 9117-5
- Zkouška zasychání do stavu bez otisku - ČSN EN ISO 9117-6
- Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla - ČSN EN ISO 1522, kyvadlo typu Persoz
- Stanovení hydrofobicity povrchu pomocí testovacích inkoustů od firmy Gamin: 20 mN/m, 24 mN/m, 29 mN/m, 33 mN/m, 37 mN/m a 42 mN/m.
- Smáčivost, respektive kontaktní úhel, byl měřen na optickém tenziometru Attension Theta (Biolin Scientific, Švédsko). Pro měření byla použita metoda přisedlé (sedící) kapky. Jako testovací kapalina byla použita destilovaná voda.
- Zkouška vodotěsnosti povrchové úpravy stavebních konstrukcí dle - ČSN 73 2578.
- Čistitelnost povrchu nátěrů na vybraná činidla - pastelka, vodová fixa, zvýrazňovač, káva a rtěnka. Na povrch nátěrů bylo nanášeno příslušné činidlo a ponecháno působit. První hodnocení změny vzhledu nátěrů po jeho vyčištění bylo provedeno bezprostředně po nanášení činidla a další až po 24 hodinách působení na nátěr.

Ve formulacích vodou ředitelných akrylátových nátěrových hmot byl testován vliv akrylátových disperzí, hydrofobních aditiv, vliv objemové koncentrace pigmentů (OKP) a také vliv kombinací různých plniv na zasychání nátěrů, na tvrdost nátěrů, na hydrofobitu povrchu nátěrů, na měření kontaktního úhlu, vodotěsnost nátěrů a čistitelnost povrchu.

Nátěrová hmota	Akrylátová disperze	Plniva	OKP (%)	Hydrofobní aditivum
NPE-24	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	27	Tego Phobe 1505
NPE-33	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	42	Tego Phobe 1505
NPE-40	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Westmin Talc D30E	27	Tego Phobe 1505
NPE-69	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Westmin Talc D30E	42	Tego Phobe 1505
NPE-129	Acronal DS 6282	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	27	Tego Phobe 1505 Silres BS 333
NPE-130	Acronal DS 6282	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	42	Tego Phobe 1505 Silres BS 333

Tabulka 1 - Přehled formulací vodou ředitelných akrylátových nátěrových hmot s nízkou povrchovou energií

V následující tabulce č. 1 je uveden přehled vybraných vodou ředitelných akrylátových nátěrových hmot. V dalších tabulkách č. 2 až č. 4 jsou uvedeny výsledky testovaných charakteristik nátěrů.

Nátěrové hmoty na bázi vodné akrylátové disperze Acronal DS 6282 zasychaly rychleji než nátěrové hmoty z vodné styren-akrylátové disperze Axilat 3710. Na rychlost zasychání nátěrů měla opět zásadní vliv OKP. Tvrdost nátěrů nebyla typem disperze, OKP a ani hydrofobním aditivem zásadně ovlivněna.

Nejlepší hydrofobicitu povrchu a nejvyšší kontaktní úhel smáčení nátěrů vodou byly stanoveny u nátěrů z NPE-129 a NPE-130. Nátěrová hmota NPE-129 měla OKP = 27 % a obsahovala kombinaci hydrofobních aditiv Tego Phobe 1505 a Silres BS 133. V nátěrové hmotě NPE-130, formulované na OKP = 42 %, byla použita stejná kombinace hydrofobních aditiv. Zasychání nátěrů z NPE-130 bylo podle očekávání podstatně rychlejší než u nátěrů z NPE-129. U většiny testovaných nátěrů byla zjištěna výborná čistitelnost, pokud byla činnidla odstraněna bezprostředně po nanesení na povrch nátěru.

Po 24 hodinách působení činnidla došlo jen k nepatrné změně odstínu. Nejlepší čistitelnost byla stanovena u nátěrů z nátěrové hmoty NPE-129

na bázi vodné akrylátové disperze Acronal DS 6282 a kombinace aditiv Tego Phobe 1505 a Silres BS 333 – viz obrázek 2.

Z experimentálních výsledků práce vyplynulo, že k dosažení požadovaných vlastností vodou ředitelných akrylátových fasádních a interiérových nátěrových hmot, především dostatečně rychlého zasychání, hydrofobicity povrchu nátěrů, vodotěsnosti - nízké nasákavosti nátěrů a snadné čistitelnosti je nejvhodnější TegoPhobe 1505 a také kombinace TegoPhobe 1505 se Silres BS 333.

Na hydrofobicitu a kontaktní úhel smáčení nátěrů různými kapalinami má kromě hydrofobního aditiva rovněž vliv použitá akrylátová disperze, celková objemová koncentrace pigmentů (OKP) a také typ a koncentrace plniv. Pro formulace vodou ředitelných akrylátových nátěrových hmot s nízkou povrchovou energií nátěrů se jako nejvhodnější jeví vápence Omyacarb 2VA, Omyacarb 5VA a mastek Westmin Talc D30E.

Kromě hydrofobicity povrchu nátěrů byla u vybraných nátěrových hmot také hodnocena vodotěsnost nátěrových filmů. Norma ČSN 73 2578 udává, že nátěrové hmoty by měly mít vodotěsnost neboli nasákavost menší než 0,1 kg.m⁻².h^{0,5}. Všechny nátěry z uvedených nátěrových hmot této podmínce vyhověly s velkou rezervou.

Nátěrová hmota	Akrylátová disperze	Plniva	OKP (%)	Hydrofobní aditivum
NPE-24	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	27	Tego Phobe 1505
NPE-33	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	42	Tego Phobe 1505
NPE-40	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Westmin Talc D30E	27	Tego Phobe 1505
NPE-69	Axilat 3710	Omyacarb 2VA Westmin Talc D30E	42	Tego Phobe 1505
NPE-129	Acronal DS 6282	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	27	Tego Phobe 1505 Silres BS 333
NPE-130	Acronal DS 6282	Omyacarb 2VA Omyacarb 5VA	42	Tego Phobe 1505 Silres BS 333

Tabulka 2 - Vodou ředitelné akrylátové nátěrové hmoty – vliv disperze, plniv, OKP a hydrofobního aditiva na zasychání nátěrů a na tvrdost nátěrů (tloušťka nátěrů ca 60 µm)

- kontaktní úhel smáčení nátěrů vodou
- hydrofobicitu nátěrů - stanoveno pomocí testovacích inkoustů: - kapalina se nestahuje do kapek, + kapalina se mírně stahuje, ++ kapalina se stahuje, +++ kapalina se dobře stahuje, ++++ kapalina se hodně stahuje do kapek
- vodotěsnost nátěrů

Nátěrová hmota	Kontaktní úhel (°)	Testovací inkoust (mN/m)						Vodotěsnost nátěrů (kg.m ⁻² .h ^{0,5})
		20	24	29	33	37	42	
NPE-24	101,5±1,9	++	++++	++++	++++	++++	++++	0,014
NPE-33	97,6±2,2	+	++++	++++	++++	++++	++++	0,020
NPE-40	104,8±2,1	++	++++	++++	++++	++++	++++	0,016
NPE-69	104,2±2,0	+	++++	++++	++++	++++	++++	0,019
NPE-129	107,9±0,2	++	++++	++++	++++	++++	++++	0,015
NPE-130	111,3±0,6	++	++++	++++	++++	++++	++++	0,020

Tabulka 3 -Vodou ředitelné akrylátové nátěrové hmoty – vliv disperze, plniv, OKP a hydrofobního aditiva na:

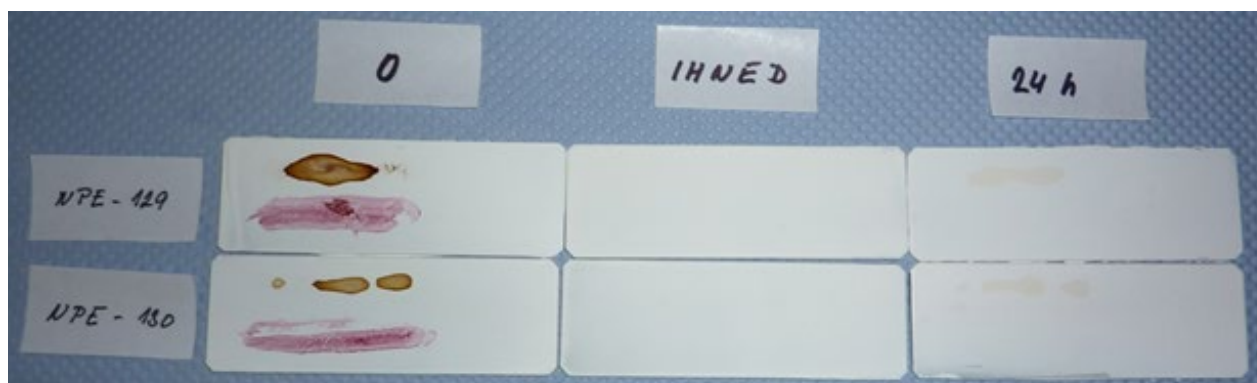
Nátěrová hmota	Změna vzhledu nátěru po odstranění činidla									
	pastelka		vodová fixa		zvýrazňovač		káva		rtěnka	
	ihned	24 h	ihned	24 h	ihned	24 h	ihned	24 h	ihned	24 h
NPE-24	1	1	0	0	0	1	0	1	0	1
NPE-33	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1
NPE-40	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1
NPE-69	1	1	0	0	0	1	0	1	0	1
NPE-129	1	1	0	0	0	1	0	1	0	0
NPE-130	1	1	0	0	0	1	0	1	0	1

Tabulka 4 - Vodou ředitelné akrylátové nátěrové hmoty – vliv disperze, plniv, OKP a hydrofobního aditiva na čistitelnost nátěrů

Vysvětlivky: změna vzhledu nátěrů po nanesení a vyčištění činidla ihned a po 24 hodinách působení činidla a následném vyčištění

0 – žádná změna odstínu nátěru

1 – nepatrná změna odstínu nátěru



Obrázek 2 - Čistitelnost povrchu nátěrů z nátěrových hmot NPE-129 a NPE-130 po působení kávy a rtěnky

ZÁVĚR

V práci je popsán vliv jednotlivých komponent vodou ředitelných akrylátových nátěrových hmot nejen na jejich lakařsko-technologické vlastnosti, ale také na aplikační vlastnosti nátěrových hmot.

Nátěrové hmoty s nízkou povrchovou energií byly formulovány z řady vodných akrylátových disperzí a vodných styren-akrylátových disperzí. Ze všech testovaných disperzí byly jako nejvhodnější vybrány Acronal DS 6282 a také Axilat 3710. Byla testována rychlost zasychání nátěrů, tvrdost nátěrů, hydrofobicita povrchu, kontaktní úhel smáčení povrchu, vodotěsnost a čistitelnost nátěrů.

Z hlediska dosažení požadované hydrofobicity povrchu nátěrů a dalších lakařsko-technologických vlastností jako jsou rychlost zasychání, tvrdost nátěrů a snadná čistitelnost je nejlepší hydrofobní aditivum Tego Phobe 1505 a také kombinace aditiv TegoPhobe 1505 a Silres BS 333.

Kromě hydrofobicity povrchu nátěrů byla u vybraných nátěrových hmot hodnocena také vodotěsnost neboli nasákavost nátěrových filmů. Všechny testované nátěry této podmínce vyhověly s velkou rezervou.

Nejlépe čistitelnost byla stanovena u nátěrů z nátěrové hmoty NPE-129 na bázi vodné akrylátové disperze Acronal DS 6282 a kombinace aditiv TegoPhobe 1505 a Silres BS 333.

Práce byla vykonána v rámci řešení projektu Centra kompetence Technologické agentury České republiky, evidenční číslo projektu TE020000011, Centra pro výzkum povrchových úprav, pracovního balíčku WP4.

Metody zkoumání a hodnocení struktury hydrofobních povrchů

Barbora Pijáková, Zbyněk Voráč - Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Česká republika

ÚVOD

Hydrofobita vyjadřuje míru odolnosti povrchu vůči smáčení vodou. Zatímco některé aplikace vyžadují dobře smáčivý povrch, například pro aplikaci nátěrů, pro jiné účely je naopak vhodné, aby byl povrch co nejméně smáčivý. Vysoce hydrofobní povrchy se využívají například pro impregnaci textilu, samočistící povrchy apod.

Měřitelným projevem míry smáčivosti je kontaktní úhel, který svírá povrch kapky vody v místě dotyku s posuzovaným materiálem. Povrchy, na nichž je kontaktní úhel kapky vody větší, než 90° nazýváme hydrofobní. Povrchy s kontaktním úhlem větším, než 150° superhydrofobní. Kontaktní úhel kapky na povrchu ovlivňuje zejména povrchová energie kapaliny, povrchová energie pevné látky a struktura povrchu. V průmyslové praxi je ve srovnání s měřením kontaktního úhlu snáze použitelné posouzení smáčivosti povrchu na základě volné povrchové energie zjišťované pomocí smáčení povrchu testovacími kapalinami nanášenými štětečkem ve formě inkoustů, nebo fixem.

Chování kapky vody na povrchu dále charakterizuje takzvaný water sliding angle (WSA), což je úhel naklonění materiálu, při kterém kapka klouže po povrchu a hysterze kontaktního úhlu, která se projevuje snahou zachovat velikost plochy smáčené kapkou při změně objemu kapky. Pro superhydrofobní látky by měl být „water sliding angle“ menší, než 10° [1] a hysterze kontaktního úhlu by měla být menší, než 5° [2].

Studiu chování kapaliny na hydrofobním povrchu je dlouhodobě věnována značná pozornost. Kontaktní úhel, který svírá kapalina s hladkým povrchem pevné látky povrchu popisuje Youngova rovnice jako rovnovážný stav vzájemného působení pevné, kapalně a plynné fáze. Doposud se však nepodařilo připravit materiál s natolik nízkou povrchovou energií, aby byl kontaktní úhel vody na hladkém povrchu vyšší, než přibližně 120° . Rovněž z aplikačního hlediska je popis vztahující se pouze na dokonale hladké povrchy prakticky nepoužitelný. Wenzelova rovnice pomocí korekčního parametru zohledňuje rozdíl mezi teoretickou velikostí styčné plochy mezi kapalnou a pevnou fází na hladkém povrchu a skutečnou velikostí kontaktní plochy na strukturovaném povrchu. Pokud je povrch natolik členitý, že pod výstupky zůstane uvězněn vzduch, používá se rovnice Cassie-Baxter. Žádná z těchto rovnic však neposkytuje uspokojivé výsledky pro strukturované povrchy a rovněž získání parametrů jako velikost kontaktní plochy kapalně a pevně fáze je experimentálně obtížně zjištělné [3]. Některé experimenty dokonce naznačují, že na kontaktní úhel nemá vliv smóčený povrch, ale pouze ta část, která vytváří fázové rozhraní [4].

Superhydrofobní povrchy lze připravit pomocí řady postupů využívajících různé chemické a fyzikální metody. Pro studium podstaty dějů vedoucích k superhydrofobitě a testování modelů bývají často využívány litograficky vytvořené přesně definované struktury. Naopak pro praktické aplikace jsou výhodné zejména materiály založené na polymerech s nízkou povrchovou energií obsahujících nanočástice.

Zajímavou kombinaci relativně snadné přípravy, homogenní struktury a značné mechanické odolnosti představují vrstvy vytvořené elektrodepozicí kovů v přítomnosti látek, nebo částic, s nízkou povrchovou energií. Takto lze například elektrodepozicí niklu s přídavkem PTFE částic dosáhnout kontaktního úhlu pro vodu 152° [5].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály a depozice

Elektrodepozice byla prováděna na plíšcích z nerezové oceli o rozměrech $75 \times 25 \times 0,8$ mm. Jako hydrofobizační činidla byly použity perfluorované deriváty „Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane“ (POSS), polytetrafluorethylen (PTFE), polyvinylidenfluorid (PVDF), kyselina perfluorooktanová (PFOA), kyselina myristová (MA) a komerční přípravek pro hydrofobizaci povrchů Ultra Ever Dry (UED). V některých případech bylo nutné zvýšit vodivost roztoku přídavkem $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Elektrolyza probíhala ve vodě, ethanolu, nebo UED. Nejprve byl povrch očištěn tensidem, potom byl opláchnut deionizovanou vodou, a nakonec vysušen proudem stlačeného vzduchu. Elektrolyza stejnosměrným napětím (DC) probíhala při konstantní vzdálenosti elektrod 2 cm. Po celou dobu elektrodepozice byl elektrolyt míchán. Hodnoty napětí a doby trvání depozice jsou shrnuty v Tab. 1.

Metody Zkoumání povrchu

Topografie povrchu do $100\times$ zvětšení a měření drsnosti byly realizované pomocí konfokálního mikroskopu Olympus LEXT OLS4000 a software LEXT. Snímání povrchu bylo prováděno v režimu optického mikroskopu, zatímco pro 3D profil a měření drsnosti povrchu byl použit uživatelský mód využívající LASER. 3D profil znázorňuje povrch při $20\times$ zvětšení. Měření drsnosti povrchu bylo provedené $3\times$ na 1 mm dlouhé stopě, přičemž lze uživatelsky volit různé parametry interpretace (v našem případě např. R_p), získána jsou však komplexní data. Detailnější zkoumání povrchu bylo provedeno skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) Tescan MIRA III, který současně umožňuje prvkovou analýzu pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDX). Chemické složení připravených vrstev bylo zkoumáno také pomocí infračervené spektroskopie (IR) s použitím spektrometru Bruker VERTEX80V v MIR oblasti s využitím ATR diamantového hrotu. Deponované produkty byly analyzovány přímo na substrátu (absorbance), zatímco použité prekursor byly analyzované jako příměs v KBr tabletách (transmittance). IR spektroskopie byla v tomto případě použita zejména pro ověření, zda nedochází k chemické reakci mezi jednotlivými složkami směsi pro elektrodepozici a případně pro identifikaci produktů.

Hodnocení smáčivosti povrchu metodou měření kontaktního úhlu přisedlé kapky pro různé kapaliny a kalkulace volné povrchové energie byla provedena zařízením SEE System od společnosti Advex Instruments. Velikost kontaktního úhlu byla vždy vypočtena jako průměr deseti naměřených hodnot.

Povrchová energie byla vypočtena podle Owens-Wendteho regresního modelu využívajícího šest kapalin (voda, glycerol, ethylenglykol, diiodomethan, 1-bromnaftalen a formamid).

VÝSLEDKY

Měření profilu pomocí konfokálního mikroskopu potvrdila, že povrch vzorků připravených elektrodpozicí je členitý a drsný. 3D snímky povrchů (Obr. 1) navíc umožňují posoudit homogenitu rozložení útvarů a případně odhalit přítomnost prasklin na studovaných vzorcích. Měření drsnosti povrchu dále poskytuje informace o výšce útvarů znázorněných pomocí histogramu. Na základě těchto dat lze například určit, že vzorek č. 1 obsahuje velké množství prasklin, které by mohly vést k odtržení částí deponované vrstvy ze substrátu. Je také patrné, že pokrytí vzorku č. 8 je velmi nehomogenní, a proto byl tento způsob přípravy hydrofobní vrstvy vyhodnocen jako nevyhovující. Porovnáním drsnosti a velikosti kontaktních úhlů na materiálech stejného chemického složení lze také optimalizovat podmínky depozice pro dosažení co nejvyšších kontaktních úhlů.

Jemné struktury a útvary o velikosti několika jednotek až desítek nanometrů lze studovat pomocí elektronového mikroskopu. V případě elektrodpozice, kde jsou v elektrolytu přítomny i částice hydrofobizačního činidla, je SEM optimální metoda pro studium přítomnosti a rozložení částic v povrchové vrstvě a také směrovosti depozice a jejich zapracování. Na Obr. 1 tak lze pozorovat topografii vrstvy a ve výřezu i detaily povrchu a útvary tvořeného hydrofobizačním činidlem. Obrázek povrchu vzorku 4 dokumentuje vznik typické struktury vznikající elektrodpozicí v přítomnosti PFOA, na obrázcích vzorků 5, 6, 10 a 11 lze pozorovat částice PVDF. V případě vzorku 6 je také patrný odlišný způsob ukládání částic PVDF, ke kterému dochází v přítomnosti MA.

Technikou EDX lze získat nejen prvkové složení v jednotlivých bodech, ale také obraz povrchu, například při zvětšení 1000×, se znázorněním zastoupení jednotlivých prvků pomocí barevné mapy. Přínos EDX je patrný zejména při depozicích fluorovaných činidel, neboť umožňuje snadno určit koncentraci těchto činidel ve vzorku i jejich rozložení. Hodnoty zjištěné pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v Tab. 1.

SAMPL E	ELECTROLYTE COMPOSITION	U [V]	t _{dep} [min]	SFE [mJ/m ²]	WCA [°]	Rp [μm]	F _{cont} [at%]
REF				48,75	62	0,3	0
1	0.1 g MA + 0.3 g NiCl ₂ + 1 g POSS + 100 ml EtOH	15	20	15,91	153	5,6	21,1
2	0.2 g MA + 0.5 g NiCl ₂ + 1 g POSS + 100 ml EtOH	15	20	15,05	150	0,9	0,1
3	0.1 g PFOA + 1 g POSS + 10 DMF + 90 ml H ₂ O	10	20	13,98	146	3,1	0,3
4	1.1 g PFOA + 100 ml H ₂ O	5	20	0,6	159	7,3	63
5	0.1 g PFOA + 0.3 g NiCl ₂ + 1 g PVDF + 100 ml EtOH	10	20	7,52	146	3,7	2,5
6	0.2 g MA + 0.5 g NiCl ₂ + 1 g PVDF + 100 ml EtOH	10	30	7,35	152	7,2	3,8
7	0.2 g MA + 0.2 g NiCl ₂ + 100 ml UED	20	20	1,14	153	2,5	1,7
8	0.1 g MA + 0.3 g NiCl ₂ + 0.6 g PTFE + 100 ml EtOH	15	20	12,69	153	11,1	34,1
9	0.2 g MA + 0.3 g NiCl ₂ + 0.6 g PTFE + 100 ml EtOH	10	20	8,52	152	5	8,5
10	0.1 g MA + 0.3 g NiCl ₂ + 0.3 g PTFE + 1 g PVDF + 100 ml EtOH	10	20	41,33	155	5,8	6,1
11	0.1 g MA + 0.3 g NiCl ₂ + 0.05 g PTFE + 1 g PVDF + 100 ml EtOH	10	20	35,62	156	4,1	8,5

Tabulka 1 - Podmínky přípravy hydrofobních vrstev elektrodpozicí a výsledky analýz připravených vzorků.

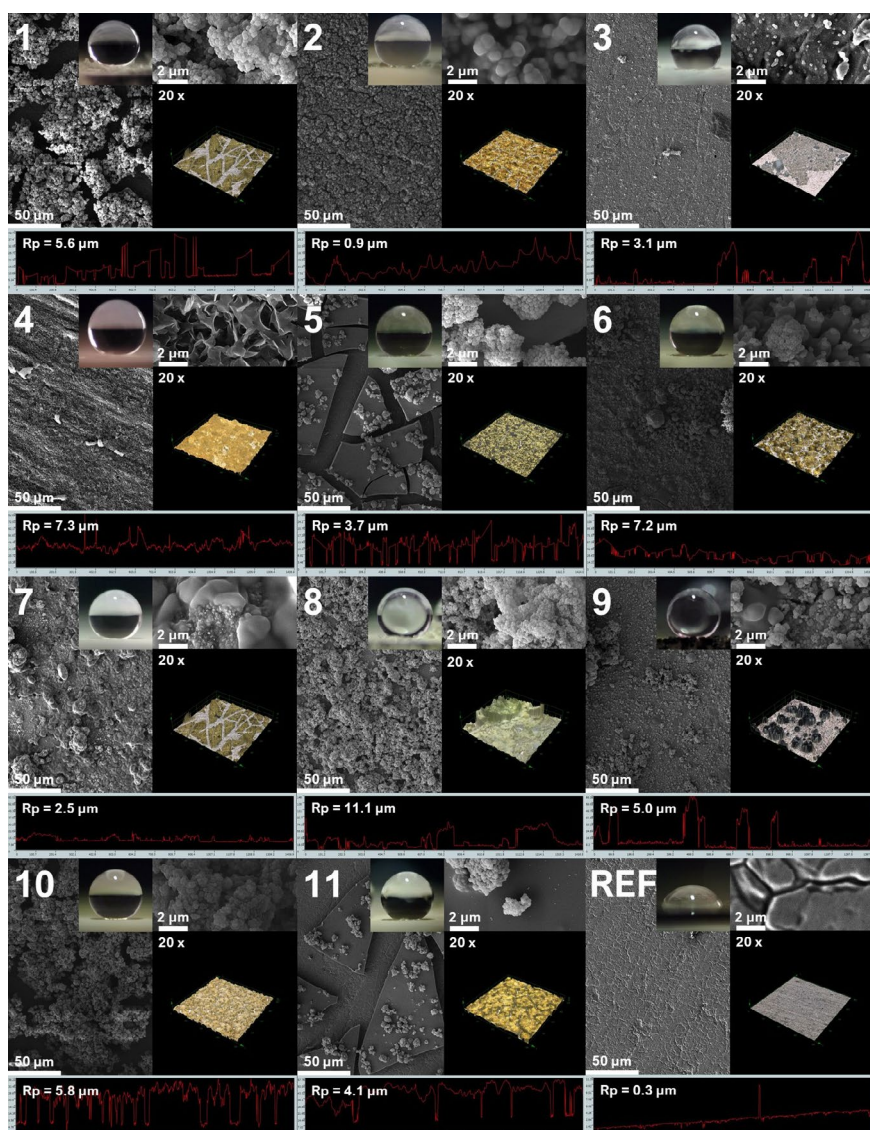
Určení smáčivosti a volné energie povrchu na základě Owens-Wendtova modelu pro šest měřených kapalin s širokým rozpětím povrchového napětí umožnilo nejen posouzení hydrofobity, ale i oleofobity měřených povrchů. Zjištěné hodnoty kontaktního úhlu pro vodu ukazují, že všechny připravené povrchy jsou silně hydrofobní, povrchy s $WCA \geq 150^\circ$ lze klasifikovat jako superhydrofobní. Poněkud odlišná situace nastává při posouzení volné povrchové energie, která je například v případě vzorků 10 a 11 vysoká a vylučuje jejich využití pro jiné kapaliny než vodu. Hydrofobita těchto vzorků je způsobena zejména strukturou povrchu. Naproti tomu vzorky 4, 6 a 7 disponují vysokou hodnotou WCA i nízkou povrchovou energií. Z tohoto pohledu je zřejmé, že nejlepší vlastnosti má vzorek číslo 4. V případě vzorku připraveného elektrodepozicí v přítomnosti UED (vzorek číslo 7) analýzy ukázaly, že vysoká hodnota WCA je způsobena zachycením UED přednostně na povrchu, což v případě mechanického poškození může snadno vést ke ztrátě hydrofobity.

ZÁVĚR

Vzhledem ke komplexní povaze závislosti smáčivosti povrchu na jeho chemickém složení i struktuře je výběr optimální techniky přípravy a složení nesmáčivé vrstvy složitý. Tento článek ukazuje možnosti využití několika komplementárních diagnostických a analytických technik pro optimalizaci chemického složení, struktury povrchu a podmínek přípravy nesmáčivé vrstvy. Bylo připraveno devět superhydrofobních povrchů. Nejlepších vlastností bylo dosaženo při elektrolytické kodepozici niklu v přítomnosti kyseliny perfluorooctanové. Vysoký obsah perfluorovaných uhlovodíků ve struktuře přispívá k nízké povrchové energii a pravidelný nanostrukturovaný povrch hydrofobitu dále zlepšuje.

Literatura:

- [1] S. Wang, Y. Li, X. Fei, M. Sun, C. Zhang, Y. Li, Q. Yang, X. Hong, *Journal of Colloid and Interface Science* 2011, 359, 380—388.
- [2] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2009, 14, 270—280.
- [3] H.-J. Ensikat, SEM-based Diagnostic Tools to determine the Quality of Superhydrophobic Surfaces, tech. zpr., Nees Institute for Biodiversity of Plants, University of Bonn, Germany, 2012.
- [4] L. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* 2007, 23, 3762—3765.
- [5] D. Iacovetta, J. Tam, U. Erb, *Surface and Coatings Technology* 2015, 279, 134—141.



Obrázek 1 - Obrázky jednotlivých vzorků a neošetřeného povrchu z SEM, 3D map a měření drsnosti pomocí konfokálního mikroskopu pro jednotlivé vzorky.

Bezchromátové pasivace povrchu žárově pozinkovaných součástí

Svoboda J., Kudláček J., Kreibich V.

České vysoké učení technické v Praze, Ústav strojírenské technologie, Technická 4, 166 07, Praha 6, Česká republika

Tento článek pojednává o alternativních chemických předúpravách povrchu žárově pozinkovaných materiálů. V první části článku jsou zmíněné nové perspektivní technologie chemických předúprav. V druhé části byly srovnány nové tak běžně používané chemické předúpravy z hlediska adheze a korozní odolnosti organických povlaků.

Klíčová slova

Chemické předúpravy, adheze, organosilany, Ti, Zr, přilnavost, organické povlaky.

ÚVOD

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

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

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

1. Stav problematiky

Konverzní vrstvy poskytují dostatečnou pórovitost a morfologii povrchu pro přilnavost organických povlaků [1]. Existuje řada metod pro vytváření konverzních vrstev na bázi fosfátů, chromátů, modifikovaných typů železnatých fosfátů, Ti-Zr konverzních vrstev atd. Každá z výše

zmíněných chemických předúprav povrchu má svůj vliv na přilnavost organických povlaků, což je i předmětem této práce.

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

1.1 Předúpravy na bázi oxidu zirkonia a titanu

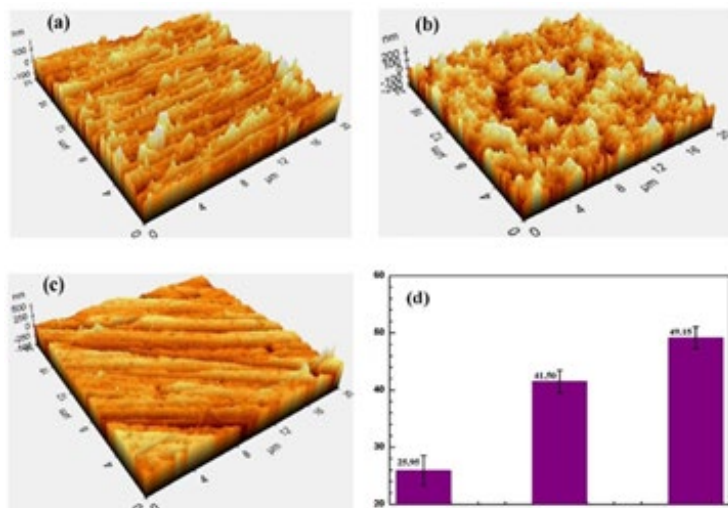
Předúpravy povrchu na bázi titanu či zirkonia se během uplynulého desetiletí staly hlavními alternativami k často používané chemické předúpravě, tedy chromátování. Tyto roztoky se typicky skládají z fosforečnanu manganatého, hexafluoridu titanu (zirkonia) a organického polymeru v mírně kyselém vodném roztoku. Předúpravy na bázi Ti/Zr nebyly doposud tak zkoumány, jako rozsáhlá chemická předúprava na bázi chromu. [2]

Před vlastní předúpravou pozinkované oceli se kovový povrch běžně odmašťuje alkalickým roztokem, aby se odstranily veškeré ulpělé nečistoty. Povrchové nečistoty snižují reaktivitu povrchu s pasivační zirkoničitou lázní. Pasivační roztoky lze aplikovat pomocí ponoru či postřiku. Při kontaktu pasivačního roztoku s povrchem pozinkované oceli dochází nejprve k mírné oxidaci povrchu. V případě zinku vlivem anodické rozpouštěcí reakce vznikají ionty zinku (Zn_2^+) a elektrony (e^-). Odpovídající katodové reakce vedou k tvorbě vodíku a redukci kyslíku, což naopak vytváří ionty OH. Tvorba hydroxidových iontů zvyšuje lokálně pH a vede k precipitaci rozpuštěných kovových iontů (hydroxidů a fosfátů). Rozpuštění povrchu kyselým roztokem fluoridu a následnou tvorbou stabilního pasivujícího filmu lze považovat za vhodný způsob tvorby jakékoliv konverzní vrstvy. Kovové hydroxidy podporují ochranu proti korozi. Bylo prokázáno, že vrstva $Zn(OH)_2$ vykazuje lepší ochranné vlastnosti než ZnO vrstva, kvůli nízké elektrické vodivosti. Může také docházet ke kondenzaci vzniklých hydroxidů, což vede k tvorbě amorfni a polymerní sítě, podobně jako siloxanová (Si-O-Si) síť. Polymer obsažený v pasivačním roztoku je navržen tak, aby vytvořil film na povrchu konverzní vrstvy, čímž se zvyšuje adheze organického povlaku.

Fosfátové konverzní vrstvy se stále nahrazují různými alternativami, zejména kvůli šetrnosti k životnímu prostředí, energetiky a dalších pro-

cesních hledisek. Hlavním problémem je likvidace odpadu fosfátovacích lázní, které mají provozní teploty od 30 do 99 °C. Ve fosfátovacích lázních se tvoří velké množství kalu, což vyžaduje častou údržbu k udržení provozu lázně. Dále může být problém s kyselinou chromovou, která se používá jako další těsnicí krok pro snížení poréznosti konverzní vrstvy a zvýšení odolnosti proti korozi. V důsledku těchto rostoucích tlaků ekologů s konverzními vrstvami se vyvíjí nové alternativy, které jsou šetrnější k životnímu prostředí a zachovávají dobrou korozní odolnost, zejména ty na bázi Zr nebo Zr a Ti.

V posledních desetiletích se ukázaly další perspektivní techniky, které dokáží poměrně dobře nahradit fosfátování. Jedná se zejména o použití oxidu zirkoničitého na povrchu pomocí metody sol – gel nebo ponořením v kyselině hexafluorzirkoničité (H_2ZrF_6). Bylo zjištěno, že povlaky ZrO_2 o tloušťce 18 až 30 nm poskytují vyšší ochranu proti korozi oproti klasickým fosfátům na nízkouhlíkových ocelích. Zirkonium absorbovaný v povrchových vrstvách se nejčastěji vyskytuje jako oxid zirkoničitý (ZrO_2). Bylo zjištěno, že oxid zirkoničitý ve vrstvách do 50 nm nebo méně, vykazuje srovnatelnou odolnost s běžnými chromáty a fosfáty. Vliv koncentrace fluoridu v lázni a jeho pH je také velmi důležité pro vlastnosti povlaku. Zirkonium se vyskytuje v povlaku v různých formách, hlavně tedy jako oxid zirkoničitý (ZrO_2), kdežto titan se vyskytuje jen ve formě (TiO_2). Takto vzniklé konverzní vrstvy jsou ve srovnání s nátěrovými hmotami velmi tenké. Ve srovnání s konverzními vrstvami obsahujícími Cr, většina vrstev bez Cr nemá dostatečnou antikorozi schopnost. Chromáty mohou migrovat na poškozená místa, jestliže je konverzní vrstva odhalena kvůli vysokému oxidačnímu potenciálu šestimocného chromu (snížení Cr VI+ na Cr 3+). Redukce chromu účinně snižuje rychlost koroze kovu. Konverzní vrstvy bez Cr chrání povrch hlavně díky tvorbě bariér, které brání přístupu iontů a kyslíku ke kovu, a také zvýšená adheze nátěrové hmoty ke kovu.



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

1.2 Chemická předúprava pomocí organosilikátů

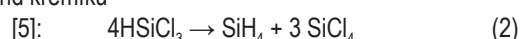
Regulace v aplikaci toxických látek v oblasti povrchových úprav mají za následek hledání nových alternativních technologií, které splňují ekologická a hygienická pravidla. Vhodnou alternativou by mohly být do budoucna organosilikáty, jejichž vysoká variabilita umožňuje užití v široké škále povrchových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

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

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



V druhém kroku dochází k disproportionaci trichlorsilanu na silan a tetrachlorid křemíku



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

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

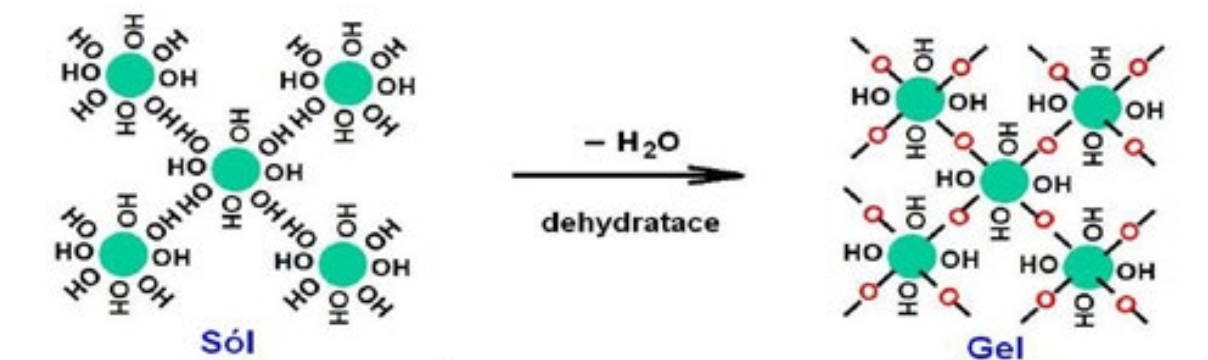
Používané organosilany mohou být tříděny do několika skupin podle jejich struktury:

- Tetraalkoxylovaný silan SiX_4 (TEOS) - používaný zejména pro zinksilikátové nátěrové hmoty, kde X jsou alkoxy skupiny schopné hydrolyzy.
- Alkyltrialkoxy silany $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ - používané pro hydrofobní úpravy.
- Alkyltrialkoxy silany s organofunkční chemickou skupinou Y (CH_2) $_n\text{SiX}_3$, mající široké možnosti aplikací, kde Y je organofunkční skupina (amino, epoxy, merkaptó, polysulfid), schopná reakce jak s kovy tak i s polymery.
- Bis silany $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ - používané pro pasivace povrchu, bez přilnavosti k nátěru, snadno síťují pro vysoký počet hydrolyzovaných hydroxylových skupin.
- Bis silany s organofunkční skupinou $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}(\text{CH}_2)_m\text{SiX}_3$ - přilnavost a kompatibilního pigmentu a plniv plastu a pryží [4].

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

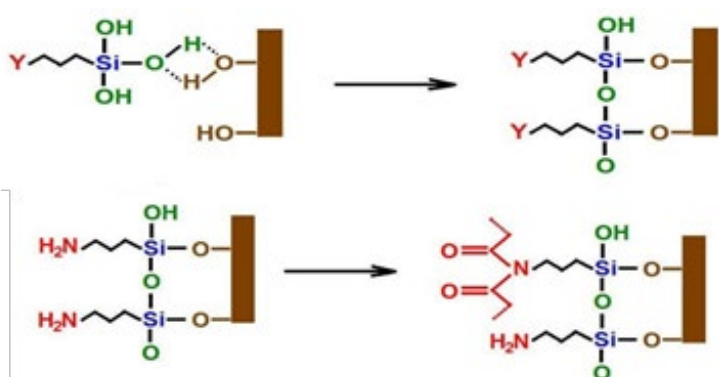
Konverzní lázně, ale i upravený povrch obsahují mnoho volných hydroxylových skupin. Na hydroxidy kovu se v hydrolyzovaných organosilanů vážou silanovou vazbou křemičité částice a vzniká dobře lepící gel na povrchu kovu.

Také hydratované sloučeniny křemíku v lázních vytváří sál, vážou se na hydroxidy kovu nejprve slabým vodíkovým můstkem, který vytváří gelovou vrstvu na povrchu kovu. Tepelným zpracováním vrstva dehydratuje a vytvoří se pevná vazba mezi oxidem kovu a křemíkem [4].



Obrázek 2 - Schéma tvorby vrstvy sól – gel technologie

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



Obrázek 3 - Vznik pevné vazby organosilanu s vhodnou funkční skupinou k povrchu kovu s konverzní vrstvou

2. Aplikace a metody zkoušení

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

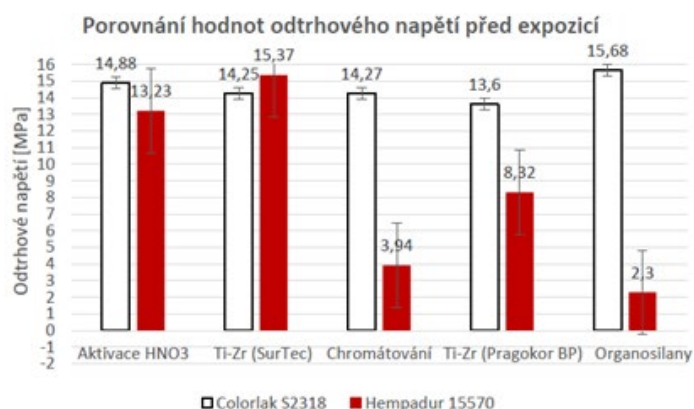
Pro porovnání adheze organického povlaku a žárově pozinkovaného materiálu pomocí nových metod předúprav povrchu a stávajících, bylo zvoleno tyto aplikace a produkty:

1. Aktivace povrchu - HNO_3
2. Aplikace Ti-Zr - Pragokor BP, SurTec 6096 V
3. Chromátování - Novopass 201
4. Organosilany - Coatosil MP 200

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

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

5. Časové rozestupy kontrol a fotodokumentace zkušebních vzorků probíhaly po 24, 48, 72, 120, 168, 268, 360, 420, 500, 596 (572 pro solnou mlhu), 644, 720, 788, 860, 932, 1000 hodin.
6. Prvních 22 vzorků bylo hodnoceno po 360 hodinách, zbylých 32 vzorků po 1000 hodinách kdy byl experiment ukončen. Tento interval byl zvolen z důvodu degradace některých systémů po expozici 360 hodin, kdy byl odebrán jeden vzorek z každé série. Na zkušebních vzorcích byla provedena také zkouška křížovým řezem a mřížková zkouška, stanovení stupně delaminace a podkorodování NS. Tyto výsledky však nejsou z důvodu obsáhlosti součástí tohoto článku.



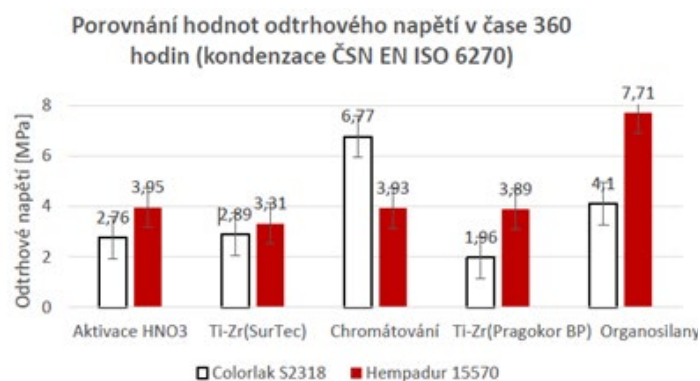
Graf 1 - Hodnoty odtrhových napětí před expozicí

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

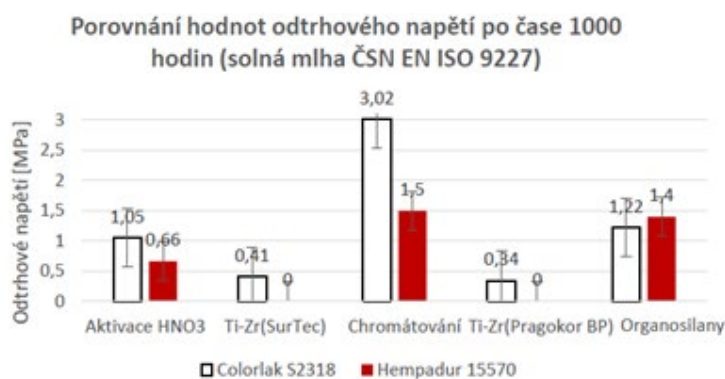
Z grafu 1 je patrné, že NS Colorlak S2318 dosahoval vyšších odtrhových napětí a pro většinu zkoušených chemických předúprav se pohybuje v rozmezí 13-16 MPa. NS Hempadur 15570 naopak má rozdílné hodnoty pro všechny chemické předúpravy. Pro aktivaci HNO_3 a fosfátování má srovnatelné výsledky s NS Colorlak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

Nejvyšších odtrhových napětí bylo dosaženo při použití chemické předúpravy s organosilany (Coatosil MP 200) společně s NS Colorlak S2318 (15,68 MPa). Druhá nejvyšší hodnota odtrhových napětí byla dosažena pomocí Ti-Zr (Pragokor BP) s NS Hempadur 15570 (15,37 MPa) a aktivací pomocí HNO₃ s NS Colorlak S2318 (14,88 MPa). Nejnižší hodnoty odtrhových napětí bylo dosaženo při použití chemické předúpravy s organosilany společně s NS Hempadur 15570 (2,3 MPa).

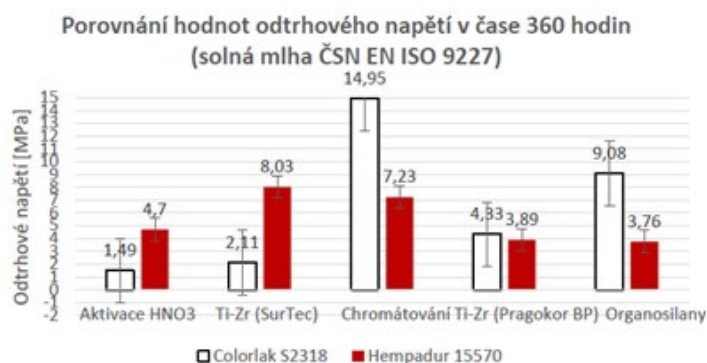
V solné mlze mělo chromátování s NS Colorlak S2318 vyšší odtrhové napětí (14,95 MPa) než organosilany s NS Colorlak S2318 (9,08 MPa). V kondenzační komoře si v odolnosti proti vlhkosti lépe vedly organosilany s NS Hempadur 15570 (7,71 MPa), než chromátování s NS Colorlak S2318 (6,77 MPa).



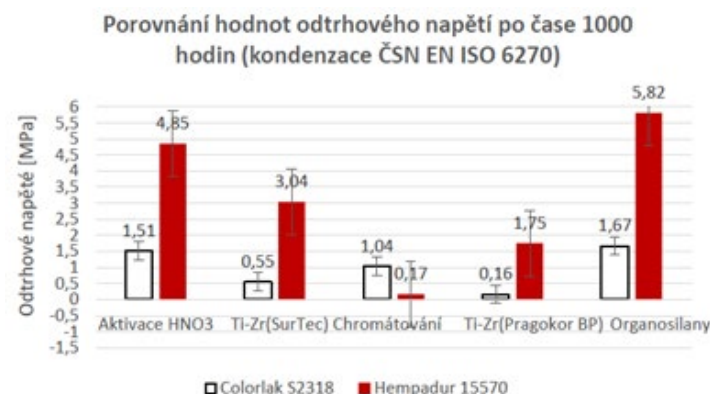
Graf 2 - Hodnoty odtrhových napětí před expozicí v kondenzační komoře po 360 hodinách



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



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



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

V grafu 2 jsou vyneseny hodnoty odtrhových napětí pro danou chemickou předúpravu a NH po 360 hodinách expozice v solné mlze. Je patrné, že NS Colorlak S2318 má nízká odtrhová napětí po expozici v solné mlze pro předúpravu pomocí HNO₃ a Ti-Zr (Surtec 6096), zatímco pro předúpravu chromátování má hodnoty odtrhových napětí srovnatelné s počátečními hodnotami před vložením do solné komory. Nejvyšších hodnot odtrhových napětí v solné mlze po 360 hodinách dosahuje chemická předúprava pomocí chromátování s NS Colorlak S2318 (průměrné odtrhové napětí bylo 14,95 MPa), organosilany s NS Colorlak S2318 (průměrné odtrhové napětí 9,08 MPa) a Ti-Zr (SurTec 6096) s NS Hempadur 15570 (průměrné odtrhové napětí, tedy 8,03 MPa). Naopak v kondenzační komoře si ve většině případů vedl lépe z pohledu odolnosti proti vlhkosti NS Hempadur 15570, kromě jednoho případu, bylo dosaženo vyšších odtrhových napětí při použití chromátování + NS Colorlak S2318. Po zhodnocení odtrhových napětí je možné říci, že nejvyšších hodnot bylo dosaženo chemickou předúpravou pomocí chromátování a organosilanů.

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

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

Po srovnání předúprav v solné mlze dosahovalo nejvyšších hodnot odtrhových napětí chromátování s NS Colorlak S2318 (3,02 MPa), dále pak stejná chemická předúprava s NS Hempadur 15570 (1,5 MPa) a se srovnatelnými hodnotami organosilany s NS Hempadur 15570

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

ZÁVĚR

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

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

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory CVPÚ (Centrum výzkumu povrchových úprav) – aktivita WP4.

Literatura:

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

One-component coating binders based on self-crosslinking latex: effect of covalently linked flame retardants and alternative crosslinking agents on coating properties

Růckarová A., Machotová J., Večeřa M. - UNIVERSITY OF PARDUBICE, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, The University of Pardubice, CZ-532 10 Pardubice, Czech Republic.

Keywords: Core-shell; Phosphazene; Cone-calorimeter; Emulsion polymerization

INTRODUCTION

In this century, the abundance of harmful substances in the air has reached new limits; therefore, there is a tendency to develop and practically use the water-based coatings in the industry to eliminate volatile organic compounds (VOCs). Water-based coatings do not contain VOC and they could be useful as interior and exterior coatings for wood and metal substrates as well. Latex coatings can offer comparable mechanical, optical and adhesion properties, together with chemical and water resistance as many solvent-borne coatings¹⁻⁴. In special applications, e.g. burning resistance, the film flammability can be influenced by integrating hallogene-carbohydride based additives or phosphazene derivatives in the paint systems⁵.

For special applications the basic member of the phosphazene family hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) and its derivatives are often used as flame retardants for preparing some polymeric materials, as well as paint materials⁶⁻⁸.

The presented work deals with the use of hexaamino-cyclo-triphosphazene (HACTP) and

hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HAACTP) derivatives in emulsion copolymers where this derivatives reduce flammability of the derived paint coatings. They also cause inter-molecular cross-linking resulting in the improvement of mechanical properties of paints.

Self-crosslinking latexes for one-component coatings were prepared by semi-continuous emulsion polymerization. Latex materials were prepared in glass reactors in the inert nitrogen atmosphere at the reaction temperature of 85°C. Structured core-shell latex particles included a novel flame retardant as the intra-particle cross-linking agent. The flame retardant hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HAACTP) was covalently linked to other main monomers in the shell structure of latex particles. Functionalized latex particles also included in their shell structure diacetone acrylamide to cause a subsequent crosslinking reaction at room temperature. The commercially used adipic acid dihydrazide (ADH) or the alternative crosslinking agent represented by poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer and hexaamino-cyclo-triphosphazene (HACTP), respectively, were added in the form of 10 wt.% water solution to the final latex. PAMAM dendrimer and HACTP were chosen as more eco-friendly crosslinkers. HAACTP decreased flammability of resulting coatings in sense of maximum average rate of heat emission, which was determined by cone-calorimeter combustion.

EMULSION POLYMERIZATION

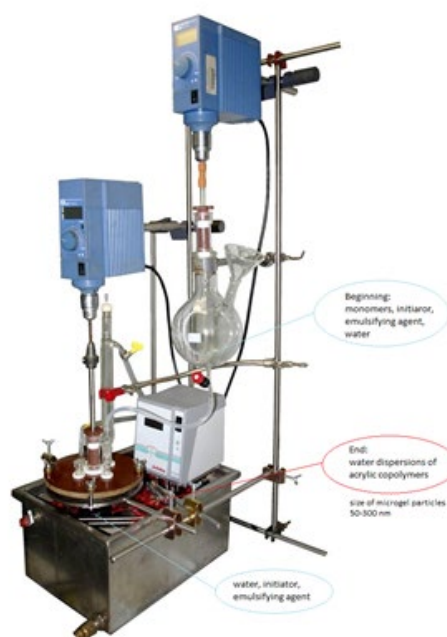


Figure 1 - Layout of apparatus for latex preparation



Figure 2 - Latex particles core-shell structure

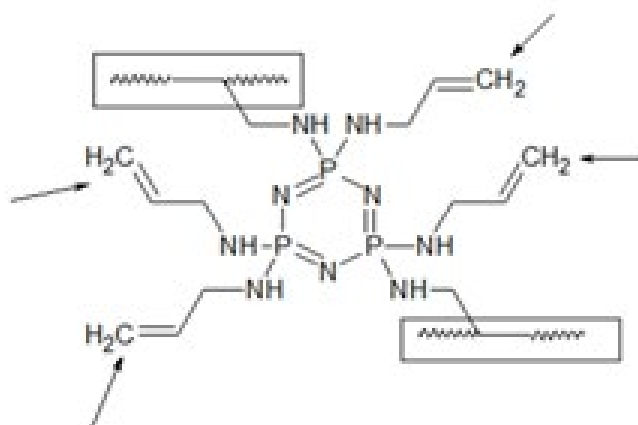
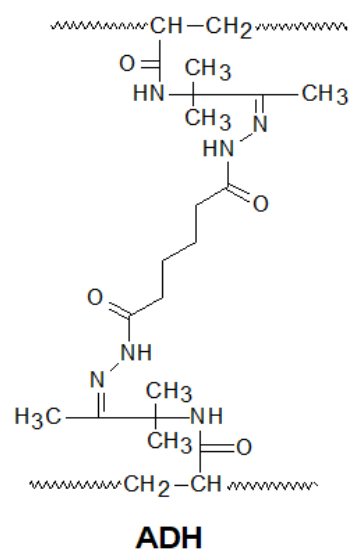


Figure 3 - Hexaallylamino-cyclo-triposphazene structure



INTERPARTICLE CROSSLINKING

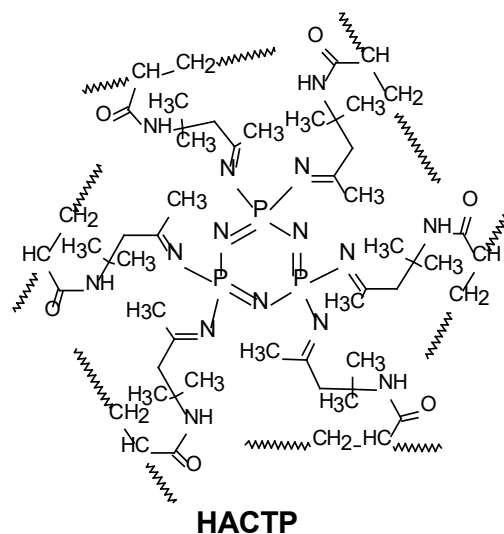
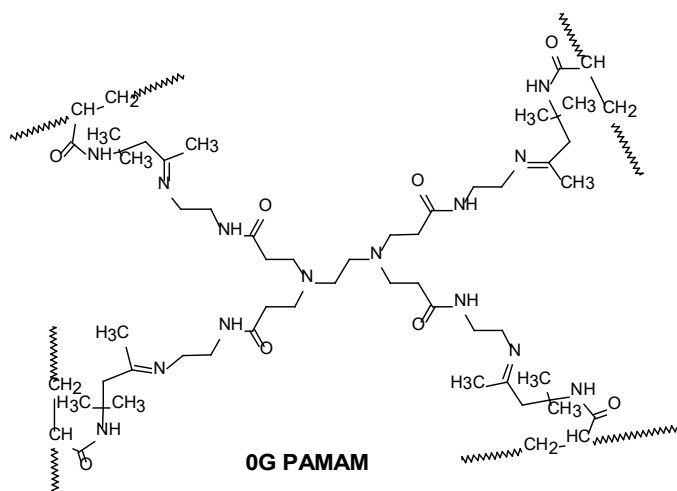


Figure 4 - Cross-linking principle using three different agents

Crosslinking agent	MFFT (°C)	Gel content (wt.%)	Chemical resistance MEK (s)	Mc (g.mol ⁻¹)
-	6.3	65.9	21	53648
OG PAMAM	3.5	82.6	156	27974
ADH	6.2	79.4	25	14856
HACTP	6.1	75.4	124	30726

Table 1 - Characteristics of latex without cross-linking agents and with cross-linking agents

MFFT - Minimum film forming temperature
Gel content - Dry latex swelling in toluene

MEK - Methyl ethyl ketone
Mc - calculated molecular weight between the nodes. Derived network density

RESULTS

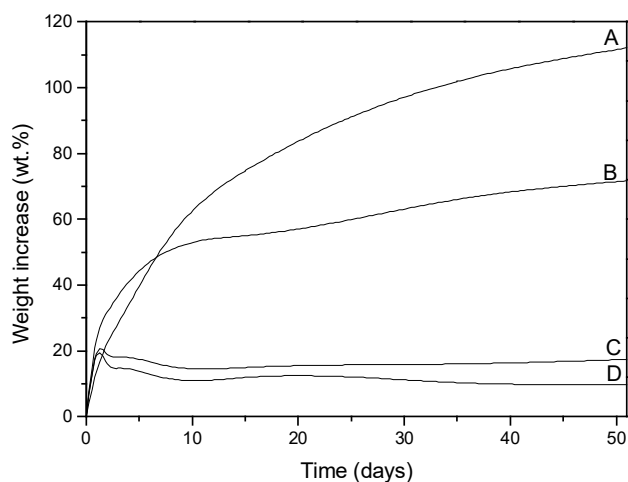


Figure 5 - Differences in paint-film water absorption without cross-linking agents (A) and with cross-linking agents: B: HACTP, C: ADH, D: OG PAMAM

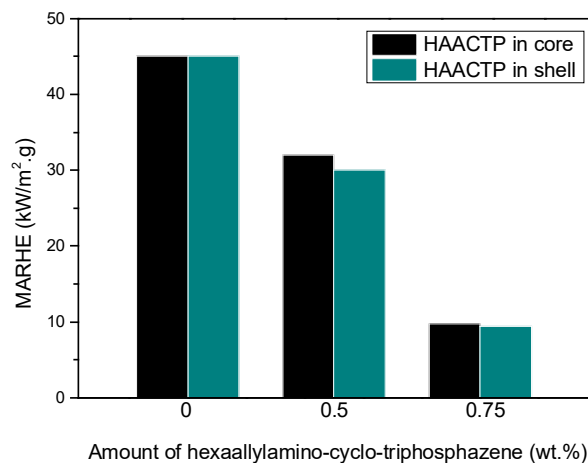


Figure 6 - Influence of different phosphazene concentrations on MARHE value

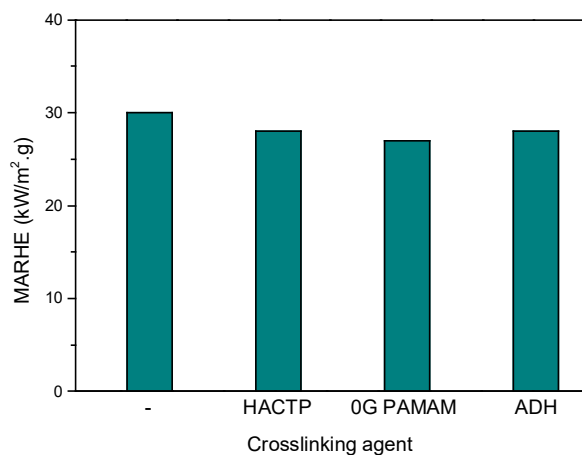


Figure 7 - Influence of used cross-linking agent on MARHE value

COMMENT

Presence of hexaamino-cyclo-triphosphazene (HACTP) and hexaallylamino-cyclo-triphosphazene in one-component compositions had positively affected the paint mechanical properties while reducing the film flammability. Regarding the transparency and low MFT of the material, the films can be used as primers and surface interior paints/lacquers. The results show that combination of hexaallylamino-cyclotriphosphazene and of the cross-linking agent PAMAM has substantial influence on flammability reduction.

Crosslinking agent	HRR (kw/m ² .g ⁻¹)	EHC (MJ.kg ⁻¹ .g)	TOC (g.g ⁻¹)	TSR (m ² .m ² .g ⁻¹)	MARHE (kw/m ² .g ¹)	Time to ignition (s)
	28.09	1.96	1.69	70.05	28.38	92
OG PAMAM	28.20	1.61	1.77	65.19	27.55	119
ADH	27.45	1.80	1.71	69.45	28.64	99
HACTP	28.72	1.99	1.66	72.57	28.76	90

Table 2 - Results obtained by burning in conical calorimeter

HRR – Released heat
EHC – Caloric capacity

TOC – Oxygen burning consumption
MARHE – Maximum average value of released heat

CONCLUSION

It was found that all prepared latexes were stable for 12 months and provided coatings exhibiting transparent character, good mechanical properties and high gloss. Combination of appropriate properties of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene and PAMAM dendrimer as an inter-particle crosslinking agent covalently linked in the polymeric systems created one-component water based coatings with improved mechanical properties, chemical resistance and water resistance. Thus, these prepared coatings are usable as interior coatings for wood, glass and metal substrates.

Literatura:

- 1 Bal A., Güçlü G., İyim T.B., Özgümüş S.: Effects of nanoparticles on film properties of waterborne acrylic emulsions. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 50 (2011) 990–995.
- 2 Liu J., Ma J., Bao Y., Zhu Z.: Synthesis and application of polyacrylate/ nano-SiO₂ composite leather finishing agent with polymerizable surfactant. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 51 (2012) 1460–1467.
- 3 Xu H., Yang D., Guo Q., Wang Y., Wu W., Qiu F.: Waterborne polyurethane-acrylate containing different polyether polyols: Preparation and properties *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 51 (2012) 50–57.
- 4 Steward P.A., Hearn J., Wilkinson M.C.: An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 86 (2000) 195–267.
- 5 Růčková A. et al.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 24 (2018) 159–165.
- 6 Kubota S., Ito O.: Aminophosphazenes cured epoxy resins – carbon fiber composites, in Mizumachi H. (Ed): *Adhesion Science and Technology, Proceedings of the International Adhesion Symposium*. Gordon and Breach Science Publishers, Yokohama 1994, p. 578.
- 7 Fox T.G., Flory P.J.: Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics* 21 (1950) 581–591.
- 8 Bakhshi H., Zohuriaan-Mehr M.J., Bouhendi H., Kabiri K.: Effect of functional monomer GMA on the physical-mechanical properties of coatings from poly(BA-MMA) latexes. *Journal of Materials Science* 46 (2011) 2771–2777.

ACKNOWLEDGEMENT

The Technological Agency of the Czech Republic (TE02000011) is gratefully acknowledged for supporting this work.



VZLÚ, Beranových 130, 199 05 Praha - Letňany
Tel.: +420 225 115 332, e-mail: info@vzlu.cz, www.vzlu.cz